

VUDP projekt reduktion af bromat efter ozonering. Måling af bromid AP4  
Dato: Januar 2023  
Sags-nr.: 2502216

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

### **Arbejdsplan 4. Måling af bromid. Samlerapport.**



## Indhold

1. Indledning .....	3
2. Korrelation mellem ledningsevne og bromid .....	4
3. Litteraturstudie bromat - dannelse og fjernelse .....	5
4. Tveskæg® NMR-Måleteknologi (teorien bag).....	6
5. Tveskæg® NMR Bromid målinger på KCR og HCR Syd.....	7
5.1 Første måleserie på KCR (April - Juli 2021) .....	7
5.2 Ny Tveskæg Koncentrator på KCR (fra Maj – November 2022) .....	9
5.3 Ny Tveskæg Koncentrator på HCR Syd (fra Maj - September 2022) .....	11
6. MBBR anlæg til bromat reduktion på KCR herunder styringsværktøjer .....	12
7. Afsluttende bemærkninger fra arbejdsopgave 4.....	13
Bilag 1. Aarhus Vand. Undersøgelse af sammenhæng mellem bromid og ledningsevne på Marselisborg og Egå Renseanlæg.....	14
Bilag 2. Jes la Cour Jansen. Notat om hvilke forhold der betinger bromatdannelse ved ozonering af bromidholdigt spildevand og hvordan dannelsen kan begrænses eller bromaten fjernes.....	15
Bilag 3. Nanonord. NMR teknologi til måling af bromid i spildevand. ....	16



## 1. Indledning

Projektet "*Demonstration af metoder til reduktion af bromat produceret ved ozonering af spildevand med henblik på reduktion af miljøfremmede stoffer*" har været inddelt i følgende 7 arbejdsplaner:

1. Afklaring af design kriterier for bromat reduktion
2. Fuldskala test med MBBR anlæg til bromat reduktion
3. Bromat påvirkning af vandmiljøer
4. Målinger af bromid
5. Kortlægning af bromid udfordringer i Danmark
6. Udvikling af forretningskoncept
7. Formidling af resultater

Arbejdsplan 4 har haft til formål, at undersøge metoder til måling af Bromid. Fra projektets start var defineret følgende milepæle for denne arbejdsplan:

- a. Korrelation mellem ledningsevne og bromid indhold
- b. Live test af NMR teknologi til bromid måling
- c. Beskrivelse af styringsværktøjer

Arbejdsplan 4's deltagere har bestået af:

AP4 leder Jørgen Skaarup Hillerød Forsyning  
AP4 deltager Jes la Cour Jansen professor Emeritus Lunds Universitet  
AP4 deltager Mille Hjorth Schausen (afløste Laura Bailon) Aarhus Vand  
AP4 deltager Michael Beyer (og Ole Jensen) Nanonord A/S  
AP4 deltager Kasper Sølvsten Rehn (og Preben Thisgaard) Kalundborg Forsyning

Denne rapport er disponeret i overensstemmelse med de givne milepæle med visse justeringer især omkring Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) anlægget på Kalundborg Central Renseanlæg (KCR).

Kapitel 2. Korrelation mellem ledningsevne og bromid  
Kapitel 3. Litteraturstudie bromat - dannelse og fjernelse  
Kapitel 4. Tveskæg® NMR-Måleteknologi (teorien bag)  
Kapitel 5. Tveskæg® NMR Bromid målinger på KCR og HCR Syd  
Kapitel 6. MBBR anlæg til bromat reduktion på KCR herunder styringsværktøjer

I kapitel 2 har Århus Vand set på *korrelation mellem ledningsevne og bromid* baseret på den store forskel i ledningsevne mellem spildevand og havvand.

Perspektivet, at en simpel måling af ledningsevne kan erstatte måling af bromid, blev eftervist på Marselisborg renseanlæg.

I kapitel 3 har Jes la Cour Jansen skrevet et litteraturstudie om bromat - dannelse ved ozonering og fjernelse ved biologisk metode (MBBR).

I kapitel 4 giver Michael Beyer fra Nanonord en kort indføring teori og måleprincip bag Nanonords on-line måleinstrument for blandt andet bromid.

I kapitel 5 giver Michael Beyer fra Nanonord en beskrivelse af den gennemførte afprøvning Nanonords Tveskæg NMR måleinstrument til on-line måling for bromid på både KCR og HCR Syd.

I arbejdsopgave 2 "*Fuldskala test med MBBR anlæg til bromat reduktion*" har Kalundborg Forsyning har arbejdet med en MBBR løsning til efterbehandling af ozoneret spildevand.

Perspektivet har i AP4 været på baggrund af AP2, at udvikle et styringsværktøj dels på MBBR anlægget og dels på den forudgående ozon dosering.

I kapitel 6 giver Kasper Sølvsten Rehn fra Kalundborg Forsyning (nu Novozymes) en beskrivelse af mulige styringsstrategier baseret på on-line bromidmålinger kan tænkes anvendt via SRO til reduktion af selve dannelse af bromat ved en ozonbehandling med et MBBR anlæg (den praktiske fuldskala test kunne ikke gennemføres).

## 2. Korrelation mellem ledningsevne og bromid

Rapporten "Undersøgelse af sammenhæng mellem bromid og ledningsevne på Marselisborg og Egå Renseanlæg" fra Århus Vand er skrevet af Erling Brodersen og Mille Hjorth Schausen er gengivet i sin fulde udstrækning som bilag 1.

Hovedkonklusionen er, at der er muligt at beskrive en korrelation mellem ledningsevne og bromid indhold på Marselisborg renseanlæg. På Egå renseanlæg kunne ikke verificeres en sammenhæng på grund af for stor udjævning, idet målingerne er foretaget på døgnprøver.

På de relativt enkle undersøgelser på Marselisborg og Egå renseanlæg er det fundet, at bromidkoncentrationerne varierer en del omkring de 4 mg/l.

Marselisborg ligger generelt i et højere koncentrationsniveau på grund af risikoen for indtrængning af havvand.

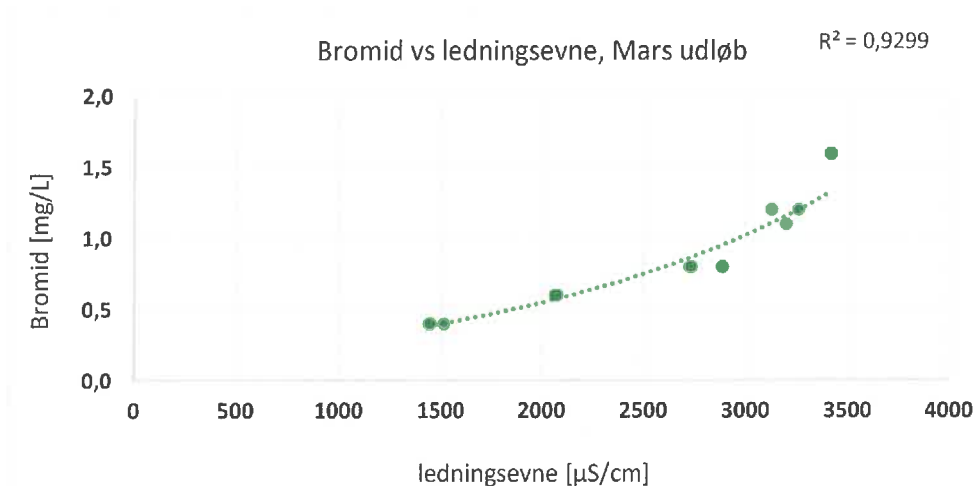
Det er set, at indløbsvariationerne i ledningsevnen på begge renseanlæg udjævnes ved passagen gennem anlæggene.

På Marselisborg ses en lavere ledningsevne i udløbet sammenlignet med indløbet. Samhørende målinger på ledningsevne og bromid i udløbet på Marselisborg indikerer, at bromidkoncentrationen afhænger af ledningsevnen.

På baggrund af nærværende undersøgelse ses der en tilnærmelsesvis sammenhæng mellem ledningsevne og bromidindhold, men det kræver yderligere

undersøgelser for at vurdere om sammenhængen er generisk for alle kystnære renseanlæg eller om den er specifik for Marselisborg Renseanlæg.

Derudover er bromidindholdet for højt på Marselisborg Renseanlæg til at kunne vurdere ved hvilken ledningsevne ozondoseringen bør begrænses.



Bilag 1, Figur 8: Bromid som funktion af ledningsevne på baggrund af stikprøver fra udløbet fra sandfiltret på Marselisborg Renseanlæg. Der er tilføjet en eksponentiel tendenslinje, hvor  $R^2$  er vist i øverste højre hjørne.

### 3. Litteraturstudie bromat - dannelse og fjernelse

Jes la Cour Jansen har i forbindelse med både AP1 og AP4 skrevet notatet "Notat om hvilke forhold der betinger bromatdannelse ved ozonering af bromidholdigt spildevand og hvordan dannelsen kan begrænses eller bromaten fjernes".

Notatet beskriver status for arbejdet med at begrænse eller fjerne den dannede bromat ved ozonering af bromidholdigt spildevand.

Følgende metoder er beskrevet i litteraturen:

- Biologisk reduktion af bromat til bromid
- Aktiv kulbehandling
- Ionbytning

Det skønnes at den biologiske reduktion har det mest lovende potentiale for fjernelse af bromat på danske renseanlæg da det indtil videre ikke har været muligt at finde aktiv kul med betydende tilbageholdelse af bromat og da ionbytning vil være meget omkostningstungt.

Bromat kan udnyttes af bakterier som oxidationsmiddel ligesom ilt og nitrat, hvorved bromat omdannes till bromid. Energiudbyttet er imidlertid lavere så bakterier laver kun debromifikation i fravær af ilt og nitrat.

En forskergruppe ved Lunds Universitet, der deltager i projektet har arbejdet med problemstillingen nogle år og det er her eftervist ved laboratorieforsøg at processen kan forløbe uden problemer når ilt og nitrat er fraværende.

Der er opnået reaktionshastigheder med bærere fra fuldskalaanlæg, der gennemfører efterdenitrifikation i fuld skala med både metanol og etanol som kulstofkilde uden tilvæning til bromatreduktion. Der blev fundet hastigheder væsentligt højere end tidligere forsøg indenfor drikkevandsområdet. Det forventes derfor at bakteriepopulationer i spildevandsanlæg vil kunne debromifisere uden speciel tilvæning.

#### **4. Tveskæg® NMR-Måleteknologi (teorien bag)**

Målesystemet Tveskæg® fra Nanonord A/S bruger nyeste lav-felts kernemagnetisk resonans teknologi (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) til at kvantificere spin-aktive grundstoffer/isotoper som Brint(1H), Natrium(23Na), Klorid(35Cl), Kvælstof(14N), Fosfor(31P), Bromid(81Br) mm. i typisk flydende vandholdige prøver.

NMR-Teknologien i sig selv, og her især høj-felts NMR, er historisk set kendt for at være investeringstung, typisk komplekst i anvendelsen og kræver i de fleste anvendelser ekspertviden. Som eksempler kan nævnes forskningsafdelinger på universiteterne med fx fokus på strukturoptælling men også billeddiagnostiske magnet scannere på hospitalerne.

I modsætning til de mere traditionelle dyre høj-felts systemer er Tveskæg® NMR-teknologien blevet udviklet for at muliggøre kost effektive hurtige analyser til fx industriel proceskontrol. Formålet her er især måleenheder der er robust, brugervenlig og der kvalitets- og prismæssigt kan konkurrere med etablerede kemiske sensorer eller laboratoriums analyser.

Læs mere i bilag 3.

Udgangspunktet for afprøvelsen af NMR analyseteknologien i arbejdsopgave AP4 af projektet - måling af Bromid (via 81Br) - var et Tveskæg målesystem med prækoncentrering af prøven ved hjælp af et inddampningsmodul. Denne prototype blev tidligere udviklet af Nanonord A/S for at muliggøre en højere målepræcision af fx total-fosfat i oprenset spildevand og havde været testet med succes ved spildevandsanlægget Lynetten i København i starten af 2021. Systemet kunne inddampe en prøve og dermed opnå en 10x prækoncentrering der gav en initial følsomhed for bromid i nærheden af 1mg/L ved en 1h NMR-analyse.

For at samle de første erfaringer med at måle bromid i rensset spildevand blev det aftalt at installere et tilsvarende målesystem på Kalundborg renseanlæg A/S

(KCR) ved udløbet af klaringstanken. Her havde man tidligere målt relativ høje bromid koncentrationer omkring 2mg/L og det var derfor oplagt at bruge denne opsætningen for at få de første erfaringer og for at optimere målesystemet. Installationen af en prototype af denne Tveskæg Koncentrator enheden blev gennemført i starten af april 2021 på KCR og systemet var derefter i drift til medio juli 2021. I denne periode blev der gennemført ca. 1200 målecykler der genererede Bromid, Natrium og Klorid resultater (se resultat sektion).

## 5. Tveskæg® NMR Bromid målinger på KCR og HCR Syd

I løbet af dette VUDP projekt er Nanonords Tveskæg måleenhed blevet suppleret med et koncentrerings trin for at øge målingerne følsomhed.

### 5.1 Første måleserie på KCR (April - Juli 2021)

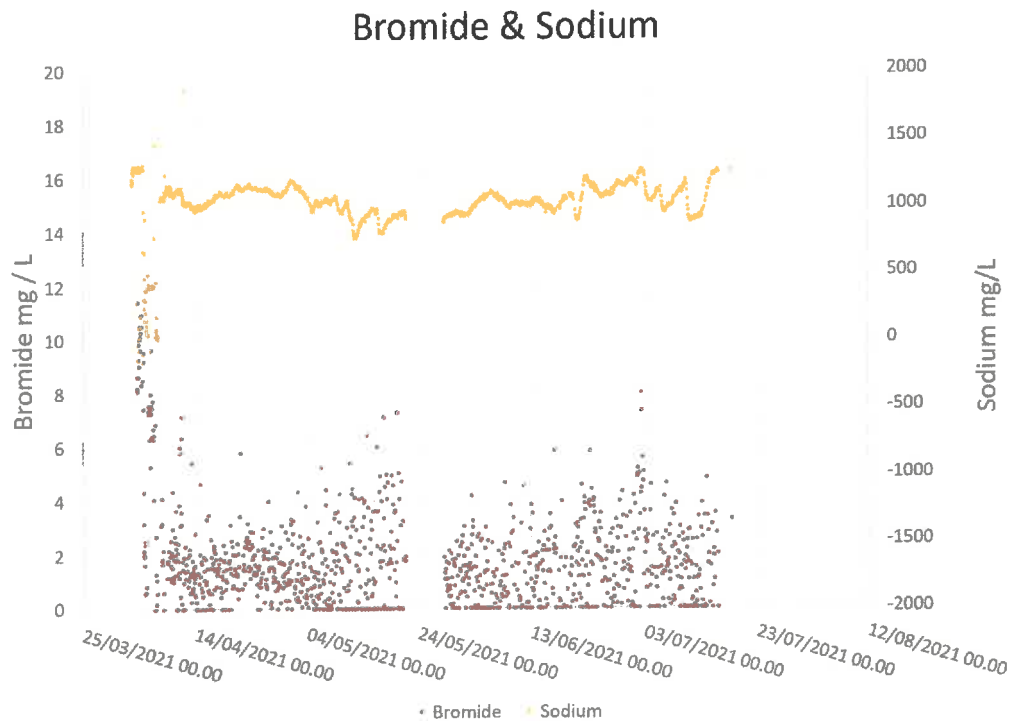


Dette første målesystem gennemførte kontinuerlige målinger af Bromid, Klorid og Natrium over en tidsperiode af ca. 3.5 måneder svarende til ca. 1200 målecykler.

En total målecyklus tog 2.5 h og bestod af en 80min prøve prækoncentrering (flertrin) fuldt af analyser af Bromid (42min), Klorid (4min) og Natrium (17.5min). I starten af ethvert cyklus målte systemet først grundniveauet af Natrium i prøven der skulle inddampes fulgt af selve inddampning af prøven. Derefter blev Bromid-, Klorid- og Natriumindholdet målt i den nu opkoncentrerede prøve.



Forholdet mellem begge Natrium resultater gav den reale opnåede koncentrationsfaktor der blev brugt til at beregne Bromid- og Kloridtallet i den ufortyndede originalprøve.



Bilag 3. Figur 1: Bromid og Natrium målinger på KCR (første opstilling).

Resultaterne viste, at Tveskæg teknologien var i stand til at måle de valgte måleparametre med observerede bromid koncentrationer mellem 0 og 5ppm der svarede fint til tidligere offline laboratoriums-målinger.

Selve følsomheden for Bromid-målingen havde dog klart brug for forbedring for at muliggøre brugbare målinger under grænseniveauet af 0.4mg/L bromid for ozonering af spildevand.



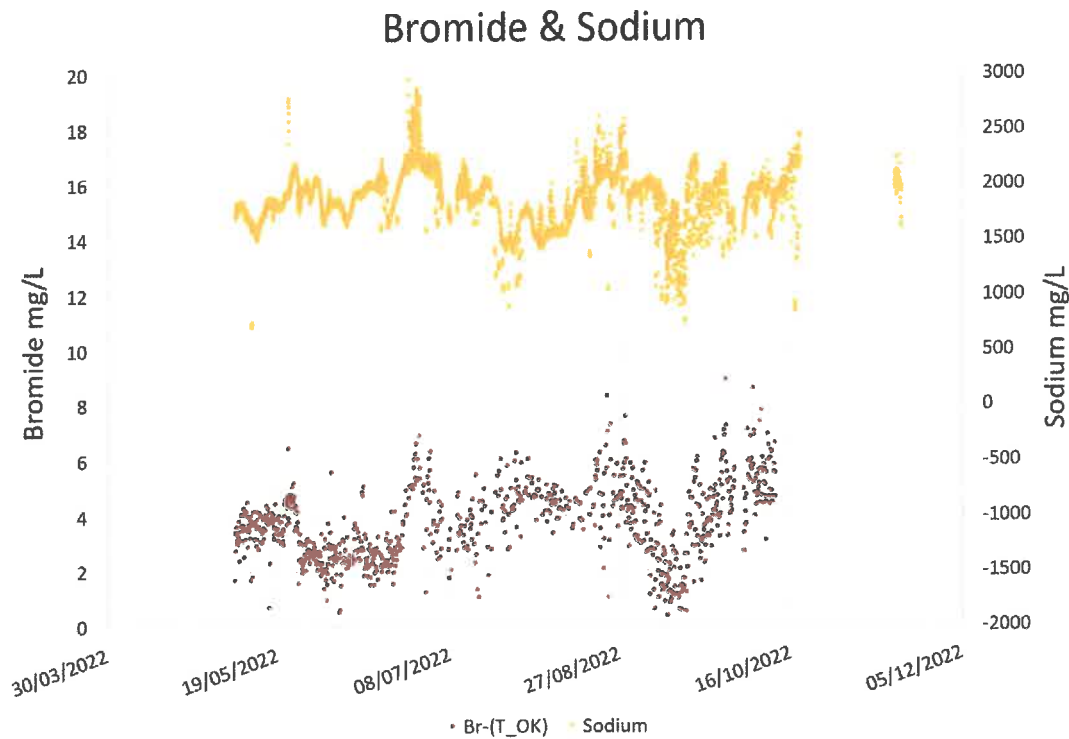
## 5.2 Ny Tveskæg Koncentrator på KCR (fra Maj – November 2022)



Det nye forbedrede målesystem blev installeret i starten af Maj måned 2022 på KCR - igen ved siden af luftningstankene. Systemet-skabet indeholdt en Tveskæg Flow enhed med forbedret måleperformance og integreret prækoncentreringsdelen.

Spildevandsprøven blev igen pumpet frem til målesystemet ved hjælp af en dykpumpe fra brønden – selve pumpen styrede målesystemet automatisk. Tilslutningerne bestod af en slange der førte prøven frem til systemet og to slanger der returnerede prøven. Selve prøvevandet agerede også som kølevand under inddampningen.

For at minimere udfældning af kalk/mineraler i fordamperen blev der automatisk til-doseret ca. 10mL 30% svovlsyre per analysecyklus. Systemet blev forsynet med strøm igennem en 16A kraftledning og der var etableret remote-adgang (3G modem) for at overvogne / servicere systemet.



Bilag 3. Figur 9: Bromid og Natrium målinger på KCR.

Udover en varierende mængde natrium med koncentrationer omkring 1000-3000mg/l viser indholdet af bromid også en vis fluktuation, der i flere perioder ser ud som at følge den målte koncentration af natrium.

Idet indsvet havvand er den formodentligt primære kilde af bromid i spildevand hos KCR virker den observerede partielle korrelation plausibelt.

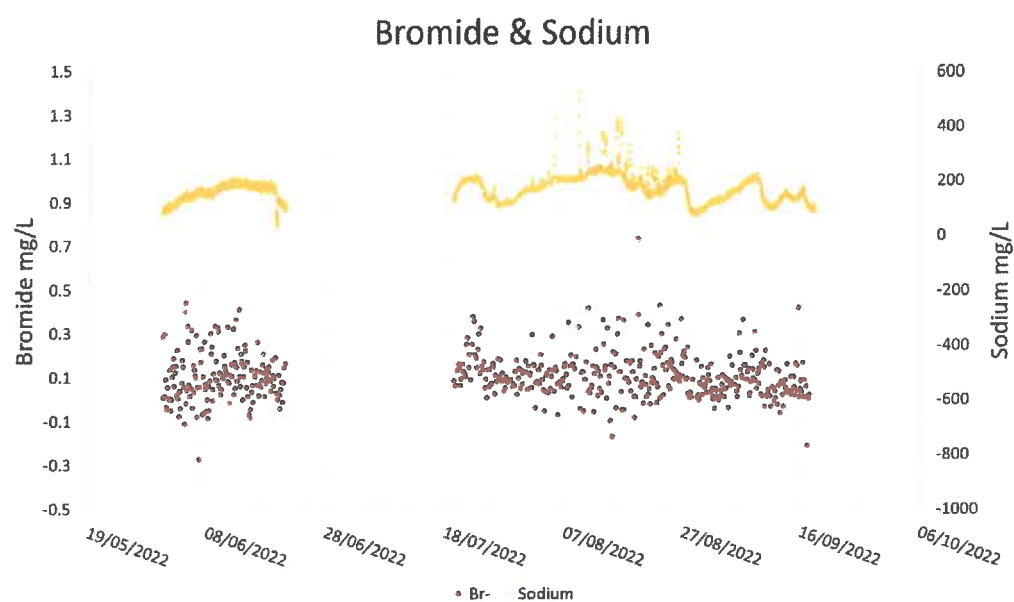
På denne baggrund konkluderes, at KCR har et varierende Bromid indhold, der kan kvantificeres til mellem 1 og 8 mg/l.

Den opnåede prækoncentreringsfaktor i forsøgsperioden varierede meget, men var i de fleste tilfælde i gennemsnit mellem 10x til 30x.

Den højere måleperformance (bedre prækoncentrering sammen med forbedringerne i NMR's hardware og software) kan også ses i mere nuancerede bromid målinger.

### 5.3 Ny Tveskæg Koncentrator på HCR Syd (fra Maj - September 2022)

Det forbedrede Tveskæg målesystem på HCR syd blev installeret i slutningen af maj måned 2022 i efter filtrationsenhederne (Dynadisc). Spildevandsprøven blev igen pumpet frem til målesystemet ved hjælp af en dykpumpe, der var automatisk styret fra målesystemet. Tilslutningerne bestod af en slange, der førte prøven frem til systemet og to slanger der returnerede prøven.



Bilag 3. Figur 13: Bromid og Natrium målinger på HCR syd. Obs: negative værdier er vist for at vise det fulde dataset idet alle punkter indgår i beregning af gennemsnittet / standard afvigelse



I modsætning til opstillingen på KCR viser målingerne et meget lavt bromid niveau der i gennemsnit lå omkring 0.106mg/l med en enkelt standard afvigelse (1 sigma) af +/-0.105mg/l.

Uafhængige reference målinger gennemført af SGS Analytics Denmark i slutningen af perioden (13.-29.09.2022) viste 6 gange koncentrationer i udløb der lå under detektionsgrænsen af 0.1mg/l Bromid og bekræfter stort set målesystemets online-resultater.

## **6. MBBR anlæg til bromat reduktion på KCR herunder styringsværktøjer**

I arbejdsplan 2 "*Fuldskala test med MBBR anlæg til debromatifikation*" var den planlagt at Kalundborg Forsyning i KCR's MBBR anlæg ville undersøge, hvordan bromid målinger kan anvendes til SRO på reduktion af bromat dannet ved en ozonbehandling med et MBBR anlæg.

Kalundborg Forsyning har arbejdet med en MBBR efterbehandling af ozoneret spildevand. Perspektivet har været udvikling af et styringsværktøj til SRO på MBBR anlægget og mulighederne for implementering af styring af den forudgående ozon dosering.

Eftersom MBBR anlægget aldrig nåede stabil drift var dette ikke muligt.

## 7. Afsluttende bemærkninger fra arbejdspakke 4

Arbejdspakke 4 har haft til formål, at undersøge metoder til måling af Bromid. Fra projektets start var defineret følgende milepæle for denne arbejdspakke:

- a. Korrelation mellem ledningsevne og bromid indhold
- b. Live test af NMR teknologi til bromid måling
- c. Beskrivelse af styringsværktøjer

Århus Vand set på *korrelation mellem ledningsevne og bromid* baseret på den store forskel i ledningsevne mellem spildevand og havvand. Perspektivet, at en simpel måling af ledningsevne kan erstatte måling af bromid, blev eftervist på Marselisborg renseanlæg.

Nanonord A/S har med målesystemet Tveskæg® målt natrium og bromid på både Kalundborg (KCR) og Hillerød Central renseanlæg (HCR Syd) ved brug af nyeste lav-felts kernemagnetisk resonans teknologi (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).

På KCR viser indholdet af bromid en vis fluktuation, der i flere perioder ser ud som at følge den målte koncentration af natrium. Idet indsvivet havvand er den formodentligt primære kilde af bromid i spildevand hos KCR virker den observerede partielle korrelation plausibelt.

På denne baggrund konkluderes, at KCR har et varierende Bromid indhold, der kan kvantificeres til mellem 1 og 8 mg/l.

På HCR Syd viser bromid målingerne et meget lavt bromid niveau der i gennemsnit lå omkring 0.106mg/L med en enkelt standard afvigelse (1 sigma) af  $\pm 0.105$ mg/L.

Udvikling af et styringsværktøj til SRO på MBBR anlægget og mulighederne for implementering af styring af den forudgående ozon dosering blev ikke nået eftersom MBBR anlægget aldrig nåede stabil drift.



**Bilag 1. Aarhus Vand. Undersøgelse af sammenhæng mellem bromid og ledningsevne på Marselisborg og Egå Renseanlæg**

Forfattere Erling Brodersen (Aarhus Vand)  
Mille Hjorth Schausen (Aarhus Vand)

Aarhus Vand A/S

# Undersøgelse af sammenhæng mellem bromid og ledningsevne på Marselisborg og Egå Renseanlæg

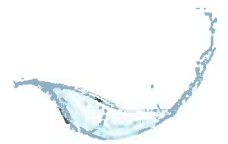
Udarbejdet af:

Erling Brodersen (Aarhus Vand)

Mille Hjorth Schausen (Aarhus Vand)



December 2022



## Indholdsfortegnelse

Resumé .....	3
Baggrund og formål .....	3
Renseanlæg og målepunkter .....	4
Marselisborg Renseanlæg.....	4
Egå Renseanlæg .....	5
Metode .....	6
Indledende analysering af ledningsevne .....	6
Ledningsevneprofil.....	6
Prøveudtagning.....	6
Måling af ledningsevne .....	7
Bromid- og kloridanalyser.....	7
Resultat og diskussion.....	8
Undersøgelse af håndholdt ledningsevnemåler .....	8
Ledningsevneprofil.....	9
Bromidniveauer .....	11
Sammenhæng ml. bromid og ledningsevne .....	13
Opsummering .....	14





## Resumé

Undersøgelserne har vist, at koncentrationerne af bromid i udløbet fra Egå renseanlæg varierer omkring 0,6 mg/l som er over den grænse på 0,4 mg/l hvor ozonering frarådes i Schweitz ( (Jansen, 2021)Jes la Cour Jansen, 2021). Variationerne på Marselisborg renseanlæg er noget højere og varierer omkring 0,8 mg/l.

Endvidere er der indikation på, at der kan etableres en sammenhæng mellem ledningsevne og bromidkoncentration i udløbet fra Marselisborg Renseanlæg, det er dog nødvendigt med yderligere undersøgelser hvis ledningsevne skal bruges som en styringsparameter.

## Baggrund og formål

Dette studie er en del af arbejdsplanen 4 i et VUDP støttet projekt omhandlende bromid/bromat. Nærværende studie har til formål at belyse sammenhæng ml. ledningsevne og bromidkoncentrationer på renseanlæg med henblik på at kunne estimere bromid koncentrationen vha. en ledningsevnesensor. Således ozondosen kan justeres efter ledningsevne for at minimere bromatdannelse. En sådan styring vil minimere omkostninger til sensorer da en ledningsevnesensor er langt billigere i indkøb og vedligehold end en bromid/bromat sensor.

Der blev lavet undersøgelser på 2 renseanlæg i Aarhus Vand, Marselisborg og Egå renseanlæg. Marselisborg Renseanlæg er et kystnært anlæg og dermed har et stort naturligt indhold af bromid i indløbet. Egå Renseanlæg er interessant da det er påvirket af saltvandsindtrængning under højvande fra Aarhus bugt og at et affaldsforbrændingsanlæg tillæder til renseanlægget, hvilket anses for en mulig punktkilde.



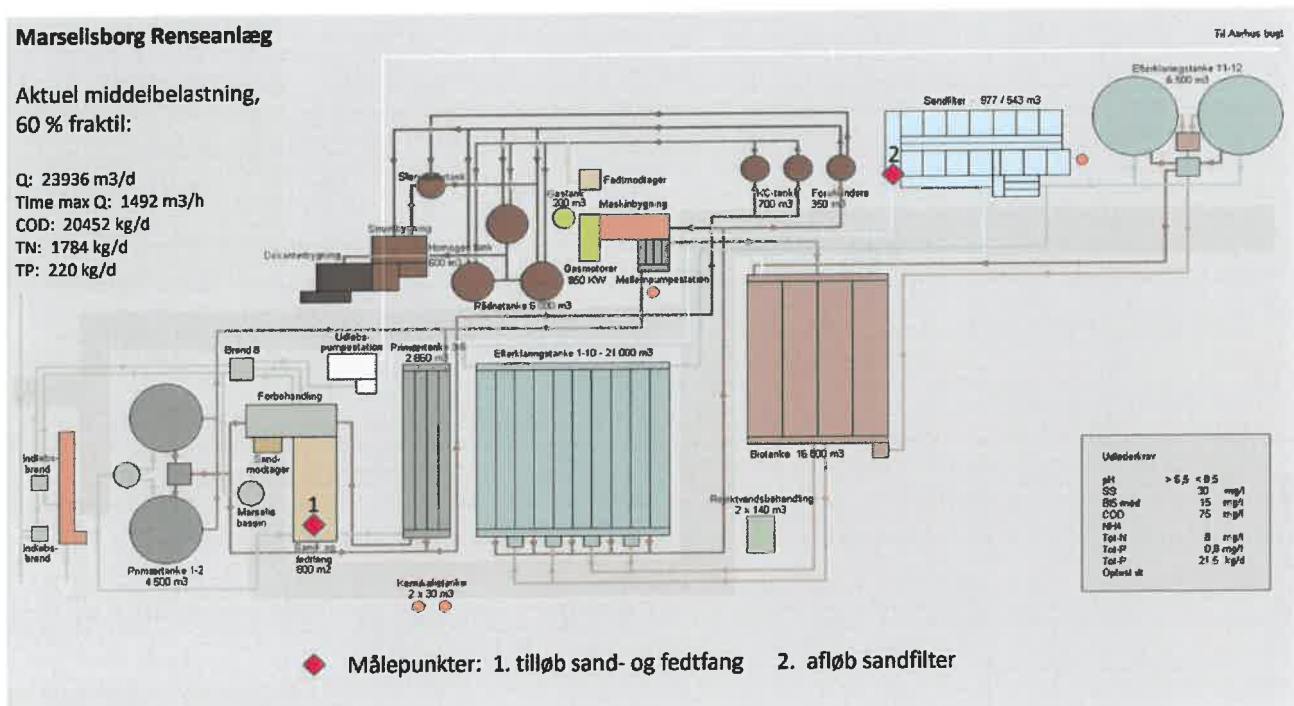
## Renseanlæg og målepunkter

Anlægsbeskrivelser og målepunkter for Marselisborg og Egå Renseanlæg er beskrevet i dette afsnit.

### Marselisborg Renseanlæg

Marselisborg Renseanlæg ligger kystnært ved tangkrogen i Aarhus og er dermed saltvandspåvirket i forbindelse med regn og højvande. Renseanlægget har en kapacitet på 200.000 PE COD opgjort.

Figur 1 nedenfor viser en oversigt over processerne på Marselisborg Renseanlæg. Der blev udtaget prøver i udløbet fra sandfanget (Målepunkt 1) og i udløbet fra sandfiltret (Målepunkt 2).



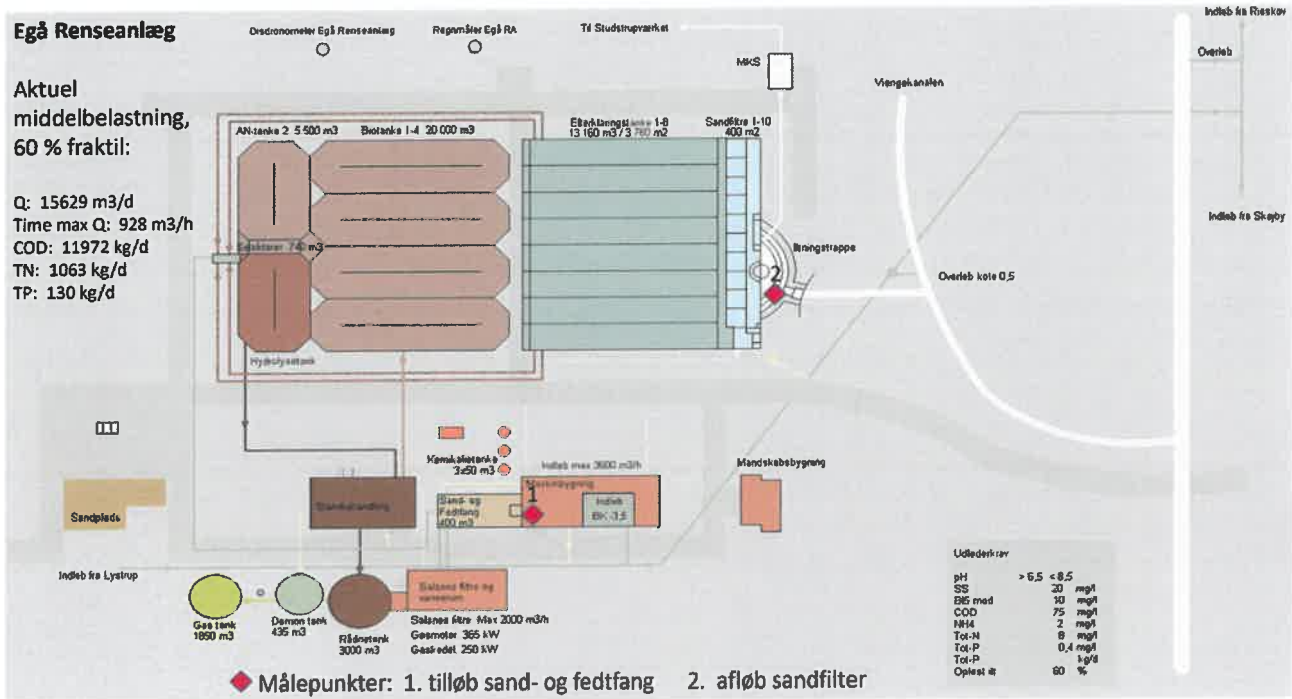
Figur 1: Skematisk oversigt over Marselisborg Renseanlæg, hvor middelbelastning og prøveudtagningspunkter fremgår.



### Egå Renseanlæg

Egå Renseanlæg ligger flere kilometer fra Aarhus Bugt, men er saltvandspåvirket i forbindelse med regn og højvande, da der i oplandet til renselanlægget er forbindelse til Aarhus Bugt via overløbsbygværker der aflaster til Aarhus Bugt. Derudover tilleder et affaldsforbrændingsanlæg til renselanlægget, hvilket kan være en punktkilde til bromid. Egå Renseanlæg har en kapacitet på 120.000 PE COD opgjort.

Figur 2 nedenfor viser en oversigt over processerne på Egå Renseanlæg. Der blev udtaget prøver i tilløbet til sandfanget (Målepunkt 1) og i udløbet fra sandfiltret (Målepunkt 2).



Figur 2 Skematisk oversigt over Egå Renseanlæg, hvor middelbelastning og prøveudtagningspunkter fremgår.



## Metode

I dette afsnit er metoder og udstyr anvendt i denne undersøgelse beskrevet.

### Indledende analysing af ledningsevne

For at undersøge om det håndholdte instrument til måling af ledningsevne var nøjagtig og præcis nok, blev der lavet en række indledende undersøgelser, hvor der blev udtaget prøver i udløbet fra sandfanget på Marselisborg Renseanlæg og ledningsevnen blev målt on site med det håndholdte instrument hvorefter prøverne blev sendt til eksternt laboratorium hvor ledningsevne og bromid blev analyseret

### Ledningsevneprofil

Der blev foretaget en ledningsevneprofil gennem både Egå og Marselisborg Renseanlæg. Dette blev gjort vha. de stationære online sensorer der er opstillet i sandfanget på begge renseanlæg samt det håndholdte instrument til logning af ledningsevne i udløbet fra sandfiltret på begge renseanlæg. Det håndholdte instrument loggede data hver 5. minut og de stationære sensorer loggede data hvert minut.

På Marselisborg Renseanlæg blev datalogningen af ledningsevne foretaget over en periode på 48 timer. På Egå Renseanlæg blev datalogningen af ledningsevne foretaget over en periode på 24 timer, hvilket blev foretaget i samme prøvedøgn som prøveudtagning til bromid analyser. Der blev ikke korrigeret for den hydrauliske opholdstid gennem renseanlægget.

### Prøveudtagning

På Marselisborg Renseanlæg er alle prøver udtaget som stikprøver. Prøverne er sendt til SGS Analytics, der har analyseret disse for bromid og indledningsvist for ledningsevne. Alle prøver blev umiddelbart efter prøvetagningen frosset ned og efterfølgende afsendt til analyse for bromid. Denne fremgangsmåde var afstemt med analyse laboratoriet.

På Egå renseanlæg er bromidanalyserne foretaget på udtagne døgnprøver. Prøvetagningen er foretaget på stationær MAXX prøvetager med indbygget køleskab. Prøverne er flowproportionale og er udtaget i forbindelse med officiel kontrolprøvetagning af SGS analytics. I forbindelse hermed har SGS overtaget transporten af prøverne til laboratoriet, hvorfor nedfrysning af prøverne hos Aarhus Vand ikke har været aktuel.



## Måling af ledningsevne

Der blev målt ledningsevne på tre forskellige måder.

1. Onlinemåling i sandfang  
På både Egå og Marselisborg Renseanlæg er bliver ledningsevnen målt vha. online sensorer af mærket Siemens. Sensorerne bliver ikke kalibreret.
2. Måling med håndinstrument.  
Det benyttede håndinstrument er et WTW Profiline Multi med Tetracon elektrode.  
Instrumentet har indbygget datalogger, som rummer op til 10.000 målinger.  
  
Inden måling er elektroden rengjort og tjekket på ledningsevnestandard og cellekonstanten er justeret til korrekt værdi.
3. SGS Analytics analyse  
Detektionsgrænse: 0.5  
Metode/reference: 5 M-0009 DS 27888:2003 +/- 10%

## Bromid- og kloridanalyser

Alle bromid- og kloridanalyser blev udført af et eksternt akkrediteret analyselaboratorium.

### *Bromid*

Laboratorie: SGS Analytics.

Detektionsgrænse: 0.01

Metode/reference: \*M-0018 DS/ENISO10304 +/- 10% Total ekspanderet usikkerhed (2x total RSD%)

\*ikke omfattet af akkrediteringen

### *Klorid*

Laboratorie: SGS Analytics.

Detektionsgrænse: 0.5

Metode/reference: M-0018 DS/ENISO10304 +/- 10%

## Resultat og diskussion

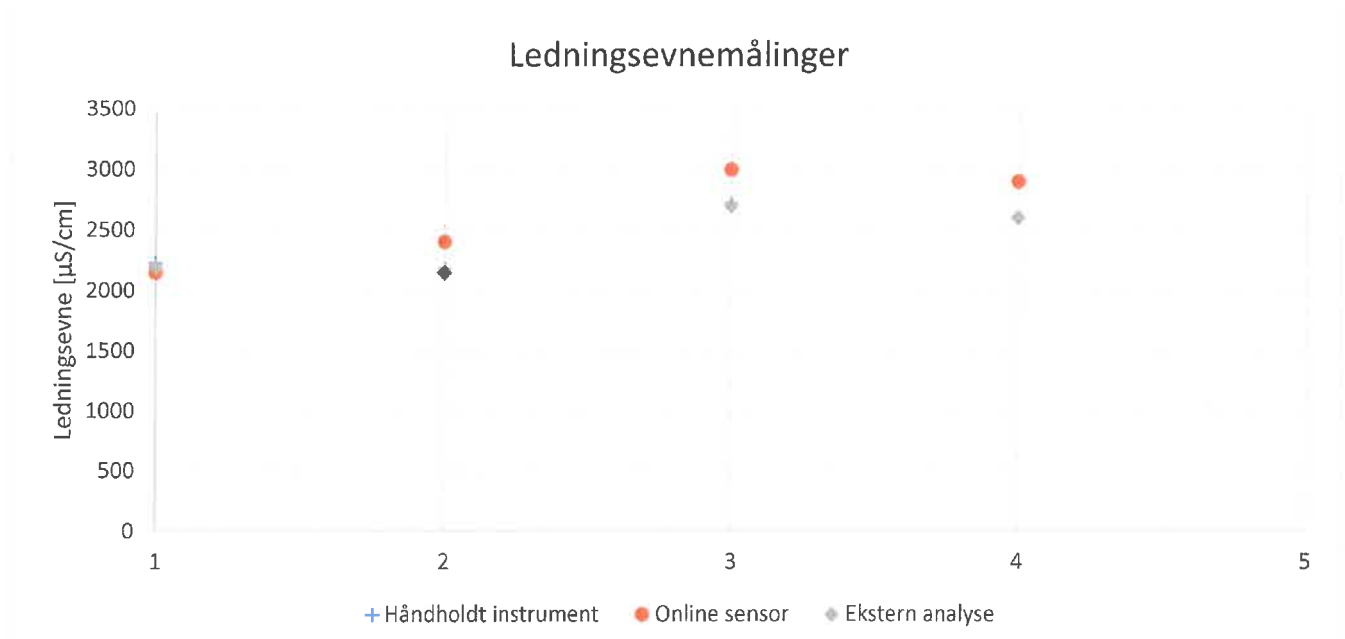
Resultater fra nærværende undersøgelse er opstillet i dette afsnit og løbende diskuteret for hvert delresultat.

### Undersøgelse af håndholdt ledningsevne måler

Første del af undersøgelsen blev foretaget på Marselisborg Renseanlæg og havde til formål at kvalificere den håndholdte ledningsevne måler, således at der kunne foretages ledningsevne målinger on site frem for at sende alle prøver til eksternt laboratorium til måling af ledningsevne måling i forbindelse med resten af projektets undersøgelser.

I Figur 3 sammenholdes målt ledningsevne vha. håndholdt instrument, online sensor samt analyseresultat fra eksternt laboratorium. Ud fra figuren ses en fin overensstemmelse mellem det håndholdte instrument og de eksterne analyser. Den stationære sensormåler ligger dog lidt højere. Sensoren blev rengjort ml. hver prøvetagning, men kan ikke kalibreres.

På baggrund af denne undersøgelse blev det vurderet, at det håndholdte instrument var nøjagtigt og præcist nok til at blive anvendt til resten af undersøgelserne frem for ekstern analyse.



Figur 3: Sammenholdning af målt ledningsevne vha. håndholdt instrument, online sensor samt eksterne analyser.



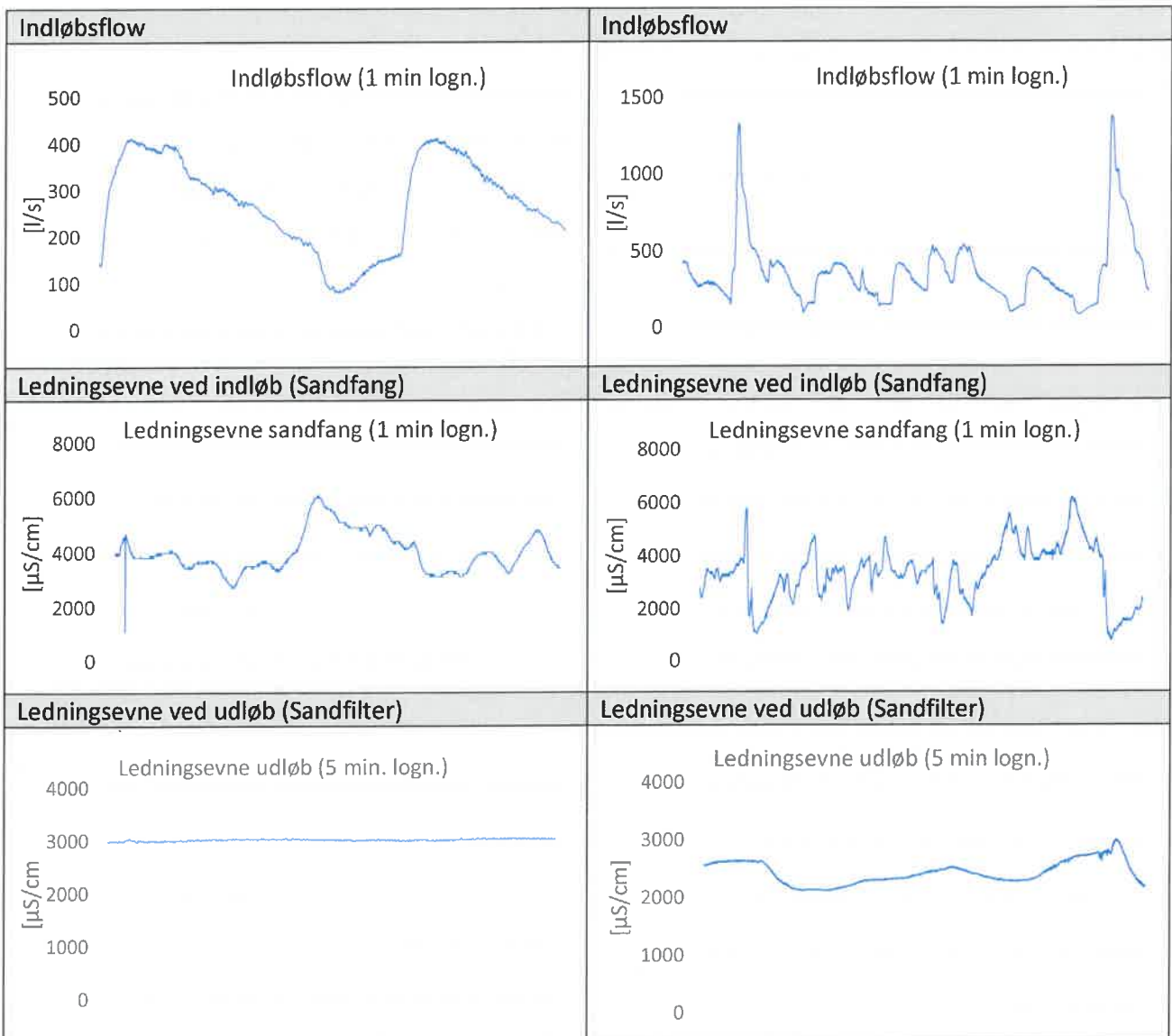
Ledningsevneprofil

For at undersøge om det har betydning om prøverne tages i indløbet til et renseanlæg (sandfanget) eller i udløbet fra et renseanlæg (sandfilter), blev der kortlagt en ledningsevneprofil gennem Marselisborg og Egå Renseanlæg. Data for målinger i forbindelse med ledningsevne kan ses i Bilag 2.

Marselisborg Renseanlæg

I nedenstående figur ses resultater fra ledningsevne målinger i indløb og udløb samt indløbsflow i samme periode for to uafhængige målekampanjer Marselisborg Renseanlæg. Ud fra figuren ses to ting.

- 1) Indløbsflow og ledningsevne i indløbet er omvendt proportionale, hvilket formentlig skyldes at saltvandsindholdet fortyndes under kraftig regn og dermed falder ledningsevne ved høj hydraulik.
- 2) Sammenstillingen af ledningsevnen i indløb og udløbet viser, at der sker en kraftig udjævning og fald i ledningsevnen gennem anlægget. Dette betyder at ledningsevne bør måles ved tilløbet til et ozonanlæg frem for indløbet til renseanlægget, hvis ledningsevnen skal benyttes som et estimat for bromidindholdet.



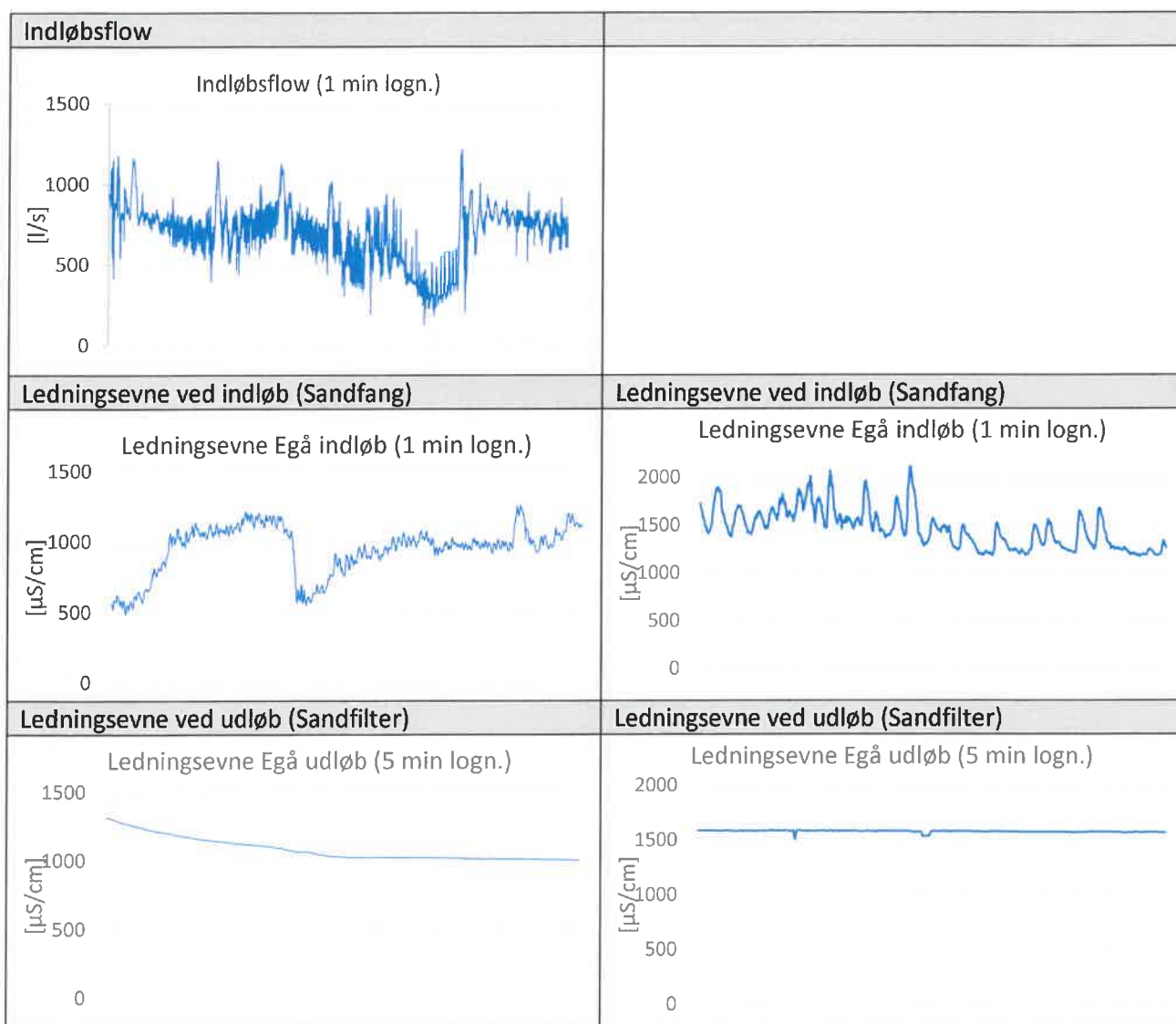
Figur 4: Resultat af ledningsevne profil på Marselisborg Renseanlæg foretaget ved indløb og udløb fra renseanlægget af 2 omgange over 48 timer.



### Egå renseanlæg

I nedenstående figur ses resultater fra ledningsevne målinger i indløb og udløb samt indløbsflow i samme periode for to uafhængige målekampanjer Egå Renseanlæg. Der ses den samme sammenhæng ml. indløbsflow og ledningsevne i indløbet som på Marselisborg der ligeledes vurderes som en fortyndning af saltvand under regn. Derudover ses at ledningsevnen i udløbet på Egå udjævnes tilsvarende som set på Marselisborg.

Ydermere ses det, at ledningsevneniveauet ligger lavere på Egå end Marselisborg Renseanlæg. Dette kan skyldes at Egå Renseanlæg er mindre påvirket af saltvandsindtrængning grundet at selve renseanlægget ikke er kystnært, men kun dele af oplandet. Under nærværende undersøgelser blev bromidkoncentrationen for forbrændingsanlægget undersøgt og det blev vurderet at være ubetydeligt for den samlede bromidtilledning til Egå Renseanlæg.



Figur 5: Resultat af ledningsevne profil på Egå Renseanlæg foretaget ved indløb og udløb fra renseanlægget af 2 omgange over 24 timer.





## Bromidniveauer

På Marselisborg blev der indledningsvis foretaget bromidanalyser i indløbet til renseanlægget (sandfanget), men da ledningsevnen ændres gennem renseanlægget, blev det vurderet at analyserne i indløbet ikke kunne anvendes til at undersøge en sammenhæng ml. ledningsevne og bromid.

Da det ikke var projektets formål at undersøge en bromidprofil gennem anlægget, er der ikke tilstrækkelige data til at vurdere noget på baggrund af målinger af bromid i indløbet. Resultaterne af disse indløbsprøver vil derfor ikke blive bearbejdet yderligere i nærværende rapport, men bromidanalyserne kan ses i bilag 1.

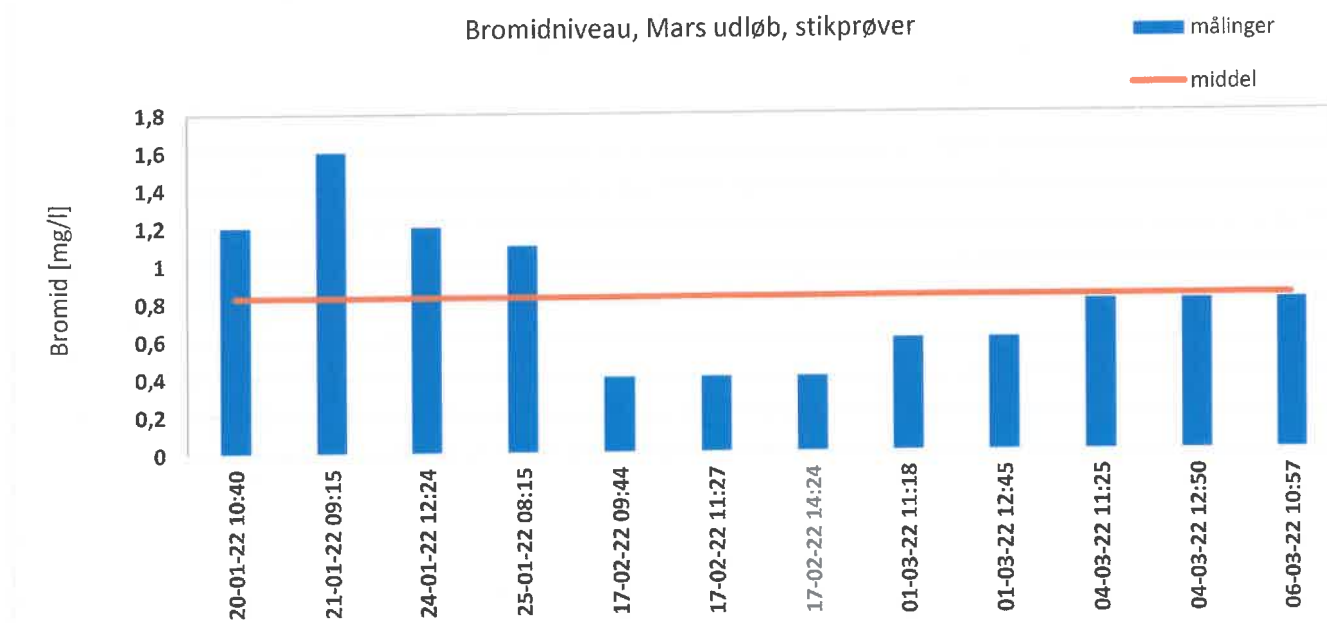
Bromidniveauer på Marselisborg og Egå renseanlæg blev vurderet på baggrund af prøver fra udløbet af sandfanget. I figur 6 og 7 nedenfor ses niveauerne for henholdsvis Marselisborg og Egå Renseanlæg. Rådata er oplyst i Bilag 3.

Ud fra figurerne ses at middelværdien for begge renseanlæg er højere end 0,4 mg/l jf. de schweiziske anbefalinger, hvilket betyder at bromidindholdet kan blive begrænsende for hvor meget ozon der kan doseres ved etablering af et evt. ozonanlæg.

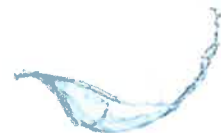
Det var forventeligt for Marselisborg Renseanlæg der er mere saltvandspåvirket end Egå Renseanlæg, men overraskende for Egå Renseanlæg.

For begge anlæg er der store udsving i de målte koncentrationer hvilket kan skyldes vejrforhold. Lokale grundvandssænkninger i forbindelse med byggeri i oplandet vurderes også at kunne have betydning for bromidtilledningen. Dette var formentlig årsagen til den høje bromidmåling d. 7-8 september 2022 på Egå Renseanlæg.

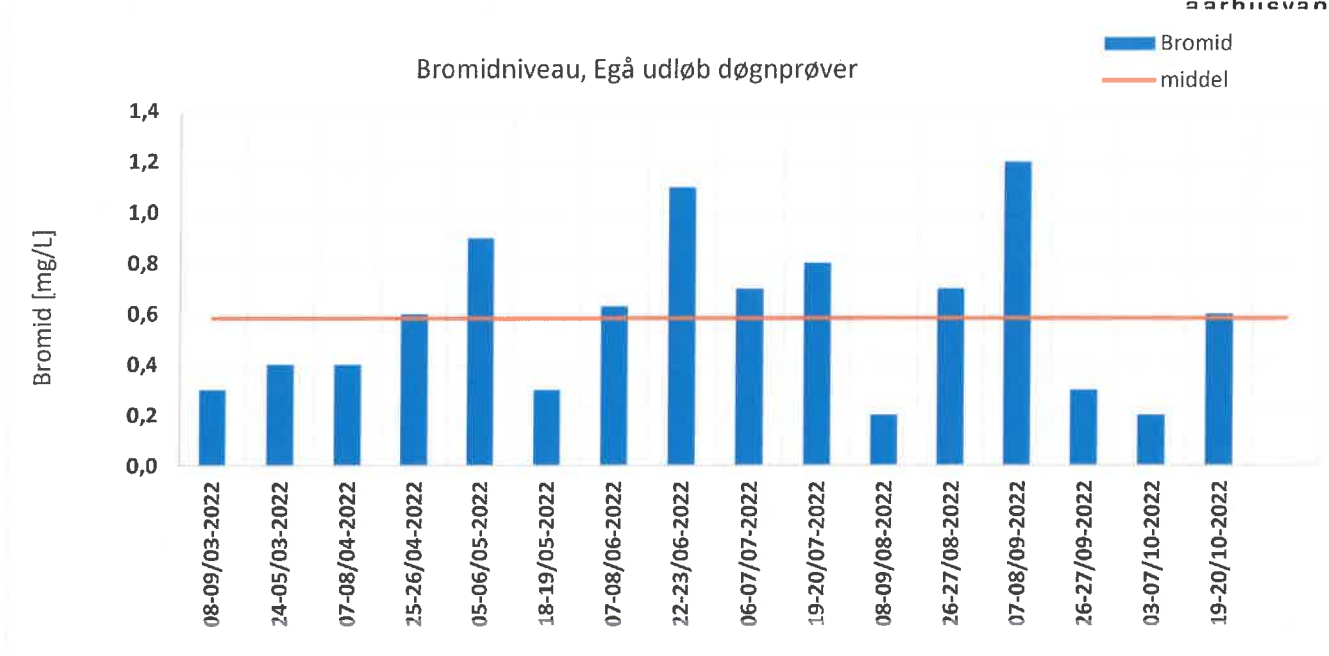
Det var forventet af udsving i bromidkoncentrationer ville være større ved stikprøver end ved døgoprøver, hvilket ikke ses tydeligt i denne undersøgelse.



Figur 6: Resultat af bromidanalyser foretaget i afløbet fra sandfiltret på Marselisborg Renseanlæg. Analyserne er vist i de blå søjler mens den beregnede middelmåling er angivet med den orange streg. Alle prøver er udtaget som stikprøver og under forskellige vejrforhold.



aarhusvand



Figur 7: Resultat af bromidanalyser foretaget i afløbet fra sandfiltret på Egå Renseanlæg. Analyserne er vist i de blå søjler mens den beregnede middelmiddelt koncentration er angivet med den orange streg. Alle prøver er udtaget som 24 timers flowproportionale døgnsprøver under forskellige vejrforhold.

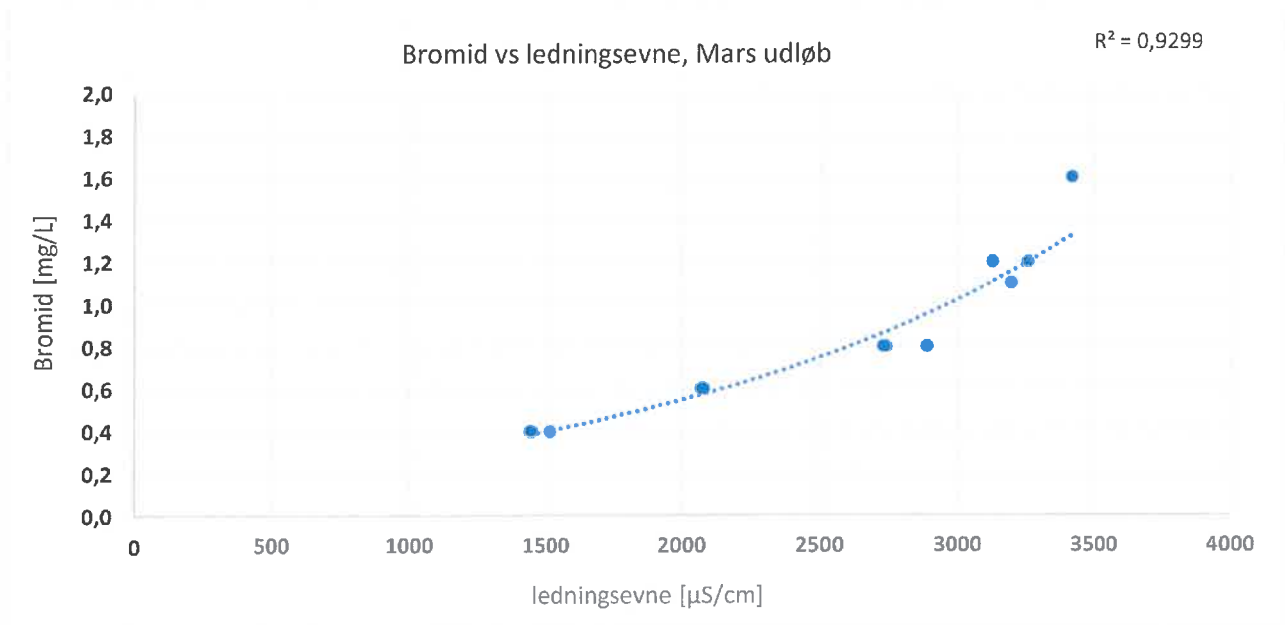


### Sammenhæng ml. bromid og ledningsevne

Det var kun muligt at lave en sammenhæng ml. ledningsevne og bromid på Marselisborg Renseanlæg, da der kun blev udtaget døgnprøver på Egå Renseanlæg og ledningsevne blev ikke målt, i forbindelse med prøveudtagningen, da ledningsevnen ændrer sig meget i løbet af et døgn og målingen vil derved ikke være repræsentativ. Der blev valgt kun at tage døgnprøver på Egå Renseanlæg da det primært var bromidindholdet der var i fokus og stikprøver blev fravalgt for at minimere eventuelle peaks.

I nedenstående figur er sammenhængen ml. ledningsevne og bromid i udløbet fra sandfiltret På Marselisborg Renseanlæg. Ud fra figuren ses en tilnærmelsesvis eksponentiel sammenhæng ml. ledningsevne og bromid. Der er dog for få målinger i det lave område (under den Schweiziske grænse på 0,4 mg/l) til at der kan vurderes nøjagtigt ved hvilken ledningsevne bromidindholdet er i et område hvor ozondosen bør begrænses. Denne grænse på 0,4 mg/l kan dog ændres hvis PNEC værdien for bromat ændres. Høves PNEC værdien for bromat kan grænsen for hvornår ozondosen skal begrænses i forhold til bromid i tilløbet ligeledes hæves. PNEC værdien for bromat er undersøgt i nærværende projekt i Arbejdspakke 3. Ud fra undersøgelserne i Arbejdspakke 3 anbefales det, at PNEC værdien for bromat hæves.

Et vigtigt element i forhold til at estimere bromidindhold i forhold til ledningsevne er at ledningsevnen er stabil i udløbet fra sandfiltret hvilket gør at ledningsevnen er mere rolig og nemmere at arbejde med som en styringsparameter. Undersøgelser af ledningsevneprofil i nærværende studie viser netop en stabil ledningsevne i udløbet fra sandfiltret.



Figur 8: Bromid som funktion af ledningsevne på baggrund af stikprøver fra udløbet fra sandfiltret på Marselisborg Renseanlæg. Der er tilføjet en eksponentiel tendenslinje, hvor  $R^2$  er vist i øverste højre hjørne.



## Opsummering

På de relativt enkle undersøgelser på Marselisborg og Egå renseanlæg er det fundet, at bromidkoncentrationerne varierer. I udløbet fra Egå renseanlæg varierer omkring 0,6 mg/l som er over den grænse på 0,4 mg/l hvor ozonering frarådes i Schweiz. Variationerne på Marselisborg renseanlæg er noget højere og varierer omkring 0,8 mg/l.

Det er set, at indløbsvariationerne i ledningsevnen på begge renseanlæg udjævnes ved passagen gennem anlæggene. På Marselisborg ses en lavere ledningsevne i udløbet sammenlignet med indløbet. Samhørende målinger på ledningsevne og bromid i udløbet på Marselisborg indikerer, at bromidkoncentrationen stiger med stigende ledningsevne.

På Baggrund af nærværende undersøgelse ses der en tilnærmelsesvis sammenhæng ml. ledningsevne og bromidindhold, men det kræver yderligere undersøgelser for at vurdere om sammenhængen er generisk for alle kystnære renseanlæg eller om den er specifik for Marselisborg Renseanlæg. Derudover er bromidindholdet for højt på Marselisborg Renseanlæg til at kunne vurdere ved hvilken ledningsevne ozondoseringen bør begrænses. Dette kan dog ændre sig i forhold til ændringer af PNEC værdien for bromat.



## Referencer

Jansen, J. I. (2021). *Notat om hvilke forhold der er betinger bromatdannelsen ved ozonering af bromidholdigt spildevand og hvordan dannelsen kan begrænses eller bromaten fjernes.*



## **Bilag 2. Jes la Cour Jansen. Notat om hvilke forhold der betinger bromatdannelse ved ozonering af bromidholdigt spildevand og hvordan dannelsen kan begrænses eller bromaten fjernes**

Forfatter Jes la Cour Jansen Professor emeritus fra Lunds Universitet.



Jes la Cour Jansen



**Dato** 12.04.2021  
**Ansvarlig** Jes la Cour Jansen  
**Sags ID.** Arbejdspakke 4

## Notat om hvilke forhold der betinger bromatdannelse ved ozonering af bromidholdigt spildevand og hvordan dannelsen kan begrænses eller bromaten fjernes

### Baggrund og mål med notatet

Notatet er et element i VUDP-projektet "Demonstration af metoder til reduktion af bromat produceret ved ozonering af spildevand med henblik på reduktion af miljøfremmede stoffer". Det indgår som et grundlæggende element i projektets arbejdspakke 4 og har til formål at beskrive, hvilke forhold der betinger en vidtgående bromatdannelse ved ozonering af spildevand og hvordan en sådan bromatdannelse kan reduceres/elimineres eller den dannede bromat fjernes. Notatet er udarbejdet på baggrund af arbejdsgruppens egne erfaringer, en omfattende litteratursøgning indenfor området suppleret med direkte kontakt til VSA (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute) som er den Schweiziske søsterorganisation til DANVA. Organisationen har i en lang årrække publiceret undersøgelser om stort set alle aspekter af lægemiddelreduktion fra spildevand.

Projektet har til formål at anskueliggøre og demonstrere en løsning til biologisk reduktion af bromat til bromid. Bromid er en naturlig bestanddel af saltvand. Hvor saltvand indeholder ca. 19.000 mg  $\text{Cl}^-/\text{l}$ , indeholder det også ca. 65 mg  $\text{Br}^-/\text{l}$ . Bromid er harmløst og udgør ikke et human toksikologisk eller økotoksikologisk problem. Bromid kan, under kraftig oxidation, omdannes til bromat. Bromat er giftigt for vandlevende organismer ( $\text{PNEC}_M = 11 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{l}$  og  $\text{PNEC}_F = 110 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{l}$ ). Bromat er også kræftfremkaldende for mennesker hvis det indtages via drikkevandet igennem en årrække.

Der er derfor behov for at kortlægge den eksisterende viden vedrørende bromatdannelse og reduktion og notatet fokuseres derfor på:

- Hvor kommer bromid/bromat i spildevandet fra
- Hvilke forhold omkring ozonering af spildevand har betydning for hvor meget bromat der dannes og hvordan kan mængden reduceres
- Hvilke metoder findes til at reducere bromatindholdet i ozoneret spildevand

Afsnittet om hvor bromid/bromat kommer fra er kortfattet og beskriver kun hovedtilførslerne og deres variation i lyset af de muligheder der er for at reducere bromatdannelsen. En egentlig kildebeskrivelse indgår som en del af projektets arbejdspakke 5.

Mængden af litteratur omhandlende bromatdannelse i spildevand er begrænset, hvorimod området har haft stor opmærksomhed indenfor drikkevandsområdet pga. bromatens

kræftfremkaldende virkning. Denne litteratur er mindre interessant da ozoneringen sker for at desinficere og ikke for at eliminere lægemidler eller andre organiske miljøfremmede stoffer. Visse grundlæggende principper og strategier er dog naturligvis relevante og inddraget i notatet.

## **Hvor kommer bromid/bromat i spildevandet fra?**

Bromat blev tidligere benyttet i en del levnedsmidler f.eks. i brød for at sikre at dejen ikke faldt sammen efter hævnning. De fleste anvendelser er dog i dag forbudt i Europa således at der ikke kan forventes tilstedeværelse af betydende mængder bromat i indkommende spildevand til danske rensningsanlæg.

Bromid i spildevandet kan derimod komme fra mange forskellige kilder. Der er ikke fundet nogen egentlig oversigt gældende for Danmark. Til gengæld er der i /1/ givet en meget detaljeret analyse af bromidtilførslerne til Schweiziske renselanlæg. Baseret herpå med hensyntagen til forskellene mellem Schweiz og Danmark skønnes nedennævnte kilder at være de væsentligste for danske renselanlæg, angivet efter faldende betydning:

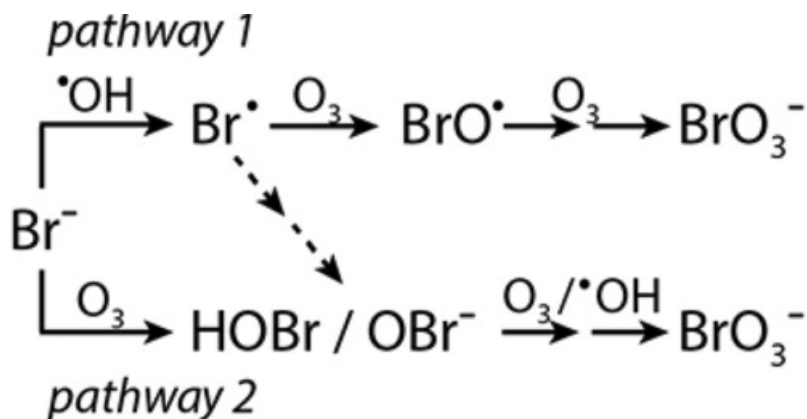
- Saltvandsindtrængning i spildevandsnettet
- Aerosoler fra havet der nedvaskes til spildevandsnettet i kystnære områder
- Vintersaltning med bromidholdigt salt (afhængigt af oprindelse)
- Spildevand fra forbrændingsanlæg og andre anlæg der håndterer bl.a. affald indeholdende bromerede flammehæmmere
- Bromid fra industrielle anvendelser f.eks. fra biocider benyttet i køletårne
- Bromid fra drikkevandet

De forskellige kilders styrke og variation har naturligvis betydning for spildevandets indhold af bromid og dermed bromatdannelsen og for et eventuelt behov for efterfølgende reduktion. Det er bl.a. projektets formål at kortlægge kildestyrker og variationsmønstre for 3 renselanlæg som del af arbejdsplanen. Derudover vil arbejdsplanen 5 give en mere overordnet beskrivelse af det generelle mønster for bromidforekomst i dansk spildevand.

## **Hvordan dannes bromat ved ozonering?**

Der er ikke helt klarhed over alle detaljer i bromatdannelsen ved ozonering, idet der er flere mulige veje for dannelsen og mange mulige mellemtrin som skitseret i figur 1 (fra /2/). En uddybende beskrivelse af ozons kemi relateret til drikke- og spildevand kan findes i /3/. Af den forenkede beskrivelse i figur 1 ses der er en sti baseret på ozon og på dannede hydroxylradikaler ( $\bullet\text{OH}$ ). Hvor den øverste, pathway 1 baseret på hydroxylradikalens reaktion med bromid er den vigtigste.





Figur 1. Forenklet beskrivelse af de mulige forbindelser og trin involveret i dannelsen af bromat ved ozonering af bromid, fra /2/.

### Hvilke forhold betinger en stor produktion af bromat ved ozonering

Bromatdannelsen favoriseres af følgende forhold:

- Højt bromidindhold
- Høj relativ ozondosis
- Stor produktion af hydroxylradikaler

At et højt bromidindhold favoriserer bromatdannelse er ikke underligt. I Schweiz anses et indhold på 400 µg/l i det indkommende spildevand som så højt at ozonering af spildevandet ikke kan anbefales. Er indholdet mellem 100 og 300 µg/l, opfattes det som kritisk og der skal tages hensyn til evt. problemer med bromatdannelse.

I Schweiz, hvor drikkevandsressourcen generelt er overfladevand er bromidindholdet typisk < 20 µg/l. I Danmark er det større forskel og grundvandet indeholder mange steder bromid i det kritiske område og en del steder over 400 µg/l.

Den relativt høje ozondosis' betydning hænger sammen med at bromatdannelsen er en langsom proces således at andre ozonforbrugende processer bruger ozonen først og kun hvis der er overskud får bromatdannelsen fart. Det betyder også at hydroxylproduktionen ikke bliver så stor således at hovedstien for bromatproduktion er aktiv. Ved lave ozondoser dvs. < 0,4 mg/l O<sub>3</sub> per mg/l DOC (Dissolved Organic Carbon) anses bromatdannelsen at være stærkt begrænset; men herefter stiger den lineær med ozondosen. Det skyldes angiveligt at, over det niveau er alle de forbindelser der er letoxiderbare væk og den langsommere bromatdannelse bliver betydende samtidigt med at hydroxyldannelsen favoriseres ved overskud af ozon.

Da stien baseret på dannelse af hydroxylradikaler er hovedstien for bromatdannelse er det naturligt at øget dannelse af hydroxylradikaler fører til øget bromatdannelse. Der kræves dog også ozon for at fuldende bromatdannelsen som det ses af figuren.

### Metoder til reduktion af bromatdannelsen

Med udgangspunkt i de forhold der betinger stor bromatproduktion er der i litteraturen foreslået flere strategier til at reducere dannelsen. Mange er udviklet i forbindelse med at reducere bromatdannelsen i drikkevandsforsyningen, hvor grænseværdien i de lande der bruger ozon som desinfektionsmiddel typisk er 10 µg/l.

## **Reduktion af tilledningen**

Den enkleste metode til at reducere bromatdannelsen er at sikre at der ikke tilledes væsentlige mængder bromid til renseanlæggene.

Indtrængende havvand er et velkendt problem i mange kystnære spildevandsanlæg, således at dette ikke kræver nærmere uddybning; men naturligvis betydende investeringer, hvis det skal elimineres.

Valg af vejsalt med lavt bromidindhold kan være en enkel metode til at undgå høje bromidindhold i vinterperioden. I Schweiz er bromidindholdet lavt i de indenlandske kilder. I Danmark forventes vejsalt hovedsageligt at stamme fra inddampet havvand således at der her evt. er et større indhold.

Bromidindhold fra industritilslutninger - specielt fra forbrændingsanlæg er i fokus i Schweiz, hvor hverken havvandsindtrængning eller bromidholdigt vejsalt er et problem.

Alle danske forbrændingsanlæg skal have deres tilslutningstilladelser fornyet inden 2023 som led i EU's BAT-opfølgning. BAT-konklusionerne for virksomheder, der forbrænder affald, medforbrænder affald og/eller behandler slagge fra affaldsforbrænding blev offentliggjort 3. december 2019. De berørte virksomheder skal have revurderet miljøgodkendelsen og tilslutningstilladelser for spildevand og efterleve de nye BAT-vilkår senest 4 år efter. Det betyder, at revurderingen skal være tilendebragt og evt. ændringer på virksomheden, herunder nye vilkår til egenkontrol som følge af BAT-konklusionerne, skal være gennemført senest 3. december 2023.

Bromid indgår ikke i revurderingen; men forsyninger med tilsluttede forbrændingsanlæg og tanke om ozonering af spildevandet burde sikre at bromidindholdet i spildevandet kortlægges således at behovet for at det inddrages i tilslutningstilladelsen kan bedømmes.

Udover forbrændingsanlæg peger den Schweiziske analyse på andre affaldsbehandlingsanlæg og industrier med røggasrensning og køletårne hvor der ofte benyttes bromidholdige biocider. Industristrukturen er meget anderledes i Schweiz så danske forsyninger, der påtænker ozonering og som har potentielt kritiske bromidindhold bør nok foretage en detaljeret gennemgang af tilsluttede industrier. Det skal noteres at mange af de identificerede industrier udledte bromid med intermitterende således at det kan være nødvendigt at gennemføre længere målekampagner for at identificere kilderne.

## **Reduktion af bromatproduktion som følge af høj ozondosis**

Hvis højt bromidindhold i spildevandet ikke kan undgås er der foreslået forskellige strategier til at reducere bromatproduktionen. Det enkleste er at holde ozondosen så lavt som muligt. I Schweiz er det kortlagt at med en ozondosis  $< 0,4$  mg  $O_3$ /mg DOC er bromatproduktionen ubetydelig, hvorefter den stiger lineært med ozondosen. Det skyldes angiveligt at ved de lave doser forbruges ozon inden de langsomme bromatdannelsesprocesser kommer i gang. Hvis sådanne lave ozondoser ikke er tilstrækkelige kan ozonering kombineres med aktiv kul enten før eller efter. Herved opnås at problemstoffer der ikke ozoneres fjernes med aktiv kul. Metoden forventes også at være økonomisk attraktiv da ozonforbruget reduceres ved en forbehandling med aktiv kul når flere ozonforbrugende stoffer er fjernet. Ved en

efterbehandling med kul opnås at en del transformations- og biprodukter fjernes i kullet samtidig med at kulforbruget reduceres når en del stoffer er fjernet ved ozoneringen.

Bromatdannelse ved kortvarige (momentane) høje udledninger af bromid som f.eks. fra batchudledninger fra industrier kan evt. imødegås ved kortvarig reduktion af ozondosen. I /2/ vises dog med modellsimuleringer af traditionelle Schweiziske renselanlæg at en høj kortvarig tilledning i tilløbet udjævnes over lang tid som følge af den lange opholdstid i anlægget og de interne returstrømme. Udjævningen er sandsynligvis mere udpræget i danske renselanlæg, der drives med længere hydraulisk opholdstid end det typiske Schweiziske anlæg.

I drikkevandsforsyninger er der foreslået flere forskellige metoder til reduktion af bromatdannelsen, En detaljeret gennemgang af den tilgængelige litteratur kan findes i /3/. Flere af metoderne sigter mod at reducerer indholdet af centrale mellemprodukter i bromatdannelsesprocessen. Specielt metoder til binding af HOBr (se figur 1) benyttes. Det kan ske med ammonium således at der dannes bromaminer eller ved tilsætning af brintperoxid således at der dannes hydroxylradikaler, hvorved dannelsen af HOBr reduceres. I spildevand er disse metoder mindre interessante fordi bromatdannelsen via HOBr er af mindre betydning. Andre metoder i drikkevand går på at reducere  $\bullet\text{OH}$  dannelsen således at både bromatdannelsen reduceres; men også opnås bedre desinfektion da ozon er en bedre desinfektant end  $\bullet\text{OH}$ . I spildevand er der behov for både ozon og hydroxylradikaler idet nogle stoffer bedst fjernes med ozon, medens andre kræver hydroxylradikaler. Anvendelsen af f.eks. brintperoxid for at reducere bromatdannelsen skal således ske i på et sted i processen, hvor ozon allerede har oxideret de lægemiddelstoffer, der kræver ozon. I /2/ refereres forsøg hvor der er opnået 40-65% reduktion i bromatdannelsen uden tab af lægemiddelreduktion ved at dosere brintperoxid efter en specifik ozondosis på 0,4 mg  $\text{O}_3/\text{mg/l}$  DOC havde fået lejlighed til at reducere de lægemiddelstoffer hvor ozon er effektiv. Brintperoxid dosen skal dog være relativt høj og det anbefales at have et biologisk trin efterfølgende (f.eks. et sandfilter) for at fjerne evt. resterende brintperoxid.

## **Metoder til fjernelse af dannet bromat**

Bromatdannelse har været en udfordring for drikkevandsbehandling med ozon i mange år og der har været forsøgt flere forskellige metoder, uden at nogen dog har fundet anvendelse i fuld skala. Der findes således en betydelig mængde litteraturreferencer om laboratorie og pilotforsøg gennem de sidste ca. 25 år.

I reference 4, 5 og 6 er følgende metoder beskrevet:

- Biologisk reduktion af bromat til bromid
- Aktiv kulbehandling
- Ionbytning

Det skønnes alene at den biologiske reduktion har et potentiale for fjernelse af bromat på danske renselanlæg da det indtil videre ikke har været muligt at finde aktiv kul med betydende tilbageholdelse af bromat og da ionbytning vil være meget omkostningstungt.

Bromat kan udnyttes af bakterier som oxidationsmiddel ligesom ilt og nitrat, hvorved bromat omdannes till bromid. Energiudbyttet er imidlertid lavere så bakterier laver kun debromifikation i fravær af ilt og nitrat. En forskergruppe ved Lunds Universitet, der deltager i projektet har arbejdet med problemstillingen nogle år og det er her eftervist ved

laboratorieforsøg at processen kan forløbe uden problemer når ilt og nitrat er fraværende. Der er opnået reaktionshastigheder med bærere fra fuldskalaanlæg, der gennemfører efterdenitrifikation i fuld skala med både metanol og etanol som kulstofkilde uden tilvæning til bromatreduktion. Der blev fundet hastigheder væsentligt højere end tidligere forsøg indenfor drikkevandsområdet. Det forventes derfor at bakteriepopulationer i spildevandsanlæg vil kunne debromifisere uden speciel tilvæning. Dette vil dog blive eftervist i projektet.

Referencer:

- /1/ Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. (2016). Fabian Soltermann, Christian Abegglen, Christian Götzcan Urs von Gunten
- /2/ Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. (2017) Fabian Soltermann Christian Abegglen Manfred Tschui Sandro Stahel Urs von Gunten Water Research, Volume 116, 1 June 2017, Pages 76-85
- /3/ Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment From Basic Principles to Applications. (2012) Clemens von Sonntag and Urs von Gunten. Published by IWA Publishing Alliance House 12 Caxton Street London SW1H 0QS, UK

### **Bilag 3. Nanonord. NMR teknologi til måling af bromid i spildevand.**

Forfatter Michael Beyer

## NMR-teknologi til måling af bromid i spildevand

Dette dokument er en delrapport til Arbejdsopgave 4 af VUDP-projektet ”Demonstration af metoder til reduktion af bromat produceret ved ozonering af spildevand med henblik på reduktion af miljøfremmede stoffer”. Rapporten opsummerer erfaringerne med at udvikle og bruge kernemagnetisk resonans (NMR) teknologi til at måle bromid i spildevand ved hhv. Kalundborg renseanlæg (KCR) og Hillerød Centralrenseanlæg Syd (HCR Syd).

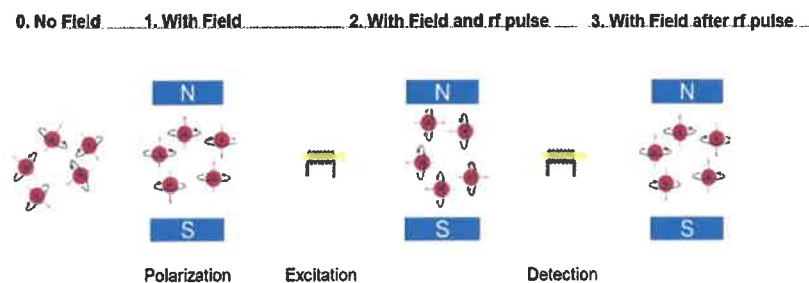
### 1. Tveskæg® NMR-Måleteknologi

Målesystemet Tveskæg® fra NanoNord A/S bruger den nyeste lavfelts kernemagnetisk resonans teknologi (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) til at kvantificere spin-aktive grundstoffer/isotoper som brint ( $^1\text{H}$ ), natrium ( $^{23}\text{Na}$ ), klorid ( $^{35}\text{Cl}$ ), kvælstof ( $^{14}\text{N}$ ), fosfor ( $^{31}\text{P}$ ), bromid ( $^{81}\text{Br}$ ) mm. i (typisk) flydende, vandholdige prøver. NMR-Teknologien i sig selv, og her især høj-felts NMR, er historisk set kendt for at være investeringstung, typisk komplekst i anvendelsen og kræver i de fleste omstændigheder ekspertviden. Som eksempler kan nævnes forskningsafdelinger på universiteterne med fx fokus på strukturoptælling men også billeddiagnostiske magnetskannere på hospitalerne.

I modsætning til de mere traditionelle dyre højfelts systemer er Tveskæg® NMR-teknologien blevet udviklet for at muliggøre kosteffektive, hurtige analyser til fx industriel proceskontrol. Formålet her er især måleenheder der er robuste, brugervenlige og som kvalitets- og prismæssigt kan konkurrere med etablerede kemiske sensorer eller laboratorieanalyser.

Målemetoden er ikke invasiv og kræver typisk ingen kemikalier med potentiel sundhedsfare eller negativ miljøpåvirkning. I modsætning til optiske eller elektrokemiske analysemetoder er der tale om en måling i hele prøvevolumen, ikke kun på en sensoroverflade (optisk vindue eller membranpotential).

NMR-Måleprincippet bygger på, at isotoper med et kernemagnetisk spin opfører sig som mikroskopisk små magneter der prøver at orientere sig langs feltlinjerne hvis de bliver bragt ind i et kraftigt, homogent magnetfelt. Afhængig af feltets styrke og prøvens/isotopens natur bruger man specifikke radiopulser der formår at excitere et givent isotop – simplificeret bliver dens spinorientering vendt væk fra det eksterne felt (Figur 1). Denne exciterede tilstand varer meget kort, typisk få millisekunder, og når isotopens spin flipper tilbage, bliver den samme radiofrekvens som man brugte i starten emitteret igen. Styrken af det emitterede RF-signal er proportional til mængden af det exciterede isotop i radioantennen og muliggør derfor kvantificering. Alle kendte NMR-aktive isotoper har for en given magnetstyrke hver for sig en unik frekvens der muliggør en detektion uden fare for krydsfølsomhed.



Figur 1: Dannelse af et NMR signal

For at gennemføre nøjagtige NMR-målinger gentager man typisk excitations-/detektions-sekvensen mange tusind gange og akkumulerer intensiteten af de målte RF-signaler. Det er ved denne signalopsamling hvor NMR-analysen har en yderlig fordel i sammenligning med andre målemetoder: Udover isotopens emitterede svage radiosignal er der altid også en vis tilfældig radiostøj med en vis amplitude som man modtager i responsen og det er den samlede effektiv amplitude af denne RF-støj der skalerer med kvadratroden mens isotopens bidrag stiger lineært, jo flere RF-signaler man akkumulerer. NMR-analysens måle-præcision bliver derfor bedre, jo længere man måler - en firdobling af måletiden giver typisk en halvering af målestøjen svarende til en fordobling af præcisionen.

NanoNord's Tveskæg® system er en multi-isotop NMR-analysator der indeholder en kraftig, afskærmet permanent magnet med et internt homogent magnetfelt, en RF-antenne, en digital signalprocesseringsenhed, og en computer der alt sammen muliggør simpelt kvantificering af relevante isotoper som fx natrium ( $^{23}\text{Na}$ ) eller klorid ( $^{35}\text{Cl}$ ) i fødevarerbranchen eller kvælstof ( $^{14}\text{N}$ ), fosfor ( $^{31}\text{P}$ ) og mm. i agroindustrien/vandsektoren.

Den analytiske følsomhed der kan opnås ved en NMR-analyse er typisk afhængig af grundstoffet idet a) ikke alle isotoper har et kernemagnetisk spin og b) et grundstof kan bestå af flere isotoper hvor kun dem med kernemagnetisk spin kan måles. NMR-analysen af grundstoffet kulstof forgår fx kun baseret på isotopen  $^{13}\text{C}$ , der kun udgør 1.07% - resten er 98.93%  $^{12}\text{C}$ , der uheldigvis ikke er synligt ved en NMR-analyse.

Udgangspunktet for afprøvelsen af NMR analyseteknologien i arbejdsplan AP4 af projektet - måling af bromid (via  $^{81}\text{Br}$ ) - var et Tveskæg målesystem med prækoncentrering af prøven ved hjælp af et inddampningsmodul. Denne prototype blev tidligere udviklet af NanoNord A/S for at muliggøre en højere målepræcision af fx total-fosfat i oprenset spildevand og havde været testet med succes ved spildevandsanlægget Lynetten i København i starten af 2021. Systemet kunne inddampe en prøve og dermed opnå en 10x prækoncentrering der gav en initial følsomhed for bromid i nærheden af 1mg/L ved en 1h NMR-analyse.

For at samle de første erfaringer med at måle bromid i rensed spildevand, blev det aftalt at installere et tilsvarende målesystem på Kalundborg renselanlæg A/S (KCR) ved udløbet af klaringstanken. Her havde man tidligere målt relativt høje bromid koncentrationer (omkring 2 mg/L) og det var derfor oplagt at bruge denne opsætningen for at få de første erfaringer og for at optimere målesystemet. Installationen af en prototype af denne Tveskæg *Koncentrator* enhed blev gennemført i starten af april 2021 på KCR og systemet var derefter i drift til medio juli 2021. I denne periode blev der gennemført ca. 1200 målecykler der genererede Bromid, Natrium og Klorid resultater (se resultat sektion).

Erfaringer fra denne første periode viste, at der var behov for følsomhedsforbedringer for at opnå en kortere svartid og en bedre detektionsgrænse for bromid der lå på ca. 0.8 mg/L ved de gennemførte målinger. For at opnå disse forbedringer blev det fra NanoNords side besluttet at fokusere på opbygning af en forbedret, mere homogen magnet, en optimeret fordampner hardware med højere fordampningseffekt/prækoncentreringsfaktor, og yderligere optimerede detektionsalgoritmer. For at minimere aflejring af mineraler/kalk blev det desuden besluttet at tilføje en syre til dosering under inddampningen.

Det vidste sig desværre i det videre forløb, at systemets daværende styresoftware var svært at udvide og tilpasse til de nye avancerede systemkrav. Den efterfølgende omfattende nyskrivning af styresoftwaren plus de nødvendige modificeringer af hardwaren gjorde i sidste ende, at de nye målesystemer først kunne installeres hhv. i starten af maj måned 2022 hos KCR og ved slutningen af maj måned 2022 hos HCR Syd.

Bortset fra en defekt dykkepumpe hos HCR Syd (midt juni 2022-> midt juli 2022) kørte begge systemer uafbrudt ca. til september/oktober 2022 og har i denne tid genereret hhv. 1100 (KCR) og 550 (HCR Syd) bromid målinger plus yderlige natrium målinger.

Den typiske forventede måleusikkerhed ved målingerne gennemført med Tveskæg teknologien kan ses i følgende oversigt:

Parameter	Slurry (1Hour) Basic Tveskaeg	WWTP (1 Hour) Basic Tveskaeg	WWTP (20 min) (Concentrator)	WWTP(3 Hour) (Concentrator)
TP	20 ppm	10 ppm	2 ppm	100 ppb
PO4	5 ppm	2.5 ppm	500 ppb	25 ppb
NH4	60 ppm	40 ppm	4 ppm	250 ppb
NO3	60 ppm	50 ppm	8 ppm	400 ppb
Na	1 ppm	1 ppm	250 ppb	10 ppb
Bromide		8 ppm	2 ppm	100 ppb

Figure 2: Forventet måleusikkerhed for Bromid mm. ved NMR-måling med Tveskæg teknologien



## RESULTATER

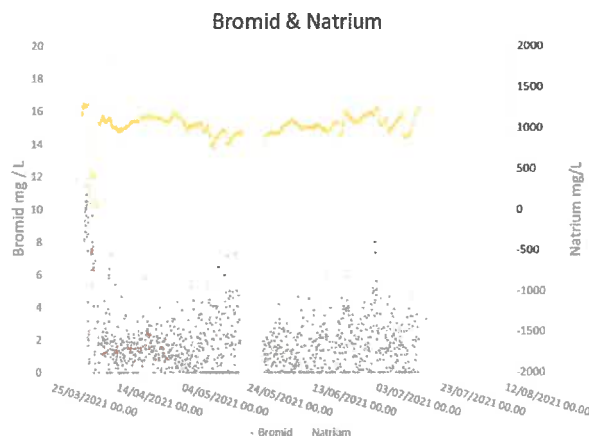
### A) Tveskæg Koncentrator på KCR (April 2021)

Det første målesystem bestod af en Tveskæg Flow enhed tilkoblet en fordampningsenhed der gjorde det muligt at prækoncentrere prøven op mod en faktor 10. Enheden blev installeret ved siden af luftningstankene på KCR (se billede) og fik spildevandsprøven ved hjælp af en dykpumpe fra en brønd tæt ved.

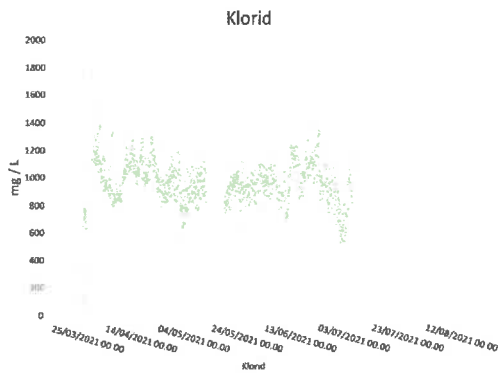


Figur 3: Tveskæg Koncentrator på KCR

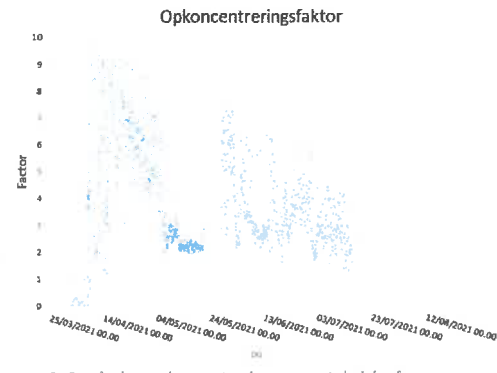
Dette første målesystem gennemførte kontinuerlige målinger af bromid, klorid og natrium over en tidsperiode af ca. 3,5 måneder svarende til ca. 1200 målecykler. En total målecyklus tog 2,5 h og bestod af en 80 min prøve-prækoncentrering (flertrin) efterfulgt af analyser af bromid (42 min), klorid (4 min) og natrium (17.5 min). I starten af ethvert cyklus målte systemet først grundniveauet af natrium i prøven der skulle inddampes efterfulgt af selve inddampning af prøven. Derefter blev bromid-, klorid- og natriumindholdet målt i den nu opkoncentrerede prøve. Forholdet mellem begge natrium resultater gav den reelle opnåede koncentrationsfaktor der blev brugt til at beregne bromid- og kloridtallet i den ufortyndede originalprøve.



Figur 4: Bromid og Natrium målinger på KCR (første opstilling).



Figur 5: Klorid koncentrationer målt i spildevandet



Figur 6: Opnåede prækoncentrering – pga. tekniske årsag var faktoren i det senere forløb tættere på x2 til 5x

Når man ser bort fra de første 2 ugers indkøringsfase, lå de målte bromid koncentrationer i spildevandet (Figur 4) mellem 0 og 5 mg/L svarende til det koncentrationsområde som tidligere offline laboratoriemålinger havde vist. Den observerede varians i resultaterne skal ses som følge af variation i prøven selv og måleusikkerheden i selve bromids NMR-måling (RF-støj), men også som følge af usikkerheden introduceret pga. inddampning og bestemmelsen af opkoncentreringsfaktoren via natrium målinger.

Den typiske måleusikkerhed når man måler bromid med Tveskæg enheden (uden inddampning) er ca. 8 mg/L ved en 1 h måling. Bidraget til måleusikkerheden fra prøvens præprocessering er ukendt.

Når man sammenlignede det opnåede følsomhedsniveau med grænseniveauet på 0.4 mg/L bromid som benyttes i Schweiz for ozonering af spildevand stod det klart, at NMR-målemetoden skulle forbedres.

Følgende observationer indgik i videreudviklingen af målesystemet:

- Målecyklus er for langt og skal reduceres  
-> korter inddampning (varmelegemer med højere effekt)  
-> optimering af styresoftware
- Udfældning af salte under inddampning kan have indflydelse på bromid detektion og kan give problemer med tilkalkning af varmelegemer.  
-> automatisk syretilsætning under inddampning
- Følsomhed for bromid analysen skal forbedres  
-> nyt magnet design med et mere homogent felt (1/3 \* detektionsgrænse)  
-> højere prækoncentrering af prøven  
-> yderlig softwareoptimering

Udover videreudvikling af målesystemet blev der samtidig også sat gang i en undersøgelse der skulle vise, om NMR-teknologien kunne bidrage med måling af bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), der dannes under ozonering af bromidholdigt spildevand. Her viste det sig dog desværre, at  $^{81}\text{Br}$  formodentligt på grund af dens kvadrupolare egenskab sammen med bindingen til 3 oxygen atomer ikke var målbart.

## B) Ny Tveskæg Koncentrator på KCR (fra maj 2022)

Dette nye forbedrede målesystem blev installeret i starten af maj måned 2022 på KCR - igen ved siden af luftningstankene. Systemskabet indeholdt en Tveskæg Flow enhed med forbedret måleperformance og integreret prækoncentreringsenhed. Spildevandsprøven blev igen pumpet frem til målesystemet ved hjælp af en dykpumpe fra brønden – selve pumpen styrede målesystemet automatisk. Tilslutningerne bestod af en slange der førte prøven frem til systemet og to slanger der returnerede prøven. Selve prøvevandet agerede også som kølevand under inddampningen. For at minimere udfældning af kalk/mineraler i fordamperen blev der automatisk doseret ca. 10 mL 20 % svovlsyre per analysecyklus. Systemet blev forsynet med strøm igennem en 16 A kraftledning og der var etableret fjernadgang (3G modem) for at overvåge/servicere systemet.



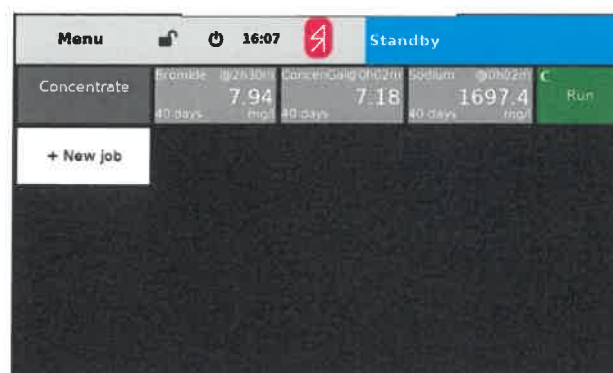
Figur 7: Opstilling af målesystemet Tveskæg Koncentrator på KCR



Figur 8: Tveskæg Koncentrator

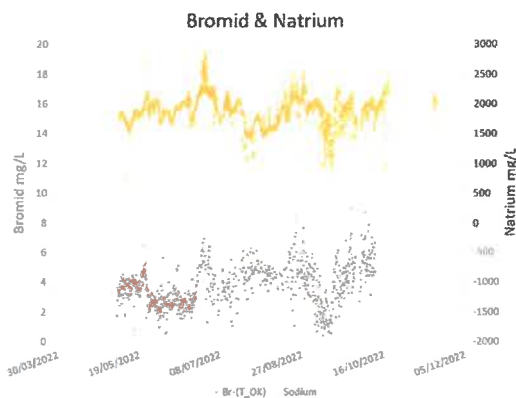
Målesystemet gennemførte kontinuerlige målinger af bromid og natrium over en tidsperiode af ca. 6 måneder svarende til ca. 1180 målecykler. En total målecyklus tog ca. 2,8 h og bestod af en prøveprækoncentrering fulgt af analyser af bromid (1.6 h - >2,5 h) og natrium (i alt 10 min).

Alle resultater blev kontinuerlig vist på den grafiske bruger overflade (Figur 9) på fronten af Tveskæg målesystemet, men blev samtidig også gemt i en intern database til senere fjernudlæsning og data processing.

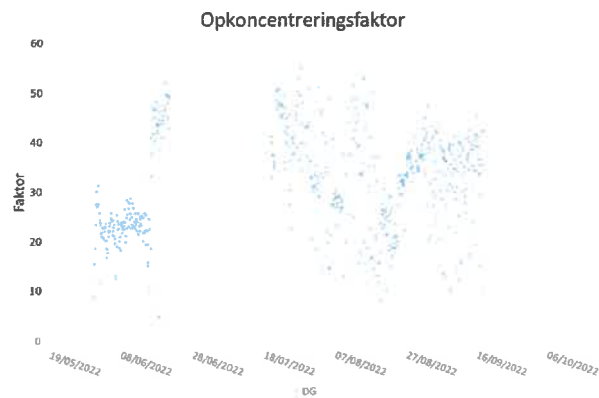


Figur 9: Den grafiske bruger overflade af NMR-måleenheden i Tveskæg Koncentrator

Måledata opsamlet i perioden fra starten af maj måned til november 2022 er vist i de følgende to grafer:



Figur 10: Bromid og Natrium målinger på KCR.



Figur 11: Opkoncentreringsfaktor ved hvert analyse cyklus

Udover en varierende mængde natrium med koncentrationer omkring 1000 til 3000 mg/L viser spildevandets indhold af bromid også en vis fluktuation der i flere perioder ser ud til at følge den målte koncentration af natrium. Idet indsvet havvand er den formodentligt primære kilde af bromid i spildevand hos KCR virker den observerede partielle korrelation plausibelt. Det skal nævnes, at selve Tveskæg målesystemet (dvs. NMR-måleren) blev kalibreret for hhv. bromid og natrium hos NanoNord før installationen og at det blev aftalt at tage løbende referenceprøver til laboratorieanalyse i det videre forløb for at bestemme målerens nøjagtighed.

<REFERENCE MÅLINGER -> fortæller målerens nøjagtighed>

Den opnåede opkoncentreringsfaktor i forsøgsperioden, som er lige med forholdet mellem natrium koncentration efter/før inddampning (Figur 11), varierede meget, men lå i de fleste tilfælde i gennemsnit mellem 10x til 30x. For at opnå disse høje opkoncentreringer er fordamperenheden typisk nødt til at blive genopfyldt flere gange med yderligt spildevand før den koncentrerende prøve kan blive analyseret. Det er styring og kontrol af denne multitrins opkoncentrering der gør, at selve faktoren varierer i det viste omfang. Det er vigtigt at huske, at den reelt opnåede opkoncentreringsfaktor først bliver beregnet efter systemet har gennemført analysen af den koncentrerende prøve. Det er denne faktor der bliver brugt til at omregne den målte koncentration af bromid i NMR-prøven til det der har været i den ufortyndede spildevandsprøve.

Bromidresultaterne som vist i Figur 10 virker er slutningen af juni 2022 mere støjbehæftede – årsagen til denne udvikling er på nuværende tidspunkt uklar, men kan eventuelt være relateret til mangel på svovlsyren der bliver doseret under inddampningen. Syren blev genopfyldt den 19. juli, uden at det havde tydelig indflydelse på målekvalitet. Det er planlagt at undersøge fordamperenheden for aflejringer når systemet er hos NanoNord igen.

Overordnet set viser det nye målesystem mere nuancerede bromidmålinger sammenlignet med opstillingen fra 2021. Denne forbedring skyldes i første omgang en højere gennemsnitlige opkoncentrering, men også forbedringer i NMR-magnetens homogenitet og den nye målesoftware.

### C) Ny Tveskæg Koncentrator på HCR Syd (fra maj/juni 2022)

Det forbedrede Tveskæg målesystem på HCR Syd blev installeret i slutningen af maj måned 2022 i nærheden af filtrationsenhederne. Spildevandsprøven blev igen pumpet frem til målesystemet ved hjælp af en dykpumpe der var automatisk styrede fra målesystemet. Tilslutningerne bestod af en slange der førte prøven frem til systemet og to slanger der returnerede hhv. prøven og vand til køling.



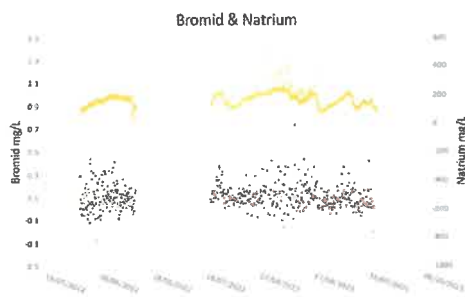
Figur 12: Tveskæg Koncentrator opstilling på HCR syd



Figur 13: Tveskæg Koncentrator

Målesystemet gennemførte kontinuerlige målinger af bromid og natrium over en tidsperiode af ca. 3,5 måneder svarende til ca. 550 målecykler. En total målecyklus tog ca. 3 h og bestod af en prøve prækoncentrering (flertrin) efterfulgt af analyser af bromid (1.6 h de første 2 uger, senere 2 h) og natrium (i alt 10 min).

Måledata opsamlet i perioden fra starten af juni måned til november 2022 er vist i de følgende to grafer - pga. en defekt dykpumpe var systemet ude af drift og genererede ikke data i juni 2022:



Figur 14: Bromid og Natrium målinger på HCR syd. Obs: negative værdier er vist for at vise det fulde dataset idet alle punkter indgår i beregning af gennemsnittet / standard afvigelsen



Figur 15: Opnåede prækoncentrering ved hvert analyse cyklus

I modsætning til opstillingen på KCR viser målingerne et meget lavt bromid niveau der i gennemsnit lå omkring 0.106 mg/L med en enkelt standard afvigelse (1 sigma) på  $\pm 0.105$  mg/L.

Uafhængige referencemålinger gennemført af SGS Analytics Denmark i slutningen af perioden (13.-29.09.2022) viste 6 gange koncentrationer i udløb der lå under detektionsgrænsen af 0.1 mg/L bromid og er dermed meget tæt på målesystemets onlineresultater. Det skal i denne sammenhæng nævnes, at Tveskæg måleren selv (uden prækoncentrering) blev kalibreret med en bromid standard på ca. 3000 mg/L. Målingens nøjagtighed i det observerede meget lave niveau kan formodentligt forbedres ved en yderlig finkalibrering med passende standarder.