

# DEMONSTRATION AF METODER TIL REDUKTION AF BROMAT PRODUCERET VED OZONERING AF SPILDEVAND MED HENBLIK PÅ REDUKTION AF MILJØFREMMEDE STOFFER



FOTO: KALUNDBORG FORSYNING

# DANVA VUDP PROJEKTRAPPORT

**DATO:** juni 2024

**Projekt ID: nr. 12.2020**

**Demonstration af metoder til reduktion af bromat produceret ved ozonering af spildevand med henblik på reduktion af miljøfremmede stoffer**

**Udgiver:**

Kalundborg Forsyning for VUDP/DANVA

**Udarbejdet af:**

Afsnit 1. til 5.2 er sammenskrevet af senior projekt chef Preben Thisgaard, Kalundborg Forsyning. Rapport fra hver enkelt arbejdsopgave kan findes som et originalt Bilag, hvor forfatteren til hvert bilag er angivet. DANVA har skrevet et sammenfattende Afsnit 5.3, ud fra en aktuel vinkel på projektets resultater.

**Finansiering:**

Vejledningen er finansieret af

VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

**Samarbejdspartnere:**

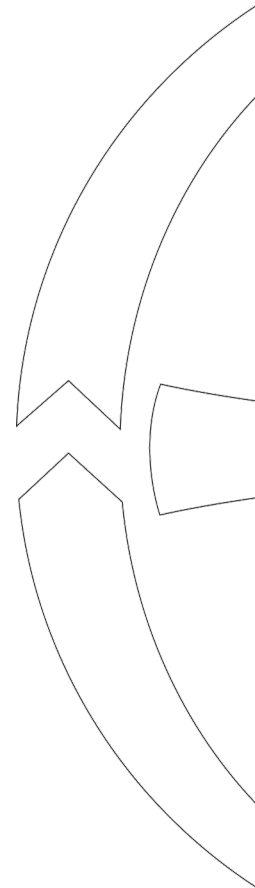
Kalundborg Forsyning, Hillerød Forsyning, Aarhus Vand, DHI, EnviDan, NanoNord og Jes la Cour Jansen

**Kategori (Spildevand, drikkevand eller klimatilpasning):**

Spildevand

## Indholdsfortegnelse

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>1</b>     | <b>Sammenfatning</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2</b>     | <b>English summary</b>   | <b>4</b>  |
| <b>3</b>     | <b>Introduktion</b>  | <b>5</b>  |
| 3.1          | Projektets baggrund  | 5         |
| 3.2          | Partnernes roller  | 6         |
| 3.3          | Partnernes opgaver undervejs i projektet   | 8         |
| <b>4</b>     | <b>Projektets betydning for vandbranchen</b>   | <b>10</b> |
| 4.1          | Marked og/eller anvendelsesmuligheder  | 11        |
| 4.2          | Næste skridt   | 12        |
| 4.3          | Formidlingsplan  | 12        |
| <b>5</b>     | <b>Projektet</b>   | <b>13</b> |
| 5.1          | Formål   | 13        |
| 5.2          | Output   | 14        |
| 5.3          | Projektresultater  | 16        |
| 5.4          | Konklusion   | 24        |
| <b>6</b>     | <b>Litteraturliste</b>   | <b>26</b> |
| <b>Bilag</b> |  | <b>26</b> |
| A.           | Rapport fra arbejdspakke 1: Notat om mulige designkriterier for anlæg, der kan reducere bromat i spildevand, som efter ozonering har et for højt indhold af bromat | 26        |
| B.           | Rapport fra Arbejdspakke 2: Fuldskala forsøg med bromatfjernelse på MBBR-anlægget – Kalundborg Central Renseanlæg  | 26        |
| C.           | Rapport fra arbejdspakke 3: Bromat - påvirkning af vandmiljøer.  | 26        |
| C.1          | Investigation of the toxicity of bromate on the fertilization success of the Sea Urchin <i>Paracentrotus lividus</i>   | 26        |
| D.           | Rapport fra arbejdspakke 4 – Måling af bromid  | 26        |
| E.           | Rapport fra arbejdspakke 5 - Kortlægning af bromid   | 26        |



# 1 Sammenfatning

Dette projekt har a) kortlagt tilstedeværelsen af bromid i indløbet til danske renseanlæg, b) undersøgt MBBR, som en brugbar teknologi til fjernelse af bromat dannet under ozonering af rensset spildevand, c) afprøvet og udviklet metoder til påvisning af bromid i spildevand og d) fastlagt nye PNEC-værdi for bromat i hav- og ferskvand.

Projektet blev gennemført i en periode, hvor COVID 19 pandemien<sup>1</sup> og krigen i Ukraine<sup>2</sup> satte sit tydelige præg på samfundet, og også for mulighederne for at gennemføre dette projekt i overensstemmelse med de oprindelige planer.

Projektet har givet en viden, som er bemærkelsesværdig på flere områder. Selvom det ikke lykkedes på et fuldskala MBBR-anlæg, at eftervise den teoretiske mulighed for at fjerne bromat i udløbet fra et rensningsanlæg, som anvender ozonrensning for medicinrester,

Kortlægningen af bromid i indløbet til danske rensningsanlæg efterlader ingen tvivl om, at det er en problematik, man skal tage alvorligt, og at danske forsyningsvirksomheder bør sikre, at deres spildevandsanlæg er tætte og ikke åbner mulighed for indtrængende havvand.

Nanonord er, som dansk industrivirksomhed, kommet væsentlig tættere på at kunne tilbyde deres Tveskaeg målere som en mere komplet løsning på det online målebehov, der eksisterer på rensningsanlæg.

Aarhus Vands har påvist af mulighederne for at bruge ledningsevne som et estimat for bromidkoncentration, hvilket åbner op for en enklere og billigere metode til at følge bromid indhold i spildevand.

Endeligt er det et resultat med internationalt perspektiv, at man nu har en PNEC-værdi for tilledning af bromat til både havvand og ferskvand, som er fastsat med en høj grad af sikkerhed, og som betyder, at det er muligt at anvende ozonering af spildevand uden nødvendigvis at indføre et ekstra rensetrin for at reducere bromat indholdet i udløbet til en recipient. Dog forudsætter dette, at man med en effektiv bromid kildeopsporing kan reducere bromid tilløbet til et lavt niveau.

---

<sup>1</sup> WHO erklærede den 30. januar 2020 COVID-19 udbruddet for en international sundhedskrise (pandemi). Den 8. december 2022 ophæver Sundhedsstyrelsen kravet om selvisolation og akut indlagte på hospitaler skal ikke længere testes for Covid 19. Pandemien medførte omfattende forstyrrelser af forsyningskæderne med en lang række varer, som satte sit præg på markederne og forsyningsituationen ind i 2023.

<sup>2</sup> Rusland invaderede Ukraine den 24. februar 2022. Prisen på naturgas, el og olieprodukter steg kraftigt i løbet af 2022.

---

## 2 English summary

This project has a) mapped the presence of bromide in Danish wastewater treatment plants, b) verified whether a MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) is a viable technology for removing bromate formed during ozonation of treated wastewater, c) tested and developed methods for detecting bromide in wastewater, and d) established and scientifically verified a new PNEC (Predicted No-Effect Concentration) value for bromate in marine and freshwater environments.

The project was carried out during a period when COVID-19 pandemic (2020-2022) and the war in Ukraine (from February 2022) made a significant impact on society and affected the possibilities of executing this project according to the original plans.

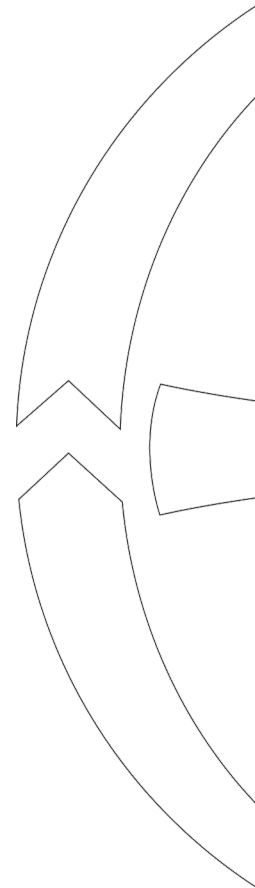
Although it was not possible to validate the theoretical possibility of removing bromate in the effluent from a wastewater treatment plant using ozone treatment for pharmaceutical residues on a full-scale MBBR system, the project has provided noteworthy insights knowledge and results.

The mapping of bromide in the inflow to Danish wastewater treatment plants leaves no doubt that it is an issue that should be taken seriously. Conversely, it also emphasizes the need for Danish utility companies to ensure that their wastewater transmission systems are sealed and do not allow for the intrusion of saltwater.

The Danish industrial company, Nanonord has significantly progressed towards being able to offer their Tveskaeg meters as a more comprehensive solution for the online measurement requirements present in wastewater treatment plants.

Aarhus Water's demonstration of the possibilities of using conductivity as an estimator for bromide concentration provides a simpler and more cost-effective method for monitoring bromide content in wastewater.

Finally, it is a result with an international perspective to have a PNEC value for the outlet of bromate to both seawater and fresh water, which has been determined with a high degree of certainty, and which means that it is possible to use ozonation of waste water, without the need to introduce an extra treatment step to reduce the bromate content in the outlet to a recipient. However, this presupposes that, with effective bromide source tracking, the bromide inflow can be reduced to a low level.



## 3 Introduktion

### 3.1 Projektets baggrund

Reduktion af organiske miljøfremmede stoffer er et område, som spildevandsbranchen i stigende grad må være opmærksom på. I de senere år har der været en stigende opmærksomhed omkring for eksempel udledning af medicinrester<sup>3</sup> fra rensningsanlæg, som har deres oprindelse fra den brug af lægemidler, som er en konsekvens af menneskers almindelige (daglige) brug. Problemernes omfang er f.eks. blevet kortlagt af EU Interreg projektet "CWPharma"<sup>4</sup>.

I Sverige har et stigende antal spildevandsrensningsanlæg i de senere år fået krav fra de lokale myndigheder om at reducere udledningen af medicinrester. I Schweiz har der i en årrække været generelle krav til rensning af spildevand for medicinrester. I EU Kommissionens oplæg til nyt Byspildevandsdirektiv blev der lagt op til generelle EU-krav, der vil kræve rensning af spildevand for medicinrester<sup>5</sup>.

En af de mest udbredte metoder til reduktion af organiske miljøfremmede stoffer er behandling af spildevand med ozon. Metoden er ganske udbredt allerede i Tyskland og Schweiz. Det er almindeligt kendt, at hvis vand indeholder bromid og det behandles med ozon, vil der ske en dannelse af bromat, som er et problematisk stof i vandmiljøet. Det kan føre til at ozonbehandling fravælges som metode til reduktion af organiske miljøfremmede stoffer.

Imidlertid er ozonering af spildevand ikke bare en mulighed for at reducere organiske miljøfremmede stoffer; men medfører også en markant generel forbedring af spildevandets økologiske karakteristika i recipienten. Det er også en mulighed for at indføre rensning for medicinrester og microforurening med et lavt CO<sub>2</sub> aftryk, hvis der anvendes vedvarende energi til produktion af den el som er nødvendig for produktion af ilt, ozon og til driften af et ozonanlæg.

Den opnåede økologiske kvalitetsforbedring ved ozon behandling øges markant, hvis dannelse af bromat undgås eller bromaten fjernes i en efterfølgende behandling. Yderligere forbedringer ville være, hvis efterbehandlingen også kunne reducere/nedbryde andre eventuelle bi- og transformationsprodukter.

Ved projektets start var der en begrænset viden om, hvor udbredt forekomsten af bromid i indløbet til danske renselanlæg var. Der var en mistanke om, at især kystnære renselanlæg kunne have koncentrationer af bromid i indløbet, der kunne medføre problematisk høje koncentrationer af bromat i udløb til recipienter, hvis man indfører ozonering.

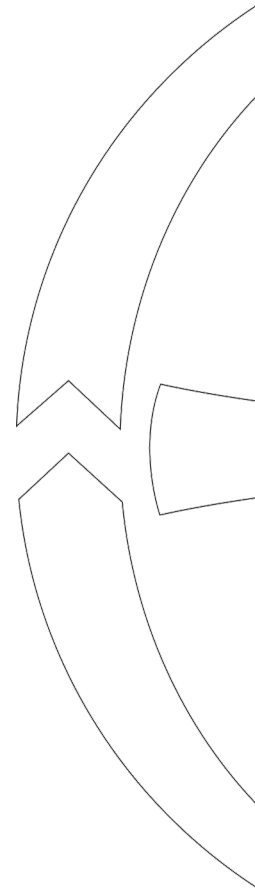
Samtidigt var de PNEC-grænseværdier, man kunne anvende for bromat i både salt- og ferskvand fastsat efter relativt begrænsede empiriske test, som betød at PNEC værdierne blev fastlagt med en betydelig usikkerhed og derfor så lavt, at anvendelse af ozonrensning

---

<sup>3</sup> Internationalt anvendes "Active Pharmaceutical Ingredients" (API) ofte som betegnelse for rester af medicin indtaget og senere udskilt af mennesker – men som stadig har en effekt på organismer. For en nærmere omtale og definition se evt. rapporten i note 2.

<sup>4</sup> [CWPharma > Emissions, levels and risks \(WP2\)](#)

<sup>5</sup> Efter dette projekt blev afsluttet er sådanne krav indført i det nye Byspildevandsdirektiv. Krav som en ganske vid udstrækning følger de politiske anbefalinger fra CW Pharma projektet ([CWPharma > Conclusions and Action Plan \(WP5\)](#))



i danske rensningsanlæg selv med lave ozondoser ville føre til betænkeligt høje bromat forekomster i udløbsvandet fra rensningsanlæg. Bromat kan reduceres til bromid under anaerobe forhold. Dog er der i litteraturen almindelig enighed om, at dette tager længere tid end 6 måneder i vandmiljøet, hvorfor bromat anses som persistent<sup>6</sup>.

I Schweiz frarådede man derfor ozonering, hvis bromidindholdet var over en grænseværdi på 0,4 mg/l, da bromatdannelsen er kritisk for vandlevende organismer. Denne grænseværdi var fastsat med en PNEC(Marine) værdi på 11 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, hvor PNEC(Ferskvand) var fastsat til 110 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Bromid i indløbet til et rensningsanlæg kan stamme fra mange forskellige kilder, som sjældent er kortlagt. En bromidkildeopsporing fra Kalundborg Forsyning gav imidlertid et overraskende og interessant indblik<sup>7</sup> i denne problematik. Generelt kan bromid stamme fra: indtrængende havvand i kloaknettet, underjordiske salthorste, vintersaltning af veje, industriel anvendelse og afløb fra lossepladser.

Der var ved projektets start i januar 2021 meget begrænset viden om reduktion af bromatdannelsen eller metoder til fjernelse af bromat. Lunds Universitet arbejdede med publicering af forsøg, hvor bromat blev forsøgt reduceret i laboratorieopstillinger, der simulerede MBBR-anlæg.<sup>8</sup> De foreløbige resultater fra Lunds Universitet indikerede, at det var muligt at reducere bromat i MBBR-anlæg.<sup>9</sup>

## 3.2 Partnernes roller

Projektet blev organiseret i 8 arbejdsopgaver under ledelse af en leder for hver arbejdsopgave. Hver arbejdsopgave sigtede mod at løse et eller flere af projektets mål på en praktisk og operativ måde. For hver arbejdsopgave er der i overensstemmelse med projektanlysningen beskrevet arbejdsopgavens nr., emne, leder af arbejdsopgaven, samt eventuelle bemærkninger. Se også afsnit 5.1.

### Arbejdsopgave 1: Formål b) – "Systematisere viden"

AP leder: Kalundborg Forsyning – på grund af personskift i Kalundborg Forsyning færdiggjorde Jes la Cour Jansen det notat, som er denne arbejdsopgaves resultat.

Arbejdsopgavens milepæle:

- Vidensudveksling - Lunds Universitet p.b.a. deres Laboratorietest af bromat fjernelse
- Kortlægning af debromifikation hastigheden i MBBR og CAS-anlæg.
- Afklaring af nødvendigt COD/Br forhold
- Kortlægge parametre der har indflydelse på debromifikation

<sup>6</sup> Environment Canada Health Canada (2010): Screening Assessment for the Challenge Bromic acid, potassium salt (Potassium bromate). Chemical Abstracts Service Registry Number 7758-01-2.

<sup>7</sup> Spildevandsteknisk Tidsskrift nr. 2 – 2021 side 62-68

<sup>8</sup> Se nærmere herom i professor Jes la Cour Jansens rapport fra Arbejdsopgave 1 (Bilag A): "Notat om mulige designkriterier for anlæg, der kan reducere bromat i spildevand, som efter ozonering har et for højt indhold af bromat" side 1-2)

<sup>9</sup> Se nærmere om denne proces i professor Jes la Cour Jansens notat gengivet som i Rapporten fra Arbejdsopgave 4 – bilag D.

---

## **Arbejdspakke 2: Formål c) - "Fuldskala test – bromatfjernelse i et MBBR-anlæg"**

AP leder: Kalundborg Forsyning

Arbejdspakkens milepæle:

- Etablering af referencedrift af MBBR-anlægget på Kalundborg Central Renseanlæg
- Etablering af forsøgsdrift med bromat fjernelse af MBBR-anlægget på Kalundborg Central Renseanlæg

## **Arbejdspakke 3: Formål g) - "Bromat påvirkning af vandmiljøer"**

AP Leder: DHI

Arbejdspakkens milepæle:

- Reduktion af usikkerhedsfaktoren på PNEC-værdierne for bromat i fersk- og saltvandsrecipienter
- Forbedring af validitet af nye PNEC-værdier gennem samarbejde med Svensk miljøprojekt.

## **Arbejdspakke 4: Formål d) Bromidvariation og styring, e) Fremtidens udfordring og f) Online måling**

AP Leder: Hillerød Forsyning

Arbejdspakkens milepæle:

- Undersøge korrelationen mellem ledningsevne målinger og bromidmåling
- Test af NMR-teknologi til bromid måling
- Beskrivelse af styringsværktøjer

## **Arbejdspakke 5: Formål a) "Kortlægning af forekomsten af bromid i indløb til danske rensningsanlæg"**

AP leder: Envidan

Arbejdspakkens milepæle:

- Gennemføre en kortlægning af tilledningen af bromid til danske rensningsanlæg
- Notat med resultat af kortlægningen

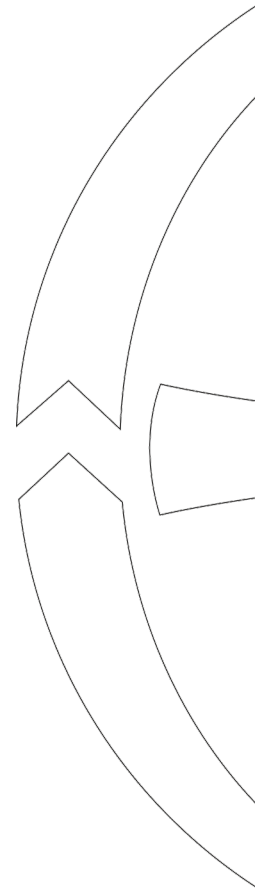
## **Arbejdspakke 6: Formål h) – "OPEX og CAPEX"**

AP leder: Envidan

Arbejdspakkens milepæle:

- Beskrivelse af forretningskoncepter baseret på MBBR og eventuelt CAS
- Beregning af CAPEX og OPEX på 2 forskellige typer af danske rensningsanlæg
- Ideoplæg på CAPEX og OPEX på HCR yd til MBBR-anlæg

## **Arbejdspakke 7: Formål i) – "Formidling"**





AP leder: Envidan

Arbejdspakkens milepæle:

- Formidling af resultater fra projektet (formidlingsplan)

### **Arbejdspakke 8: Projektledelse, Rapport og Administration**

AP leder: Kalundborg Forsyning

Arbejdspakkens milepæle:

- Etablering og møder med:
  - En Styregruppe: Med en ledelsesrepræsentant fra: Kalundborg Forsyning, Hillerød Forsyning, Aarhus Vand, og Envidan.
  - En Følgegruppe: Med alle partnere repræsenteret og repræsentanter fra Lunds Universitet og VASYD i Skåne.
- Derudover projektledelse, revision og afrapportering.

## **3.3 Partnernes opgaver undervejs i projektet**

Projektet blev planlagt, initieret og i den første periode ledet af Senior Specialist Sille Bendix Larsen, mens hun arbejdede i Kalundborg Forsyning. Efter hun overgik til anden ansættelse (Novozymes), overtog Senior Projekt Chef Preben Thisgaard projektledelsen af projektet og Procesingeniør Kasper Rehn projekts ingeniørfaglige elementer og især ansvaret for Kalundborg Forsynings arbejde i arbejdsplan 1, 2 og 3. Kasper Rehn overgik til ansættelse hos Novozymes medio 2022 og blev ikke erstattet af en anden person fra Kalundborg Forsyning.

For de øvrige partnere har der været udskiftning af enkelte deltagere undervejs i forløbet; men det er lykkedes at fastholde samme person som Arbejdspakkeleder.

I ansøgningen var projektet allerede beskrevet som et egentligt udviklingsprojekt, hvor der var en sandsynlighed for, at det ville lykkes – men ikke nogen garanti – idet man skulle finde løsninger og udvikle viden som ikke fandtes på forhånd.

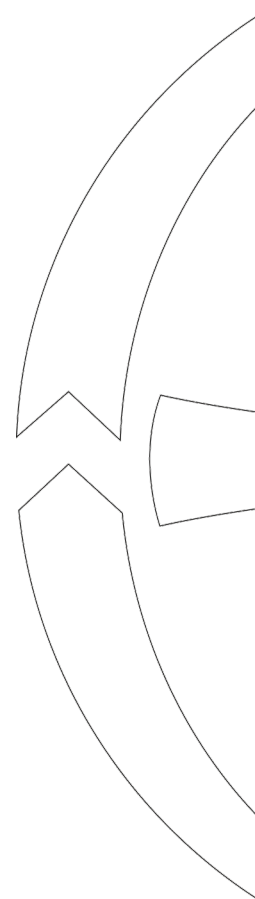
Store dele af projektet blev gennemført i den periode, hvor samfundet var væsentligt påvirket af Covid-19 pandemien. Det kom til at påvirke stort set alle arbejdsplaner.

De arbejdsplaner og partnere, som gennemførte arbejdsplaner, der hovedsageligt var "desk-top" baserede, blev kun påvirket i mindre grad. Det lykkedes at gennemføre møder og udveksle oplysninger og notater, gennem virtuelle møder, it- dataudveksling, telefon-samtaler etc. Denne gruppe af arbejdsplaner var: AP5, AP7 og i mindre grad AP1.

De arbejdsplaner, som var afhængige af eksterne leverancer, blev væsentligt påvirket.

Kalundborg Forsynings AP 2 blev væsentligt påvirket. Først af situationen omkring Covid-19 pandemien, hvor f.eks. ethanol blev en mangelvare og hvor reservedele og nøglekomponenter til MBBR-anlægget var vanskelige at skaffe.

Senere betød krigen mellem Rusland og Ukraine at elpriserne steg kraftigt og desuden fik man en anmodning fra myndighederne om at stoppe anvendelse af ozon anlægget af



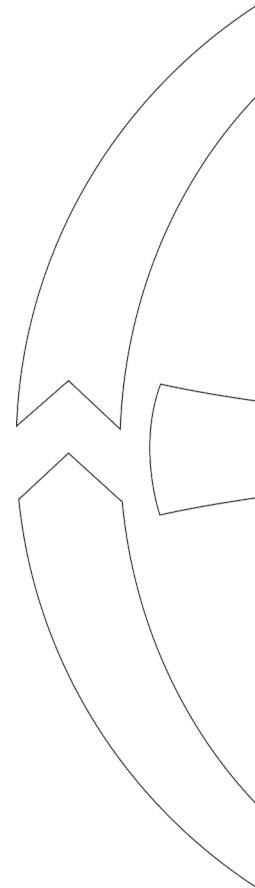
---

hensyn til effektforbruget. Ozonanlægget på Kalundborg Central Renseanlæg har et så stort el-effekt forbrug, at det kan påvirke forsyningssituationen negativt i Kalundborg området.

Elprisernes voldsomme stigning gjorde det økonomisk prohibitivt at fortsætte fuldskala anvendelse af ozonanlægget til spildevandsrensning. Derfor kunne AP 2 ikke gennemføres, som oprindeligt planlagt. Projektet kom derfor til at mangle data for hvordan bromatfjernelse kunne gennemføres i fuld skala. Dette medførte, at arbejdsplan 4 i mindre omfang blev påvirket, samt at hele grundlaget for arbejdsplan 6 faldt bort, idet det ikke var muligt at udføre økonomiske beregninger på en sådan proces i et MBBR-anlæg,

Nanonord var en anden af projektets partnere, som blev væsentligt påvirket af Corona perioden. De skulle, som en del af Arbejdsplan 4 i samarbejde med især Hillerød og Kalundborg Forsyning, videreudvikle deres Tveskæg måler, så den kunne håndtere online måling af bromid. Efter den første forsøgsopsætning hos Kalundborg Forsyning, besluttede Nanonord, at man skulle udskifte nogle nøglekomponenter i Tveskæg måleren med en anden type, som kun kunne fås fra Kina. Det betød en væsentlig forsinkelse af projektet, idet der var betydelige leverings- og transportproblemer med det pågældende specialudstyr. Desuden viste det sig så efterfølgende, at det nye hardware nødvendiggjorde en komplet omprogrammering af det software, som er helt afgørende for Tveskæg målerens funktion.

DHI blev ligeledes påvirket i deres arbejde med projektet. De biologiske forsøg, der skulle gennemføres i forbindelse med beregning af PNEC-værdier, skulle anvende en bestemt type biologiske organismer, som skulle leveres til DHI fra en leverandør i Sydeuropa. Leverancerne blev leveret med en væsentlig forsinkelse. Imidlertid kan man betragte dette som "held i uheld", idet det lykkedes for DHI at indgå en aftale med VASYD og deres svenske projekt finansieret af henholdsvis regionale og nationale svenske myndigheder, om at resultaterne fra dette VUDP-projekt kunne koordineres med test og resultater i "VASYD"-projektet og dermed opnå en højere videnskabelig lødighed. Et rigtig godt eksempel på nordisk samarbejde, som blandt andet skyldes, at VASYD var en del af projektets følgegruppe og at der i øvrigt er gode samarbejdsrelationer mellem deltagerne i dette projekt og VASYD/Lunds Universitet.



## 4 Projektets betydning for vandbranchen

Projektet har givet værdifuld ny viden til den danske vandbranche og ligeledes bidraget med et resultat af internationalt perspektiv omkring PNEC-værdier for Bromat.

Der foreligger nu sammenhængende beskrivelse af den grundlæggende viden omkring bromid/bromat problematikken i rensningsanlæg og specielt i MBBR-anlæg. Den kan man finde i rapporten fra AP 1.

Hvis man kombinerer denne beskrivelse med AP 2's beskrivelse af de problemer, Kalundborg Forsyning kæmpede med, da den teoretiske og forskningsbaserede viden skulle omsættes til fuldskala drift, har man et overblik over hvad daglig drift af avancerede installationer som et fuldskala MBBR-anlæg kræver.

Her skal fremhæves nogle særligt væsentlige forhold. MBBR-anlæg er oprindeligt udviklet og bygget til andre formål end at fjerne bromat. Ligesom hvert enkelt anlæg har sine særlige karakteristika. Man skal derfor anvende andre driftsstrategier end de sædvanlige, hvis MBBR-anlæg skal anvendes til at fjerne bromat. Behandling af rensset spildevand, der desuden er blevet behandlet med ozon, vil typisk kræve tilsætning af en carbon kilde, ligesom dosering skal optimeres og tilpasses alt efter hvilken carbon kilde, der anvendes og i relation til spildevandets indhold/karakteristika. Af særlig betydning er desuden opholdstiden i de enkelte tanke og om det er muligt at opnå henholdsvis iltfattige driftsbetingelser i de to første tanke og så den rette ilt dosering i de to efterfølgende tanke. Erfaringerne fra Kalundborg er, at det kræver udstyr som for eksempel sensorer, der skal være præcist placeret og særlig ekspertise til at udforme og følge op på en driftsstrategi til et MBBR-anlæg, der omstilles til fjernelse af bromat.

I rapporten fra AP 3 er beskrevet det arbejde, som har ført til, at PNEC-værdien for bromat i udløbet fra et rensningsanlæg kan fastsættes med en grænseværdi, som er 10 gange højere, end den man hidtil har arbejdet med, samt at det er den samme værdi for både salt- og ferskvand. Det er et resultat af international betydning. Det betyder for eksempel, at kystnære rensningsanlæg med en effektiv bromid kildeopsporing nu realistisk kan arbejde med rensset spildevand med ozon, og opnå de fordele, der er forbundet hermed.

Gennem AP 4 kommer man tæt på overvejelserne og planlægning af både målinger og setup af avanceret vandrensning i praksis. Resultaterne fra Aarhus Vand om mulighederne for at bruge ledningsevne som en rimelig estimator for bromidkoncentration, betyder at man kan bruge ledningsevne i daglig drift. Hermed har projektet anvist en langt hurtigere og billigere metode end traditionelle laboratorietest, hvis man skal tilpasse en renseproces efter indholdet af bromid i indløbsvandet til et renseanlæg. Ligeledes kan man se i rapporten fra AP 4, hvordan dansk industri er kommet tættere på at kunne levere en måleinstitution, der kan levere pålidelige online data om bromid koncentration i et indløb til et rensningsanlæg. Muligheden for at bruge samme teknologi og få adgang til ikke bare bromidmålinger, men også målinger af en lang række afgørende parametre, åbner helt nye muligheder for spildevandsbranchen.

Kortlægningen i AP 5 af, hvor omfattende bromid indhold er i indløbet til danske rensningsanlæg, betyder, at der nu ikke længere kan rejses tvivl om, at det er et område man skal analysere for og være opmærksom på – i særlig grad hvis man vil anvende ozonrensning

af spildevand. Resultaterne i dette projekts AP 5 er blevet yderligere bekræftet af analyser fra 34 danske renseanlæg i EU Interreg projektet CWPharma2<sup>10</sup>.

Desuden er resultatet af AP 5 sammenholdt med data om kildeopsporing omtalt i AP 3 også en klar indikation af, at spildevandsanlæg bør holdes tætte og ikke tillade indtrængning af havvand.

## 4.1 Marked og/eller anvendelsesmuligheder

Med krav om rensning for medicinrester (API stoffer) og andre mikroforureninger i det nye EU Byspildevandsdirektiv står vandrensningsbranchen i hele EU overfor at skulle tage stilling til, hvilken rensningsteknik man vil anvende.

Anvendelse af ozon er en gennemprøvet, kendt, effektiv metode og relativ enkel måde at rense for disse stoffer i spildevand. Hvis den elektricitet, der skal anvendes i forbindelse med drift af et ozon anlæg til spildevandsrensning, er produceret med vedvarende energi, vil denne metode ligeledes være en mulighed for at gennemføre rensningen med et lavt carbon aftryk.

Rensning med ozon bør nok opgives, hvis det medfører udledning af bromat i mængder/koncentrationer, så de miljømæssige konsekvenser ved at rense for API/mikroforureninger **overstiger** de konsekvenser, det har **ikke** at rense for de pågældende stoffer.

Her er koncentrationerne af bromid i indløbet til et renseanlæg helt afgørende.

Den nye PNEC-grænseværdi for bromat i udløbet til en recipient er af meget væsentlig betydning. Dels fordi den er beregnet med en langt større sikkerhed end den hidtidige, dels fordi der har kunnet fastlægges på et niveau, hvor det nu er realistisk og miljømæssigt forsvarligt at anvende ozonrensning med indløbskoncentrationer af bromid, som man før anså for prohibitive for ozonrensning.

DHI har efter projektet fortsat arbejdet med at få den nye PNEC-værdi kendt og anerkendt ikke bare i Danmark; men også i EU og internationalt.

Hvis man anvender ozon som et supplement til traditionel spildevandsrensning har det ligeledes betydning, at man på en enkel og effektiv måde kan måle, om der sker ændringer i bromid indholdet i indløbsvandet til anlægget. Her anviser dette projekt to metoder. Man kan anvende Nanonords Tveskeag måler, som online kan monitorere bromidindholdet. Derudover kan man anvende den metode, som blev eftervist af Aarhus vand, hvor man med enkle laboratorietest kan estimere bromidindholdet i indløbsvand ud fra vandets ledningsevne. Det er en langt enklere, billigere og hurtigere metode end traditionelle bromid tests.

Bromid indhold i tilløbet til et renseanlæg er særligt relevant for kystnære renseanlæg, fordi der ofte i disse anlægs indløbsvand sker en indtrængning af havvand.

---

<sup>10</sup> WWTP fitness check for API removal technology – summary report.  
[CWPharma2 FitnessCheckSummary final accepted.pdf \(au.dk\)](#)

## 4.2 Næste skridt

Dette projekt har ikke produceret et traditionelt håndgribeligt produkt, men har i højere grad opbygget know-how og komplementeret Nanonords eksisterende produktlinje og givet virksomheden konkrete afprøvningsreferencer.

De nye PNEC-værdier har vakt betydelig international opmærksomhed, og må forventes at have indflydelse på beslutninger om anvendelse af ozonrensning ikke bare i Danmark, men også i EU og Internationalt. DHI er den partner, som har åbenlyse muligheder i forbindelse med udnyttelse af disse resultater.

Nanonord A/S har fået muligheder for at markedsføre deres Tveskæg måler i en version, der kan måle bromid, og hvor dens performance kan dokumenteres fra konkrete test på danske renseanlæg.

Projektets samlede resultater har allerede haft betydning for planlægningen og gennemførelsen af ombygningerne og udvidelserne af renseanlæggene i Hillerød og Kalundborg.

Envidan A/S har kunnet anvende projektets resultater i sine rådgivningsaktiviteter.

Der er næppe tvivl om, at formidlingen af resultaterne i løbet af projektet har haft og vil få indflydelse på beslutninger og planlægning af eventuel rensning af spildevand med ozon, samt forhåbentligt medfører en ny bevidsthed omkring betydningen af bromidopsporing for kystnære anlæg.

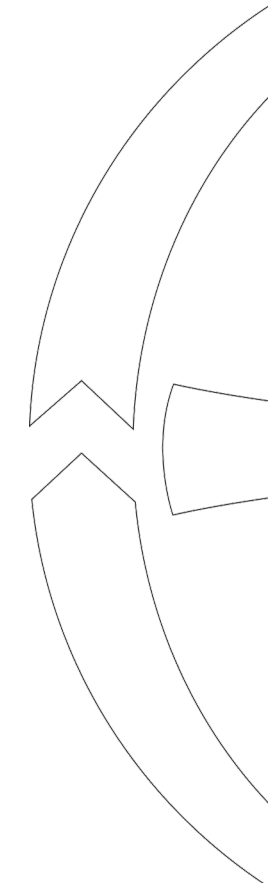
Når den endelige rapport er publiceret, vil Kalundborg Forsyning give en særlig orientering om resultaterne til sine partnere i Horizon 2020 projektet "Ultimate" og Horizon Europe projektet "Recreate", som Kalundborg Forsyning deltager i. Det vil give en direkte formidling af resultaterne til f.eks. Berlin Vands Kompetencecenter (med gode forbindelser i Tyskland, Polen og de Baltiske Lande, samt Scandinavien), det hollandske KWR og det spanske know-how center EUROCAT.

## 4.3 Formidlingsplan

Projektets plan for formidling er gennemført i overensstemmelse den oprindelige plan for projektet. Der er ikke i projektets regi planer om yderligere formidlingsaktiviteter.

Det er i overensstemmelse med afsnit 4.2 op til projektets partnere at fortsætte udnyttelsen og formidlingen af resultaterne efter projektets afslutning.

Se også afsnit 5.2 nedenfor.



## 5 Projektet

### 5.1 Formål

På baggrund af den situation og det vidensniveau, der ved projektets start var omkring anvendelse af ozon til spildevandsrensning og problematikken bromid/bromat, blev projektets formål operationaliseret i 9 emneområder.<sup>11</sup>

Nedenfor er kort anført de enkelte emneområder, som de blev udledt af ovenanførte baggrundsbeskrivelse.

- a) "Systematisere viden..." - Afklare bromat reduktion og hastighed i MBBR og CAS-anlæg, procesparametre, kulstofkilder og designkriterier (Jess la Cour Jansen)

Arbejdspakke 1.

- b) "Fuldskala test..." - Udvikle og teste biologiske metoder til reduktion af bromat, som dannes under ozonering af spildevand, med fuldskala demonstration af bromatfjernelse i et fuld-skala MBBR-anlæg i Kalundborg (Kalundborg Forsyning).

Arbejdspakke 2.

"Bromat påvirkning af vandmiljøer..." - Udvide det eksisterende økotoksikologiske vidensgrundlag til fastlæggelse af PNEC-værdier, så det dækker såvel salte som ferske recipienter (DHI)

Arbejdspakke 3.

- c) "Bromidvariation og styring..." - Fastlægge bromidvariationerne i et kystnært renseanlæg, hvor variationer både introduceres af varierende havvandsindtrængninger i afløbsnettet og ved varierende mængder regnvand og vejsalt i afløbssystemet. Herigennem fås et klart billede af styringsbehov og muligheder ved en eventuel udbygning af kystnære renseanlæg med ozon. (Aarhus Vand)

En del af Arbejdspakke 4.

- d) "Fremtidens udfordring..." - En analyse af hvordan reduktion af bromat kan indpasses i et efterpoleringstrin efter et anlæg til reduktion af organiske miljøfremmede stoffer. Hvor der, udover fjernelse af bromat, også håndteres transformationsprodukter fra ozonering og sikres overholdelse af strenge kvælstofkrav. En sådan løsning kan være attraktiv for mange renseanlæg, der må imødesæ stadigt mere skærpede krav til kvælstoffjernelse og miljøfremmede stoffer. (Hillerød Forsyning)

En del af Arbejdspakke 4.

- e) "Online måling..." - Afprøve en metode til online måling af bromid ved de aktuelle lave koncentrationer, så det vil være muligt at styre ozonbehandlingen, så der ikke

---

<sup>11</sup> Se også afsnit 3.2

opstår kritiske bromatkoncentrationer (NanoNord i samarbejde med Kalundborg Forsyning og Hillerød Forsyning)

En del af Arbejdspakke 4.

- f) "Kortlægning..." - Undersøge indholdet af bromid i indløbet til danske rensningsanlæg (Envidan)

Arbejdspakke 5.

- g) "OPEX og CAPEX" - Samle projektets resultater i en brugermanual rettet imod danske forsyninger. Brugermanualen indeholder en oversigt over, hvor i Danmark bromatfjernelse kan være aktuell, en beregning på installationsomkostninger og driftsomkostninger (Envidan)

Arbejdspakke 6.

- h) "Formidling" - Løbende formidling af projektets resultater gennem skriftligt materiale og fremme samarbejde mellem interesserede partnere gennem diskussioner af projektets fremdrift i en følgegruppe med bl.a. deltagelse af Lunds Universitet (Envidan i samarbejde med alle partnere)

Arbejdspakke 7.

## 5.2 Output

Dette projekt har, som tidligere nævnt, ikke produceret et traditionelt håndgribeligt produkt. Men projektet har opbygget og dokumenteret knowhow og komplementeret en dansk virksomheds produktlinje og givet virksomheden konkrete afprøvningsreferencer, som kan udnyttes nationalt og internationalt.

Der er i de foregående afsnit omtalt væsentlige output fra projektet ligesom, der for hver enkelt arbejdsopgave i det følgende er givet en detaljeret gennemgang af det arbejde, der er udført i projektet, hvor output fra den enkelte arbejdsopgave kan læses.

I det følgende er givet en oversigt over projektets væsentligste output systematiseret med et afsnit for hver Arbejdsopgave:

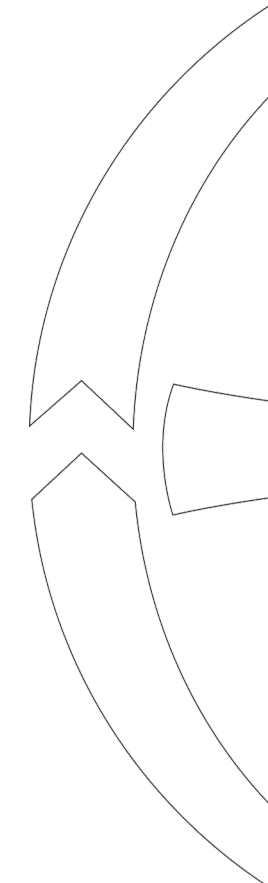
### **Arbejdsopgave 1: "Systematisere viden"**

Notat, der for den enkelte Forsyning, knowhow center eller rådgiver, er lige til at anvende.

### **Arbejdsopgave 2: "Fuldskala test"**

En beskrivelse af hvilke forhold, man skal være særligt opmærksom på i forbindelse med drift af et fuld-skala MBBR-anlæg og reduktion af bromat. Ny viden om dannelse af bromat i ozonanlæg i relation til indløbskoncentrationer af Bromid.

### **Arbejdsopgave 3: Formål g) - "Bromat påvirkning af vandmiljøer"**



Nye pålidelige og dokumenterede PNEC-værdier for Bromat udledninger i både salt- og ferskvand.

#### **Arbejdsopgave 4: Formål d) Bromidvariation og styring, e) Fremtidens udfordring og f) Online måling**

Målerprodukt fra Nanonord som online kan måle bromid koncentrationer. Ny enkel testmetode baseret på enkel laboratorie test af ledningsevne til estimering af bromidindhold i spildevand. Bedre viden om styring af ozon injektion.

#### **Arbejdsopgave 5: Formål a) "Kortlægning"**

Dokumentation for udbredelsen og omfanget af Bromid i indløbsvand til danske rensningsanlæg.

#### **Arbejdsopgave 6: Formål h) – "OPEX og CAPEX"**

Denne arbejdsopgave måtte opgives pga. at man ikke kunne tilvejebringe de relevante data for at gennemføre arbejdsopgaven i Arbejdsopgave 2. Se afsnit 3.3. og afsnit 5.3 (Arbejdsopgave 2)

#### **Arbejdsopgave 7: Formål i) – "Formidling"**

Igennem hele projektet er der gennemført formidlingsaktiviteter, når der var mulighed for det på baggrund af resultaterne og de muligheder der forelå.

Følgende aktiviteter er gennemført:

| <b>Formidlingsaktivitet</b>     | <b>Type</b>                         | <b>Dato</b>    |
|---------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| IWA WWC 2022, København         | Poster                              | September 2022 |
| Dansk Vand Konference, Aarhus   | Præsentation af projektet (20 min.) | November 2022  |
| Artikel i "Spildevand", #3 2023 | Dobbelt-side artikel                | August 2023    |
| Nordiwa konference, Aarhus      | Præsentation af projektet (20 min.) | September 2023 |

For god ordens skyld skal det også nævnes, at notatet gengivet som Bilag D (side 16) umiddelbart efter dets færdiggørelse, er udsendt direkte til alle de Renseanlæg, der leverede data til denne del af projektet.

#### **Arbejdsopgave 8: Projektlejelse, Rapport og Administration**

Afholdelse af styre- og arbejdsgruppe ledermøder, løbende rapportering til VUDP-sekretariatet, samling af endelig rapport samt regnskab og udbetalinger.



## 5.3 Projektresultater

Dette afsnit er en sammenskrivning af alle tekniske notater, som er produceret i projektet, og det har til formål at give læseren et overblik over de tekniske undersøgelser, overordnede metoder og hovedresultater. Alle detaljer findes i bilagene, og der henvises hertil for yderligere detaljegråd.

### 5.3.1 Mulige designkriterier (AP1)

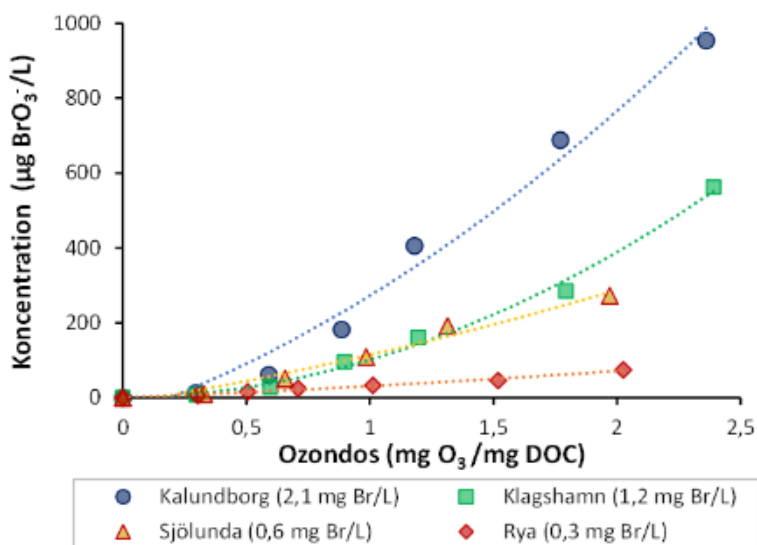
Resultaterne fra AP1 er sammenskrivet i et teknisk notat, som hedder "Notat om mulige designkriterier for anlæg, der kan reducere bromat i spildevand, som efter ozonering har et for højt indhold af bromat" (Bilag A).

AP1 blev udført i samarbejde med forskere på Lunds Universitet og her er der foretaget en lang række laboratorieforsøg. Formålet med arbejds pakken var at sammenfatte de resultater af designmæssig betydning, der er opnået på Lund Universitet indtil nu. Disse resultater er benyttet til at evaluere potentialet for bromatreduktion på MBBR-anlægget i Kalundborg.

Hovedfokus i undersøgelserne fra Lund Universitet har været:

1. Bestemmelse af bromatproduktion som funktion af bromidindholdet i indløbsspildevandet og ozondosen
2. Bestemmelse af bromatfjerneshastigheden med bæremateriale fra forskellige anlæg og med aktiv slam samt kortlægning af behovet for tilsætning af organisk stof til bromatfjernelsen
3. Demonstration af nitrats indflydelse på bromatfjerneshastigheden

I denne opsamling er der fokus på de to første punkter. Figur 1 viser resultater fra batchforsøg med bromatproduktion ved ozonering med biologisk rensede spildevand fra fire forskellige renselanlæg med forskellige bromidindhold.



Figur 1. Produktion af bromat ved ozonering af biologisk rensede spildevand fra 4 renselanlæg med forskelligt indhold af bromid.

Grafen viser, at bromatproduktionen er meget afhængig af bromidkoncentrationen i indløbet og af ozondoseringen. De tre renseanlæg med de højeste bromidkoncentrationer har alle bromatkoncentrationer over den PNEC som i øjeblikket er gældende i Danmark (11 µg/L for marine recipienter) ved ofte anvendte ozondoser (0,4 til 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC). Ved højere ozondoser, bliver PNEC overskredet signifikant for alle renseanlæg.

Hvis PNEC-værdien som forventet kan hæves til 110 µg/L (som AP3 anviser) er det kun renseanlægget med det højeste bromidindhold som kan have problemer med at overholde PNEC. Som det kan ses af figuren, så gælder dette for KALUNDBORG CENTRAL RENSEANLÆG, hvilket betyder, at bromidindholdet i tilløbet stadig skal reduceres ved kildeopsporing, hvis ozonering skal være den fremtidige teknologi for reduktion af mikroforureninger på KALUNDBORG CENTRAL RENSEANLÆG.

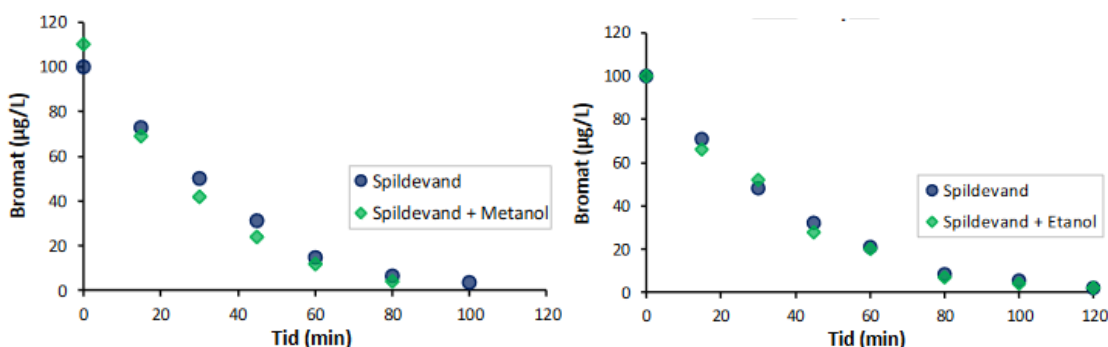
Figur 2 viser bromatreduktion i batchforsøg med og uden dosering af kulstof. Figurene viser, at denitrificerende biofilm fra 2 fuldskala MBBR-anlæg med henholdsvis metanol og etanol som kulstofkilde til denitrifikation, begge har et betydelig bromatreduktionspotentiale. Forsøgene viste også at tilsætning af eksternt kulstof stort set er uden betydning, og at den interne hydrolyse i biofilmen altså er tilstrækkelig til at sikre bromatreduktionen.

Forsøg med nitrats påvirkning af bromatfjerneshastigheden viste at bromatfjernelsen blev kraftigt reduceret ved tilstedeværelse af nitrat, så reduktionen stort set ophørte ved nitratindehold på 2 mg/l Nitrat.

Bedømmelsen af bromatreduktionspotentialet på efterpoleringstrinnet til denitrifikation af ozoneret spildevand på Kalundborg Central Renseanlæg viser at det er vigtigt at der kan sikres tilstrækkelig biofilm på anlæggets bæremateriale til at sikre bromatfjernelsen. Hvis dette er muligt, er der potentiale for at opnå en betydelig bromatreduktion, hvis anlægget drives med fuld denitrifikation.

Med indretningen af Kalundborg Central Renseanlæg forventes iltindhold at være så højt i de 2 første tanke af MBBR-anlægget at der næppe kan ske bromatfjernelse her. I Tank 3 forventes ilten at være opbrugt; men der vil formentligt være et vist nitratindehold der reducerer bromatfjernelsen i betydelig grad, idet bare et indhold på 1,5 til 2 mg/L NO<sub>3</sub>-N forventes at eliminere bromatfjernelsen totalt. Det er derfor mest relevant at overveje hvilken fjernelse, der kan ske i den sidste tank; men vurderingerne der er foretaget, inkluderer også en vis bromatfjernelse i Tank 3.

Af årsager som er beskrevet i afsnit 3.3, kunne driften desværre ikke sikres på Kalundborg Central Renseanlæg, og forsøgene kunne dermed ikke opskaleres til fuldskala.



Figur 2. Bromatreduktion i batchforsøg med og uden dosering af kulstofkilde. Til venstre er benyttet metanol og til højre etanol, svarende til den normale kulstofkilde på de anlæg bæremediet stammer fra.

### 5.3.2 Fuldskalaforsøg med bromatreduktion (AP2)

Resultaterne fra AP2 er sammenskrevet i et teknisk notat, som hedder "Rapport fra Arbejdspakke 2 – Fuldskala forsøg med bromatfjernelse på MBBR-anlægget – Kalundborg Central Renseanlæg" (Bilag B).

Kalundborg Central Renseanlæg er et konventionelt aktivt slamanlæg, dog med det særlige forhold at det indkommende spildevandet er relativt varmt, grundet den høje andel af industritilledning. Anlægget har et ekstra efterpoleringstrin, bestående af ozonering og efterfølgende biologisk behandling i et MBBR-anlæg. Ozonanlægget er oprindeligt designet til at reducere inert COD fra industrierne i oplandet, som det aktive slamanlæg ikke kan reducere tilstrækkeligt. Anlægget har i en periode fra primo 2019 til medio 2022 været i drift med en optimeret lav-dosis ozonbehandling, med det formål at reducere medicinrester i spildevandet. Dette skete efter en bestyrelsesbeslutning og driften blev baseret på erfaringer fra EU Interreg projektet CWPPharma. Anlægget blev herefter lukket ned igen, bl.a. grundet meget høje omkostninger til strømforbrug (grundet krigen i Ukraine). Før igangsætningen af dette projekt havde MBBR-anlægget fungeret som en gennemstrømningstank for at strippe frie ozonradikaler fra spildevandet.

Ozonanlægget og MBBR-anlægget er altså ældre anlægsfunktioner, som er designet til et andet formål, end det der undersøges i dette projekt. Dette, samt en række andre faktorer, har betydet at det har været meget svært at få en stabil drift på de to anlæg, så AP2 kunne ikke realiseres i dette projekt. Nogle af de vigtigste udfordringer var:

- Ozonanlægget er mere end 20 år gammelt og er oprindeligt designet til reduktion af inert COD. Anlægget har haft mange udfordringer med driftsforstyrrelser og der har været problemer med at skaffe reservedele hjem ved nedbrud.
- MBBR-anlægget er fra samme periode som ozonanlægget og der var ligeledes mange nedbrud på diverse styringskomponenter, pumper og ventiler og det var svært at få leveret nye dele til anlægget.
- COVID-19 pandemien udgjorde også en betydelig faktor i problemer med levering af nye reservedele. Derudover blev det eksterne kulstof, i form af etanol, som doseres på MBBR-anlægget, ekstremt dyrt under COVID-19, da det er en af grundingredienserne i håndsprit. Det var også svært at skaffe. Kalundborg Forsyning prøvede at anvende andre kulstofkilder undervejs i projektet, men disse viste sig også at have leveringsproblemer.
- Et MBBR-anlæg er relativt sårbart over for ændringer i driften. Derfor er det udfordrende når der f.eks. skiftes kulstoffosering. Når der var store forandringer i driften af MBBR-anlægget var det typisk nødvendigt at "starte forfra" og arbejde hen imod stabil drift igen. Der kunne gå op mod 4 til 5 uger før denne stabile drift var opnået igen.
- Kalundborg Forsyning indkaldte en række MBBR-eksperter undervejs i projektet, for at få anlægget til at fungere optimalt. I løbet af nogle måneder lykkedes det sammen med en ingeniør fra AnoxKaldnes at opnå relativt stabil drift af MBBR-anlægget ved at få rettet en række fejlopsætninger og småjusteringer samt fået erstattet pumper og ventiler.

Der var dog to forhold, der var afgørende, da forsøgene med bromatreduktion skulle igangsættes. For det første var det lykkedes at reducere indholdet af bromid i tilløbet til Kalundborg Central Renseanlæg ved at tætne ledninger ved Kalundborg Havn- For det andet medførte krigen i Ukraine meget høje elpriser og et potentielt el-effekt problem for Kalundborg-området. Derfor blev det besluttet medio 2022 at indstille driften af ozonanlægget til reduktion af medicinrester. Driften er ikke siden blevet genoptaget, og derfor har det ikke været muligt at gennemføre yderligere fuld-skala forsøg med bromatfjernelse i MBBR-anlægget.

### 5.3.3 Bromats påvirkning af vandmiljøer (AP3)

Resultaterne fra AP3 er sammenskrevet i det tekniske notat, "Bromat - påvirkning af vandmiljøer" (Bilag C) samt testrapporten "Investigation of the toxicity of bromate on the fertilization success of the Sea Urchin *Paracentrotus lividus*" (Bilag C.1).

Giftigheden af et stof over for organismer i vandmiljøet udtrykkes almindeligvis som enten akut effekt (f.eks. dødelighed) eller kronisk effekt (f.eks. reduceret reproduktion, udvikling eller vækst). Miljøfremmede stoffers økotoxikologiske egenskaber vurderes ud fra tilgængelige, videnskabelige data fra litteraturen og data fra laboratorietest. Ofte er der en del usikkerhed forbundet med data for toksiciteten af et givent stof overfor vandorganismer, og der anvendes derfor en usikkerhedsfaktor til at ekstrapolere fra tilgængelige data til en beregnet nul-effekt koncentration i miljøet, kaldet PNEC (Predicted No Effect Concentration). PNEC estimeres ud fra den laveste, observerede effektkoncentration divideret med en usikkerhedsfaktor der ligger mellem 1 og 10.000. Jo mere solidt datagrundlag, jo lavere usikkerhedsfaktor kan der anvendes. Et af formålene med AP3 var at foretage yderligere økotoxikologiske tests, så usikkerhedsfaktoren kunne reduceres og PNEC for bromat således potentielt kunne forøges.

Forud for identifikation af supplerende økotoxikologiske tests der ønskedes udført under AP3, blev tilgængelige data for økotoxikologiske effekter af bromat fra troværdige databaser og litteraturkilder undersøgt og evalueret i projektet. Gennem studiet blev der primært identificeret tilgængelige effektdata for alger, hvirvelløse dyr og fisk.

En grundig undersøgelse af de tilgængelige økotoxikologiske data, viste at krebsdyr var de mest følsomme organismer i test for akut giftighed. Den laveste LC50-værdi (den koncentration af en kemisk forbindelse som er dødelig overfor 50% af de dyr der testes) blev observeret for ferskvandsamfipoden *Hyalella azteca* på 1,1 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (7-dage).

Det danske VUDP-finansieret bromat-projekt blev undervejs koblet med et projekt i det sydsvenske forsyningsselskab VA SYD. Koblingen mellem de to har gavnet begge projekter betydeligt. VUDP har finansieret de økotoxikologiske tests af bromats indvirkning på søpindsvins befrugtningsevne og VA SYD har finansieret tilsvarende økotoxikologiske tests på zebrafisk og østers. Det vil sige at der samlet set, de to projekter imellem, er udført økotoxikologiske tests på æg og larver af zebrafisk, søpindsvin (befrugtningstest) og østers (larveudviklingstest). Billeder fra laboratoriet er vist i Figur 3.



Figur 3. Billeder fra laboratoriet hos DHI. Venstre: Befrugtet østersæg (mikroskopfoto, DHI). Højre: Gyldende søpindsvin (labortaorifoto, DHI).

Den laveste effektkoncentration i de gennemførte økotoxikologiske tests var 160 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (LOEC - Lowest Observed Effect Concentration fundet i testen med larveudvikling hos østers). Dermed er den laveste dokumenterede effektkoncentration fortsat den tidligere rapporterede LC50 for ferskvandsamfipoden *Hyalella azteca* på 1,1 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

De gennemførte tests på hhv. æg og larver af zebrafisk, søpindsvin (befrugtningstest) og østers (larveudviklingstest) medvirker til at usikkerhedsfaktoren kan reduceres ift. tidligere datagrundlag. Der kan derfor anvendes en usikkerhedsfaktor på 10 for både ferskvand og marint vand, hvorved følgende PNEC-værdier for bromat kan estimeres til:

$$\text{PNEC, bromat (Fersk og marin)} = 1,1 \text{ mg BrO}_3^-/\text{L}/10 = 0,11 \text{ mg BrO}_3^-/\text{L} = \underline{110 \text{ } \mu\text{g BrO}_3^-/\text{L}}$$

I princippet betyder det, at der kan tillades en 10 gange højere bromatkoncentration i recipienten end antaget før igangsætning af nærværende projekt.

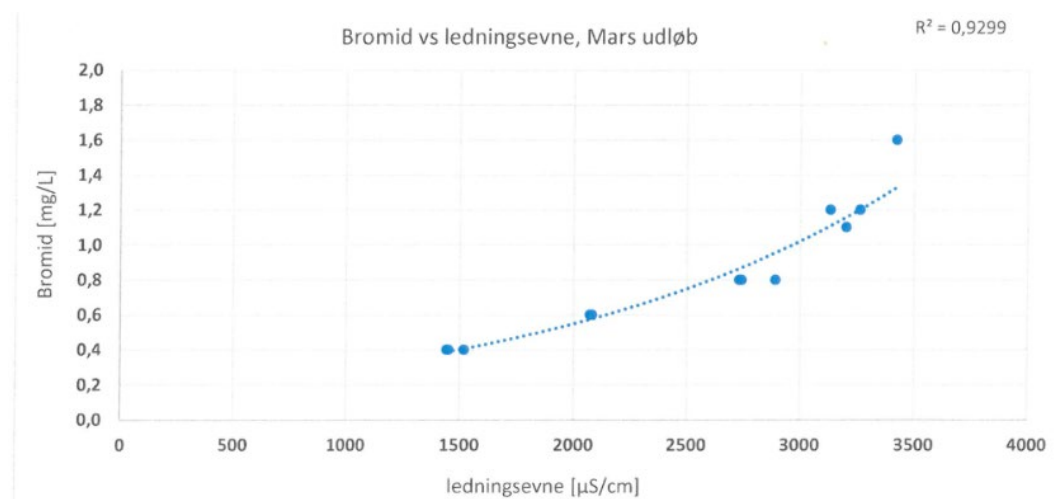
Der er taget kontakt til Miljøstyrelsen, for at få den nye beregnede PNEC-værdi anerkendt som en national PNEC for bromat og muligvis også i EU eller endda resten af verden.

### 5.3.4 Måling af bromid (AP4)

Resultaterne fra AP4 er sammenskrevet i et teknisk notat, som hedder "Samlerapport – Arbejdspakke 4" (Bilag D).

Hovedformålet med denne arbejdsopgave var at 1) undersøge korrelationen imellem ledningsevne og bromidindhold, 2) udføre live test af Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-teknologi til bromid måling samt 3) udarbejde beskrivelse af potentielle styringsværktøjer til reduktion af bromat.

Undersøgelsen af korrelationen mellem ledningsevne og bromid blev foretaget for at teste om måling af ledningsevne kunne erstatte en bromidmåling. Undersøgelserne blev udført på renseanlæg hos Aarhus Vand, nemlig Marselisborg og Egå Renseanlæg. Det var muligt at beskrive en korrelation på Marselisborg Renseanlæg (se Figur 4), men på Egå Renseanlæg kunne der ikke verificeres en sammenhæng på grund af for stor udjævning (prøver foretaget på døgn-basis).



Figur 4. Bromid som funktion af ledningsevne, på baggrund af stikprøver fra udløbet fra sandfiltret på Marselisborg Renseanlæg.

Bromidkoncentrationerne på renseanlæggene varierede signifikant. Koncentrationen af bromid på Egå Renseanlæg lå omkring 0,6 mg/l i gennemsnit, hvorimod den var omkring 0,8 mg/l på Marselisborg Renseanlæg.

På baggrund af de udførte undersøgelser var der en tilnærmelsesvis sammenhæng imellem ledningsevne og bromidkoncentration, men der kræver yderligere undersøgelser for at sikre at det er generiske forhold eller specifikt for Marselisborg Renseanlæg. Det antages, at sammenhængen skyldes havvandsindtrængning, hvilket er normalt for kystnære renseanlæg.

NanoNord A/S har udviklet målesystemet Tveskæg®, hvor der anvendes den nyeste lav-felts kernemagnetisk resonans teknologi (NMR) til at kvantificere spin-aktive grundstoffer/isotoper som f.eks. Bromid i typisk flydende vandholdige prøver. NMR-målesystemet er udviklet for at muliggøre kost-effektive hurtige analyser til industriel proceskontrol. Der har været fokus på robusthed og brugervenlighed i udviklingen. I AP 4 var et af formålene, at udføre en live-test af denne NMR-teknologi til måling af bromid.

Tveskæg var i første omgang i drift fra primo april 2021 til medio juli 2021 på Kalundborg Central Renseanlæg ved udløbet af klaringstanken. I perioden blev der gennemført ca. 1200 målecykler til måling af bromid, natrium og klorid. Resultaterne viste at teknologien var i stand til at måle bromid i koncentrationer mellem 0 og 5 mg/l. Følsomheden på målingerne har dog brug for en forbedring for at muliggøre brugbare målinger i den lave del af måleområdet.

Et nyt og forbedret målesystem blev implementeret primo maj 2022 og var i drift indtil november 2022 på Kalundborg Central Renseanlæg. Installationen kan ses i Figur 5. Spildevandet på Kalundborg Central Renseanlæg havde et meget varierende bromidindhold på mellem 1 og 8 mg/l.

Samme nye og forbedrede målesystem blev opstillet på Hillerød Centralrenseanlæg Syd (HCR Syd) ultimo maj 2022. På HCR Syd var der, til forskel fra Kalundborg Central Renseanlæg, meget lave bromidkoncentrationer med middel omkring 0,1 mg/l.

Det var ligeledes formålet at undersøge muligheden for at udvikle et styringsværktøj til MBBR-anlægget med baggrund i bromidmålingerne. Eftersom MBBR-anlægget aldrig opnåede stabil drift, var det desværre ikke mulig at gennemføre denne del af AP3.



Figur 5. Venstre: Opstilling af målesystemet Tveskæg koncentrator på KALUNDBORG CENTRAL RENSEANLÆG. Højre: Tveskæg koncentrator.

### 5.3.5 Kortlægning bromid (AP5)

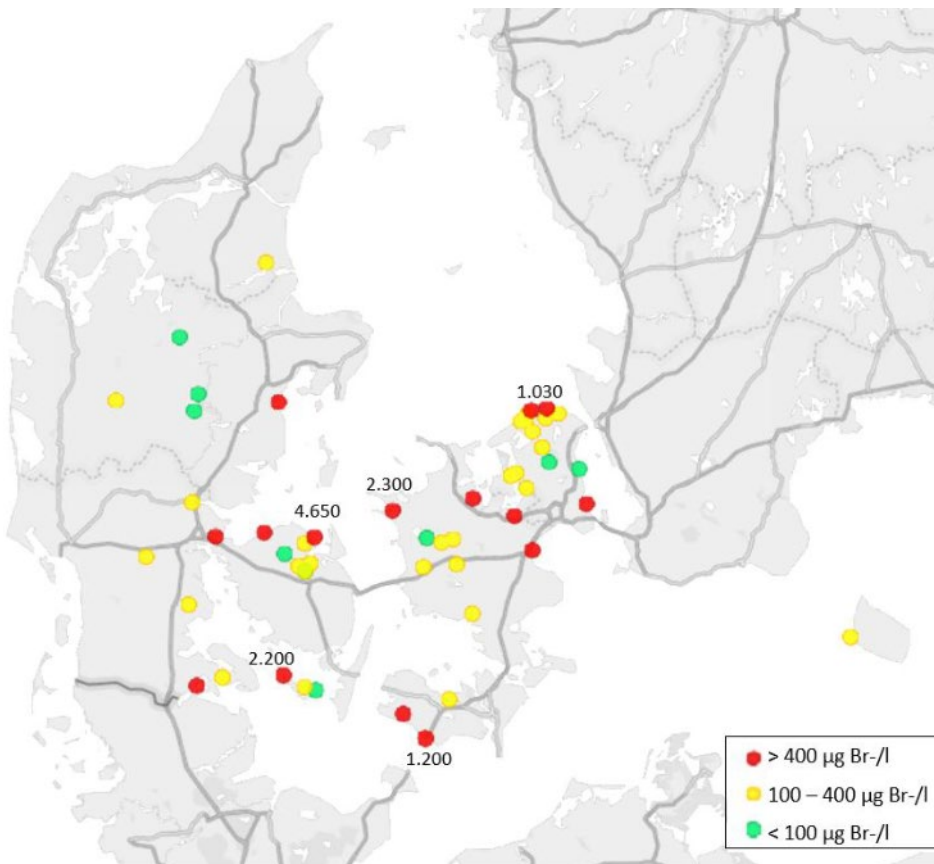
Resultaterne fra AP5 er sammenskrevet i et teknisk notat, som hedder "Kortlægning af bromid" (Bilag E).

Formålet med AP5 var at udføre en kortlægning af bromidforekomster i tilløbet til danske renselanlæg.

Der blev anvendt en kvalitativ metode til indsamling af information ved gennemførelse af semistrukturerede interviews og efterfølgende udsendelse og opfølgning på spørgeskemaer. Forsyningerne er blevet kontaktet telefonisk og per e-mail, hvor de er blevet præsenteret for baggrunden og formålet med projektet. 24 forsyninger har valgt frivilligt og for egen regning at støtte projektet med analysedata af bromid (og klorid)-koncentrationer i tilløbet. Alle forsyninger er blevet spurgt om deres data efterfølgende på publiceres, hvilket alle forsyninger har accepteret.

Der er udtaget og analyseret prøver fra 24 forsyninger og der foreligger bromiddata fra i alt 53 renselanlæg – i alt 90 analyser af bromid (op til 4 analyser per renselanlæg). Dette er et yderst tilfredsstillende resultat, som giver et godt indblik i problemstillingen.

Resultatet af kortlægningen er vist Figur 1 og Kalundborg Central Renselanlæg er repræsenteret med en relativt høj koncentration på 2300 µg Br-/l.



Figur 6. Middelkoncentration af bromid i tilløb til danske renselanlæg. Resultater er baseret på et begrænset antal døgnprøver som er blevet analyseret i akkrediteret laboratorie.

Alle grønne punkter på kortet, hvor bromid-koncentrationen er mindre end 100 µg Br-/l, forventes der ikke at være en udfordring, hvis ozonering implementeres som 4. rensetrin. De gule punkter, hvor bromid-koncentrationen er målt i intervallet fra 100 til 400 µg Br-/l kan ozonering potentielt udgøre et problem. Endelig indikerer de røde punkter, hvor bromid-koncentrationen er større end 400 µg Br-/l, steder hvor der bør være særlig bevågenhed i forhold til anvendelse af ozon. Kriterierne (grænserne) for bromidkoncentrationer stammer fra de Schweiziske myndigheder.

Bromidkoncentrationen i tilløbet til danske renselanlæg er i langt de fleste tilfælde over 100 µg/l, hvilket betragtes som grænsen for hvornår bromid kan udgøre et problem ift. bromatdannelse ved ozonering. De højeste bromidkoncentrationer blev fundet ved kystnære renselanlæg, og det må derfor formodes at det primært skyldes havvandsindtrængning. Nogle renselanlæg har meget høje koncentrationer af bromid i tilløbet, >1000 µg/l og i 3 tilfælde over 2000 µg/l. Der er fundet en lineær sammenhæng imellem bromid- og kloridkoncentrationerne i tilløbet til danske renselanlæg, dog med enkelte store afvigelser.

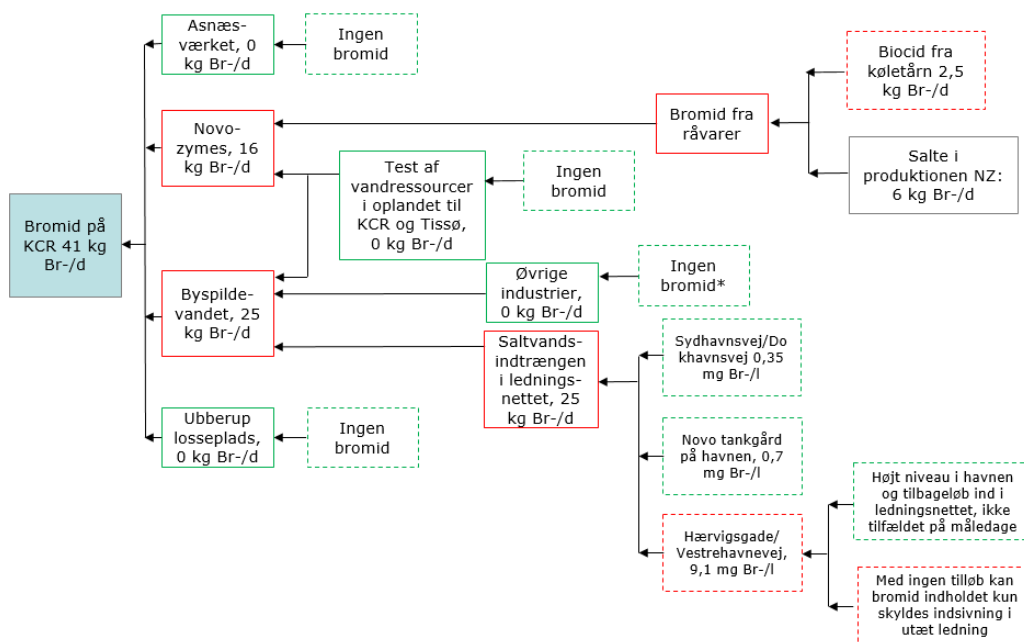
### 5.3.6 Kildeopsporing

Der blev målt meget høje bromidkoncentrationer i indløbet til Kalundborg Central Renselanlæg, hvilket potentielt kunne skabe problemer med bromatdannelse ved ozonering af spildevandet.



Kildeopsporing af bromid i oplandet var ikke en del af VUDP-projektet, men der blev alligevel igangsat aktiviteter, for potentielt set at kunne reducere bromidindholdet i indløbet til KALUNDBORG CENTRAL RENSEANLÆG. Overblikket over bromid strømme til Kalundborg Central Renseanlæg er vist i Figur 7.

Baseret på en målekampagne i oplandet er det beregnet at den samlede indkommende mængde af bromid til Kalundborg Central Renseanlæg er 41 kg per dag. Omkring 40 % blev vurderet til at stamme fra større industrivirksomheder i oplandet (vist som Novozymes) fra bromid fra råvarer i produktionen. De resterende ca. 60 % stammer fra byspildevandet, næsten udelukkende som indtrængende havvand.



Figur 7. Kildeopsporing for bromid til KALUNDBORG CENTRAL RENSEANLÆG.

## 5.4 Konklusion

Projektet har i denne rapport samlet viden om problematikken omkring bromid i indløbet til danske renseanlæg, bromatdannelse i ozonrenseanlæg og mulighederne for at måle og håndtere den problematik, der opstår, hvis man ønsker at anvende ozonbehandling af husstandsspildevand til reduktion af indholdet af API (medicinrester) og andre typer af lignende microforureninger.

Projektet har også udviklet samarbejdet mellem Universitetet i Lund og deres forskning i bromatreduktion i MBBR-anlæg og repræsentanter for den danske vandbranche. Derudover er de nye PNEC-værdier for udledning af bromat et eksempel på dansk-svensk samarbejde, hvor en koordination af test og resultater gjorde det muligt at opnå fælles resultater med en langt bedre resultat, end hvis DHI og VASYD i Skåne ikke havde været opmærksomme og denne mulighed.

De nye PNEC-værdier for bromat er af stor betydning. Dels fordi de er fuldt dokumenteret for både salt- og ferskvand, og dels fordi de angiver et bromat niveau, hvor man samtidigt

kan anvende ozonrensning med et vist bromidindhold i et indløb til renseanlægget. De "gamle" PNEC-værdier var så lave, at det var meget vanskeligt at anvende ozonrensning for renseanlæg i kystnære områder.

Projektet har også givet en bedre viden om de udfordringer, der er i driften af fuld-skala MBBR-anlæg, især hvis man ønsker de skal anvendes til reduktion af bromat i udløbsvandet.

Det er dokumenteret at indholdet af Bromid i indløbet til danske renseanlæg er et reelt problem, og at der er store variationer mellem forskellige danske renseanlæg og indholdet af bromid i indløbet. Det er hævet over enhver tvivl, at kystnære renseanlæg skal være meget opmærksomme på bromid i indløbet, hvis man ønsker at anvenderensning med ozon. Det er muligt at påvirke bromidindholdet væsentligt ved at have fokus på at forhindre saltvandsindtrængning i kystnære spildevandsanlæg.

I praktisk drift af et renseanlæg er det af stor betydning at kunne bruge enkle, billige og effektive målemetoder for relevante stoffer. Projektet har udviklet nye enklere og billigere metoder til måling af bromid. Et direkte resultat af projektet er, at det nu er muligt hos Nanonord at købe et Tveskaeg målesystem, der også kan give on-line måling af bromid eller man kan bruge en mere traditionel løsning, udviklet i projektet af Aarhus Vand og anvende ledningsevne som et pålideligt estimat for bromidkoncentration.

Projektet blev gennemført i en periode, hvor først COVID 19 pandemien og senere Ukraine krige betød meget konkrete praktiske udfordringer for projektsamarbejdet.<sup>12</sup>

Der var problemer med for eksempel reservedele (pumpe, pakninger og lignende) og forbrugsstoffer (carbon kilder som f.eks. ethanol). Både konkret med at få leverancer og også i forhold til meget høje priser, sammenlignet med prisniveauet før COVID 19 pandemien.

Kort efter udbruddet af krigen mellem Ukraine og Rusland steg prisen på elektricitet kraftigt og i Kalundborg området var der et særligt hensyn til en begrænset effekt kapacitet.

Kalundborg Forsyning havde store problemer med at optimere driften af deres fuldskala MBBR-anlæg til fjernelse af bromat og samtidigt opretholde driften af deres fuldskala ozon-anlæg.

Disse både økonomiske og praktiske problemer førte til, at Kalundborg Forsyning måtte stoppe deres fuldskala ozon-anlæg, for at reducere effektforbruget i Kalundborg området. Projektet kunne derfor ikke gennemføres helt som oprindeligt planlagt. Arbejdsplan 2 blev reduceret og Arbejdsplan 6 måtte opgives.

---

<sup>12</sup> For eksempel var fysiske møder ikke mulige. Den svenske ingeniør der havde konstrueret MBBR-anlægget kunne først i pandemien sidste periode, deltage konkret i at få MBBR-anlægget i normal drift.

---

## 6 Litteraturliste

Litteraturhenvisninger er af praktiske grunde samlet efter hvert kapitel og i hvert bilag.

### Bilag

- A. Rapport fra arbejdsmappe 1: Notat om mulige designkriterier for anlæg, der kan reducere bromat i spildevand, som efter ozonering har et for højt indhold af bromat
- B. Rapport fra Arbejdsmappe 2: Fuldskala forsøg med bromat-fjernelse på MBBR-anlægget – Kalundborg Central Renseanlæg
- C. Rapport fra arbejdsmappe 3: Bromat - påvirkning af vandmiljøer.
  - C.1 Investigation of the toxicity of bromate on the fertilization success of the Sea Urchin *Paracentrotus lividus*
- D. Rapport fra arbejdsmappe 4 – Måling af bromid
- E. Rapport fra arbejdsmappe 5 - Kortlægning af bromid

