

## Rapport fra Arbejdspakke 2 – Fuldskala forsøg med bromatfjernelse på MBBR-anlægget – Kalundborg Central Renseanlæg

Senior Projekt Chef Preben Thisgaard med bidrag fra Procesingeniør Kasper Rehn

### Indhold

Kort beskrivelse af Kalundborg Central Renseanlæg .....	1
Kort beskrivelse af biofiltret på KCR. ....	1
De særlige udfordringer med at gennemføre fuldskalaforsøg under en Pandemi .....	3
Beskrivelse af procesmæssige forhold i projektet.....	4
Afsluttende bemærkninger.....	10

#### Kort beskrivelse af Kalundborg Central Renseanlæg

Kalundborgs Central Renseanlæg (KCR) er et konventionelt aktivt slamanlæg. Hvor spildevandet fra efterklaringstanke endvidere kan poleres i et to-fase tertiært rensningstrin bestående af ozonering og derefter biologisk fjernelse i et fuldskala MBBR-anlæg<sup>1</sup>. Ozonanlægget er oprindeligt designet til at kunne anvendes i særlige belastningssituationer, hvor den opkoblede industri tillader høje koncentrationer af organisk stof, som ikke kan nedbrydes i det aktive slamanlæg, og holdes således også driftsklart til dette formål. Fra vandets dag i 2019 og indtil medio 2022 blev ozonanlægget med en optimeret lav-dosis ozonbehandling driftet med det formål for at fjerne medicinrester fra spildevandet. Dette skete efter en beslutning i Kalundborg Forsynings bestyrelse og baseret på de erfaringer, man havde fået med lav dosis ozonbehandling i EU Interreg projektet CWPharma<sup>2</sup>.

Før igangsættelsen af dette projekt havde MBBR-anlægget ageret som en gennemstrømstank for at strippe frie ozon radikaler fra spildevandsmatricen.

#### Kort beskrivelse af biofiltret på KCR.

Biofilteret består af 4 stk. rektangulære reaktorer, der kan rumme 300 m<sup>3</sup> spildevand pr. stk. Dimensionerne på hver reaktor er 8m x 8m x 6,5m dyb og det totale volumen er tilsvarende 1200 m<sup>3</sup>.

Flowraten ind i reaktorerne kan variere mellem 300-1200 m<sup>3</sup>/h. Herved varierer den hydrauliske opholdstid i reaktorerne mellem 1-4 timer. I hvert bassin er der fyldt 76 m<sup>3</sup> Kaldnes K1 bæreelegemer. Hvert bæreelegeme har et overfladeareal på 500 m<sup>2</sup>, hvilket svarer til 38.000 m<sup>2</sup> overfladeareal pr. reaktor.

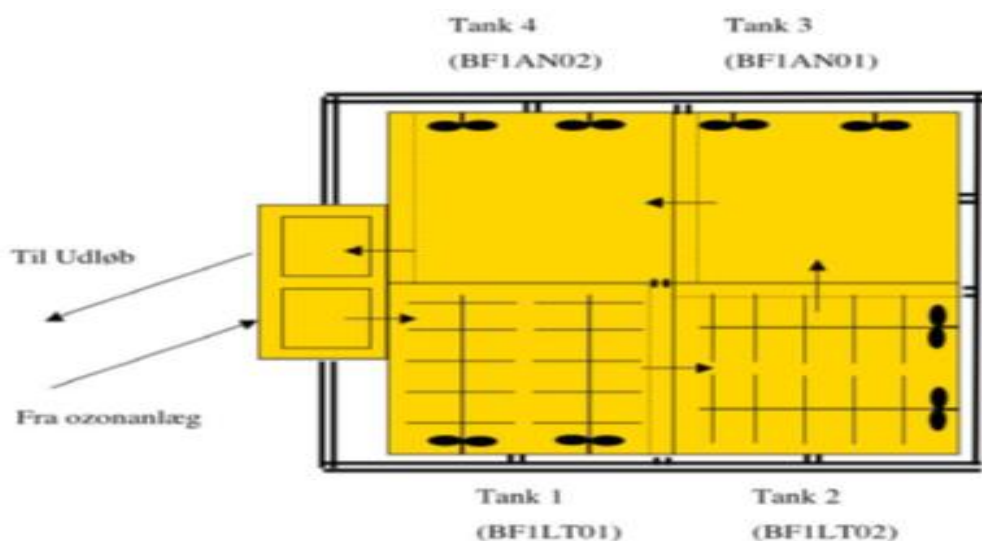
På nedenstående to figurer er biofiltret skitseret.

---

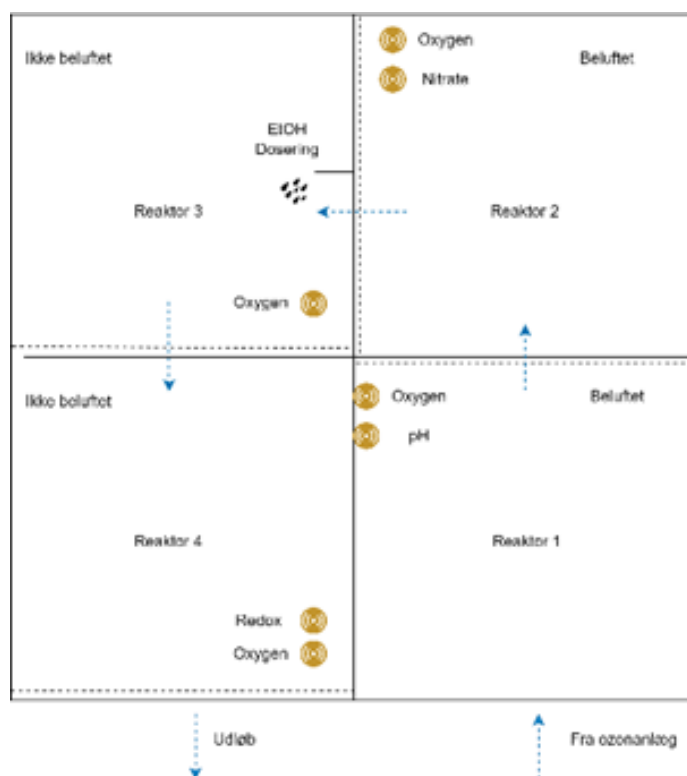
<sup>1</sup> MBBR: Moving-Bed-Biological-Reactor

<sup>2</sup> Se Bregendahl, J.; Larsen, S. B.; Stapf, M.; Bester, K.; Kharel, S.; Svendsen, S. B.; Lukas, M.; Putna-Nimane, I.; Bogusz, A.: Evaluation and experiences of full-scale ozonation followed by MBBR post-treatment at Kalundborg wastewater treatment plant. CWPharma project report for GoA3.2: Flexible use of existing infrastructure. (<https://www.cwpharma.fi/en-US/Publications>)

**Figur 1.**  
**MBBR skitse – Reaktor/tank nummer og omrører placering.**



**Figur 2.**  
**MBBR skitse med angivelse af "beluftet/ikke beluftet" og placering af sensorer.**



**Kommentarer til Figur 1 og 2.**

I tank 1 og 2 (BF1LT01 og BF1LT02) er der installeret bundbeluftningsgitre, 2 stk. beluftningsrør pr. tank med det formål at afdrive ("strippe") overskuddet af ilt ud af vandet.

*Omkring bassinerne er ført en omløbsledning med mulighed for at udkoble et eller flere bassiner, hvorved vandet ledes via et skydespjæld (bag risten) ud til omløbsledningen og ind til det ønskede bassin (gennem en skærmlade med hul).*

*I alle tanke er der to propel-omrørere, som kører kontinuerligt og derudover forekommer der gitter beluftning i små cyklusser. MBBR-anlægget er desuden bestykket med to lagertanke til henholdsvis eksternt kulstof og svovlsyre, der kan doseres til MBBR-anlægget. Med nuværende konfiguration kan eksternt kulstof doseres til reaktor 3.*

## **De særlige udfordringer med at gennemføre fuldskalaforsøg under en Pandemi**

Kalundborg Forsyning skulle bringe det ældre MBBR-anlæg, der i en årrække ikke havde været i normal vedvarende drift og som kun var blevet brugt som en gennemstrømstank, til at fungere sammen med det ligeledes mere end 15 år gamle fuldskala ozonanlæg, som dog havde været i normal drift i en årrække til at rense for medicinrester i spildevandet. Først som en del af CWPharma projektet, og senere efter Kalundborg Forsynings beslutning om at gøre rensning for medicinrester permanent.<sup>3</sup>

Det viste sig at være langt vanskeligere end forventet. I projektperioden var ozonanlægget ramt af driftsforstyrrelser, der ofte skyldes enkeltkomponenter, som under normale situationer nemt kunne skaffes - men som i perioden med Covid 19 pandemien ofte viste sig at have helt unormalt lange leveringstider.

Det samme viste sig at være tilfældet med MBBR-anlægget (som er bygget i samme periode som ozonanlægget). MBBR-installationerne var ofte præget af nedbrud på forskellige styringskomponenter, pumper og ventiler, som ligeledes viste det sig at være meget vanskelige at få leveret. Enten fordi den pågældende type var udgået af leverandørens sortiment eller også fordi der var uspecifikke leveringstider på delkomponenter.

En væsentlig del i et MBBR-anlægs funktion som efterpoleringsanlæg er, at der skal tilsættes en carbon kilde. Oprindeligt var Kalundborg Forsynings MBBR-anlæg designet til og optimeret til en særlig ethanol opløsning<sup>4</sup>.

Under Covid 19 pandemien blev netop ethanol meget efterspurgt som grundingsrediensen i håndsprit. Det betød, at ethanol dels blev rasende dyrt; men derudover også at det i praksis ikke kunne erhverves. Derfor forsøgte Kalundborg Forsyning at introducere andre carbon kilder som deres leverandører hævdede, de kunne sikre stabile leverancer af. Det viste sig i flere tilfælde ikke bare at være vanskeligt at anvende alternative carbon kilder; men også at disse alternative produkter også fik leverings problemer. Så man til sidst måtte opgive at bruge dem.

For et MBBR-anlæg er det et særligt problem, hvis driften ikke er stabil og hvis der sker forandringer i carbon tilsætning, flow af vand etc. Netop hvis man skal opnå bromat fjernelse i et MBBR-anlæg viste det sig af særlig betydning at have stabile "livsbetingelser" for de bakteriekulturer, der så at sige skal gøre arbejdet.

---

<sup>3</sup> Se nærmere herom i rapportererne fra CWPharma projektet work package 3 (<https://www.cwpharma.fi/en-US/Publications>)

<sup>4</sup> Ethanol 23.5%.

For hver gang, der var en kortere eller længere afbrydelse i driften på MBBR-anlægget, var det nødvendigt at begynde forfra igen og først efter cirka 4 til 5 ugers drift kunne man forvente at kunne konstatere, om en drifts strategi var lykkedes.

Kalundborg Forsyning indhentede for egen regning forskellige former for ekspert støtte omkring MBBR-anlæg fra bl.a. Aarhus Universitet og Berlin Vands Kompetencecenter. Til sidst i projektperioden formidlede Berlin Vands Kompetence Center en kontakt til Anox-Kaldnes forskningscenter, hvor en af de ingeniører, der oprindeligt havde bygget MBBR-anlægget i Kalundborg, arbejdede. På samme tid blev det også muligt at foretage fysiske besøg igen og rejse over landegrænsen mellem Danmark og Sverige efter pandemien.

I løbet af et par måneder havde ingeniøren fra Anox-Kaldnes sammen med procesingeniør Kasper Rehn og hans kolleger i driftsafdelingen hos Kalundborg Forsyning fået rettet en række fejlopsætninger, småændringer og lignende på MBBR-anlægget samt fået erstattet pumper, ventiler og forbindelser med rette komponenter.

Det lykkedes herefter at få MBBR-anlægget i stabil drift, så man kunne påbegynde at optimere driften med tilsætning af en carbon kilde, som nu var ethanol i den opløsning<sup>5</sup>, som var foreskrevet i den oprindelige driftsvejledning. Anvendelsen af dette produkt var stadig en dyr løsning; men stabile leverancer og en nogenlunde acceptabel pris blev stillet i udsigt. Imidlertid viste det sig at stabile leveringer stadig var et problem. Ofte blev leverancer forsinket eller udskudt uden eller med meget kort varsel.

Det lykkedes at opnå en periode med "referencedrift". Men da test med fjernelse af bromat skulle gennemføres fik to forhold afgørende betydning. For det første, var det lykkedes at reducere indholdet af bromid i tilløbet til KCR ved at tætte spildevandsanlægget ved Kalundborg Havn. For det andet medførte krigen mellem Ukraine og Rusland meget høje elpriser og et potentielt el-effekt problem for Kalundborg området. Disse to forhold fik afgørende betydning for gennemførelsen af projektet – se nærmere herom i de "Afsluttende bemærkninger" nedenfor.

### Beskrivelse af procesmæssige forhold i projektet

Den typiske belastning, der ledes til MBBR-anlægget fra ozonanlægget kan ses i den følgende tabel 1.

**Tabel 1. Oversigt over typisk belastning af MBBR-anlæg med henholdsvis "normal belastning" (60% fraktil) og "peak belastning" (85% fraktil).**

	Normal belastning (60% Fraktil)	Peak belastning (85% Fraktil)
<b>Flow (m<sup>3</sup>/h)</b>	556	594
<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/L)</b>	0,89	1,16

<sup>5</sup> Se note 4 side 3 (23,5%)

<b>COD (mg/L)</b>	83,20	106,75
<b>SS (mg/L)</b>	43,00	63,57
<b>Total-N (mg/L)</b>	7,20	9,48
<b>NO3-N (mg/L)</b>	1,36	2,04

Normal og peak belastning er angivet som 60- og 85% fraktil på historiske data på døgnprøver analyseret i perioden: 01-01-2021 til 03-05-2022.

Indholdet af kvælstofspecier er markant lavt på ammonium og nitrat til sammenligning med total-kvælstofindholdet. Nitrit mængden er ikke dokumenteret i døgnprøverne foretaget fra 01-01-2021 til 03-05-2022. I forbindelse med proces-monitorering på MBBR-anlægget, blev nitrit målt til 0.1 > mg/L i perioden 28-04-2022 til 16-06-2022. Forinden målekampagnen blev det antaget, at ca. >60% af de indgående kvælstof-specier målt i TN var bundet i inert organisk stof. Spildevandet fra ozonanlægget var ikke tilstrækkeligt næringsrigt til at understøtte heterotrof vækst på bæreelementerne. Derfor var det nødvendigt at tilsætte en carbon kilde.

Allerede i de indledende forsøg på at etablere en "normaldrift" situation med MBBR-anlægget opstod der som nævnt en række udfordringer omkring tilgængeligheden af kulstof kilder og prisen på disse i relation til projektets budgetramme, manglende dynamiske målinger til at vurdere den biologiske aktivitet, samt indkøb af nye doseringspumper.

I den tidlige fase af projektet blev der afprøvet et 10% sukrose produkt afledt som biprodukt af fra industriel separationsproces. Doseringsforhold blev monitoreret ved at sammenligne COD måling inden dosering, og i udløbet på reaktor 4. Efter en adaptionstid på ca. 3 måneder med kontinuerlig dosering og vekslende drift på ozonanlægget, blev produktet fravalgt, da der var udfordringer med stabil leverance, indløbspumpens dosering/stabilitet og begrænset vækst på bæreelementerne.

Efterfølgende blev det konstateret, at beskaffenheden af let-adaptive kulstof-kilder samt alternerende start/stop drift på ozonanlægget besværliggjorde potentialet for at skabe biofilm. Der blev således iværksat en ny strategi for at øge drift stabiliteten på ozonanlægget. MBBR-anlægget var oprindeligt dimensioneret til at anvende ethanol i en 23.5% opløsning.

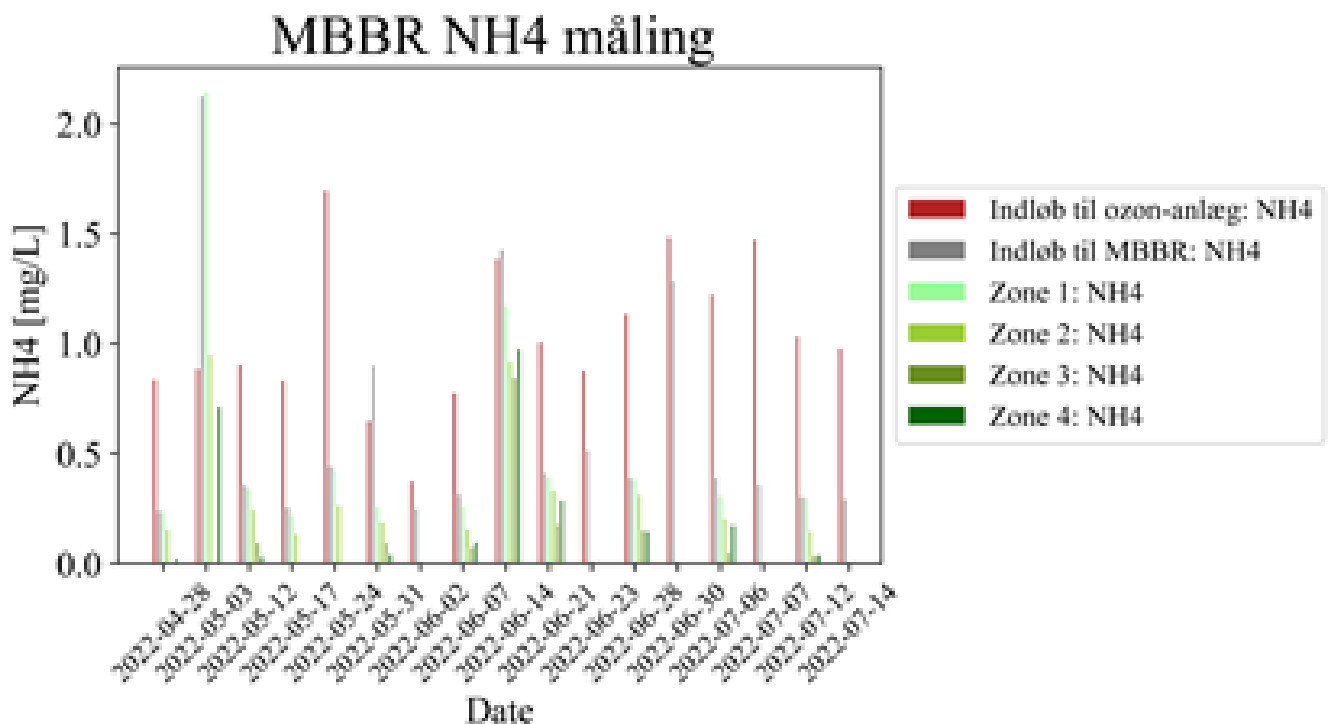
Især i den første del af COVID 19 pandemien var det meget vanskeligt overhovedet at skaffe ethanol på grund af efterspørgsel på ethanol til produktion af håndsprit. Mod slutningen af perioden havde ethanol en pris, der under normale omstændigheder ville have været prohibitiv for anvendelse i normal drift af et MBBR-anlæg; men der kunne angiveligt fås stabile leverancer<sup>6</sup>. Kalundborg Forsyning prioriterede højt at kunne fuldføre projektet og det blev derfor besluttet at købe ethanol i den særlige 23.5% opløsning, som anlægget oprindeligt var designet og dimensioneret til at anvende, selvom det måtte ske til en høj pris.

Efter 2 ugers stabil dosering af ethanol i 23,5% opløsningen kunne biofilm observeres på bæreelementerne, som filamentøs vækst på indersiden. Der blev efterfølgende organiseret en

<sup>6</sup> Det viste sig dog, at leverancerne af den særlige 23,5% ethanol opløsning ofte blev udskudt eller udsat med kort varsel selvom, der var aftaler om levering.

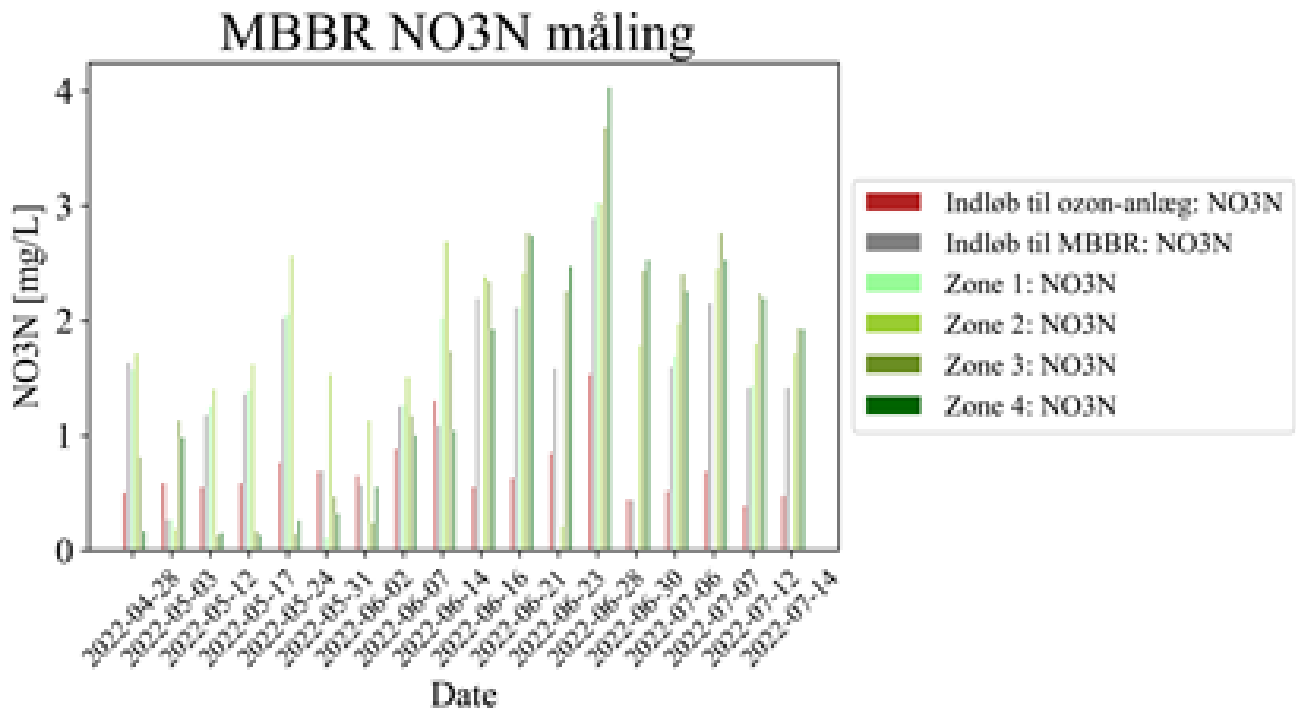
målekampagne med parametrene: TOC, COD, DOC, Ammonium, Nitrat, Nitrit, TN, Bromid og Bromat. Målingerne blev foretaget ved indløbet til ozonanlægget, indløbet til MBBR-anlægget, og i reaktor 1 til 4. I reaktor 1-2 blev det fastslået, at der foreløb nitrifikation eftersom ammonium (NH<sub>4</sub>) koncentration var faldende i flowretning gennem anlægget (se figurene nedenfor).

**Figur 3. MBBR – Måling af NH<sub>4</sub>**



Figur 3 viser resultaterne af ammoniummålinger udført ved stikprøver i MBBR-anlægget. Prøver blev indsamlet ved indløbet til ozonanlægget, indløbet til MBBR og fire zoner i MBBR. Dataene viser de tidlige variationer i ammoniumkoncentrationerne på tværs af de forskellige prøveudtagningssteder. Det ses, at ammonium falder med stigende opholdstid i MBBR-anlægget.

**Figur 4. MBBR – Måling af NO<sub>3</sub>N**

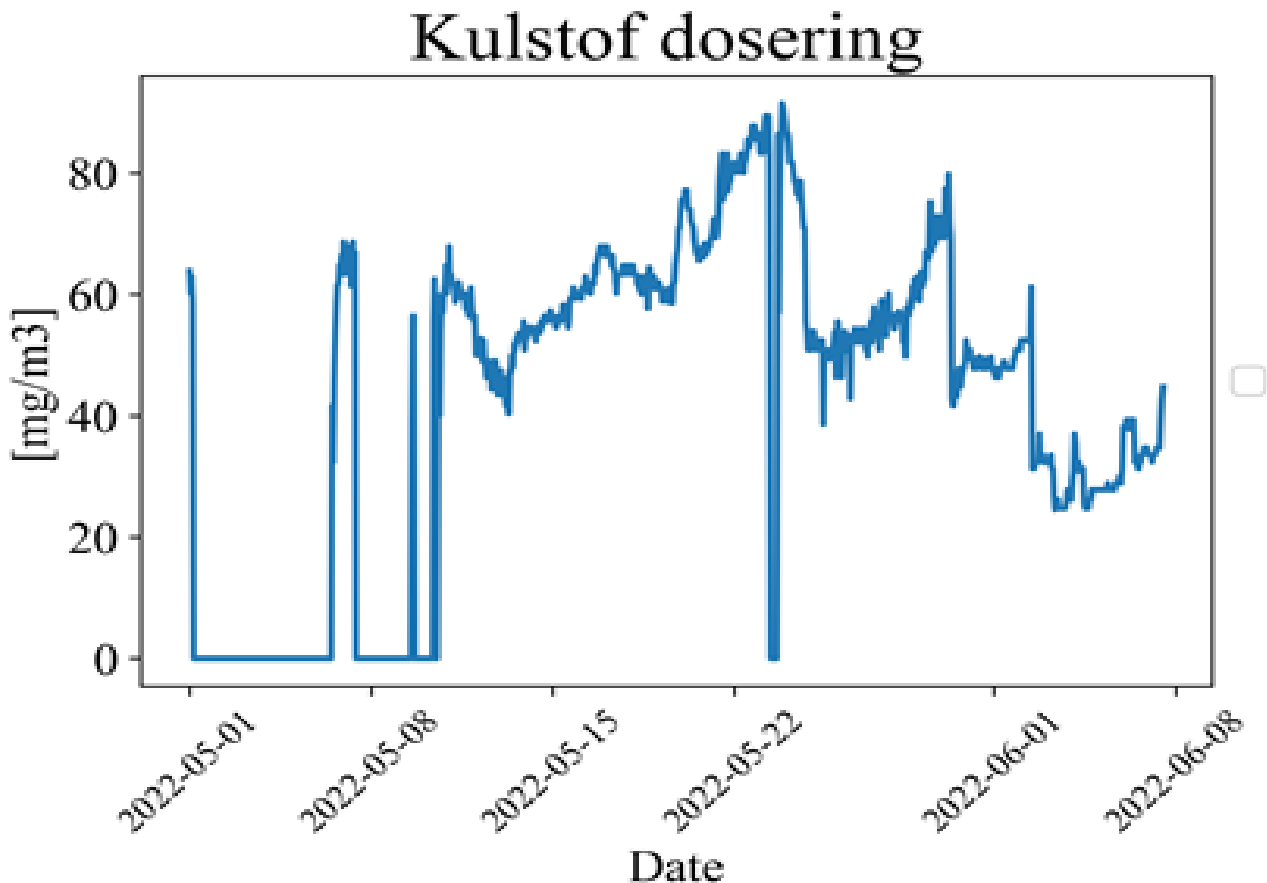


Figur 4 viser resultaterne af nitratmålinger udført ved stikprøver i MBBR-anlægget. Prøver blev indsamlet ved indløbet til ozonanlægget, indløbet til MBBR og fire zoner i MBBR. Det ses at nitrat omsætningen stiger i zone 3 og 4 som forventet effekt af, at kulstof doseres til zone 3.

På grund af mangel på substrat er der ingen heterotrof aktivitet i zone 1 og 2. Disse kamre er overmættede med ilt. Til trods for ozoneringen af spildevandet, er det muligt, at der er trivende nitrifikanter i zone 1 og 2, der omdanner noget af de eksisterende ammonium til nitrat. I zone 3 og 4 bliver disse udkonkurreret af de heterotrofe denitrifikanter i takt med at kulstof doseres med et drastisk fald i nitrat til følge.

I den følgende figur ses den aktuelle kulstoffodsering. Effekten af dosering kunne observeres i iltmålingen, der faldt fra ca. 7 mg/L i zone 2 til mindre end 0.3 mg/L i zone 3. Eftersom ilt var fraværende, var forventningen, at denitrifikanterne havde et gunstigt miljø til vækst, hvis der var doseret tilstrækkeligt med kulstof. Dette bekræftes af ovenstående NO<sub>3</sub>N måling, hvor nitrat målingen korrelerer med kulstof-doseringen.

**Figur 5. MBBR – Kulstof dosering**



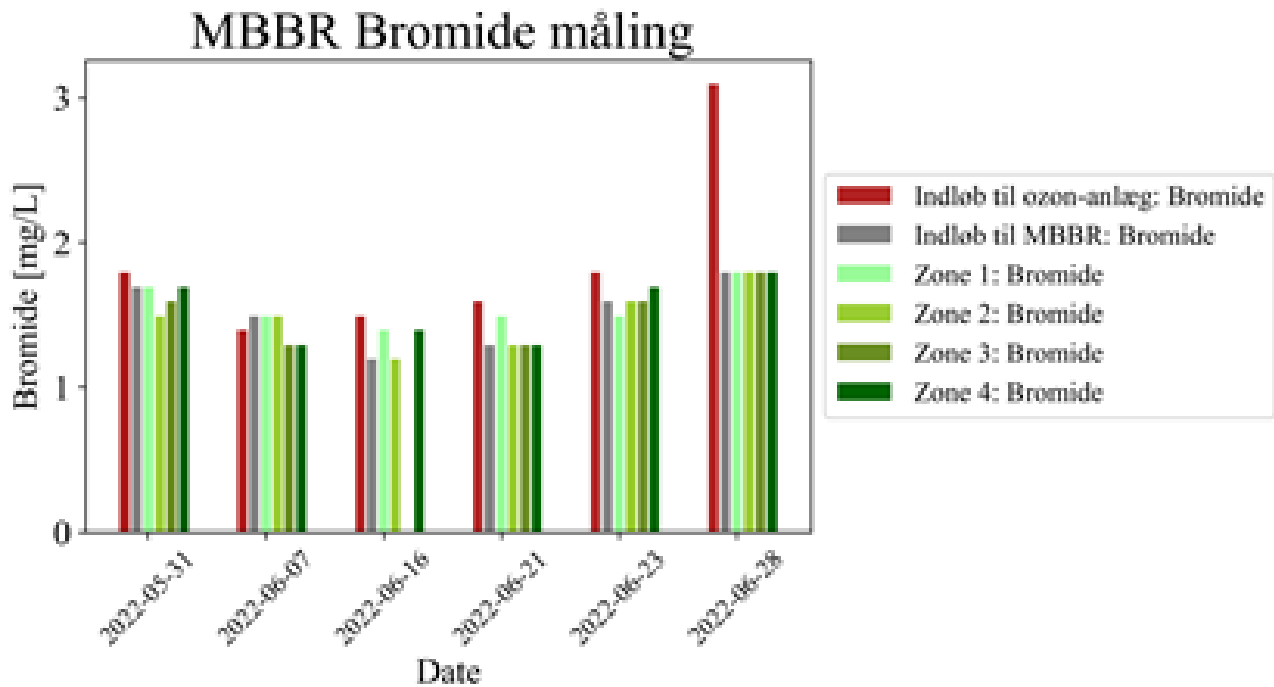
**Kommentar til Figur 5.**

*Illustration af kulstof dosering til zone 3 i MBBR-anlægget i den anførte periode. Ved at korrelere med NO<sub>3</sub>N målingen, ses det at hvor nitrat reduceres bemærkelsesværdigt, er det i perioderne hvor kulstoffodseringen er aktiv. Perioder med problemer eller fravær af kulstoffodsering ses også tydeligt.*

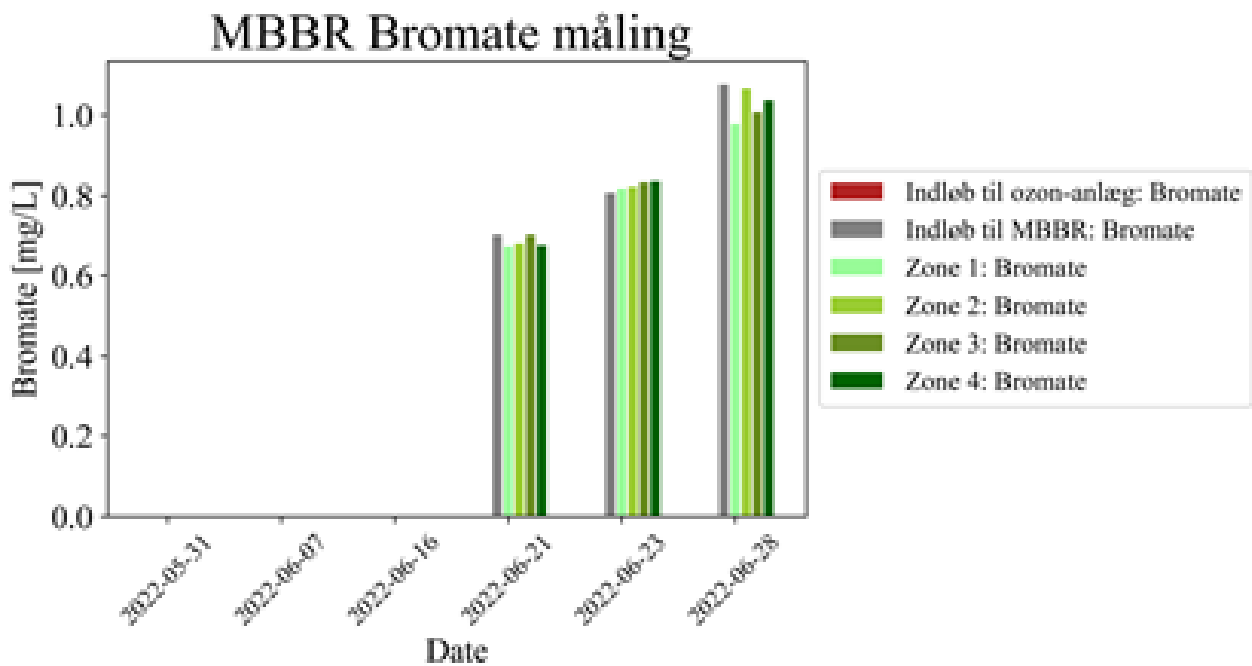
Resultaterne fra målekampagnen indikerer, at den optimale kulstof-dosering var mellem 50-75 mL/m<sup>3</sup>. I målekampagnen blev det ligeledes påvist, at den relativt lave ozondosering gav anledning til, at bromid blev omsat til bromat i koncentrationer mellem 0.7 mg/L til 1 mg/L. Se nedenfor.



**Figur 6. Bromid målinger i MBBR**



**Figur 7. Bromat målinger i MBBR**



**Kommentar til Figur 6 og 7.**

*Indløbet af Bromid til ozonanlægget afspejler sig med en enkelt undtagelse også i indløbet af bromid til MBBR-anlægget. Ligesom det også her illustreres, at det kunne ikke påvises, at bromat blev reduceret i MBBR-anlægget som følge af nitrat blev opbrugt. I perioden, hvor bromat blev målt tilstedeværende i de 4 reaktorer, var nitratniveauet relativt højt i reaktor 3 og 4 pga. utilstrækkelig kulstof dosering*

### **Afsluttende bemærkninger**

Der er væsentlig forskel på at få et laboratorie MBBR-anlæg<sup>7</sup> med få liter per kolbe(kammer) til at virke – og så anlægget i Kalundborg med 300 kubikmeter per reaktions kammer, og hvor det behandlede spildevand, der tilføres, kan udvise relativt store variationer i indhold.

For eksempel viste det sig i det sidste testperioden i begyndelsen af 2022, at COD-indholdet i spildevandet efter behandlingen i MBBR-anlægget havde et højere COD indhold, end det spildevand, der blev tilført MBBR anlægget. Årsagen var sandsynligvis en for høj dosering af ethanol i relation til den konkrete biologiske aktivitet.

Dette problem blev også løst, og netop som man kunne begynde at arbejde med tilførsel og nedbrydningen af bromat i MBBR-anlægget blev projektet igen påvirket af eksterne hændelser. For det første havde Kalundborg Forsyning gennemført en bromidopsporing og fundet frem til et område i den gamle del af Kalundborg havn, hvor der skete en ikke ubetydelig indsvivning af saltvand i de gamle kloakker. Her gennemførte man så en reparation og strømpeføring, der medførte en markant reduktion af bromidindholdet i tilløbet til KCR.

I en kort periode kørte ozonanlægget med det nye meget lave inflow af bromid og med både de "normale" lave doseringer af ozon til brug for nedbrydning af medicinrester og ligeledes i perioder med høje doseringer for at reducere et for højt COD-indhold i udledningerne fra KCR. Her viste det sig overraskende, at indholdet af bromat i udløbsvandet fra ozonanlægget, når det kørte med "lav-dosis-ozonering" var så lavt, at det ikke kunne måles. Men når man kørte med højdosis ozonbehandling for at nedbryde COD, var indholdet af bromat i udløbsvandet fra ozonanlægget oppe på det niveau, man tidligere havde målt – før "tætningen" af ledningerne i Kalundborg havn.

I den korte periode, inden ozonanlægget blev lukket helt ned, kunne man kun gennemføre få målinger og laboratorietest. Men resultaterne tyder på, at dannelsen af bromat ved ozonbehandling ikke som hidtil antaget er en proces med et lineært forhold mellem ozondosis, bromid og heraf følgende bromat dannelse. Resultaterne indikerer, at der ved lavt bromid indhold i det ozonerede spildevand, kan være tale om bromatdannelse, som muligvis er meget beskeden eller helt fraværende, for så herefter at være stigende med indholdet af bromid i et lineært forløb for så evt. at antage et mere eksponentielt forløb ved høje forekomster af bromid. Dette burde undersøges nærmere i andre forsknings- eller udviklingsprojekter, fordi det kan få væsentlig betydning for anvendelse af ozonering af spildevand i områder med bromid i tilløbet til rensningsanlæg.

Krigen i Ukraine medførte usikkerhed omkring energiforsyningen, samt at prisen på den elektricitet, Kalundborg Forsyning skulle bruge til driften af ozonanlægget, steg meget kraftigt. Desuden blev det henstillet til Kalundborg Forsyning, at man reducerede sit effektforbrug af hensyn til den generelle forsyningssituation i Kalundborg området. Derfor blev det besluttet

---

<sup>7</sup> Lunds Universitet har påvist bromatfjernelse på et sådant laboratorie MBBR-anlæg.

medio 2022 at indstille anvendelsen af ozonanlægget til rensning for medicinrester. Driften er ikke siden blevet genoptaget, og derfor har det ikke været muligt at gennemføre yderligere forsøg med bromat fjernelse i MBBR-anlægget.