Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Treatment Train MUDP-projekt

MUDP

Oktober 2026

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:
Caroline Kragelund Rickers, Teknologisk Institut
Sabine Lindholst, Teknologisk Institut
Julie Bruun Jensen, Teknologisk Institut
Nicolaj Schmidt Damgaard, Teknologisk Institut
Henrik Rasmus Andersen, DTU
Ravi Kumar Chhetri, DTU
Heidi Gade Andersen, FMC
Frank Manfred Hansper, DIN Forsyning
Tore C. Svendsen, ECT2
Maria C. Nymann, Aquarden Technologies
Sofie Askjær Hass, Aquarden Technologies

Grafiker/bureau: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7564-166-6

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrations-program

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Lerchesgade 35, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
MUDP's hjemmeside

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	**Forord**	**6**
2.	**Sammenfatning og konklusion**	**7**
3.	**Summary and conclusion**	**9**
4.	**Formidling**	**11**
4.1	Konferencer	11
4.2	Presse	11
5.	**Introduktion**	**12**
6.	**Case 1: Eliminering af vinylklorid fra Grindsted generationsforurening**	**13**
6.1	Baggrunds- og stedsbeskrivelse	13
6.2	Karakterisering af Grindsteds grundvand	15
6.3	Bestemmelse af nødvendig ozondosis	16
6.4	Pilotdesign	18
6.5	Afgasfri ozonreaktor	19
6.5.1	Polering i GAC-søjle	19
6.6	Resultater fra pilotforsøg	19
6.6.1	Fjernelse af klorerede opløsningsmidler under ozonering	19
6.6.2	Fjernelse af barbiturater og sulfonamider under ozonering og GAC-behandling	20
6.7	Delkonklusion	21
7.	**Case 2: PFAS-fjernelse fra rejektvand fra slamminera-liseringsbede ved DIN For-syning**	**22**
7.1	PFAS-koncentration og -sammensætning i slammet fra slambedene og rejektvandet	23
7.2	PFAS-fjernelse fra rejektvandet	27
7.2.1	Biologisk COD-fjernelse fra rejektvandet	27
7.2.2	Kemisk forbehandling af rejektvandet fra slambedene	29
7.2.3	Adsorption af PFAS til ionbytteresiner	31
7.3	PFAS-destruktion ved kombineret sub- og superkritisk oxidation	33
7.3.1	Anvendte analysemetoder	35
7.3.2	Test 1: Fuldskalatest for superkritisk vandoxidation af resiner med PFAS	36
7.3.3	Test 2: Superkritisk vandoxidation af resiner fra DIN Forsyning	38
7.3.4	Test 3: Destruktion af flokkuleringsslam ved subkritisk vandoxidation	41
7.3.5	Effektivitet af sub- og superkritisk oxidation til destruktion af PFAS-medier	45
7.4	Businesscase til PFAS-renseløsning for rejektvand fra slammineraliseringsbede	46
7.5	Delkonklusion	47
8.	**Case 3: Reduktion af DMS og DPC ved Ærø Vand**	**49**
8.1	Adsorptionsforsøg i laboratoriet ved Teknologisk Institut	49
8.1.1	Kolbeforsøg med DMS	49

8.1.2	Kolonneforsøg med DMS	50
8.2	Kolonneopstilling ved Ærø Vand for reduktion af DMS og DPC i grundvandet	53
8.3	Regenerering af kul fra Ærø-kolonner	55
8.4	Mindre kolonneopstilling ved Ærø med regenereret kul	57
8.5	Destruktion af kul fra Ærø Vand ved superkritisk vandoxidation	59
8.5.1	Effektiviteten af superkritisk vandoxidation til destruktion af aktivt kul	62
8.6	Delkonklusion	62
9.	**Case 4: Håndtering af komplekst afværgevand fra generationsforurening ved FMC**	**63**
9.1	Baggrund	63
9.2	Test af forbehandlingsmetoder og Moving Bed Biofilm Reactors	65
9.2.1	Forbehandling	66
9.2.2	Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR)	68
9.3	Opsætning i pilotskala ved FMC	72
9.3.1	Forbehandling	72
9.3.2	MBBR-forsøg	74
9.3.3	Resultater fra MBBR-pilotforsøg	75
9.3.3.1	COD-, ammonium- og nitratprofil	75
9.3.3.2	Profil for kemikalier til fremstilling af organofosforinsekticider	76
9.3.3.3	Resultater fra Gl. fabrik	78
9.3.4	Delkonklusion	78
10.	**Konklusion**	**79**
13.	**Bibliografi**	**80**

1. Forord

Projektet 'Treatment Train', der er gennemført af Teknologisk Institut i samarbejde med ECT2 (Montrose Environmental Group), OxyGuard International A/S (OxyGuard Group), Kemic Vandrens A/S, FMC, DIN Forsyning A/S, Ærø Vand A/S og DTU Miljø, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP), som administreres af Miljøstyrelsen.

I nærværende rapport afrapporteres arbejdet og de resultater, der er genereret gennem projektets arbejdspakker, der blev opstillet i projektansøgningen.

Projektet er gennemført i perioden januar 2022 til juni 2024.

2. Sammenfatning og konklusion

Denne rapport formidler resultaterne fra projektet 'Treatment Train'. Projektet havde til formål at udviklet et generisk teknologikoncept til håndtering af komplekse forureninger i forskellige vandtyper med fokus på omkostningseffektiv og målrettet fjernelse af miljøproblematiske stoffer (MPS'er). Ved at kombinere eksisterende teknologier som membranfiltrering, ozonering, adsorption, mikrobiologisk nedbrydning og sub-/superkritisk vandoxidation har projektet demonstreret, hvordan tilpassede løsninger kan anvendes til at tackle både kendte og nye forureningsudfordringer.
I projektet blev forskellige teknologier og sammensætning af disse testet ved diverse cases:

- **Case 1 'Grindsted generationsforurening'**: Fokus på fjernelse af vinylchlorid og andre klorerede opløsningsmidler fra grundvandet ved Grindsted generationsforurening. Kombineret ozonering og efterfølgende polering med aktivt kul (GAC) viste sig meget effektivt til at fjerne både vinylchlorid og andre forurenende stoffer som lægemiddelaktivstoffer fra grupperne barbiturater og sulfonamider. Alle forureningsstoffer blev fjernet fuldstændigt, hvilket gør løsningen yderst lovende til fremtidige fuldskalaanvendelser.
- C**ase 2 'Reduktion af PFAS ved DIN Forsyning'**: Adressering af PFAS-forurening i rejekt-vand fra DIN Forsynings slammineraliseringsanlæg i Esbjerg. Slammet slambedene er forurenet med PFAS i koncentrationer, der overskrider grænseværdierne, hvilket klassificerer det som forurenet affald og ikke kan genanvendes. Rejektvandet recirkuleres til renseanlægget, hvilket medfører ophobning af PFAS i systemet. Projektet har vist, at forbehandlingsmetoder som flokkulering og flotation kan reducere PFAS i rejektvandet med 85 % effektivitet. Fuldstændig fjernelse er teknisk mulig med ionbytteresiner, men metoden er meget kostbar og bør kun anvendes, hvis absolut nødvendigt. En avanceret destruktionsmetode til PFAS i resiner og flokkuleringsslam er afprøvet, og teknologien har en nedbrydningseffektivitet på over 99,99 %.
- **Case 3 'Pesticidrester i drikkevand på Ærø'**: Omhandlende rester af pesticiderne dimethysulfamid (DMS) og desphenylchloridazon (DPC) i drikkevand på Ærø. Laboratorie-og pilotskalaeksperimenter med aktivt kul viste, at både Silcarbon og Jacobi GAC effektivt reducerede pesticidniveauerne. Dog var DMS sværere at adsorbere, og regenerering af det brugte kul viste sig ineffektiv. Alternativt opnåede superkritisk vandoxidation fuldstændig destruktion af DMS og DPC samt en COD-reduktion på >99,98 %, hvilket gør denne metode særligt lovende for behandling af forurenet aktivt kul.
- **Case 4 'Afværgevand ved FMC'**: Undersøgelse af behandling af komplekst afværgevand fra FMC Rønland, hvor afværgevandet er forurenet med pesticider og organisk materiale, herunder især produktionskemikalier. Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) blev testet i kombination med forbehandlingsteknologier som flokkulering og aktivt kul-behandling. Flokkuleret afværgevand behandlet i MBBR viste sig som den mest effektive løsning med fjernelse af både COD, ammonium og pesticider. Pilotforsøgene viste lovende resultater med >89 % COD-fjernelse og >97 % ammoniumfjernelse samt fuldstændig fjernelse af flere pesticider.

Projektet demonstrerer, at avancerede teknologier i et Treatment Train-koncept kan levere fleksible og effektive løsninger på komplekse forureningsudfordringer. Det understreger poten-

tialet i modulopbyggede løsninger til at tackle både nuværende og fremtidige miljøproblemer. Teknologierne sikrer en bæredygtig og omkostningseffektiv tilgang til vandrensning, samtidig med at de reducerer miljøpåvirkningen lokalt og globalt.

3. Summary and conclusion

This report presents the results from the project "Treatment Train." The project aimed to develop a generic technology concept for addressing complex pollution in various water types, with a focus on cost-effective and targeted removal of environmentally problematic substances. By combining existing technologies such as membrane filtration, ozonation, adsorption, microbiological degradation, and sub-/supercritical water oxidation, the project demonstrated how tailored solutions can be applied to tackle both known and emerging pollution challenges.
Various technologies and their combinations were tested in the project across different cases:

- **Case 1 "Grindsted generational pollution":** Focused on the removal of vinyl chloride and other chlorinated solvents from groundwater at the Grindsted generational pollution site. Combined ozonation followed by polishing with granular activated carbon (GAC) proved highly effective in removing both vinyl chloride and other pollutants, such as pharmaceutical active compounds from the barbiturates and sulfonamides groups. All contaminants were completely removed, making the solution highly promising for future full-scale applications.
- **Case 2 "Reduction of PFAS at Din Forsyning":** Addressed PFAS pollution in reject water from DIN Forsyning's sludge mineralization facility in Esbjerg. The sludge in DIN Forsyning's sludge mineralization beds in Esbjerg is contaminated with PFAS at concentrations exceed-ing regulatory limits, classifying it as contaminated waste that cannot be reused. Reject water from the sludge beds is recirculated to the treatment plant, leading to PFAS accumulation in the system. The project demonstrated that pretreatment methods such as flocculation and flotation could reduce PFAS in reject water with an efficiency of 85%. Complete removal is technically possible using adsorption columns with ion-exchange resins, but this method is very costly and should only be employed when absolutely necessary. For the destruction of PFAS in resins and flocculation sludge, an advanced destruction method was tested. The technology is available, with a degradation efficiency exceeding 99.99%.
- **Case 3 "Pesticide residues in drinking water at Ærø**": Addressed pesticide residues Dimethysulfamide (DMS) and Desphenyl-chloridazon (DPC) in drinking water on Ærø. Laboratory and pilot-scale experiments using activated carbon showed that both Silcarbon and Jacobi GAC effectively reduced pesticide levels. However, DMS was more difficult to adsorb, and regeneration of the used carbon proved ineffective. Alternatively, supercritical water oxidation achieved complete destruction of DMS and DPC as well as a COD reduction of >99.98%, making this method particularly promising for treating contaminated activated carbon.
- **Case 4 'Remediation water at FMC':** Investigated the treatment of complex remediation water from FMC Rønland, where the remediation water is polluted with pesticides and organic material, particularly production chemicals. Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) were tested in combination with pretreatment technologies such as flocculation and activated carbon treatment. Flocculated remediation water treated in MBBR proved to be the most effective solution, achieving the removal of COD, ammonium, and pesticides. Pilot tests showed promising results with >89% COD removal, >97% ammonium removal, and complete removal of several pesticides.

In summary, the project demonstrates that the combination of advanced technologies within a Treatment Train concept can provide flexible and effective solutions for a wide range of complex pollution challenges. The project highlights the potential for implementing modular solutions to address both current and future environmental problems. The results show that these

technologies, when combined, can ensure a more sustainable and cost-effective approach to water treatment while reducing environmental impact on both local and global scales.

4. Formidling

Projektet er undervejs blevet formidlet ved flere konferencer og seminarer, listet herunder, samt via sociale medier såsom LinkedIn.

4.1 Konferencer

- DWF - Water Research Conference 2023
- DWF – Water Research Conference 2024
- YWPDK - Young Water Professionals Denmark årskonference 2023
- DANVA - Dansk Vand Konference 2023
- DANVA – Dansk Vand Konference 2024
- IWA World Water Congress and Exhibition 2024, Canada
- IWA Micropol and Ecohazard Conference 2024, Taiwan
- ATV Jord og Grundvand vintermødet 2025

4.2 Presse

Water Tech (30. januar 2024): 'Treatment Trains kan udnyttes til at rense vand fra generationsforureninger' – artikel.

5. Introduktion

I dag detekteres der i vandmiljøet en række uønskede og problematiske stoffer, herunder PFAS-forbindelser, tungmetaller, klorethener, lægemidler og pesticider. Disse stoffer er både vanskelige og omkostningstunge at fjerne. Problemet forværres yderligere af, at forureningerne ofte optræder som komplekse blandinger, hvor andre stoffer kan interferere med eller hæmme effektiviteten af de eksisterende teknologiske løsninger. Hidtidige indsatser har typisk fokuseret på at løse specifikke forureningsproblemer ved hjælp af udvikling af enkeltstående teknologier. Dog har de stadigt flere opdagelser af nye forureningskilder skabt et presserende behov for en mere generisk og fleksibel tilgang.

Dette projekt sigter derfor mod at udvikle et generisk teknologikoncept, Treatment Train, som kombinerer kendte teknologier for at sikre en kildetilpasset og omkostningseffektiv fjernelse af problematiske stoffer. Ligesom togvogne kan de enkelte teknologier, udviklet af førende små og mellemstore virksomheder (SMV'er) i Danmark, kobles sammen og således danne en samlet løsning. Denne indsats bryder med den traditionelle tankegang om at udvikle en ny teknologi til hver enkelt forureningskilde. I stedet foreslås en generisk og modulopbygget tilgang, der bygger på et tæt symbiotisk samarbejde mellem førende danske SMV-teknologileverandører.

Projektet tager udgangspunkt i forskellige typer vand med varierende kompleksitet og med forskellige typer af forureninger. Ved at inddrage tre førende, danske teknologileverandører testes en bred vifte af kommercialiserede teknologier. Testene foretages som laboratorietests for at vurdere teknologiens effektivitet og for at finde den optimale rækkefølge (Treatment Train) af de enkelte renseprocesser. Herefter implementeres løsningerne som pilotprojekter på fire forskellige lokationer, hvor de specifikke Treatment Trains afprøves i praksis.

De teknologier, der indgår i løsningerne – såsom membranfiltrering, ozonering, adsorption, mikrobiologisk nedbrydning og SCWO – er allerede kommercialiseret. Dog mangler der viden om, hvordan teknologierne bedst kan kombineres for at opnå den mest omkostningseffektive fjernelse af forurenende stoffer. En afgørende forudsætning for succes er udviklingen og dokumentationen af effektive forbehandlinger, der kan eliminere de organiske forbindelser, som ellers vil forstyrre eller hæmme rensningen af miljøproblematiske stoffer (MPS'er). Den viden, der genereres i projektet, vil gøre det muligt at rense fremtidige forureningskilder både hurtigere og billigere end i dag.

Det unikke ved projektet er det tætte samarbejde mellem de deltagende virksomheder, som hver især bidrager med specifikke teknologier og ekspertise. Teknologier og ekspertise kombineres til et samlet Treatment Train, uden at der opstår intern konkurrence mellem virksomhederne.

Videninstitutioner spiller en central rolle i projektet ved at karakterisere vandets sammensætning og facilitere sammenligninger af de forskellige led i løsningerne. Dette sikrer, at den enkelte virksomheds kompetencer udnyttes bedst muligt, mens data og erfaringer deles på tværs af projektets aktører. Resultatet er en effektiv og samarbejdsbaseret løsning, der bidrager til en mere bæredygtig håndtering af forurenende stoffer i vandmiljøet.

6. Case 1: Eliminering af vinylklorid fra Grindsted generationsforurening

6.1 Baggrunds- og stedsbeskrivelse

Grindsteds forurenede grund er beliggende i det østlige Jylland, Danmark. Her ligger der i dag en nedlagt fabrik, men mellem 1924 og 2013 foregik her farmaceutisk produktion, hvilket resulterede i et stort og uhomogent forurenet område, der i dag påvirker både jord og grundvand (FIGUR 1).

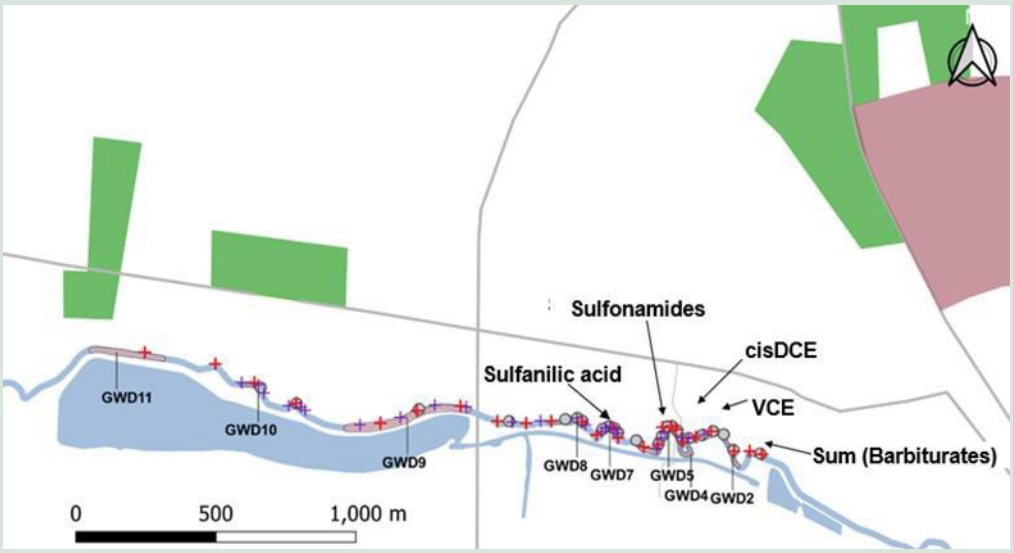


FIGUR 1. Den nedlagte fabrik i Grindsted.

Forureningen fra den nedlagte fabrik medfører bl.a., at grundvandet er forurenet med lægemidler (barbiturater og sulfonamider), chlorerede ethener og benzen, som migrerer til den nærliggende Grindsted Å, vist i FIGUR 2 og FIGUR 3.



FIGUR 2. Forureningsfane kommer ind i Grindsted Å.



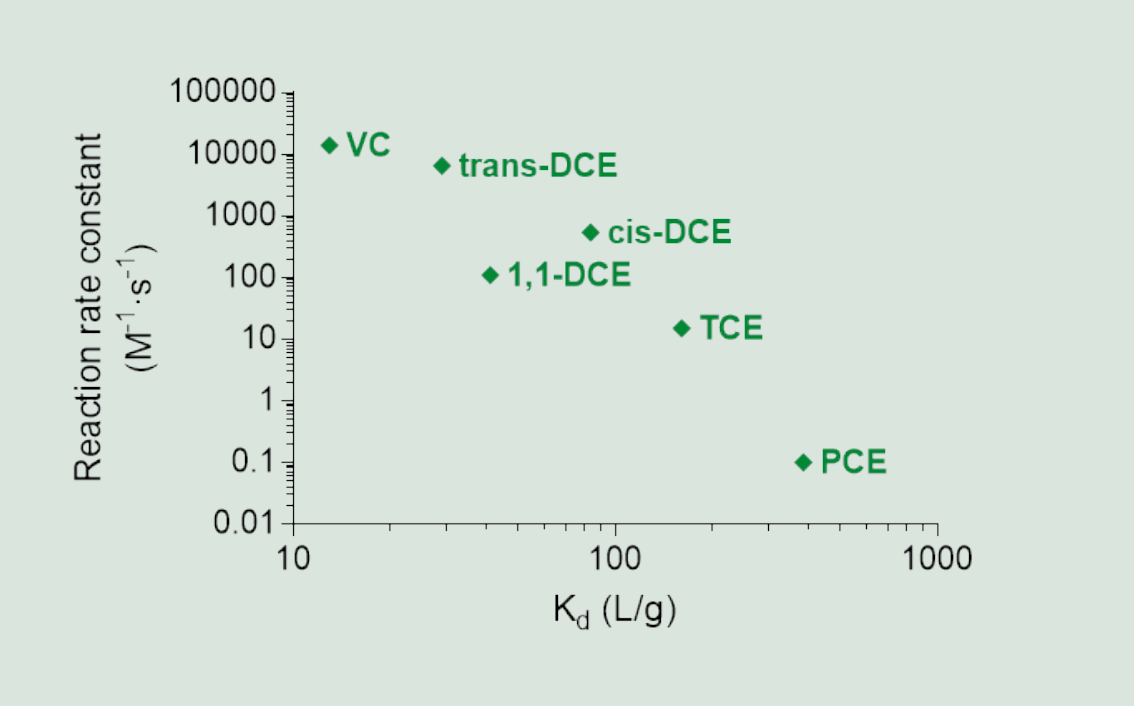
FIGUR 3. Fordeling af forurenende hot spots langs åen.

Resultatet af anaerob nedbrydning af klorerede opløsningsmidler medfører en høj koncentration af vinylchlorid (VC). VC findes i grundvandet ved Grindsted og overstiger miljøkvalitetskriterierne (0,05 µg/L) med op til 32.000 gange.

VC er en kræftfremkaldende og flygtig forbindelse, som ikke sorberes på aktivt kul. VC reagerer dog meget godt med ozon, hvilket giver mulighed for en alternativ løsning til at behandle grundvandet. Reaktionshastighedskonstanterne og Kd-værdierne for de chlorerede opløsningsmidler, der er til stede i grundvandet, er vist i FIGUR 4. Andre forbindelser, der også ses

som følge af forureningen, men som ikke reagerer tilfredsstillende med ozon, har god adsorptionsevne på aktivt kul. Derfor er en kombination af ozonering og polering af Granulated

Activated Carbon (GAC) en egnet pumpe-og-treat-løsning til at fjerne forureningen fra Grindsteds grundvand.



FIGUR 4. Reaktionshastighedskonstant med ozon- og Kd-værdier for forurenende stoffer til stede i Grindsteds grundvand (Kokkoli, Agerholm, Andersen, & Kaarsholm, 2021).

6.2 Karakterisering af Grindsteds grundvand

Grundvandet blev udtaget fra Grindsted (boring 114.2567), og vandparametrene var stabile under prøvetagningen. Prøven blev transporteret til DTU uden headspace. Det rå grundvand blev analyseret for forurenende stoffer, og resultaterne er vist i TABEL 1.

TABEL 1. Forureninger i grundvandet og forureningernes koncentration.

Klorerede opløsningsmidler	Koncentration (µg/L)
Vinylchlorid	1.593,9
1,1-dichlorethylen (vinylidenchlorid)	<QL
trans-dichlorethylen	22,7
cis-dichlorethylen	219,9
1,1,1-trichlorethan	<QL
Trichlorethylen	<QL
Tetrachlorethylen	2,1
Barbiturater	
5-Isopropylbarbitursyre	3,3
Barbital	9,6
Meprobamat	108,0

Klorerede opløsningsmidler	Koncentration (µg/L)
Fenobarbital	1,4
Butobarbital	10,9
Butalbital	29,6
Pentobarbital + Amobarbital	125,8
Secobarbital	19,0
Allobarbital	11,0
Sulfonamider	
Sulfaguanidin	64,2
Sulfanilamid	67,9
Sulfacarbamid	7,6
Sulfacetamid	<QL
Sulfadiazin	2,0
Nikethamide	2,2
Sulfapyridin	<QL
Sulfathiazol	2,8
Sulfamerazin	9,4
Sulfametazin	201,6
Sulfamethizol	17,5
Sulfanilsyre	370,1

6.3 Bestemmelse af nødvendig ozondosis

Grundvandsprøver blev indsamlet fra tre forskellige steder langs Grindsted Å, som er repræsentative for de typiske variationer observeret i dette område, og fra et hot spot for VC. Vandprøverne blev karakteriseret, og resultaterne viste, at forureningen var kompleks med flere forskellige kemikalier i varierende koncentration. VC viste sig at være hovedforureningen med en startkoncentration på 2.962 µg/L (miljøkvalitetskriterier er 0,05 µg/L).

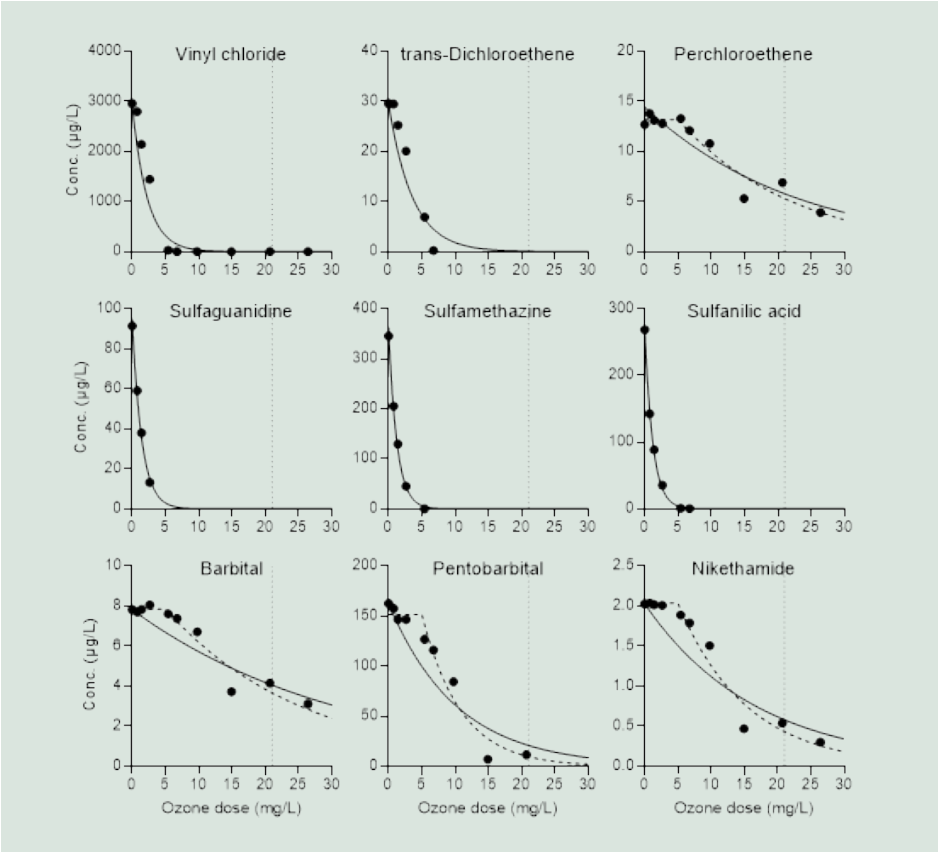
Ozoneringsbatchforsøg blev udført i laboratoriet, hvor ozon blev tilsat til prøver under kontrollerede forhold uden stripning af VC. Forskellige ozondoser blev testet ved at justere indstillingen på ozongeneratoren og derved få forskellige ozonkoncentrationer i gasstrømmen tilført til ozoneringssøjlen. Det nøjagtige ozoninput til systemet blev målt af en ozonanalysator (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH, Berlin, Tyskland) forbundet til udgangen af ozongeneratoren.

Efter ozonering blev prøverne analyseret for chlorerede ethener, sulfonamider og andre forbindelser relateret til forureningen. Resultaterne viste, at reduktionen afhænger af forbindelsens reaktivitet med ozon. For nogle af de forurenende stoffer kan hastighedskonstanter findes i litteraturen, mens andre ikke var tilgængelige, og det var derfor ikke muligt at forudsige, hvilke forbindelser der blev fjernet under ozoneringen forud for forsøget. For forbindelserne med lav ozonreaktivitet (perchlorethen, barbital og nikethamid) skulle ozondosis være større end 5 mg/L, før der skete en reduktion af forbindelserne (FIGUR 6). Dette resultat stemmer overens med det faktum, at alle de stærkt ozonreaktive forbindelser såsom VC, sulfaguanidin, sulfamethazin og sulfanilsyre blev fjernet eller reduceret til lav koncentration ved ozondoser <5 mg/L. Først ved ozondoser >5 mg/L blev der således tilsat en tilstrækkeligt stor mængde ozon til, at resterende ozon kunne reagere med de mere vanskelige forbindelser.

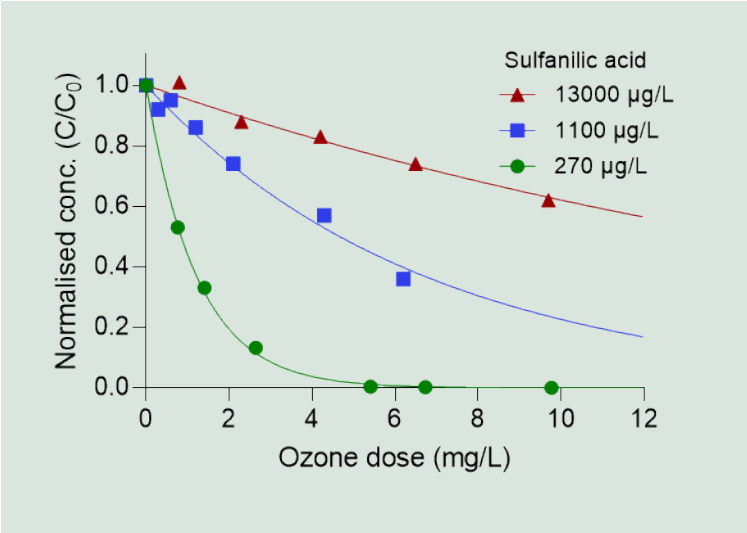
90 % af det tilstedeværende VC, trans-DCE og sulfamethazin blev fjernet ved ozondosis på 4,4 mg/L. Dog blev det observeret, at mængden af ozon, der kræves for at fjerne 90 % VC, va-

rierede i de tre undersøgte grundvandsprøver, selv når prøverne var normaliseret med opløst organisk kulstof (DOC). Omfanget og hastigheden af vinylchloridfjernelse ved ozonering blev påvirket af koncentrationen af sulfanilsyre i grundvandet, som var på 270 µg/L til 13.000 µg/L. Nedbrydningen af VC fulgte pseudo-førsteordens-henfaldskinetik, og virkningerne af pesticidet sulfanilsyre på nedbrydningshastighedskonstanten blev observeret (FIGUR 9). Det blev

observeret, at en højere koncentration af sulfanilsyre medførte langsommere fjernelse af VC, og en højere ozondosis var derfor påkrævet. Den største hastighedskonstant blev observeret, når koncentrationen af sulfanilsyre var 13.000 µg/L. Næsten fuldstændig fjernelse af VC blev opnået ved at tilføre en ozonmængde på 5 mg/L, når den oprindelige koncentration af sulfanilsyre var 270 µg/L. Ikke desto mindre var en dosis på 21 mg/L ozon påkrævet for yderligere at reducere koncentrationen af VC til under miljøkvalitetskriterierne (0,05 µg/L) og samtidig fjerne forurenende stoffer med lav ozonreaktivitet. Ved en pump-and-treat-løsning med en ozondosis på 21 mg/L vil hovedparten af de øvrige forurenende stoffer blive fjernet, især sulfonamiderne, mens andre kun vil blive reduceret i nogen grad.



FIGUR 5. Koncentration af 9 forureningsstoffer efter behandling med forskellige ozondoser i en grundvandsprøve udtaget fra område med høj udledning af vinylchlorid til Grindsted Å, hvor det er sandsynligt, at en behandlingsløsning vil blive placeret.



FIGUR 6. Normaliseret koncentration af vinylchlorid efter behandling med ozon i grundvandsprøver fra 3 steder langs Grindsted Å.

6.4 Pilotdesign

Behandlingen af grundvandet ved Grindsted blev udført i to trin. Først strømmer vandet gennem en afgasfri ozoneringsreaktor. Udløbsvandet blev opsamlet og ledt til GAC-kolonnen, hvor forbindelser, der ikke reagerer tilfredsstillende med ozon, blev fjernet. Som vist på FIGUR 7 blev det rå grundvand opbevaret i et aftræksskab. Under forsøgene blev volumenet af det brugte vand erstattet af nitrogengas for at holde systemet lukket og anaerobt, dels af hensyn til stabiliteten, og dels af hensyn til risikoen for eksponering af personale for vinylklorid.

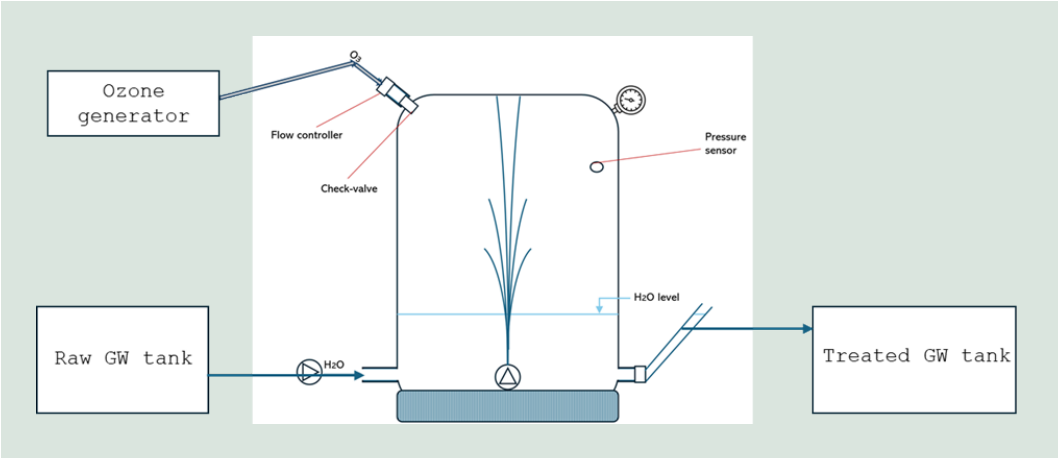


FIGUR 7. Grundvandsprøve fra Grindsted (700L) opsamlet fra boring 114.2567.

6.5 Afgasfri ozonreaktor

Behandlingsprocessen foregik på følgende måde: Grundvandet blev pumpet i den afgasfrie reaktor, hvor vandstanden blev holdt på 1 L. Ozon dannes i ozongeneratoren (Atlas ozongenerator, model fra Absolute Ozone®), og koncentrationen blev målt med en ozonanalysator (BMT 964, BMT MESSTECHNIK GMBH). Et diagram af ozoniseringssystemet er vist i FIGUR 8.

Når gennemstrømningen var stabil, blev ozon tilsat i reaktoren gennem en kontraventil. I reaktoren skabte en dykpumpe et springvand, så vand og ozon blandes og ensartes for at skabe mere kontaktareal mellem ozon og forurening. Det behandlede vand forlod reaktoren ved et overløb, som sikrede konstant vandstand, og blev opsamlet i en tank. Under forsøget blev prøver udtaget på forskellige tidspunkter for at analysere for de klorerede opløsningsmidler, barbiturater og sulfonamider. Det ozonerede vand blev derefter behandlet via en GAC-søjle som en poleringsbehandling. De operationelle parametre er vist i TABEL 2.



FIGUR 8. Skematisk diagram af den afgasfrie ozoneringsbehandlingsproces.

TABEL 2. Driftsparametre under ozonering.

Parameter	Værdi
Grundvandsstrøm	20 L/t
Ozon produktion	7,7 mg/min
Teoretisk leveret ozondosis	23,7 mg/L
Opholdstid	3 min

6.5.1 Polering i GAC-søjle

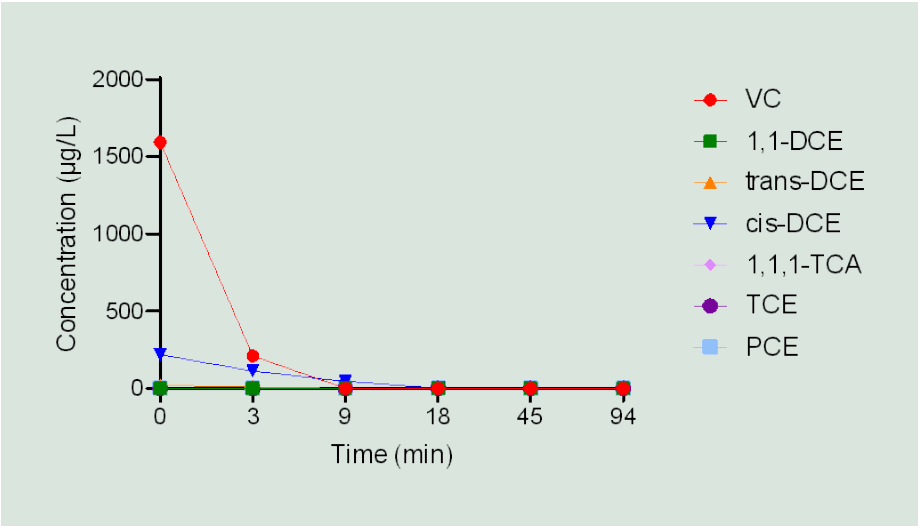
Det ozonerede grundvand blev behandlet gennem en GAC-søjle for at fjerne de resterende forurenende stoffer. Den beregnede porøsitet af den anvendte GAC-kolonne var ~65 %. Vandgennemstrømningen under forsøget var 18 mL/min og eksperimentet varede 28 dage. Spildevandet fra GAC-kolonnen blev opsamlet. På første forsøgsdag blev der taget prøver hvert 15. minut i den første time, hvorefter tidsintervallet blev forlænget til hvert 30. minut og senere til hver time. Fra andendagen blev der indsamlet prøver en gang om dagen.

6.6 Resultater fra pilotforsøg

6.6.1 Fjernelse af klorerede opløsningsmidler under ozonering

Efter ozonering var VC og trans-DCE fuldstændigt fjernet. Koncentration var under kvantificeringsgrænsen efter 9 minutter fra opstart af behandlingen, dvs. 3 opholdstider (FIGUR 9).

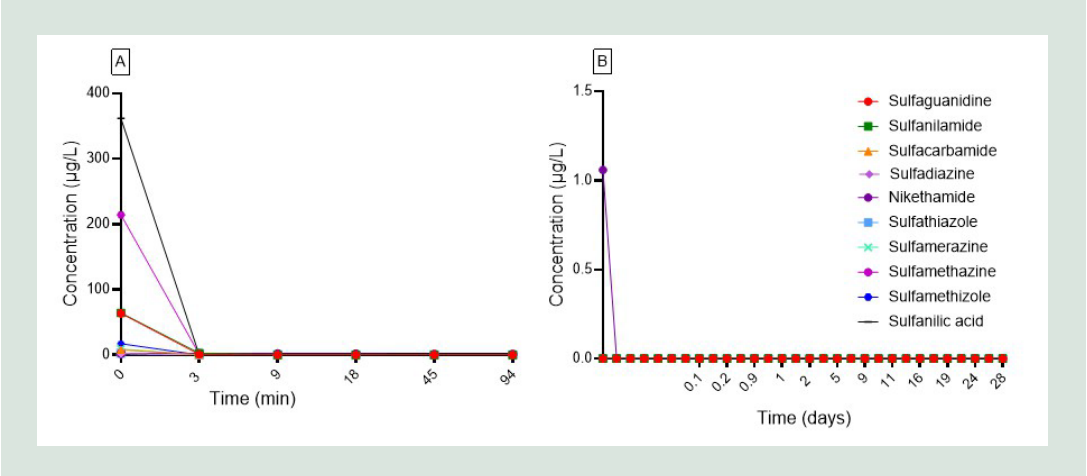
Ydermere var fjernelse af cis-DCE og PCE henholdsvis 99 % og 43 % efter ozonering. 1,1-DCE, 1,1,1-TCA og TCE blev målt i prøverne, men var under kvantificeringsgrænsen i det ubehandlede vand.



FIGUR 9. Koncentration af chlorerede opløsningsmidler analyseret fra Grindsteds grundvand under pilotforsøget med ozon. Den teoretiske leverede ozondosis var 23,7 mg/l.

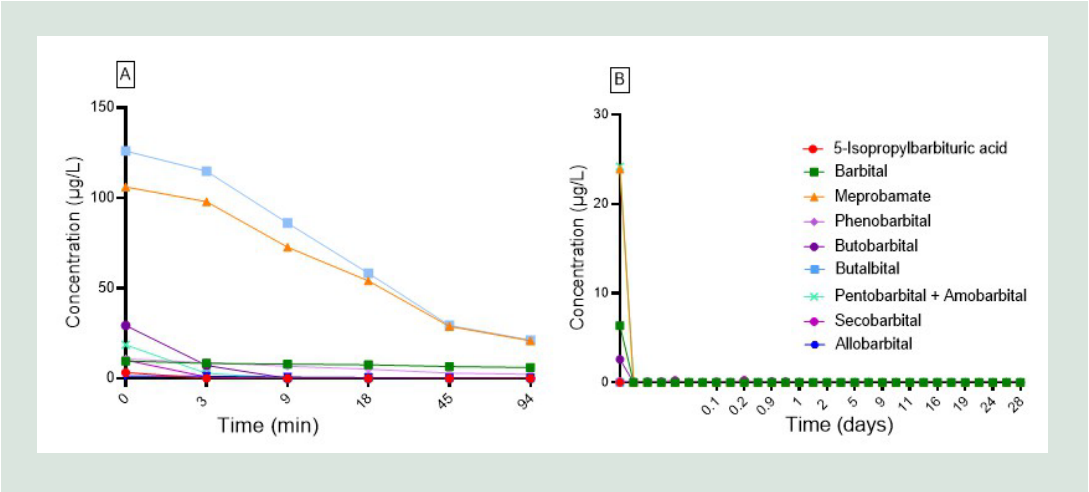
6.6.2 Fjernelse af barbiturater og sulfonamider under ozonering og GAC-behandling

Fjernelsen af sulfonamider under ozonering og GAC-behandling er vist i FIGUR 10. Ved slutningen af ozonforsøget blev der kun påvist Nikethamide i 1,02 µg /L. De resterende forbindelser blev reduceret til under kvantificeringsgrænse. Efter GAC-behandlingen blev det resterende Nikethamide også reduceret fuldstændigt. Sulphapyridin og Sulfacetamid blev målt, men ikke påvist i nogen af prøverne (inkl. råt grundvand). Resultaterne viser tydeligt, at koncentrationerne i udløbet forblev den samme gennem de 28 dage, da der ikke blev observeret gennembrud uanset forbindelserne.



FIGUR 10. Sulfonamides resultater fra ozonering (A) og GAC (B) forsøg.

Profilen under ozonering og GAC-behandling af barbituratforbindelserne er vist i FIGUR 11. Butalbital blev fuldstændigt fjernet under ozonering. Med GAC-behandlingen blev 5-isopropyl-barbitursyre og Allobarbital også fjernet fuldstændigt, og ingen af dem blev påvist i vandet fra GAC-eksperimentet. Resultaterne viser tydeligt, at koncentrationerne i udløbet forblev de samme gennem de 28 dage, da der ikke blev observeret gennembrud uanset forbindelserne.



FIGUR 11. Barbiturat resultater fra ozonering (A) og GAC (B) forsøg.

6.7 Delkonklusion

Fuldstændig fjernelse af VC og trans-DCE fra det forurenede grundvand fra Grindsted blev opnået ved 23,7 mg/L teoretisk leveret ozondosis. Den resterende koncentration af cis-DCE og PCE blev fjernet i GAC-behandlingen. Blandt de analyserede sulfonamider var det kun Nikethamid, der ikke blev fjernet under ozonering, men det blev fuldstændigt sorberet på GAC-kolonnen. 3 ud af 9 barbituratforbindelser blev fjernet under ozoneringen, og resten blev elimineret på GAC-filteret. Med kombinationen af ozonering og GAC-behandling blev alle undersøgte forurenende stoffer fuldstændigt fjernet fra grundvandet. Den fælles anvendelse af ozonering og GAC-filter har et stort potentiale for fremtidige fuldskalaanvendelser til rensning af de forureninger af Grindsted Å, der stammer fra afstrømning af grundvand fra Grindsted by.

7. Case 2: PFAS-fjernelse fra rejektvand fra slammineraliseringsbede ved DIN Forsyning

Multiforsyningsselskabet DIN Forsyning har i forbindelse med bortskaffelse af overskudsslam fra et nærliggende renseanlæg etableret et større slammineralseringsanlæg beliggende på Mådevej i Esbjerg. Her bliver overskydende slam fra renseanlægget sendt til mineralisering til forbedring af slamkvaliteten ved at nedbryde skadelige (miljøfremmede) stoffer. Slammet er blevet kontinuert ført hen på anlæggets 24 bede og har her kunnet mineralisere i flere år. Anlægget modtager ca. 1.000 tons TS årligt fra renseanlægget. Det er estimeret, at der ligger omtrent 82.000 t biologisk overskudsslam fra Rensningsanlæg Øst på bedene. Selve renseanlægget er et 125.000 PE-anlæg med et indløb på ca. 5 mio. m^3 årligt.



FIGUR 12. Anlægget til slammineralisering med 24 slambede hos DIN Forsyning i Esbjerg.



FIGUR 13. Slambedene hos DIN Forsyning i Esbjerg.

Igennem tiden har renseanlægget modtaget PFAS-holdigt spildevand fra en brandskole, fra et deponi og fra oplandet, hvilket har givet svær PFAS-forurening af slammet, der bliver deponeret i bedene. Rejektvandet fra bedene bliver ført tilbage til renseanlægget, og der forekommer således en intern cirkulering af PFAS-stofferne mellem renseanlægget og mineraliseringsanlægget.

PFAS bliver ikke nedbrudt i konventionelle renseanlæg, men vil delvist blive sorberet til slammet og delvist udledt til recipient (Schultz, Barofsky, & Field, 2006; Guo, Sim, Lee, Lee, & Oh, 2010; Arvaniti, Ventouri, Stasinakis, & Thomaidis, 2012; Stasinakis, et al., 2013; Arvaniti, Andersen, Thomaidis, & Stasinakis, 2014). Stofferne, som er ledt ud til recipienten, vil ikke kunne fjernes, da de hurtigt vil blive fortyndet og ende i havet. Her vil koncentrationen af PFAS stige med tiden, hvorfor tilbageholdelse af så meget PFAS som muligt inden udledningen er af stor betydning.

7.1 PFAS-koncentration og -sammensætning i slammet fra slambedene og rejektvandet

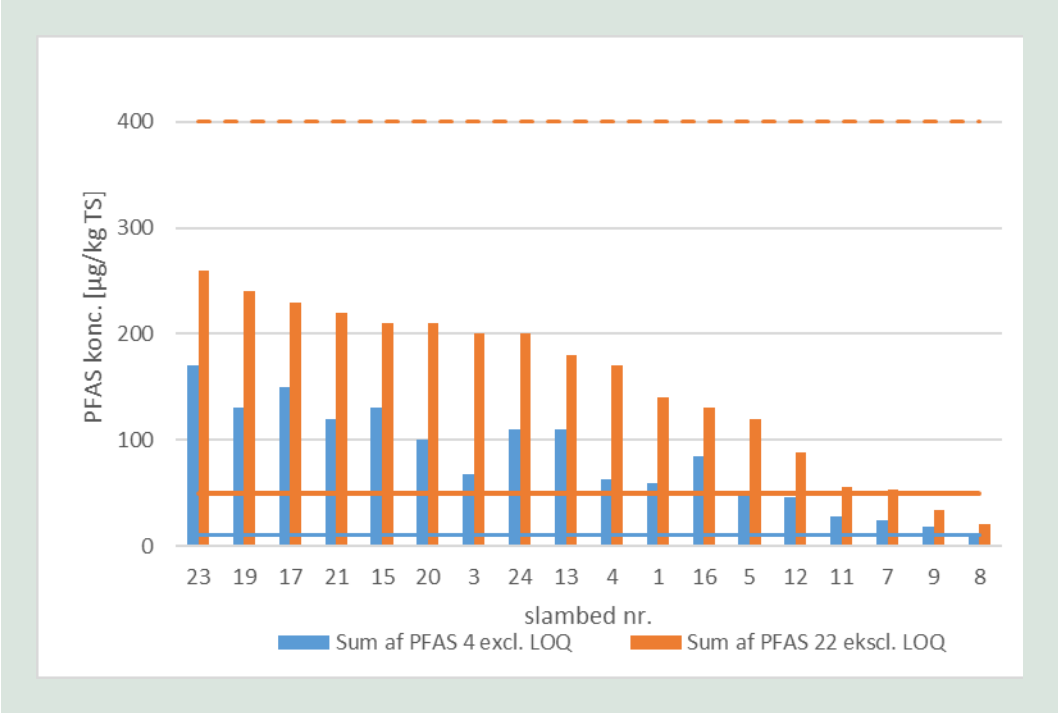
En kortlægning af PFAS-indholdet i slambedene blev initieret for at få overblik over både PFAS-koncentrationerne i bedene og variationen over tid af PFAS i rejektvandet fra bedene (det opsamlede vand fra bedene, der bliver ført tilbage til renseanlægget).

Indledende analyser fra slammet og rejektvandet fra slambedene viste forhøjede PFAS-koncentrationer (FIGUR 1 og FIGUR 2). De grænseværdier for PFAS sum 4 og PFAS sum 22 i slammet, der er angivet i FIGUR 14, er de nye grænseværdier for spildevandsslam til jordbrugsformål fra aftalen om en national handlingsplan for PFAS fra 30 maj 2024 (Aftale om en national handlingsplan for PFAS, 2024), dvs. 0,01 mg/kg TS for PFAS sum 4 og 0,05 mg/kg TS for PFAS sum 22. Dette er en væsentlig skærpelse for PFAS sum 22 i forhold til den tidligere gældende vejledende grænseværdi på 0,4 mg/kg TS.

PFAS sum 4 omfatter følgende stoffer: PFOA, PFOS, PFNA og PFHxS.

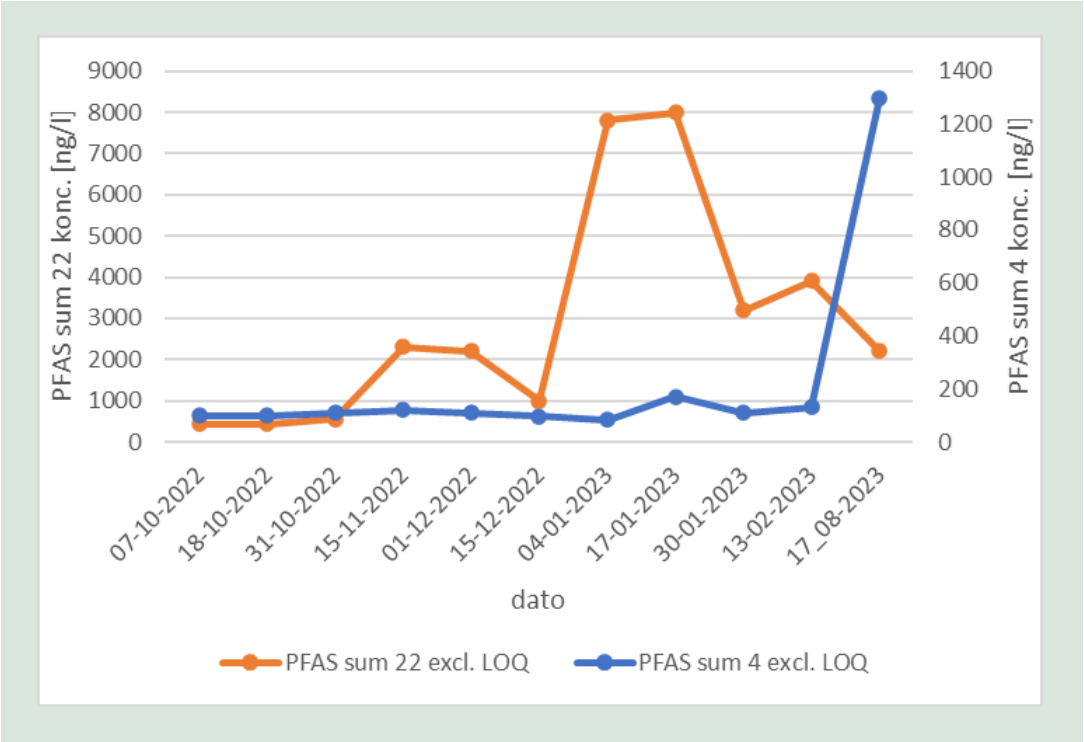
PFAS sum 22 omfatter følgende stoffer: PFBS, PFPS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnS, PFDoS, PFTrS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA.

Som det ses på FIGUR 14, overholder ingen af de undersøgte bede den nye vejledende grænseværdi for PFAS sum 4 på 10 µg/kg TS og 50 µg/kg TS for PFAS sum 22. Slammet i bedene bliver derfor klassificeret som forurenet affald, hvilket forhindrer genanvendelse og udnyttelse af slammets gødningsværdi.



FIGUR 14. PFAS-koncentration i slammet fra slambedene sorteret fra bede med højeste til la-veste koncentration af PFAS. De vandrette linjer indikerer grænseværdierne for slam på 10 µg/kg TS for PFAS sum 4 og 50 µg/kg TS for PFAS sum 22. Den stiplede linje ved 400 µg/kg TS for PFAS sum 22 repræsenterer vejledende grænseværdier for PFAS 22 gældende indtil 30. maj 2024.

FIGUR 15 viser PFAS-koncentrationen i rejektvandet fra slambedene målt på forskellige tidspunkter for at kortlægge variationen af PFAS-koncentrationen i rejektvandet.



FIGUR 15. PFAS-koncentration i rejektvandet fra slambedene på forskellige prøvetagnings-tidspunkter.

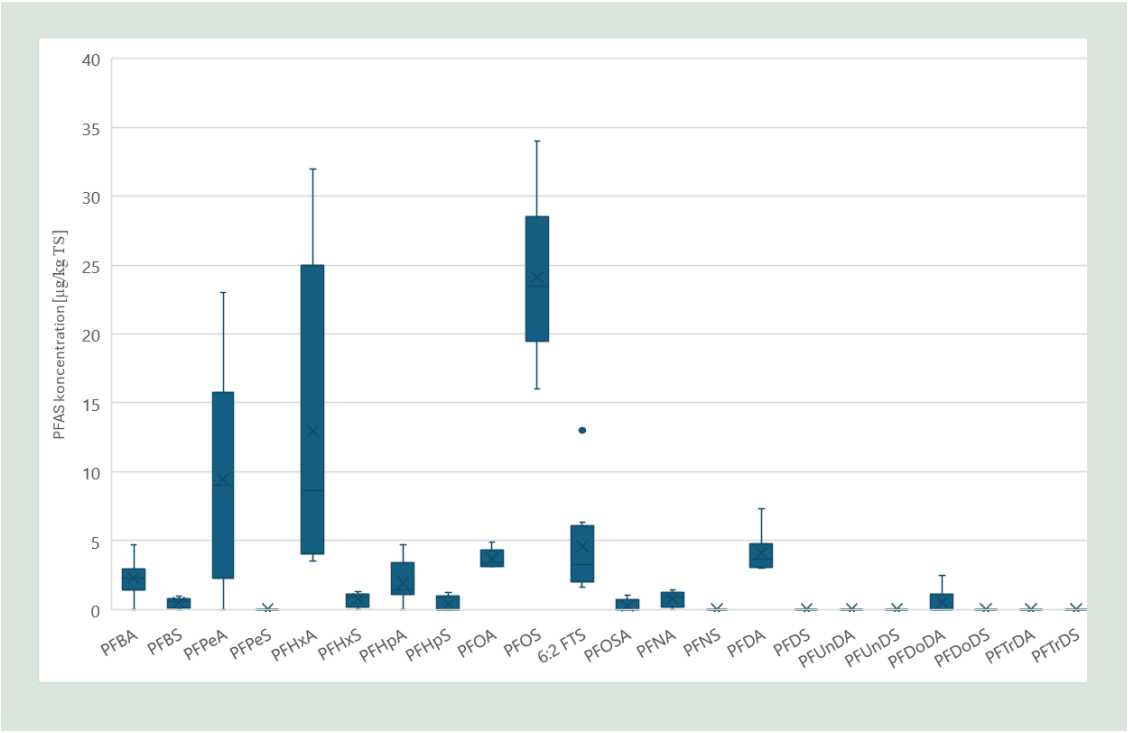
Som det ses på FIGUR 15, ligger koncentrationen af PFAS sum 4 jævnt for størstedelen af målingerne på nær den sidste den 17-08-2023. Det blev observeret, at prøven på tidspunktet havde højere niveau af suspenderet stof ud fra prøvens uigennemsigtige udseende. Prøven kan have været mere koncentreret rejektvand, hvilket potentielt kan forklare det højere niveau af PFAS sum 4 i prøven. Summen af PFAS sum 22 varierer mere signifikant i koncentrations-styrke, hvilket kan indikere, at fysiske forhold som vandmængder, temperatur og pH kan have større indflydelse på PFAS sum 22 end på PFAS sum 4.

Som det fremgår af FIGUR 16, belaster rejektvandet fra slambedene renseanlægget, og man kan tale om en intern cirkulering af PFAS på renseanlægget/slambedene.

Fordelingen af de enkelte PFAS-stoffer i rejektvandet og slamfasen er vist i følgende grafer (FIGUR 16 og FIGUR 17).

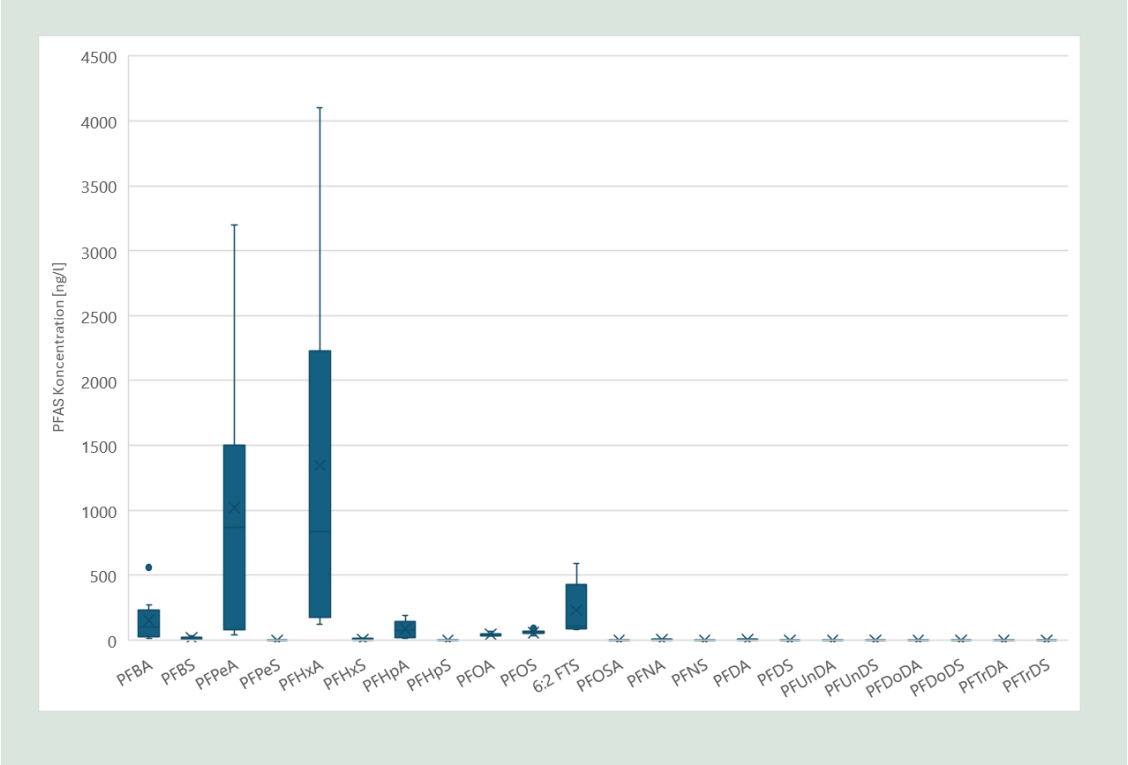
PFAS-stofferne har større eller mindre tendens til at sorbere til slammet i renseanlægget alt efter stoffernes fysisk-kemiske egenskaber og de givne slamegenskaber (pH, temperatur, kat-ionkoncentration m.m.) i de forskellige rensetrin. I litteraturen er det beskrevet, at fordelingsko-efficienterne (fordeling mellem adsorberet stof og stoffet i vandfasen) stiger med længden af fluoralkylkæden, da molekylet bliver mere hydrophobt; at sulfonsyreholdige PFAS viser højere adsorptionskapacitet end carboxylsyre-PFAS med samme kædelængde på grund af deres funktionelle gruppe med højere aciditet; og at methylengrupperne i 6:2 FTS sænker adsorption sammenlignet med PFAS med samme alkylkædelængde. Desuden er adsorptionen afhængig af pH-værdien (faldende ved høj pH), hvorimod adsorption øges med højere kationkoncentra-tion (calcium og ammonium) (Ebrahimi, Lewis, Sales, Suri, & McKenzie, 2021). Guerra et al. beskriver højere forekomst af langkædede PFAS i udrådnet slam end i ikke-udrådnet slam (Guerra, et al., 2014). En række faktorer har således indflydelse på sorptionen af PFAS til slam og dermed også på, hvor hurtigt stofferne desorberer i slambedet og ender i rejektvan-det.

FIGUR 16 viser PFAS-sammensætningen i slammet, der blev tilført slambedene på forskellige tidspunkter, mens FIGUR 17 viser PFAS-sammensætningen i rejektvandet fra slambedene. Selv om prøverne ikke repræsenterer samme prøvetagningsdage, er konklusionerne entydige.



FIGUR 16. Boksplot over PFAS-fordelingen i slammet fra renseanlægget. Hvert boksplot for hver af de 22 PFAS-forbindelser repræsenterer 8 slamprøver.

De langkædede PFAS (PFOA, PFOS og PFDA findes næsten udelukkende i slam, mens 6:2 FTS og de kortkædede PFAS sorberes svagere, hvorfor de i højere grad findes i rejektvandet fra slambedene (se FIGUR 16 og FIGUR 17).



FIGUR 17. Boksplot over PFAS-sammensætningen i rejektvandet på prøvetagningstidspunkterne. Hvert boksplot for hver af de 22 PFAS-forbindelser repræsenterer 10 prøver.

De 5- og 6-kulstofkædede karboxylsyrer (PFPeA og PFHxA) dominerede i rejektvandsfasen, mens der også blev påvist lavere koncentrationer af den kortkædede karboxylsyre (PFBA) og længerekædede karboxylsyre (PFHpA og PFOA) samt små koncentrationer af PFOS. Desuden blev i overensstemmelse med litteraturen (Ebrahini et al., 2021) fundet relativt høje koncentrationer af 6:2 FTS. 6:2 FTS er ikke inkluderet i de nye PFAS sum 24-grænseværdier for ferskt og marint vand på 4,4 ng/l PFOA-ækvivalenter, men blev påvist i betydelige mængder i rejektvandet fra slambedene. Dette burde være et OBS-punkt i forhold til analyser af vandprøver i fremtiden, når analyserne vil gå over til PFAS 24-analyser.

7.2 PFAS-fjernelse fra rejektvandet

En effektiv PFAS-fjernelse fra rejektvandet med ionbytteresiner kræver forudgående reduktion af organisk stof (her målt som COD) til et minimum for at fjerne så meget konkurrerende stof til bindingsstederne på resinet som muligt. Hertil blev biologisk fjernelse testet, da denne løsning er modstandsdygtig overfor de fluktuerende koncentrationer af kulstof i rejektvandet som følge af vejret.

7.2.1 Biologisk COD-fjernelse fra rejektvandet

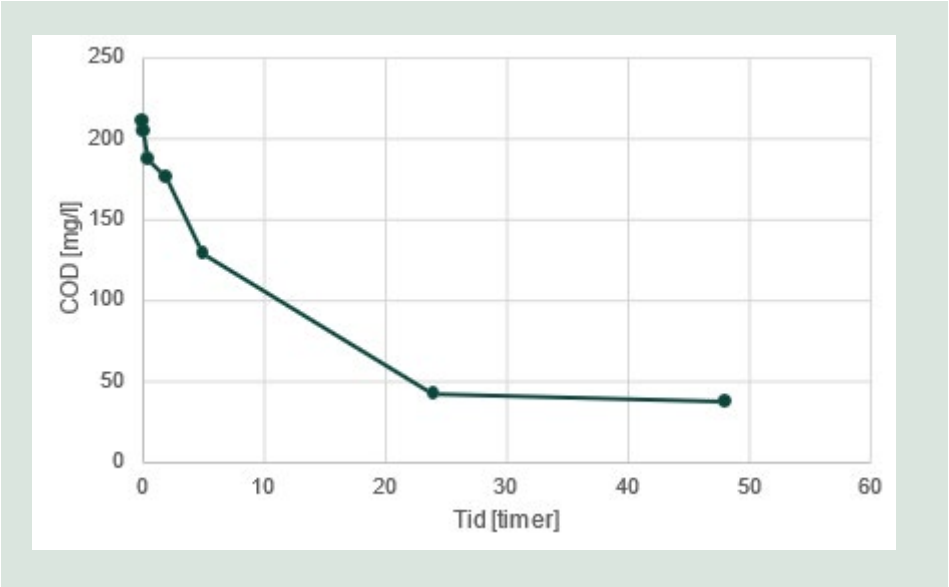
En del af den organiske belastning viste sig at være bionedbrydelig og blev derfor forsøgt fjernet i en Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). Labskalaforsøg er vist i det følgende (FIGUR 18 og FIGUR 19).



FIGUR 18. MBBR-opstilling i laboratorieskala til fjernelse af bionedbrydeligt, organisk stof.

Over en periode på 3 uger blev biofilmbærere (AnoxKaldnes K5) med etableret biomasse fra et renseanlæg tilpasset til rejektvandet fra DIN Forsynings slambede i en MBBR med en volumen på 3 L med en fyldvolumen af bærere på ~20 %. Vandet blev udskiftet ugentligt og bestod af 80 % vand fra slambedene og 20 % postevand med tilsætning af organisk materiale i form af acetat i en fosfatbuffer.

Efter tilpasningsfasen blev COD-fjernelseseffektiviteten testet ved at tilsætte 50 % råvand fra slambedene, 50 % postevand og 100 mL acetat/fosfatbuffer til de tilpassede bærere. Det målte COD-niveau i væsken, som primært skyldtes acetat/fosfatbufferen, var omkring 145 mg/L. COD-koncentrationen blev målt løbende, og resultaterne er vist i FIGUR 19.



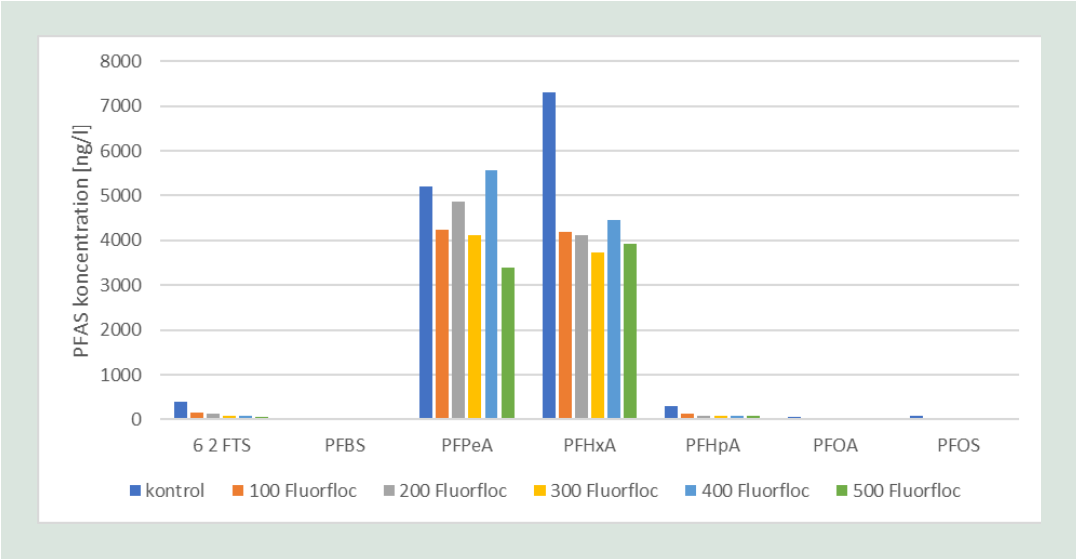
FIGUR 19. COD-omsætning i MBBR med rejektvand fra DIN Forsynings slambede tilsat fosfatbuffer.

Biofilmen på bærerne var meget effektiv til at nedbryde en stor del af det organiske stof i rejektvandet fra slambedene samt fra acetat/fosfatbufferen. Efter 5 timer var 39 % af COD blevet omsat, hvilket resulterede i en restkoncentration på 129 mg/L. Efter 24 timer var 80 % af COD omsat med en restkoncentration på 42 mg/L, hvor COD-koncentrationen stabiliserede sig. Når COD fra fosfatbufferen blev trukket fra, var omsætningen fra rejektvandet alene 36 % efter 24 timer og 43 % efter 48 timer. Dette indikerer, at en del af COD i rejektvandet er biologisk nedbrydelig. Hvis der er behov for et rensetrin med adsorption på ionbytteresiner, bør man overveje at etablere et biologisk trin til reduktion af COD før adsorptionstrinnet forud for dette.

7.2.2 Kemisk forbehandling af rejektvandet fra slambedene

Da rejektvandet indeholder partikulært stof, som vil tilstoppe et resinfilter, blev kemisk forbehandling også testet. Den kemiske forbehandling af rejektvandet fra slambedene havde til formål at fjerne så meget organisk stof (især partikulært stof) og PFAS som muligt og bestod af koagulering/flokkulering med aluminiumsklorid (PAX 100 mL/m^3, Alfloc 4), et PFAS-specifikt flokkuleringsmiddel (Flourfloc) efterfulgt af polymer (1,15 g/m^3 Nerolan 1587).

Den optimale Fluorfloc-koncentration blev testet i laboratoriet ved at tilsætte forskellige Fluorfloc-koncentrationer (100 til 500 mL/m^3) til PAX- og polymerforbehandlet rejektvand (se FIGUR 20).

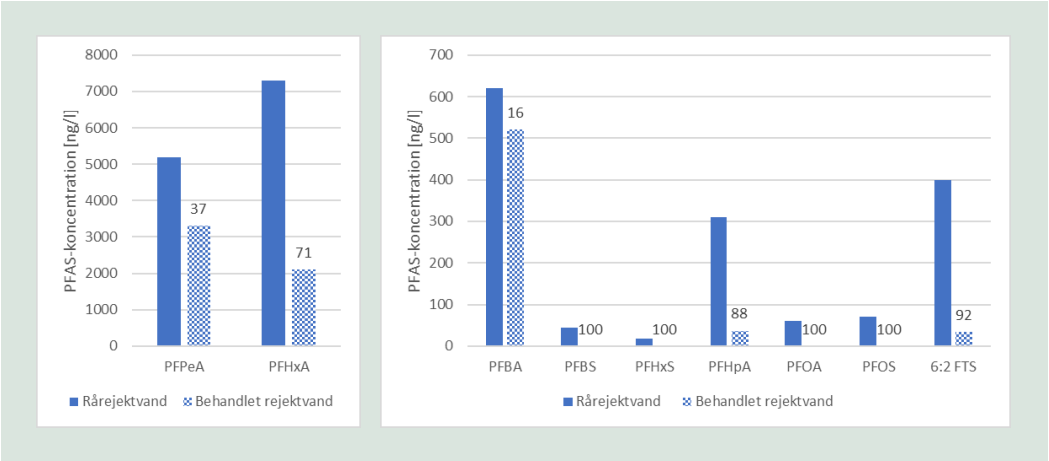


FIGUR 20. Tilsætning af forskellige Fluorfloc-koncentrationer til PAX- og polymerforbehandlet rejektvand fra slambedene for at finde den optimale Fluorfloc-koncentration til fjernelse af PFAS.

Laboratorieforsøget viste, at tilsætning af 100 mL/m^3 Fluorfloc var tilstrækkeligt til effektiv fjernelse. Der blev ikke opnået yderligere fjernelseseffekt ved højere koncentrationer. Det er kendt, at Fluorfloc virker mest effektivt på langkædede PFAS-stoffer og sulfonsyrer. Jo kortere kæderne er, desto dårligere er fjernelsen, hvilket også observeres i resultaterne, hvor reduktionen af PFPeA var ringere end for PFHxA eller sulfonsyren (6:2 FTS i dette tilfælde).

Forbehandlingen af rejektvandet fra slambedene blev udført onsite med PAX, polymer og 100 mL/m^3 Fluorfloc i en 1 m^3 palletank. Flokke dannet ved flokkuleringen var skrøbelige, men bundfaldt hurtigt. Det blev derfor besluttet, at simpel dekantering var tilstrækkeligt til at adskille vand- og slamfraktionerne. Efter dekantering havde slamfraktionen et volumen på ca. 100 L med en tørstofkoncentration (SS) på 0,115 g/m^3.

Effekten på PFAS-fjernelsen fra rejektvandet ved forbehandling er vist i FIGUR 21.



FIGUR 21. PFAS-fjernelse fra rejektvand ved forbehandling. De forskellige PFAS-stoffer i re-jektvandet er vist før og efter forbehandlingen med PAX, polymer og Fluorfloc efter sett-ling af slammet. Tallene på behandlet rejektvand-kolonnerne indikerer % PFAS-fjernelse. Ved angivelse af 100 % lå værdien under detektionsgrænsen.

PFAS sum 4 (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS) kunne ikke detekteres i vandet efter forbehand-ling, men var til stede i relativt lave koncentrationer i det ubehandlede vand (PFOA og PFOS).

Der blev opnået høje fjernelsesgrader for mange PFAS sum 22-stoffer (57 %). Senere gen-nemførte test i pilotskala med 500 mL/m^3 PAX, 500 mL/m^3 Fluorfloc og 30 mL/m^3 råpolymer 1597 viste fjernelse af PFAS sum 22 på 85 %. Generelt bliver sulfonsyrerne fjernet mere effek-tivt end carboxylsyrerne, og kædelængden har betydning for fjernelsesgraden (jo kortere kæ-delængde, jo ringere fjernelsesgrad), hvilket også blev påvist i projektet PFASinator (Lindholst, et al., 2024).

Error! Reference source not found.viser fordelingen af PFAS i rejektvandet og slamfraktio-nen efter forbehandling med PAX, polymer og Fluorfloc.

7.2.3 Adsorption af PFAS til ionbytteresiner

For at vise indflydelsen af COD på adsorptionseffektiviteten af resinkolonnerne blev der desig-net et forsøg med forskellige forbehandlingsteknikker, der burde føre til forskellige COD-ind-hold i vandet (kemisk forbehandling efterfulgt af biologisk COD-fjernelse (MBBR) og ozonering i kombination med biologisk rensning). Det viste sig dog, at råvandet i de fire tanke ikke var ens, hvorfor vandet efter behandlingerne ikke viste de forventede COD-koncentrationer.



FIGUR 22. Opstilling til adsorptionsforsøg med forskelligt forbehandlet vand (venstre), der blev ført over resinkolonner (højre).

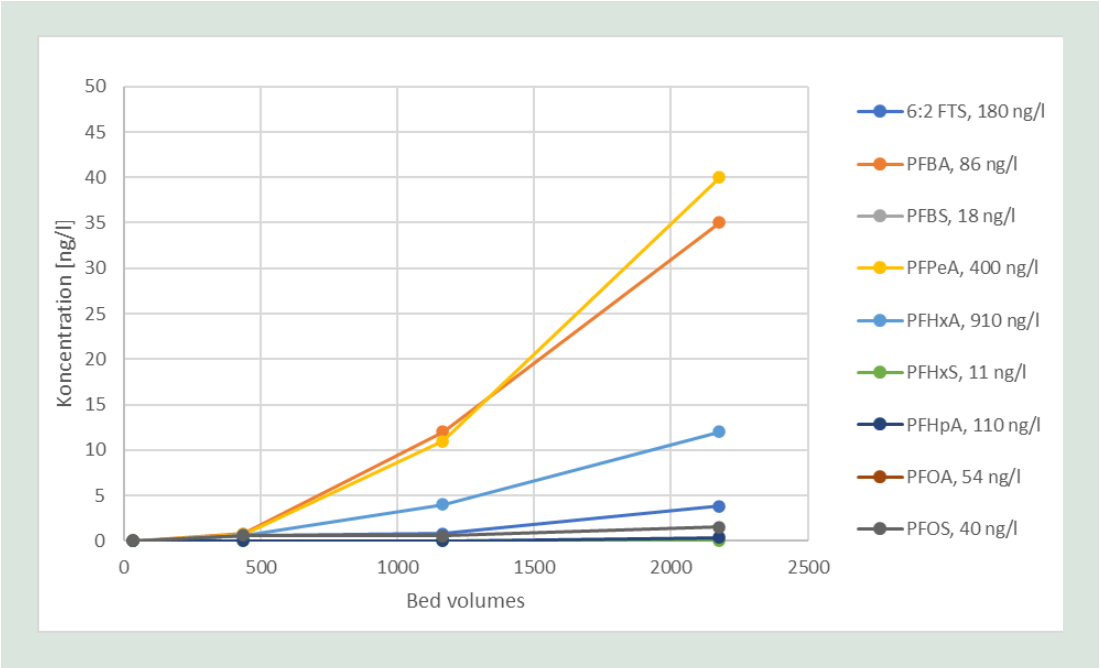
Adsorptionsforsøg på resinkolonner bliver derfor udelukkende vist med ubehandlet vand. I TABEL 3 er renseeffektiviteten i % efter resinkolonnen angivet efter 1.200 og 2.200 behandlede bed volumes.

TABEL 3. Renseeffektivitet af resinet [%] efter 1.200 og 2.200 Bed volumes.

BV	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	6 2 FTS
1.200	86	100	98	100	100	100	100	99	100
2.200	59	100	91	99	100	100	100	96	98

Renseeffektiviteen var generelt meget høj i det undersøgte tidsrum på nær for den kortkædede carboxylsyre PFBA. Carboxylsyren med et C-atom mere (PFPeA) bliver tilbageholdt lidt

længere, mens der ikke ses nævneværdigt gennembrud af PFAS med længere kædelængde op til 2200 BV (bed volumes) (se TABEL 3).



FIGUR 23. PFAS-koncentration i udløbsvandet fra resinkolonner (Purolite PFA694E). Indløbsvand var ubehandlet rejektvand fra slambedene. Koncentrationen, der er angivet efter PFAS-navnene, indikerer indløbskoncentrationerne af de forskellige PFAS-stoffer.

FIGUR 23 viser koncentrationen af de forskellige PFAS-forbindelser i udløbsvandet fra resinkolonnen over antal behandlede bed volumes. Som forventet er det de kortkædede carboxylsyrer (PFBA og PFPeA), som viser gennembrud først.

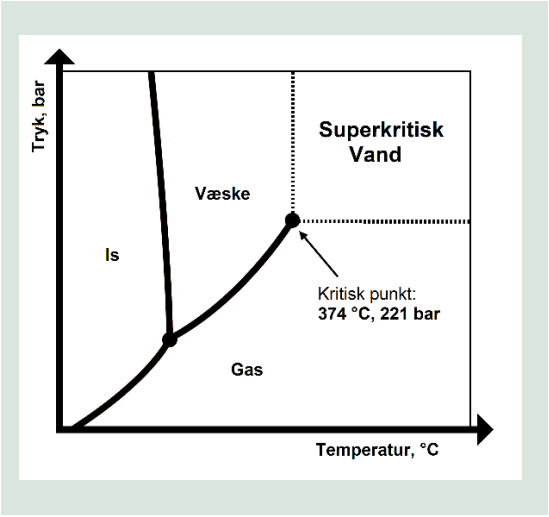
Adsorptionsteknikken er en meget omkostningstung løsning, da adsorptionsmaterialet (resinet) skal skiftes ofte, og burde derfor kun anvendes, hvor kravene er meget strikse i forhold til udledt PFAS. Forsøgene har vist, at simpel forbehandling med fældningskemi og PFAS-specifikt flokkuleringsmiddel fjerner en meget stor del af PFAS, som i mange tilfælde vil løse en stor del af problemet.

7.3 PFAS-destruktion ved kombineret sub- og superkritisk oxidation

Gennem flokkuleringsslamfraktionen og resinerne er PFAS blevet opsamlet fra vandfraktionen og er dermed opkoncentreret til et meget mindre volumen, som skal destrueres. Dette sker ved, at resinet eller flokkuleringsslammet udsættes for sub- og superkritisk oxidation som alternativ til højtemperaturforbrændning. Ved sub- og superkritisk vandoxidation udnyttes vands varierende egenskaber ved højt tryk og høj temperatur, hvorved man kan nedbryde organiske miljøgifte delvist (subkritisk vandoxidation) eller fuldstændigt (superkritisk vandoxidation) ved introduktion af ilt.

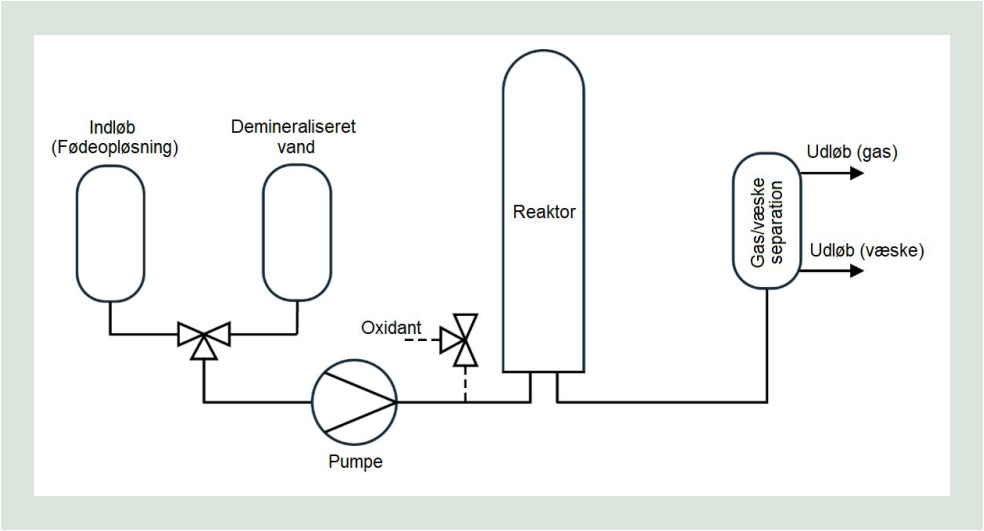
Vand opnår superkritisk tilstand ved temperatur og tryk over henholdsvis 374 °C og 221 bar, hvilket kaldes det kritiske punkt (FIGUR 24). Ved vands kritiske punkt vil densiteten nærme sig gaslignende tilstande, men uden en direkte faseovergang; det vil sige, at der ikke længere kan skelnes mellem vands gas- og væskefase, mens der i stedet vil forekomme en kombination af de to faser og deres egenskaber. Superkritisk vand har derfor opløselighedsegenskaber som væske, men masseoverførselsegenskaber som gas. Egenskaberne for den superkritiske væske vil kontinuerligt variere, når temperatur og tryk øges (Kuts, 2007), hvor bl.a. densiteten,

ionproduktet og den dielektriske konstant falder med stigende temperatur (Zeng, Yu, Qu, Li, & Wanf, 2020).



FIGUR 24. Fasediagram for vand inklusive det kritiske punkt.

Et simplificeret procesflowdiagram af anlæggenes opbygning kan ses i FIGUR 25. Anlægget kan håndtere PFAS-koncentrationer i størrelsesordenen mg/l, og for nogle typer af PFAS kan der endda destrueres koncentrationer i størrelsesordenen g/L, uden at der dannes giftige nedbrydningsprodukter eller gasser. Faste medier såsom aktivt kul og resiner, der bruges til opsamling af bl.a. PFAS og pesticider kan også destrueres fuldstændigt i anlægget ved at introducere disse i vandige opløsninger op til 10 vægtprocent af suspenderede stoffer.



FIGUR 25. Simplificeret procesflowdiagram af Aquarden Technologies' CWO/subCWO-anlæg. Fødeopløsningen, som skal oprenses, tryksættes og blandes med oxidanten (iltberiget luft), hvorefter den opvarmes ved introduktion til den varme reaktor. Oxidatio-nen foregår inde i reaktoren, og det behandlede vand forlader systemet gennem en varmeveksler, som sørger for, at reaktionsenergien udnyttes inde i re-aktoren, inden vandet gøres trykløst og væske og gas separeres. Der er ikke mekanisk omrøring i re-aktoren, men den indre varmeveksler samt luftflowet giver turbulens, hvilket sikrer, at der ikke er nogen stillestående zoner. Anlægget er drevet af elektricitet, og der tilsættes derfor ikke brændsel til opløsninger, som skal destrueres.

Der er udført tre destruktionstest af PFAS-forurenede matricer ved enten sub- eller superkritisk vandoxidation hos Aquarden Technologies. To af testene var i laboratorieskala og med komponenter anvendt til oprensning af rejektvand hos DIN Forsyning, flokkuleringsslam samt resiner, hvorimod den sidste test var fuldskaladestruktion af resiner tilsat PFAS.

Indholdet af PFAS på brugte resiner kan være tæt på umuligt at estimere, især når PFAS-koncentrationen af vandet, der oprenses, har stor variation i koncentration og sammensætning, hvilket er tilfældet for rejektvandet fra DIN-forsyning. Direkte analyse af PFAS, som er adsorberet på resiner, udbydes på nuværende tidspunkt ikke på miljølaboratorier i Danmark, hvorfor det blev besluttet at foretage en kontrolleret fuldskalatest, hvor en laboratorieblanding af resiner og PFAS blev destrueret.

7.3.1 Anvendte analysemetoder

For at undersøge destruktionseffektiviteten og i et forsøg på at opstille fluormassebalancer blev der udført analyser på ind- og udløbsopløsninger samt på udstødningsgas. For indløbsopløsninger og udløb (effluent) blev der udført analyser af Eurofins A/S, ALS Danmark A/S, Aquarden Technologies og anden samarbejdspartner.

PFAS sum 22 blev valgt som den primære analyse af PFAS-stoffer fremfor AOF (adsorberbart organisk fluor), da detektionsgrænsen for AOF er for høj for 2/3 af de tests, der er udført i dette projekt. AOF er udført for fuldskalatesten, men af et ikke-akkrediteret laboratorium (en Aquarden Technologies-samarbejdspartner), hvorfor PFAS sum 22 bruges til at opnå den lavere detektionsgrænse i bestemmelse af destruktionseffektivitet.

Derudover er der analyseret for fluorid hos enten Eurofins A/S eller ALS Danmark A/S og for trifluoreddikesyre (TFA) hos ALS Danmark A/S. Der blev også analyseret for TFA, da det

vurderes som værende et muligt nedbrydningsprodukt i destruktionen af PFAS (Li, Austin, Moore, Pinkard, & Novosselov, 2023).

Aquarden Technologies har udført målinger af pH ved elektrode eller indikatorpapir samt analyse af COD og karbonat, CO_2^-, ved brug af Hach Lange Kuvette Test Kits. COD anvendes til bestemmelse af nedbrydningsgraden af ikke-PFAS relateret organisk materiale såsom resiner. Karbonat anvendes ved subCWO tests, hvor dannelsen af CO_2 er lav.

For udstødningsgassen blev der ved Aquarden Technologies udført analyser af CO_2 for de to test i laboratorieskala med resiner og flokkuleringsslam fra DIN Forsyning vha. Gastec Colour Detector Tubes. For at undersøge indholdet af mulige fluorerede stoffer i gassen blev der udtaget 3 gasposer a 1 L som blev sendt til Teknologisk Institut, hvor det blev analyseret vha. PTR-MS (Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry), samt 2 gasprøverør a 1 L, som blev analyseret på Københavns Universitet.

PTR-MS'en kan ikke skelne mellem fluorerede og ikke-fluorerede stoffer ud fra deres masse alene. Der vil således være en del krydsinterferens fra andre flygtige, organiske stoffer (VOC'er), enten som fragmenter eller forbindelser, som har molekylemasser, der ligner de muligt påviste fluorerede stoffer. Dette er især udtalt for forbindelser med lavere molekylmasse såsom CF_4, CH_2F_2 og CHF_3. Det kan derfor være tæt på umuligt at differentiere mellem mulige fluorerede forbindelser og VOC'er fra resiner, flokkuleringsslammet eller blot kontaminering fra rummet, anlægget eller pumpen brugt til opsamling af gassen.

Grundet usikkerheden i PTR-MS-metoden blev der også udtaget prøver, som er undersøgt ved IR-spektroskopi ved Copenhagen Center for Atmospheric Research (CCAR) hos Københavns Universitet. Der blev udtaget 2 gasprøverør ved hvert forsøg, som blev introduceret til et kammer, der er tilknyttet et FTIR-spektrometer, der måler direkte i kammeret. Et sådant kammer anvendes sædvanligvis til at bestemme reaktionshastigheder og mekanismer for bl.a. fluorerede drivhusgasser i atmosfæren ved brug af FTIR og UV-lamper (Nilsson, Eskebjerg, & Johnson, 2009). Ved hjælp af referencespektre vil man kunne estimere koncentrationen for bl.a. CHF_3 i gasprøverne.

For alle 3 tests er der udtaget referenceprøver af udløbsvandet for at bestemme anlæggets blindniveau. Da især laboratorieanlægget har håndteret høje PFAS-koncentrationer (op mod 400 mg/l), kan det ikke undgås, at rør m.m. er forurenet i højere eller mindre grad. Anlægget renses altid efter destruktion af PFAS-holdige medier, men det er desværre ikke muligt at rense til et blindniveau under detektionsgrænsen.

7.3.2 Test 1: Fuldskalatest for superkritisk vandoxidation af resiner med PFAS

En fuldskalatest blev udført på Aquarden Technologies' SuperOx® SCWO-anlæg. Testen er udført med en laboratorieopløsning af resiner (Purolite PFA694E) og en kendt mængde PFAS, da det ellers er svært at analysere koncentrationen af det adsorberede PFAS på resinerne. Uden at kende PFAS koncentrationen kan destruktionsgraden heller ikke estimeres. Anlægget blev startet op med ubrugte resiner, indtil en stabil oxidation var opnået, hvorefter de PFAS-forurenede resiner blev tilsluttet.

Fødeopløsningen bestod af 6,7 % w/w resiner samt 12.400-14.600 µg/l PFAS og 0,25 % w/w NaOH til neutralisering af syredannelse ved nedbrydning af både PFAS og resiner. Testen forløb med et reaktortryk på ca. 240 bar, en reaktortemperatur på højst 625 °C samt et flow på 110 L i timen af resinopløsningen. Der blev opsamlet en anlægsblind, da opvarmning var fuldendt, samt effluent til analyse og bestemmelse af destruktionseffektivitet. Analyseresultater fra test 1 kan findes i TABEL 4.

TABEL 4. Analyseresultater for fuldskala-SCWO af resiner med PFAS (test 1).

Analyse†		Indløb, Fødeopløsning	Udløb, Blind	Udløb, Effluent
COD [mg/L]	AQT	110.000 ± 22.000	8,57 ± 1,71	17,1 ± 3,4
Vægtprocent [% w/w] ‡	AQT	~6,7	-	-
pH	AQT	~13 *	-	8,41
PFAS [µg/L] **		12.400-14.600	<3,0	<3,0
PFAS, sum 22 [µg/L]	ALS	-	0,072 ± 0,022	0,075 ± 0,023
PFOS [µg/L]	ALS	-	0,072 ± 0,022	0,075 ± 0,023
Trifluoreddikesyre [µg/L]	ALS	-	<0,050	<0,050
Fluorid [µg/L]	EUF	<500	<50	7.300 ± 1.095

† Analyser udført enten på Aquarden Technologies' eget laboratorium (AQT), ikke-akkrediteret, hos ALS Danmark A/S (ALS), akkrediteret, eller hos Eurofins A/S (EUF), akkrediteret. ‡ Vægtprocent er baseret på COD-måling. * pH målt med pH-indikatorpapir. ** PFAS-indhold er estimeret ud fra enten volumen tilsat eller AOF-analyser udført af Aquarden Technologies' samarbejdspartner.

Der blev ikke observeret farve eller faststof i prøverne udtaget under testen. Det fundne PFAS-indhold i både anlægsblinden og effluenten stammer fra PFOS. Udstyrskontaminering kan desværre ikke undgås, hvorfor der også findes et indhold af PFOS i anlægsblinden, som er næsten identisk med indholdet i effluenten. Fratrækkes anlægsblinden fra indholdet fundet i effluenten, er PFAS-indholdet i fødeopløsningen reduceret ned til 0,003 µg/l (3 ng/l), hvilket er en destruktionsgrad på >99,9999%. Derudover er der en analyseusikkerhed på 30 %, hvorfor de to resultater er identiske, når analyseusikkerhederne tages i betragtning. Der blev ikke fundet et indhold af TFA, hvilket tyder på fuldstændig nedbrydning af PFAS-forbindelserne, når først oxidationen er igangsat. Ud fra analyseresultaterne i TABEL 4 kan der beregnes destruktionseffektivitet af COD og PFAS samt genfindingsgrad af fluorid, hvilket kan findes i TABEL 5.

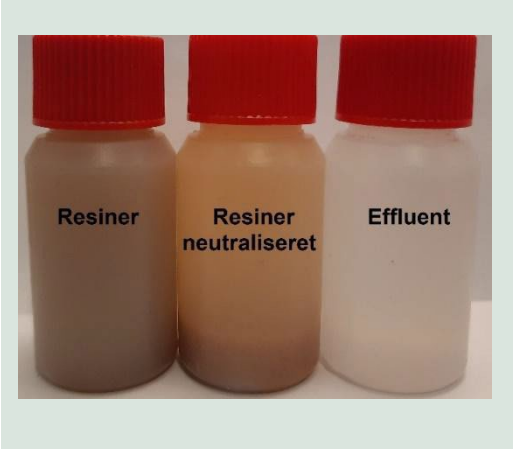
TABEL 5. Destruktionseffektivitet af COD og PFAS i test 1, SCWO af resiner med PFAS i stor skala samt genfindingsgrad af fluorid, F^-.

	Destruktionseffektivitet (fratrukket blind)		Genfinding
COD	>99,98 %	(>99,99 %)	-
PFAS	>99,999 %	(>99,9999 %)	-
Fluorid, F^-	-	-	77,7-91,3 %

Når PFAS nedbrydes i SCWO anlægget, vil der blive frigivet fluoridioner, ligesom der vil blive dannet kuldioxid (CO_2) og eventuelt sulfat (SO42-), hvis PFAS-forbindelsen indeholder en sulfonylgruppe. Ved en PFAS-koncentration på 12.400-14.600 µg/l vil det højst mulige fluorid, der kan frigives være 8.000-9.400 µg/l. Der blev målt et indhold på 7.300 µg/l fluorid i effluenten, hvilket svarer til 77,7-91,3 % af det mulige fluoridindhold. Da der i reaktoren vil være en subkritisk zone med større opløselighed, vil fluoridionerne have en tendens til at opkoncentrere i væskefasen, hvorfor det ikke er muligt at opstille en fuldstændig massebalance. Denne opkoncentrering blev bekræftet ved udtagning af subkritiske prøver ved nedkølingen af anlægget, hvor der blev fundet en fluoridkoncentration på 9900 µg/l, da anlæggets temperatur var kølet til 374 °C. Da der stadig tilføres vand til anlægget under nedkølingen, vil det målte indhold være lavere end det reelle indhold i den subkritiske zone under testen.

7.3.3 Test 2: Superkritisk vandoxidation af resiner fra DIN Forsyning

Ionbytterresiner fra 4 kolonner anvendt hos DIN Forsyning blev sendt til destruktion via SCWO. Hos Aquarden Technologies blev en blanding af resiner fra de 4 kolonner findelt i demineraliseret vand til en opløsning bestående af ca. 0,9 % w/w resiner i vandig opløsning. Derudover blev opløsningen neutraliseret med natriumhydroxid, NaOH, til pH 13 for at sikre saltdannelse frem for syredannelse i anlægget. I FIGUR 26 ses fødeopløsningen med de fin-delte resiner samt effluenten efter oprensning. Det blev noteret, at resinblandingen et par timer efter neutralisering med base havde skiftet farve.



FIGUR 26. Opløsninger fra test 2, SCWO med resiner fra DIN Forsyning. Fra venstre mod højre er vist: findelte resiner, fødeopløsning neutraliseret med base og effluent efter oprensning.

Testen forløb med et reaktortryk på ca. 235 bar, en reaktortemperatur på højst 595 °C i den superkritiske zone og 360 °C i den subkritiske zone samt et flow på 1.200 mL i timen af resinopløsningen. Der blev opsamlet en anlægsblind, da opvarmningen var fuldendt, samt effluent til analyse og bestemmelse af destruktionseffektivitet. Analyseresultater fra test 2 kan findes i TABEL 6.

TABEL 6. Analyseresultater for SCWO-test i laboratorieskala af resiner med PFAS fra DIN Forsyning (test 2).

Analyse†		Indløb, Fødeopløsning	Udløb, Blind	Udløb, Effluent
COD [mg/L]	AQT	15.500 ± 3.100	<5 (detektions-grænse)	<5 (detektions-grænse)
Vægtprocent [% w/w] ‡	AQT	0,90-0,95	-	-
pH	AQT	~13 *	-	6,9
PFAS, sum 22 [ng/l]	ALS	-	110 ± 33	120 ± 36
PFOS [ng/l]	ALS	-	110 ± 33	120 ± 36
Trifluoreddikesyre [µg/l]	ALS	-	<50	<50
Fluorid [ng/l]	ALS	-	210.000 ± 32.000	230.000 ± 35.000

† Analyser udført enten på Aquarden Technologies' eget laboratorium (AQT), ikke-akkrediteret, eller hos ALS Danmark A/S (ALS), akkrediteret. ‡ Vægtprocent er baseret på COD-måling. * pH målt med pH-indikatorpapir.

Der blev ikke observeret farve eller faststof i prøverne udtaget under testen. Hvilke PFAS-forbindelser, der blev optaget på resinerne, er ukendt, men ud fra sammensætningen af PFAS-forbindelser i rejektvandet hos DIN Forsyning forventes det, at de dominerende PFAS-forbindelser vil være PFPeA samt PFHxA, og at der også vil være et indhold af PFBA, 6:2 FTS,

PFHpA, PFBS, PFOA og PFOS. Der blev fundet PFAS i både anlægsblind og effluent, som i begge tilfælde stammer fra PFOS. Da der på laboratorieanlægget er kørt meget høje koncentrationer af PFAS, kan det ikke undgås, at anlægget er kontamineret med PFOS.

Testen resulterede i en COD-reduktion >99,97 %. Indholdet af PFAS i anlægsblinden og i effluenten var næsten identisk med et indhold af PFOS på 10 ng/L. I rejektvandet hos DIN Forsyning er der ikke den store forekomst af PFOS, hvilket kunne tyde på, at indholdet i effluenten stammer fra anlægskontaminering. Derudover er der en analyseusikkerhed på 30 %, hvorfor de to resultater er identiske, når analyseusikkerhederne tages i betragtning. Der blev fundet en stigning i fluoridindholdet på 20.000 ng/L, hvilket svarer til en PFAS-koncentration på ca. 31.000 ng/L i resinopløsningen, og derved en PFAS-destruktion >99,96 %, når anlægsblinden fratrækkes indholdet fundet i effluenten.

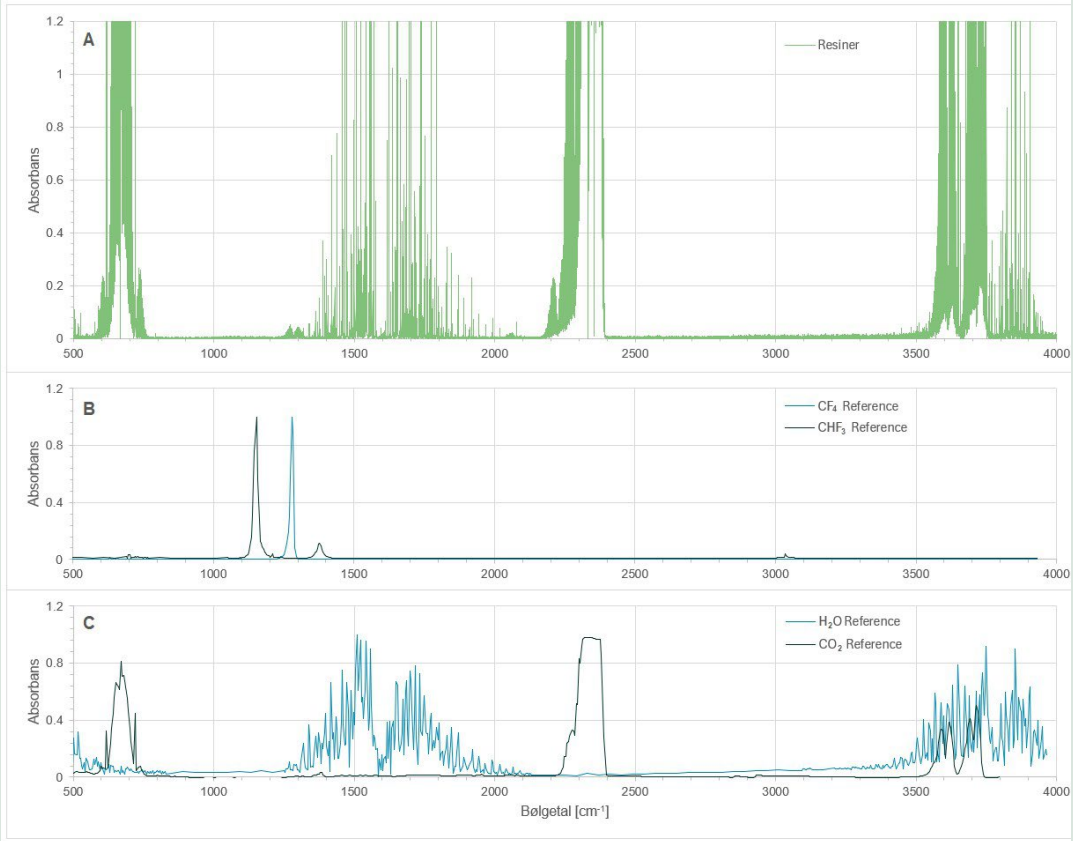
For gasfasen blev der målt et CO_2-indhold på ca. 18 %, hvilket indikerer en god oxidation af resinerne. Analyseresultater for PTR-MS-analysen kan ses i TABEL 7, hvor en del forbindelser er blevet påvist. Efterfølgende viste det sig, at den pumpe, der blev anvendt til udtagning af gasprøverne, kan være forurenet, da mange af forbindelserne også er identificeret i tidligere gasanalyser, hvor der ikke har været fluorforbindelser til stede i de oprensede opløsninger, ligesom koncentrationen målt ved PTR-MS har været faldende for hver analyse.

TABEL 7. PTR-MS analyseresultater fra SCWO-test i laboratorieskala med PFAS-resiner fra DIN Forsyning. Forbindelser mærket med X i første kolonne, er fundet i tidligere projekter ved destruktion af ikke-fluorholdigt spildevand og med en faldende koncentrationstendens over tid.

	Foreslået forbindelse	**Mulig krydsinterferens**	**Koncentration [ppb]**
X	Difluoromethylen (CH_2F_2)		1
	Difluoroethene (C_2H2F_2) Fluoroethanol (C_2H_5FO)		3
X	1-fluoro-2-propanone (C_3H_5FO)	Peroxyacetyl nitrate ($C_2H_3NO_5$)	1
X	Fluoreddikesyre (CH_3FO_2)	Benzen (C_6H_6)	2
X	4-fluoropyrazole ($C_3H_3FN_2$)	Pentanal ($C_4H_{10}O$)	6
X	Fosfortrifluorid (F_3P)		1
	$FCO_2C_2H_5$	Toluen (C_7H_8)	19
X	Fluorbenzen (C_6H_5F)	Furfural ($C_5H_4O_2$)	2
	2,2,2-trifluorethanol ($C_2H_4F_3O$)	Isobutylmethylketon ($C_6H_{12}O$) Hexanal ($C_6H_{12}O$)	22
X	1-fluor-2-methyl-benzene (C_7H_7F)	5-methylfurfural ($C_6H_6O_2$)	1
X	Difluorobenzene ($C_6H_4F_2$)	Heptanal ($C_5H_{11}O$)	1
	Fluoroethyne (C_2HF)	Acetaldehyd (C_2H_4O)	18
	2-fluor-ethylamin (C_2H_6FN) 1,2-difluorethen ($C_2H_2F_2$) 2-fluoroethanol (C_2H_5FO)		9
X	Trifluormethan (CHF_3)	Methylvinylketon (C_4H_6O)	2

	Foreslået forbindelse	Mulig krydsinterferens	Koncentration [ppb]
X	Nitrogentrifluorid (NF_3)	Pyrrolidine (C_4H_9N)	2
	Total (minus krydskontaminering)		90 (14)

Der blev i alt påvist 90 ppb i PTR-MS-analysen, hvoraf 76 ppb stammer fra mulig krydskontaminering. Der blev også udtaget prøver til IR-spektroskopi, som blev udtaget direkte fra anlæggets gasudtag, hvorfor ingen pumpe var mellemled. IR-spektret fra testen kan ses i FIGUR 27A, hvor de eneste synlige forbindelser er CO_2 (IR-bånd ved 575-780 cm-1, 2.160-2.400 cm-1, 3.500-3.750 cm-1 samt overtone ved 1.225-1.340 grundet højt indhold) og H_2O (IR-bånd ved 1.340-2.000 cm-1 og 3.500-4.000 cm-1). De respektive referencespektre kan ses i FIGUR 27C. I IR-spektret fra anlæggets udstødningsgas (FIGUR 27A) kan der ikke ses nogen IR-bånd om-kring 1.000 cm-1 og 3000 cm-1, hvilket indikerer, at der ikke er nogen organiske forbindelser til stede i gassen, inklusive fluorerede stoffer. I FIGUR 27B, kan ses referencespektre for CF_4 og CHF_3 som eksempler på fluorerede forbindelser, man ville kunne forvente i udstødningsgas-sen under oxidationen, men ingen af disse er synlige i FIGUR 27A. Ud fra et referencespek-trum af CHF_3 hos CCAR kunne der estimeres en detektionsgrænse på 2 ppb samt en konser-vativ kvantifikationsgrænse på 10 ppb. Det vurderes dog, at de fluorerede stoffer har så kraf-tige IR-bånd, at blot et enkelt molekyle opsamlet ville give udslag. Ud fra gasprøver udtaget til IR-spektroskopi fra testens udstødningsgas findes der ikke evidens for, at der dannes fluore-rede stoffer i gasfasen, som ellers er påvist ved PTR-MS.

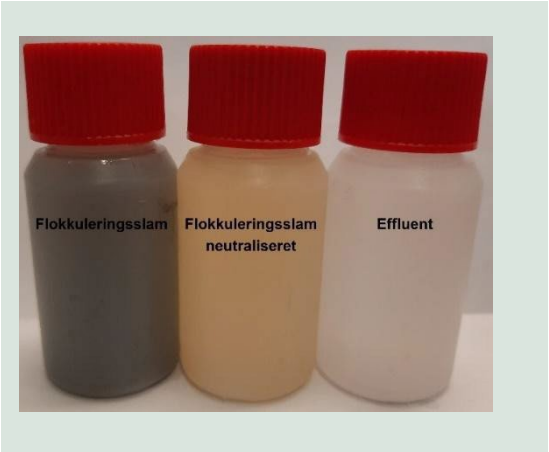


FIGUR 27. IR-spektre til identifikation af gasfaseprodukter for SCWO af resiner fra DIN Forsyning. A) IR-spektrum af udstødningsgassen. B) IR-referencespektre af CF_4 og CHF_3. C) IR-referencespektre af H_2O og CO_2. Referencespektre er fra den kemiske database udarbejdet af National Institute of Standards and Technology (NIST).

7.3.4 Test 3: Destruktion af flokkuleringsslam ved subkritisk vandoxidation

Der blev modtaget flokkuleringsslam fra Teknologisk Institut, som blev brugt til oprensning af rejektvand fra DIN Forsyning. Flokkuleringen var udført på laboratorieskala, hvorefter det oprensede vand blev dekanteret væk, og det vandige flokkuleringsslam blev opsamlet. Grundet flokkuleringsslammets høje indhold af bl.a. aluminium, er det bedst egnet til oprensning via subkritisk vandoxidation. Derudover blev det besluttet at teste en opløsning med ca. 10 %

flokkuleringsslam, fordi det var usikkert, hvorvidt aluminium ville udfælde under nedbrydningen grundet høj pH. Flokkuleringsslammet blev ført igennem en 50 µm sigte samt neutraliseret med 0,1 % w/w NaOH til pH 13 inden testen. Det blev noteret, at flokkuleringsslammet et par timer efter neutraliseringen drastisk ændrede farve, hvilket også kan ses i FIGUR 28.



FIGUR 28. Opløsninger fra test 3, subCWO med flokkuleringsslam fra DIN Forsyning. Fra venstre mod højre er vist: flokkuleringsslam, neutraliseret flokkuleringsslam (fødeopløsning) og effluent efter oprensning.

Testen forløb med et reaktortryk på ca. 237 bar, en reaktortemperatur på højst 360 °C samt et flow på ca. 700 mL i timen af fødeopløsningen med flokkuleringsslammet. Der blev opsamlet en anlægsblind, da opvarmningen var fuldendt, samt effluent til analyse og bestemmelse af destruktionseffektivitet. Analyseresultaterne fra test 3 kan findes i TABEL 8.

Anlægsblinden var høj i COD, hvilket sandsynligvis skyldtes rester af ethanol fra rens af anlægget. Det forventes ikke at have nogen indflydelse på resultaterne. Ud fra tidligere subkritiske test er det fundet, at der er en højere koncentration af PFAS i anlægsblinden ved subkritiske temperaturer, og derudover bliver anlægget kontamineret af PFAS-holdige opløsninger kørt på anlægget, herunder resinerne fra test 2.

TABEL 8. Analyseresultater for laboratorieskalatest af subCWO af flokkuleringsslam med PFAS fra DIN Forsyning (test 3).

Analyse†		**Indløb Fødeopløsning**	**Udløb Blind**	**Udløb Effluent**
COD [mg/L]	AQT	558 ± 112	70,1 ± 14	33,5 ± 6,7
pH	AQT	~13 *	-	11,5
Karbonat, CO_3^{2-} [mg/L]	AQT	15,7 ± 3,1	-	986 ± 197
PFAS, sum 22 [ng/L]	ALS	1.798 ± 540	725 ± 216	1.236 ± 360
PFHpA [ng/L]	ALS	128 ± 38,4	<3,0	<1,0
PFOA [ng/L]	ALS	32,6 ± 9,78	<3,0	1,3 ± 0,39
PFBS [ng/L]	ALS	17 ± 5,1	9,0 ± 2,7	<1,0
PFHxS [ng/L]	ALS	15 ± 4,5	10,5 ± 3,2	35 ± 10,5
PFOS [ng/L]	ALS	66,4 ± 19,9	660 ± 198	1.200 ± 360
PFHxA [ng/L]	ALS	938 ± 281	<3,0	<1,0
PFBA [ng/L]	ALS	<30	45 ± 14	<1,0
PFHpS [ng/l]	ALS	<10	<3,0	33,3 ± 0,99

Analyse†		Indløb Fødeopløsning	Udløb Blind	Udløb Effluent
PFPeA [ng/l]	ALS	445 ± 134	<3,0	<1,0
6:2 FTS [ng/l]	ALS	156 ± 46,8	<3,0	<1,0
Trifluoreddikesyre [ng/l]	ALS	-	<50	<50
Fluorid [ng/l]	ALS	-	49.000 ± 7.400	130.000 ± 19.500

† Analyser udført enten på Aquarden Technologies' eget laboratorium (AQT), ikke-akkrediteret, eller hos ALS Danmark A/S (ALS), akkrediteret. * pH målt med pH-indikatorpapir.

Der blev ikke observeret farve eller faststof i prøverne udtaget under testen. Inden testen blev der udført analyse af PFAS på flokkuleringsslammet. Det mistænkes dog, at PFAS-analysen ikke medtager al PFAS bundet i slammet, da det netop ikke er fri PFAS i opløsningen.

Testen resulterede i en COD-reduktion på >93,99 %, hvilket er lig destruktionsgraden for andre subkritiske oxidationstest. Derudover er der fundet et PFAS-indhold på 1.236 ng/l i effluenten og 725 ng/l i anlægsblinden samt en stigning i fluorid på 81.000 ng/l. Baseret på indholdet af PFAS-forbindelser målt i flokkuleringsslammet på 1.798 ng/l ville der kunne frigives 1.174 ng/l fluorid ved fuldstændig nedbrydning af PFAS-forbindelserne. Ud fra dette kan det konstateres, at det bundne PFAS i flokkuleringsslammet ikke kunne opfanges ved traditionel PFAS-analyse.

Ud fra fordelingen af PFAS-forbindelserne i flokkuleringsslammet samt et fluoridindhold på 81.000 ng/l og det tilbageværende indhold i effluenten kan en hypotetisk fordeling af PFAS opstilles; denne kan findes i TABEL 9. Beregningen viser et muligt indhold af PFAS på 125.499 ng/l eller 124.828 ng/l, når anlægsblinden fratrækkes.

Det vurderes mere sandsynligt, at opløsningen med flokkuleringsslammet indeholder ca. 125.000 ng/l (125 µg/l) PFAS i stedet for ca. 1.800 ng/l (1,8 µg/l) som målt ved PFAS-analysen. Ud fra dette indhold opnås en destruktionseffektivitet på >99,59 %, når anlægsblinden fratrækkes indholdet. Destruktionseffektiviteten for de påviste PFAS-forbindelser fra flokkuleringsslammet er angivet i TABEL 9.

TABEL 9. Hypotetisk fordeling af PFAS-forbindelser i flokkuleringsslammet baseret på en stigning i fluoridkoncentration på 81.000 ng/l i effluenten, PFAS-indholdet målt i effluenten samt fordelingen af PFAS-forbindelserne målt for analysen af flokkulerings-slammet. Derudover indeholder tabellen indholdet i effluenten samt den beregnede de-struktionseffektiviteten for PFAS-forbindelserne. For alle PFAS-forbindelser, er der be-regnet indhold samt destruktion med og uden fratrukket indhold af anlægsblinden.

PFAS-forbindelse	Fødekoncentration (fratrukket blind)	Effluent (fratrukket blind)		Destruktionseffektivitet (fratrukket blind)	
Sum [ng/L]	125.499 (124.828)	1.236	(512)	>99,02 %	(>99,59 %)
PFHpA [ng/L]	8.492	<1,0		>99,99 %	
PFOA [ng/L]	2.136	1,3	(<3,0)	>99,94 %	
PFBS [ng/L]	1.344	<1,0		>99,93 %	
PFHxS [ng/L]	1.130 (1.120)	35	(24,5)	>96,90 %	(>97,81%)
PFOS [ng/L]	5.831 (5.171)	1.200	(540)	>79,42 %	(>89,56%)
PFHxA [ng/L]	63.449	<1,0		>99,99 %	
PFPeA [ng/L]	30.937	<1,0		>99,99 %	

PFAS-forbindelse	Fødekoncentration (fratrukket blind)	Effluent (fratrukket blind)	Destruktionseffektivitet (fratrukket blind)
6:2 FTS [ng/L]	12.180	<1,0	>99,99 %

Ud fra resultaterne i TABEL 9 kan det konkluderes, at subkritisk destruktion er et særdeles velegnet værktøj til mineralisering af PFAS-forbindelser. PFCA (perfluorerede carboxylsyrer) er nemmest at nedbryde med en summeret destruktionseffektivitet >99,99 %. Den længste PFCA (PFOA) er den eneste, som påvises i effluentprøven, men da blindniveauet var højere end det påviste indhold, kan der have været kontaminering fra anlægget. PFSA (perfluoorerede sulfonylsyrer) er sværere at nedbryde grundet sulfonylgruppen, som først skal fjernes fra carbonkæden, og jo længere den fluorerede carbonkæde er, desto sværere er forbindelsen at nedbryde, hvorfor det ses, at PFHxS (>97,81 %) og PFOS (>89,56 %) ikke er fuldstændig nedbrudt. En fuldstændig destruktion kan eventuelt opnås ved længere opholdstid i reaktoren.

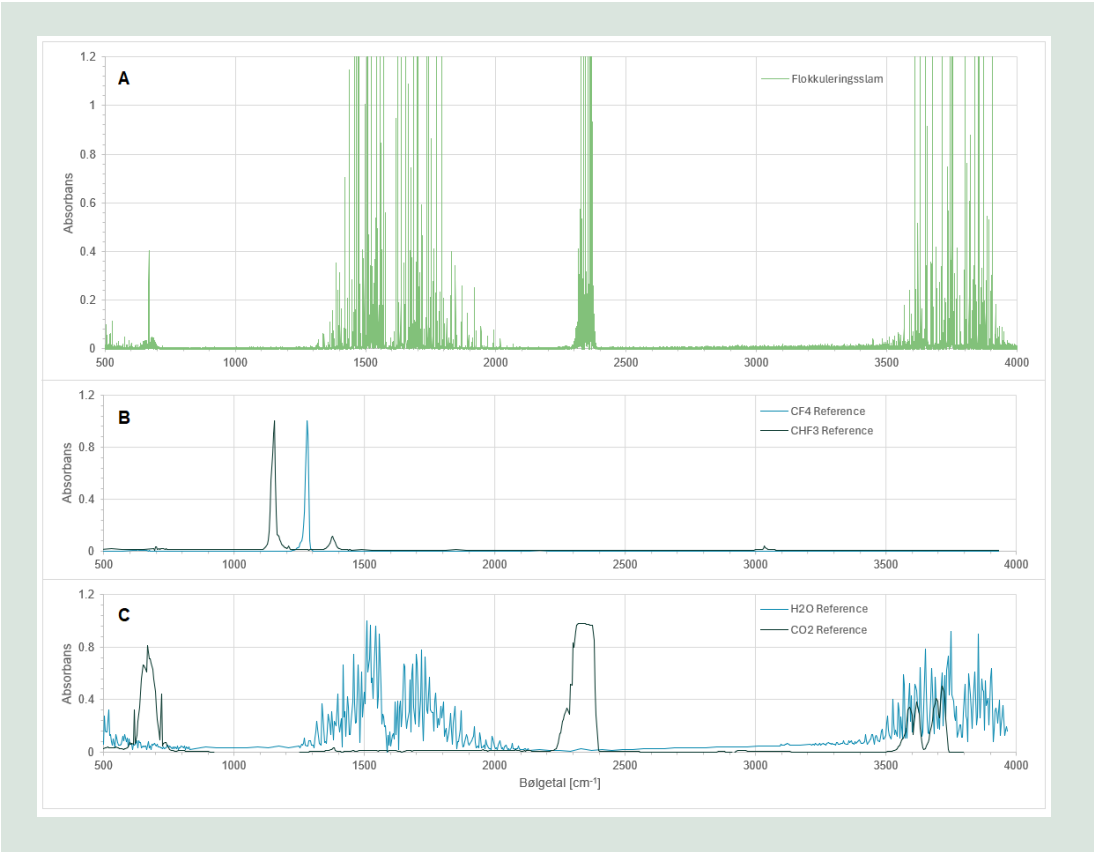
For gasfasen blev der ikke registreret et udslag for CO_2, hvorfor koncentrationen antages at være under <0,50 %. Under subkritiske betingelser vil de organiske molekyler ofte nedbrydes til karbonat, CO_3^{2-}, i stedet for CO_2, hvilket også kan ses i et karbonatindhold på 986 mg/l i TABEL 8. Ved superkritiske forhold dannes der ikke karbonat. Analyseresultaterne for PTR-MS-analysen kan ses i TABEL 10, hvor der igen er påvist en del forbindelser.

TABEL 10. PTR-MS analyseresultater fra subCWO laboratorieskalatest med flokkule-ringsslam fra DIN Forsyning. Forbindelser mærket med X i første kolonne, er fundet i tidligere projekter ved destruktion af ikke-fluorholdigt spildevand og med en faldende koncentrationstendens over tid.

	Foreslået forbindelse	Mulig krydsinterferens	Koncentration [ppb]
	Difluoroethene ($C_2H_2F_2$) Fluoroethanol (C_2H_5FO)		1
X	Fluoreddikesyre (CH_3FO_2)	Benzen (C_6H_6)	1
X	4-fluoropyrazole ($C_3H_3FN_2$)	Pentanal ($C_4H_{10}O$)	5
X	Fosfortrifluorid (F_3P)		1
	$FCO_2C_2H_5$	Toluen (C_7H_8)	49
X	Fluorbenzen (C_6H_5F)	Furfural ($C_5H_4O_2$)	1
	2,2,2-trifluorethanol ($C_2H_4F_3O$)	Isobutylmethylketon ($C_6H_{12}O$) Hexanal ($C_6H_{12}O$)	20
	Fosforylfluorid (F_3OP)		1
X	1-fluor-2-methyl-benzene (C_7H_7F)	5-methylfurfural ($C_6H_6O_2$)	2
	2-fluor-ethylamin (C_2H_6FN) 1,2-difluorethen ($C_2H_2F_2$) 2-fluoroethanol (C_2H_5FO)		30
X	Trifluormethan (CHF_3)	Methylvinylketon (C_4H_6O)	2
	Carbontetrafluorid (CF_4)		1
X	Hexafluorobenzen (C_6F_6)		1
	Total (minus krydskontaminering)		115 (35)

Der blev påvist i alt 115 ppb i PTR-MS-analysen, hvor 80 ppb stammer fra mulig krydskontaminering. For denne test blev der også udtaget prøver til IR-spektroskopi. IR-spektret fra gasprøven kan ses i FIGUR 29A, hvor det (ligesom for resintesten) kan ses, at de eneste synlige forbindelser er CO_2 og H_2O. Indholdet af CO_2 er for IR-spektret en del lavere end for resintesten (test 2), hvilket bekræfter, at der dannes karbonat i stedet. Referencespektre for CF_4 og CHF_3 kan ses i FIGUR 29B for at give en indikation af, hvor de fluorerede forbindelser vil give udslag i IR-spektret, og spektre for CO_2 og H_2O kan ses i FIGUR 29C som reference. IR-spektret fra anlæggets udstødningsgas har ingen indikation på organiske eller fluorerede forbindelser, da der ikke er nogen synlige IR-bånd omkring 1.000 cm-1 og 3.000 cm-1. I PTR-MS-

analysen er der påvist et muligt indhold af CHF_3 på 2 ppb, men dette indhold ses ikke i prøverne udtaget til analysen ved IR-spektroskopi. Ud fra gasprøverne udtaget til IR-spektroskopi findes der ikke evidens for, at der dannes fluorerede stoffer i gasfasen, som ellers er påvist ved PTR-MS.



FIGUR 29. IR-spektre til identifikation af gasfaseprodukter fra subCWO af flokkuleringsslam fra DIN Forsyning. A) IR-spektrum af udstødningsgassen. B) IR-referencespektre af CF_4 og CHF_3. C) IR-referencespektre af H_2O og CO_2. Referencespektre er fra den kemiske database udarbejdet af National Institute of Standards and Technology (NIST).

7.3.5 Effektivitet af sub- og superkritisk oxidation til destruktion af PFAS-medier

I dette projekt er der udført to superkritiske tests (SCWO) og en enkelt subkritisk test (subCWO) af PFAS-holdige medier. Alle 3 tests og begge typer af oxidationsmetoder har vist sig effektive i at destruere PFAS.

SCWO har vist en høj destruktionsgrad på >99,9999 % ved fuldskalatest og på >99,96 % ved laboratorieskalatest. For storskalatesten blev PFAS reduceret fra 12,4-14,6 mg/L til 3 ng/L

med en laboratoriefremstillet opløsning, hvor resiner brugt til oprensning hos DIN Forsyning blev destrueret med en reduktion fra min. 31 µg/L til 10 ng/L. For testen i laboratorieskala blev der også udført gasanalyse, og der blev ikke fundet indhold af fluorerede stoffer ved undersøgelse med IR-spektroskopi. SCWO har derfor vist sig ekstremt anvendeligt til destruktion af PFAS-holdige resiner med høj destruktionsgrad og ingen fluorerede forbindelser i gassen.

SubCWO har derudover vist sig effektiv i nedbrydning af PFAS for opløsninger indeholdende højere koncentrationer af metaller og salte såsom flokkuleringsslammet. PFAS-indholdet blev reduceret med >99,59 %, hvor PFCA blev reduceret >99,99 % og PFSA >92,59 % for en 10 % opløsning af flokkuleringsslammet. Som forventet var det de længere PFSA-forbindelser, der

skabte de største udfordringer med nedbrydningen, PFHxS og PFOS, men på trods heraf blev der opnået en destruktionsgrad på hhv. >97,81 % og >89,56 %. En overordnet reduktion i PFAS-forbindelser fra ca. 125 µg/L til 0,512 µg/L blev vist ved dette forsøg. Ud fra denne test vil flokkuleringsslammet kunne destrueres uden fortynding, men på grund af tids- og materialemangel, var det desværre ikke muligt i dette projekt.

7.4 Businesscase til PFAS-renseløsning for rejektvand fra slammineraliseringsbede

Rensning alene med forbehandlingsmetoderne viste sig i projektet at være tilstrækkeligt for at rense rejektvandet til under PFAS sum 4-grænseværdien og også langt ned for PFAS sum 22.

I det følgende er CAPE/OPEX angivet for et forbehandlingsanlæg. Hvis der skal renses yderligere, kræver det et betydeligt dyrere rensetrin med adsorption på ionbytteresin, som ikke er medtaget. Her vil specielt fjernelsen af PFBA og PDPeA være meget dyrt, da stofferne bryder hurtigt igennem kolonnerne. Begge stoffer har dog en meget lav relative potency factor (RPF) og er dermed kvalificeret som væsentligt mindre giftig/miljøfarlig end PFOA (RPF for PFBA: 0,05, PFPeA: 0,03). Det skal derfor diskuteres, om en meget omkostningstung renseløsning skal tilføjes for at fjerne disse stoffer.

Basisdata
Maksimalt flow, som anlægget skal kunne håndtere = 40 m^3/time

I de udførte forsøg har det vist sig, at det var 'lette' flokke, der dannedes, dvs. flokke der sedimenterer meget langsomt. Flotation blev derfor valgt som separationsmetode. Mikrobobler 'løfter' flokkene til overfladen, hvor de efterfølgende bliver skrabet af. Alternativet ville være en lamelseparator, men erfaringer fra lignende projekter med perkolat har vist, at det kan være meget svært at få flokkene til at synke.

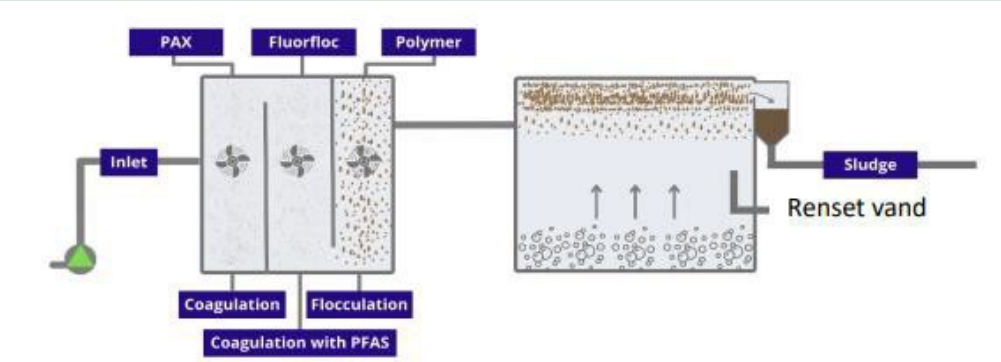
Procesbeskrivelse

1. Vandet pumpes ind i anlægget med en frekvensstyret pumpe, som monteres i eksisterende buffertank. Flowet ind i anlægget kan enten være fast flow, eller det kan køre ud fra niveauet i buffertanken, så anlægget kører hurtigere ved højere vandstand.
2. Vandet løber ind i et 3-delt flokkuleringskar. I første trin doseres aluminiumsklorid, hvilket sikrer dannelse af mikroflokke. I andet trin tilsættes det specielle PFAS-flokkuleringsmiddel Fluorfloc, og i det sidste trin tilsættes polymer, der sikrer dannelse af store flokke.
3. Hvis det på et senere tidspunkt bliver relevant, kan der også tilsættes et sulfidbaseret flokkuleringsmiddel til yderligere udfældning af tungmetaller (ikke medtaget i prissætningen).
4. Vandet med store flokke løber videre ind i et flotationsanlæg. Mikrobobler løfter de dannede flokke til overfladen, hvor de skrabes af.

5. En slampumpe pumper slammet fra skraberen og eventuelt sedimenteret materiale ud af anlægget. Slammet sendes til en slamtank.
6. Det rensede vand løber ud af flotationsanlægget og derfra videre til en brønd, hvorfra den rensede perkolat pumpes videre til renseanlægget (pumpebrønd og pumpe er ikke inkluderet i denne businesscase).
7. Både Fluorfloc og polymeren skal fortyndes inden anvendelse. Opblanding udføres automatisk.
8. Slammet fra slamtanken ledes til en skruepresse monteret på et stativ, så det afvandede slam falder ned i containeren. Rejektvandet fra pressen sendes tilbage til indløbet (pumpe inkluderet).

Nedenstående figur illustrerer rensekonceptet, som beskrevet herover.

Hvis der fremkommer yderligere resekrav, kan der let tilbygges yderligere rensetrin, eksempelvis anvendelse af PFAS-specifikke ionbyttere.



FIGUR 30. Illustration af renseløsning til PFAS-fjernelse fra slambed-rejektvand.

CAPEX: 3,4 mio. kr. (ekskl. bygning eller telthal, opstilling/montage og opstart/indkøring)

Businesscasen for PFAS-destruktion af resiner eller flokkuleringsslam ved SCWO: CAPEX: 3 millioner Euro ± 30 % afhængigt af anvendelsen (resin- eller flokkuleringsslam).
OPEX: Destruktion af PFAS-holdige resiner ved SCWO: ~2.500 kWh/ton resin. Destruktion af flokkuleringsslam ved subCWO ved COD ~5.000 ppm kræver 80 kWh/m^3 flokkuleringsslam eller mindre.

7.5 Delkonklusion

Slammet i DIN Forsynings slammineraliseringsbede i Esbjerg er forurenet med PFAS i koncentrationer, der overskrider grænseværdierne for anvendelse af slam til jordbrugsformål. Det betyder, at slammet klassificeres som forurenet affald og derfor ikke kan genanvendes.

Rejektvandet fra slambedene indeholder PFAS, som recirkuleres tilbage til renseanlægget. Dette skaber en intern belastning af renseanlægget, da PFAS ophobes i systemet.

I projektet blev der gennem anvendelse af forbehandlingsmetoder som flokkulering og flotation opnået en rensningseffektivitet af rejektvandet på 85 % for PFAS sum 22. Det er teknisk muligt at fjerne PFAS fuldstændigt fra rejektvandet ved hjælp af adsorptionskolonner med ionbytteresiner. Denne metode er dog meget omkostningstung og bør derfor kun anvendes i situationer, hvor fuldstændig rensning er absolut nødvendig.

En avanceret metode til destruktion af PFAS i enten resiner eller flokkuleringsslam har vist sig at kunne opnå en destruktionseffektivitet på over 99,99 %. Denne metode er tilgængelig og kan anvendes til dette formål.

8. Case 3: Reduktion af DMS og DPC ved Ærø Vand

Rent drikkevand er en del af FN's 6. verdensmål, og gennem nærværende projekt er der bl.a. fokus på pesticidrester i det danske drikkevand. Pesticidresterne dimethysulfamid (DMS) og desphenyl-chloridazon (DPC) er problematiske og overskrider grænseværdierne i hhv. 6,6 % og 5,8 % af de danske drikkevandsboringer (Vangsgård, 2024). De er dermed de to pesticidrester, der overskrider grænseværdierne i størst omfang. Ærø er en dansk ø beliggende i det sydlige Danmark som en del af det Sydfynske Øhav. Hos Ærø Forsyning er DMS og DPC ligeledes problematiske, og derfor blev der i projektet udført adsorptionsforsøg med udvalgte aktive kultyper samt efterfølgende regenerering af det anvendte aktive kul.

8.1 Adsorptionsforsøg i laboratoriet ved Teknologisk Institut

8.1.1 Kolbeforsøg med DMS

Kolbeforsøg blev udført i laboratoriet på vand leveret fra Ærø Vand, for at undersøge adsorption af DMS på forskellige typer af udvalgt aktivt kul. Dette forsøg skulle ligge til grund for efterfølgende pilotforsøg på Ærø, i forhold til hvilke kultyper der skulle testes i større skala.

Der var udvalgt både pulveriseret aktivt kul (PAC) og granulært aktivt kul (GAC) til kolbetest (TABEL 11). Fem forskellige typer kul blev udvalgt til forsøgene, hvoraf to var PAC og tre var GAC. ~0,2 g kul blev afvejet af hver type (TABEL 11) og blev overført til 0,5 L vand fra Ærø. Eftersom pilotskalaforsøgene skulle opstilles ved Ærø Vand, ville det give de mest retvisende resultater at udføre forsøgene på vand herfra. Dette skyldes bl.a., at der tidligere er blevet observeret forskel på aktivt kuls evne til adsorption af DMS afhængigt af, hvilke vandværk vandet stammede fra, hvilket formodes at skyldes vandets komposition. Til forsøget var der i Ærø-vandet tilsat en DMS-koncentration på 0,09 µg/L for at ramme grænseværdien for DMS (0,1 µg/L).

Kolberne blev placeret på et rystebord (75 omdrejninger pr. minut (rpm)) i 4 dage med uafbrudt kontakt mellem DMS-forurenet vand og kul, hvorefter kolbernes indhold blev filtreret, og vandet blev sendt til analyse ved Eurofins A/S, for at kende den tilbageværende DMS-koncentration.

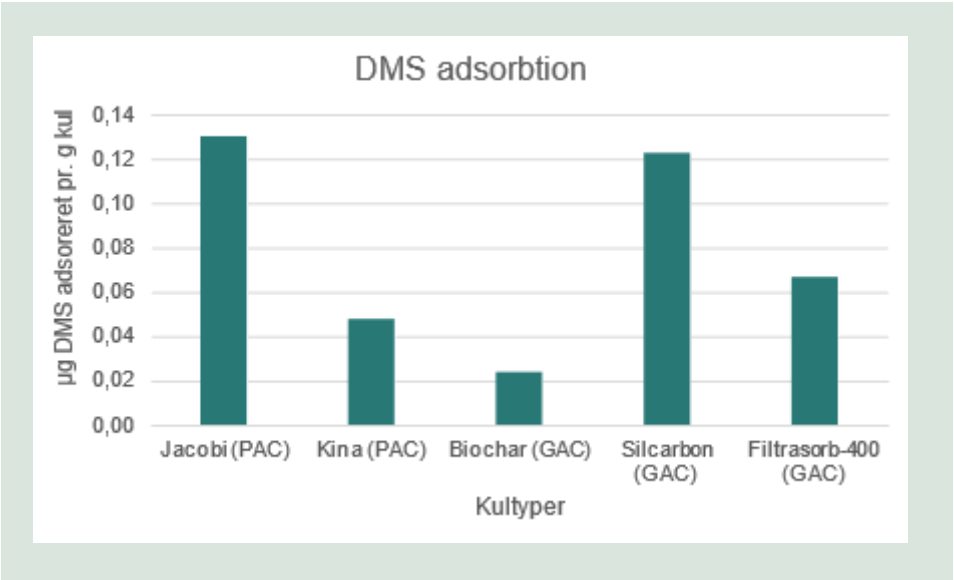
TABEL 11. Den præcise mængde kul anvendt til forsøget af de 5 udvalgte kultyper (Jacobi (PAC), Kina (PAC), Biochar (GAC), Silcarbon (GAC) og Filtrasorb-400 (GAC)).

Kultype	Kul (g)
Jacobi (PAC)	0,20
Kina (PAC)	0,22
Biochar (GAC)	0,21
Silcarbon (GAC)	0,20
Filtrasorb-400 (GAC)	0,21
Negativ	0,00

Forsøget viste, at de mest effektive kultyper var Jacobi (PAC) samt Silcarbon (GAC) efterfulgt af Filtrasorb-400 (GAC). FIGUR 31 viser mængden af DMS (µg) adsorberet pr. g kul. Vær op-

mærksom på, at dette tal er højere end den angivne DMS-koncentration i forsøget, da der i forsøget var tilsat 0,2 g kul. Derfor viser dette, hvor meget kullet kan adsorbere ud fra, hvor

meget DMS der var adsorberet ved de 0,2 g kul. Dette giver et billede af, hvilken kultype der er mest effektiv mht. adsorption af DMS.



FIGUR 31. Y-aksen: DMS-adsorption pr. g kul (µg/g). X-aksen: forskellige kultyper testet under kolbeforsøgene.

8.1.2 Kolonneforsøg med DMS

På baggrund af kolbeforsøgene blev det bestemt, at kultyperne Silcarbon (GAC) og Jacobi Aquasorb CS (GAC) skulle testes videre i kolonneforsøg med kontinuerligt flow. Der blev modsat kolbeforsøgene testet Aquasorb CS frem for PAC, fordi det gjorde de to kultyper mere sammenlignelige, og fordi der nemt ville kunne opstå blokering ved brug af PAC – både i kolonneforsøgene og senere i forsøgene ved Ærø. Optimalt var Aquasorb CS blevet testet i kolbeforsøg også, men denne test blev desværre ikke udført.

De kolonner, der blev anvendt til forsøgene (Ø 3 cm), havde en silikoneprop med slangefitting i bunden. Silikoneproppens top blev dækket af et polyesterfilter, så det aktive kul ikke kunne passere. Der blev tilføjet 10 g aktivt kul til hver kolonne. Kolonnerne var placeret i et køleskab, hvor temperaturen blev holdt på 10 °C for at simulere omgivelserne på et vandværk. Der blev anvendt 4 vandbeholdere, 2 til indløbsvand og 2 til udløbsvand. Kolonnerne til Aquasorb CS og Silcarbon havde hver deres indløbs- og udløbsdunk. Opstillingen til kolonneforsøgene kan ses på FIGUR 32.

Indløbsvandet til kolonneforsøgene var fra Ærø og blev tilsat en DMS-koncentration på 20 µg/L. Den høje koncentration af DMS i indløbsvandet blev valgt grundet forsøgets korte tidsperiode (15 dage), da der ved høje DMS-koncentrationer ligeledes observeres en høj adsorption og derfor også en hurtigere mætning af kullet. Med en koncentration på 0,1 µg DMS/L, som ville være optimal, ville processen tage for lang tid. Indløbsvandet blev pumpet gennem silikoneslanger til toppen af kolonnerne, hvorfra det kunne dryppe gennem kolonnerne med kul og videre til udløbsdunkene. Slangerne var placeret således, at kullet ikke kunne udtørre.

Pumpen blev programmeret til at pumpe 70 mL hver time over 3 døgn, hvilket svarer til cirka 5 L pr. kolonne og en kontakttid på ca. 17 minutter, hvilket stemmer overens med de forhold, der observeres på vandværker.

Hvert tredje døgn blev vandet fra udløbsdunkene hældt tilbage i indløbsdunkene. Under antagelse af en DMS-adsorbtion på 100 % i kolonnerne blev vandet opspædet til en koncentration på 20 µg DMS/L.

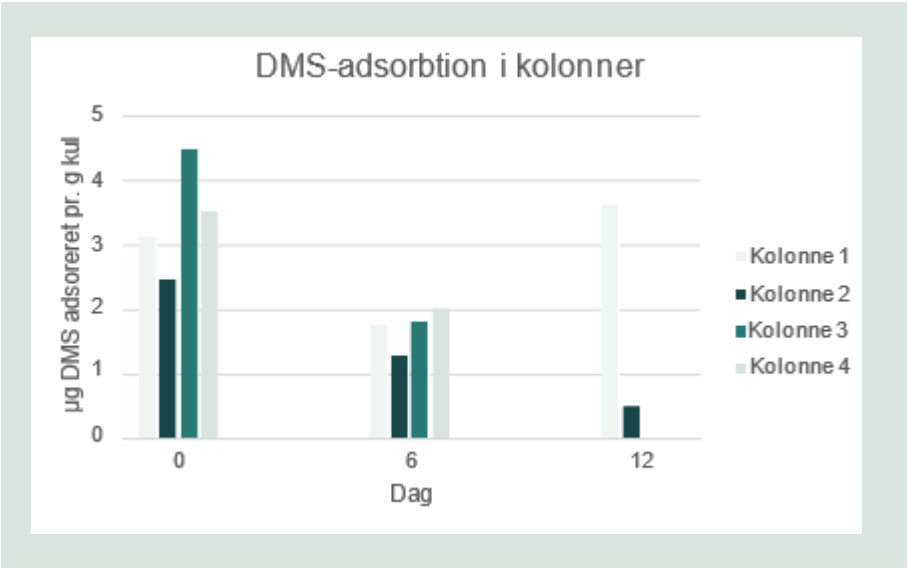
Forsøgene forløb over 15 dage, og der blev under forsøget løbende udtaget prøver af vandet i ind- og udløb. Prøverne blev analyseret af Eurofins A/S.



FIGUR 32. Opstilling af kolonneforsøg. Til venstre på billedet er den hvide spand med indløbs-vandet placeret. Indløbsvandet havde en DMS-koncentration på 20 µg/L. De 4 kolonner er på billedet tomme, men blev tilsat 10 g aktivt kul. To kolonner blev tilsat kultypen Silcarbon og to kolonner blev tilsat kultypen Aquasorb CS. Begge kultyper var GAC. Foran kolonnerne kan dunkene til udløbsvandet observeres. Hele forsøget var opstillet i et køleskab indstillet til ca. 10°C for at efterligne forholdene ved et vandværk.

Resultaterne fra kolonneforsøgene kan ses på FIGUR 33. Grafen viser µg DMS adsorberet pr. g aktivt kul. Dette er udregnet for at gøre forsøgene sammenlignelige med kolbeforsøgene (se 8.1.1) og for at kunne sammenligne kultyperne, da der har været svingende indløbskoncentrationer grundet den gentagne tilsætning af DMS. Det er også vigtigt at notere, at der ved dag 12 ved kolonne 3 og 4 med Aquasorb CS GAC er målt en indløbskoncentrationen af DMS på 280 µg/L, hvilket må antages at være en regne- eller tilsætningsfejl, hvorfor mængden af DMS adsorberet ligeledes er meget høj (se TABEL 12 for præcise mængder af DMS adsorberet i forsøgene). Bortset fra dag 12 ved kolonne 3 og 4 samt dag 12 ved kolonne 1 tegnes et mønster, nemlig at DMS-adsorptionen bliver mindre, jo flere dage der går. Dette er forventeligt, da det aktive kul mættes med DMS. Optimalt havde forsøget kørt over længere tid med flere testpunkter, hvilket desværre ikke var muligt på daværende tidspunkt.

Det kan observeres, at begge typer af kul er forholdsvis ens mht. mængde DMS (µg) absorberet pr. g. kul. Eftersom begge typer af kul havde ca. samme effektivitet, var det relevant at medtage begge typer GAC til pilotskalaforsøgene ved Ærø.



FIGUR 33. Y-akse: µg DMS adsorberet pr. g. kul. X-akse: dag under forsøgsperioden. Farverne indikerer de to kolonner anvendt som replikater. Kolonne 1 og 2 er kørt med Silcarbon. Ses der bort fra dag 12 ved kolonne 1, falder mængden af adsorberet DMS hen over forsøgsperioden. Kolonne 3 og 4 er kørt med Aquasorb CS og ved dag 12 var indløbskoncentrationen meget høj (280 µg/L DMS), hvilket resulterede i en urealistisk høj adsorption og resultater er derfor udeladt på grafen.

TABEL 12. µg DMS adsorberet pr. g. aktivt kul i kolonnerne. Kolonne 1 og 2 er Silcarbon og kolonne 3 og 4 er Aquasorb CS. På dag 12 ved kolonne 3 og 4 var indløbskoncentrationen af DMS uhørt højt, 280 µg DMS/L, og disse resultater er derfor anset som outliers i dette forsøg (markeret med *).

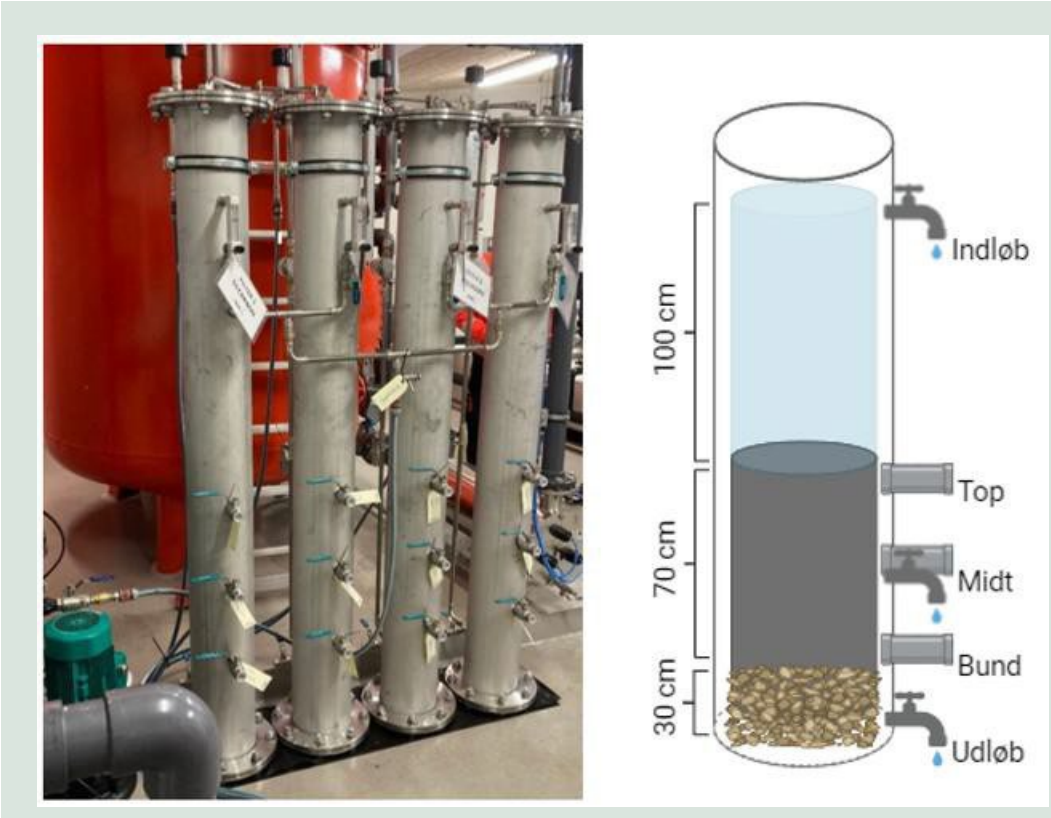
	DMS (µg) adsorberet pr. g. kul	
Kolonne 1 (Silcarbon)	Dag 0	3,1
	Dag 6	1,75
	Dag 12	3,59
Kolonne 2 (Silcarbon)	Dag 0	2,44
	Dag 6	1,27
	Dag 12	0,49
Kolonne 3 (Aquasorb CS)	Dag 0	4,49
	Dag 6	1,81
	Dag 12	88,33*
Kolonne 4 (Aquasorb CS)	Dag 0	3,51
	Dag 6	2,00
	Dag 12	19,48*

8.2 Kolonneopstilling ved Ærø Vand for reduktion af DMS og DPC i grundvandet

På baggrund af resultater fra laboratoriet blev der opstillet fire kolonner på Ærø. To kolonner med Silcarbon (GAC) og to kolonner med Aquasorb CS (GAC). Ligesom ved kolonneforsøgene i laboratoriet (se afsnit 8.1.2) blev der anvendt GAC til forsøgene ved Ærø Vand; dels af praktiske årsager, da PAC risikerer at tilstoppe kolonnerne, hvis der ikke er indsat en membran, dels for at give et bedre sammenligningsgrundlag.

Hver kolonne (højde 200 cm og indvendig diameter 20 cm) var inddelt således: 30 cm grus i bunden for at undgå tilstopning, 70 cm aktivt kul (ca. 12 kg) og 100 cm vand i toppen (se kolonnerne på FIGUR 34).

Forsøget blev igangsat den 14. februar 2023 og blev afsluttet den 5. april 2023, dvs. forsøget forløb over 50 dage. Ved kolonneforsøgene på Ærø blev der analyseret for både DMS og DPC; begge pesticidrester er blevet detekteret over grænseværdien i vandet. Prøver af kul samt vand blev løbende udtaget. Vandprøver blev udtaget ved indløb, i midten af kulfilteret samt ved filterets udgang. Kulprøver blev udtaget tre steder i filteret (top, midt og bund). Udvalgte vandprøver blev sendt til analyse for koncentration af både DMS og DPC hos Eurofins A/S. Se FIGUR 34 for placering af prøveudtag for både vand- og kulprøver.



FIGUR 34. Venstre: Tryksatte kolonner på Ærø. To kolonner blev kørt med Silcarbon (GAC), og to kolonner blev kørt med Aquasorb CS (GAC). Højre: Skitse af kolonnerne indefra (fra toppen: 100 cm vand, 70 cm aktivt kul og 30 cm grus). Tappehaner og rør indikerer prøvetagningssteder for hhv. vand (indløb, midt og udløb) og aktivt kul (top, midt og bund).

Prøvesvar fra Eurofins A/S blev omregnet til den procentvise reduktion af hhv. DMS og DPC. En reduktion på >90 % anses som total adsorption grundet en detektionsgrænse på 0,01 µg/L.

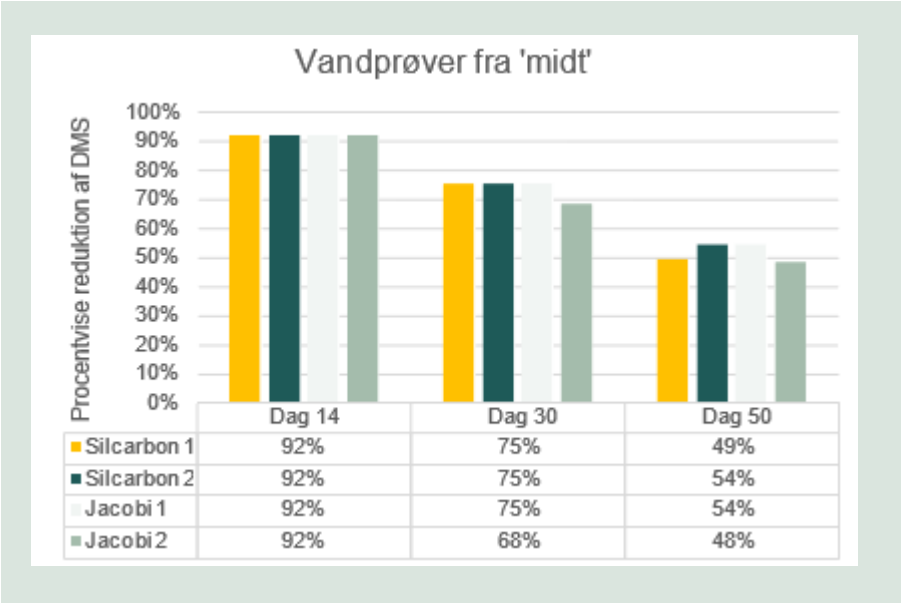
Alle resultaterne vedr. DPC viste en reduktion ≥94,4 %, hvorfor kolonnerne må anses at have adsorberet DPC fuldstændigt.

Indløbskoncentrationerne var gennemsnitligt på 0,2 µg/L for DPC og 0,11 µg/L for DMS. Gennem hele forsøgsperioden lå flow gennem kolonnerne på 80 L/t. På baggrund af dette blev den totale mængde pesticid (µg) gennem kolonnerne pr. kg. aktivt kul beregnet (se beregninger i TABEL 13). Det kan observeres, at kullene adsorberede mere DPC end DMS. Der er passeret dobbelt så meget DPC pr. kg kul igennem kolonnerne.

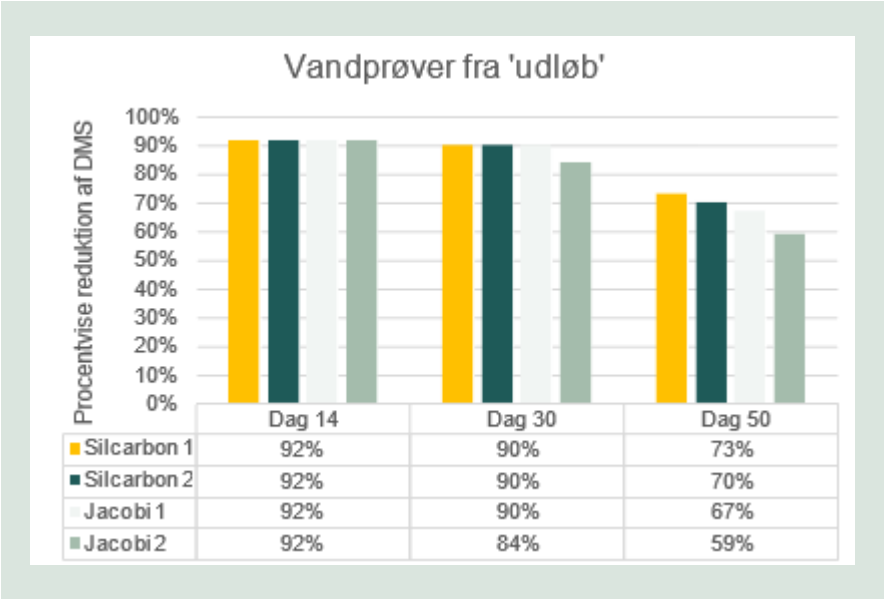
TABEL 13. Totale mængde af DMS og DPC (µg), der har været igennem kolonnerne gennem hele forsøgsperioden (50 dage), og hvor meget det svarer til pr. kg kul i kolonnerne. Tallene gør sig gældende for både Aquasorb CS og Silcarbon.

Type af pesticid	Indløbsvand (L)	Total mængde pesticid gennem kolonnerne (µg)	Total mængde pesticid gennem kullet (µg/kg)
DMS	96.000	10.560	880
DPC	96.000	19.200	1.600

Mht. DMS kan det observeres, at der ved dag 14 var total reduktion af pesticidresten på begge typer af kul (FIGUR 35 og FIGUR 36). Ved dag 30 var der en mindre reduktion (68-75 %) hovedsageligt ved prøverne udtaget i midten af filteret for begge kultyper, hvor der stadig ved udløb observeres en total reduktion bortset fra udløb ved kolonne 2 med Aquasorb CS-kul. Det er forventeligt, at det øvre lag af det aktive kul mættes tidligere, da dette møder vandet først. Ved dag 50 observeres en lavere reduktion af DMS gennem hele kolonnen, altså ved filterets udløb. Her falder reduktionen ned til ca. 60-70 % ved udløbsprøverne for både kolonnen med Aquasorb CS og kolonnen med Silcarbon. Ud fra resultaterne af både DMS og DPC kan det antages, at Silcarbon og Aquasorb CS har nogenlunde samme ydeevne, ligesom der observeres en tendens til, at DMS er sværere at adsorbere på kullene, hvilket også var forventeligt.



FIGUR 35. Procentvise reduktion af DMS i kolonner fra prøveudtagning 'midt'. For hver type af aktivt kul var der opsat to kolonner. Prøverne her er udtaget midt i filteret. Farverne indikerer dag i forsøgsperioden for udtagelse af vandprøve.



FIGUR 36. Procentvise reduktion af DMS fra prøveudtagning 'udløb'. For hver type af aktivt kul var der opsat to kolonner. Prøverne er udtaget her samt ved filterets udløb. Farverne indikerer dag i forsøgsperioden for udtagelse af vandprøve.

8.3 Regenerering af kul fra Ærø-kolonner

Regenerering af aktivt kul, dvs. fjernelse af det adsorberede materiale (DMS og DPC), har potentiale til at forlænge kullets levetid. Det er dog usikkert, hvilke regenereringsvæsker der er mest effektive til regenerering. Da både Aquasorb CS- og Silcarbon-kul var omtrent lige effektive til at adsorbere DMS og DPC ved Ærø Forsyning, blev regenerering testet på begge kultyper.

DPC blev fjernet mere effektivt end DMS under adsorptionen, og derfor blev DMS valgt som repræsentativ forbindelse i regenereringsforsøgene. DMS er meget vandopløseligt, og det blev derfor antaget, at regenerering med ethanol kunne være effektiv. Ved tilsætning af ethanol forventedes DMS at blive trukket af kullet på grund af sin affinitet for polære væsker. Den anvendte ethanol, der dermed indeholder DMS, kan derefter bortskaffes.

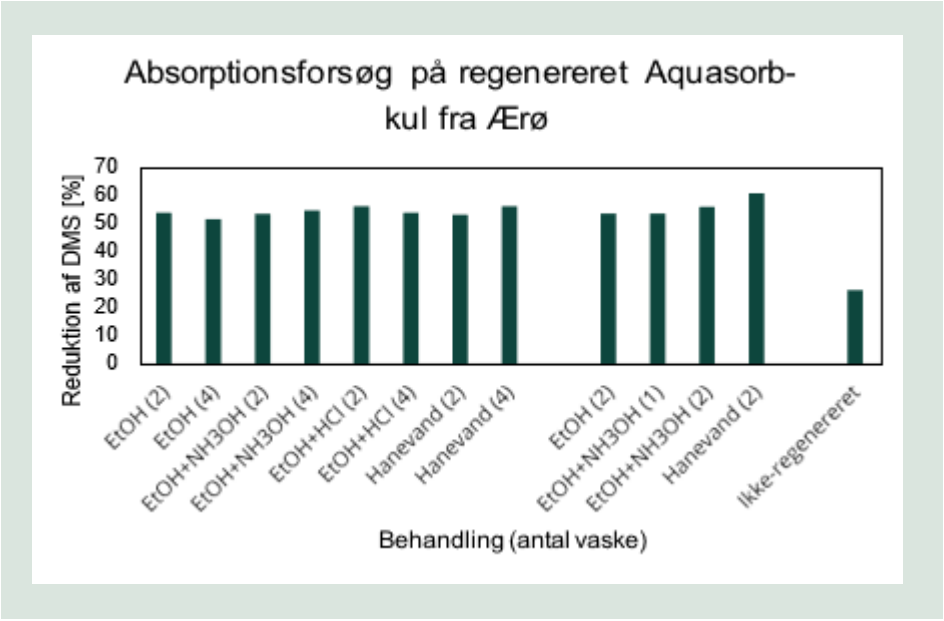
Erfaringer indikerer, at tilsætning af saltsyre eller ammoniakvand til ethanol kan øge regenereringseffektiviteten. Derfor blev følgende regenereringsvæsker testet i det første forsøg: 80 % ethanol, 80 % ethanol med 1,76 M NH3OH, 80 % ethanol med 0,82 M HCl og hanevand (som kontrol). Disse blev brugt til at regenerere det mættede kul fra kolonneforsøgene ved Ærø Forsyning.

Efter regenereringen blev der udført adsorptionsforsøg for at evaluere kullets ydeevne. Resultaterne viste, at regenereringsvæskerne gav ensartede resultater, og at regenereringen med ethanol, NH3OH eller HCl ikke var mere effektiv end regenerering med hanevand. Desuden viste både regenererede og ikke-regenererede kul en lignende koncentration af DMS under adsorptionsforsøgene. Dette indikerer, at rester af regenereringsvæsker muligvis stadig sad på kullet og derefter afsmitttede DMS til vandet under forsøget.

For at afklare dette blev der udført et opfølgende forsøg, hvor kullet blev skyllet to gange med hanevand efter regenereringen for at fjerne eventuelle rester af regenereringsvæske. I dette forsøg blev der observeret en reduktion i DMS-koncentration på 51-56 % for alle regenereringsmetoder (80 % ethanol, ethanol med NH3OH, ethanol med HCl og hanevand). Skylningen fjernede således overskydende regenereringsvæske, men det var overraskende, at hanevand regenererede kullet lige så godt som de øvrige væsker.

En yderligere test blev udført for at inkludere en ikke-regenereret kontrol som baseline. I dette tredje forsøg blev HCl udeladt, da HCl ikke tidligere havde vist sig mere effektiv end de øvrige behandlingsmetoder og samtidig er korrosiv for rør og udstyr. Skylningen blev begrænset til to omgange med hanevand, da tidligere resultater viste, at yderligere skylning ikke forbedrede effektiviteten.

Resultaterne viste, at regenerering med 80 % ethanol og ethanol med NH3OH gav en efterfølgende DMS-reduktion på 53,5 %, mens regenerering med hanevand gav en reduktion på 60 %. Den ikke-regenererede kontrol viste en kapacitet på kun 26 %. Det var dog overraskende, at hanevand regenererede kullet lige så effektivt som eller bedre end ethanolbaserede metoder.



FIGUR 37. Reduktion af DMS for regenereret Aquasorb-kul fra Ærø ved forskellige regenereringsmetoder og antal vaske.

På baggrund af disse resultater blev 80 % ethanol og hanevand udvalgt som regenereringsmetoder til de mindre kolonneopstillinger, der skulle teste regenereret kul over længere tid. Ethanol med NH3OH blev udeladt, da tilsætning af yderligere kemikalier ikke viste sig nødvendigt, eftersom 80 % ethanol alene havde en tilstrækkelig regenereringskapacitet.

8.4 Mindre kolonneopstilling ved Ærø med regenereret kul

Ved Ærø Vandværk blev der opsat 8 kolonner til test af regenereret aktivt kul. Fire kolonner indeholdt Aquasorb CS aktivt kul, og fire kolonner indeholdt Silcarbon aktivt kul. Hver type kul blev yderligere opdelt i følgende kategorier: én kolonne med ubrugt aktivt kul, én kolonne med brugt kul (fra de indledende kolonneforsøg ved Ærø Vand), én kolonne med brugt kul regenereret med 80 % ethanol, og én kolonne med brugt kul regenereret med hanevand. For at sikre fjernelse af rester fra regenereringsvæsken blev det regenererede kul skyllet to gange med hanevand inden brug.

TABEL 14. Oversigt over kolonner og deres indhold i pilotforsøgene hos Ærø Vand herunder brugt og ubrugt aktivt kul af typerne Aquasorb og Silcarbon, regenereret med enten 80 % ethanol eller hanevand.

Kolonner	Kolonne 1	Kolonne 2	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 5	Kolonne 6	Kolonne 7	Kolonne 8
Ærø Vandværk	Ubrugt kul Aquasorb	Brugt kul Aquasorb	Ethanol Aquasorb	Hanevand Aquasorb	Ubrugt kul Silcarbon	Brugt kul Silcarbon	Ethanol Silcarbon	Hanevand Silcarbon

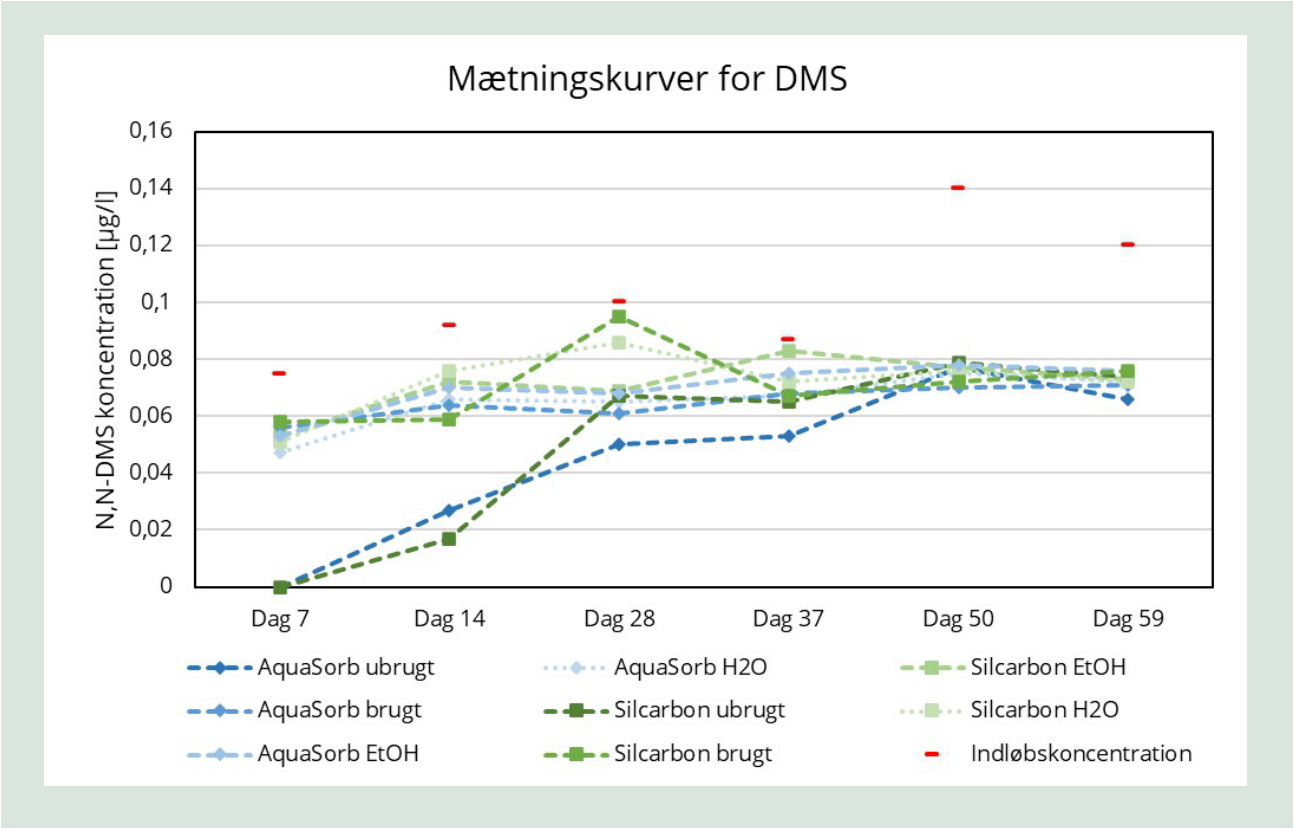
Kolonnerne (højde: 66 cm, diameter: 9 cm) var fremstillet af plexiglas og opbygget med følgende lag (fra bunden og op): 5 cm grus, 3 cm sand, 30 cm aktivt kul (ca. 0,8 kg tørt kul), 15 cm vand og 15 cm headspace/buffer. Vand blev pumpet gennem kolonnerne med en

flowhastighed på ca. 7-8 L i timen, hvilket gav en opholdstid på ca. 17 minutter. Forsøget forløb over 59 dage, og der blev udtaget prøver af udløbsvandet efter dag 7, 14, 28, 37, 50 og 59. Disse prøver blev sendt til Eurofins til analyse for DMS og DPC.

Resultaterne viste, at DPC-koncentrationen kunne reduceres til under detektionsgrænsen (<0,01 µg/L) i alle prøver fra alle kolonner og på alle dage med indløbskoncentrationer mellem <0,01 og 0,27 µg/L. Dette indikerer, at adsorptionskapaciteten for DPC ikke blev opbrugt, hverken for det ubrugte, brugte eller regenererede kul. Derfor kan effektiviteten af regenereringen ikke vurderes på baggrund af adsorptionen af DPC.

Reduktionen af DMS-koncentrationen varierede mellem kolonnerne. Det ubrugte kul, både Aquasorb CS og Silcarbon, kunne efter 7 dage reducere koncentrationen af DMS fuldstændigt (<0,01 µg/L). Adsorptionskapaciteten faldt dog gradvist over perioden og stabiliserede sig omkring ~40 %, hvor det forventes at fortsætte med en langsomt faldende trend, indtil kullet er mættet. For det brugte og regenererede kul var adsorptionskapaciteten lavere. Der kunne ikke observeres en tydelig regenereringseffekt, bortset fra dag 7, hvor de regenererede kul i nogen grad adsorberede en større andel af DMS end det brugte kul. Efterfølgende var effektiviteten af det regenererede kul varierende og stabiliserede sig sammen med det brugte og ubrugte kul omkring 40 % reduktion af DMS på dag 50 og 60. Derfor konkluderes det, at de to regenereringsmetoder, 80 % ethanol og hanevand, ikke kunne genoprette kullets adsorptionskapacitet som forventet.

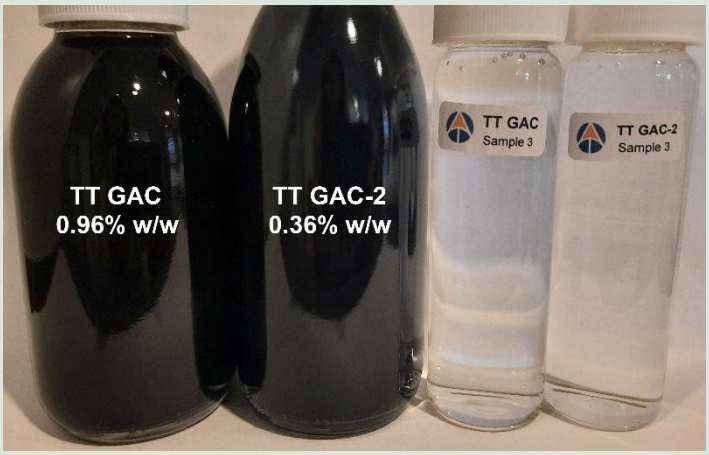
Forskellen kan potentielt skyldes den større mængde vand, der strømmer gennem kolonnerne, sammenlignet med den mindre vandmængde i laboratoriets adsorptionsforsøg. Urenhederne i både laboratorie- og pilotskalaforsøgene bør være ens, da begge anvender hanevand af drikkevandskvalitet. Den større vandmængde kan dog have ført til en hurtigere mætning af det regenererede kul i pilotskalaen end i laboratorieforsøgene. Forventningen var, at 60-80 % af kullets adsorptionskapacitet kunne regenereres, og at denne regenererede kapacitet ville holde i flere måneder. Forbedringen af adsorptionskapaciteten udeblev dog allerede efter 7 dage. Det må derfor konkluderes, at regenerering af aktivt kul med henblik på at forbedre dets adsorptionskapacitet for DMS ikke lykkedes med de afprøvede metoder.



FIGUR 38. Mætningskurver for DMS-koncentration [µg/L] over tid for AquaSorb og Silcarbon, både ubrugte, brugte og regenererede med enten ethanol (EtOH) eller vand (H_2O). Indløbskoncentrationen er angivet som reference.

8.5 Destruktion af kul fra Ærø Vand ved superkritisk vandoxidation

Det aktive kul anvendt til oprensning af DMS og DPC ved Ærø Vand blev sendt til Aquarden Technologies for at teste destruktion ved SCWO. To tests blev udført med Silcarbon-kul, som først blev mekanisk findelt i demineraliseret vand ved hjælp af en kværn og derefter sigtet gennem et 50 µm filter. For at undgå tilstopning var der en begrænsning på både indholdet og størrelsen af suspenderede stoffer, så kulopløsningen maksimalt kunne have 1 % w/w og en partikelstørrelse på op til 50 µm. På grund af kullets tendens til at stagnere i systemets rør og fittings var det dog ikke muligt at køre opløsninger med 1 % w/w. Derfor blev der udført to tests med kulopløsninger på hhv. 0,96 % og 0,36 % w/w. De to kulopløsninger kan ses i FIGUR 39 sammen med deres respektive effluentprøver.



FIGUR 39. Opløsninger fra test af destruktion af aktivt kul brugt hos Ærø Vand til oprensning af DMS og DPC. Fra venstre mod højre er vist: Kulopløsninger på hhv. 0,96% og 0,36% og deres respektive effluentprøver efter destruktion.

Den første test bestod af en 0,69 % w/w opløsning af findelt Silcarbon GAC og blev udført ved et reaktortryk på ca. 238 bar. Reaktortemperaturen i den superkritiske zone varierede mellem 583-590 °C, mens temperaturen i den subkritiske zone nåede maksimalt 351 °C. Flowet af kulopløsningen var ca. 758 mL i timen. Under forsøget blev der opsamlet en anlægsblind til COD-måling, da systemet var fuldt opvarmet, samt effluent til analyse og vurdering af destruktionseffektivitet. Analyseresultaterne fra denne test er præsenteret i TABEL 15.

TABEL 15. Analyseresultater for SCWO test 1 af GAC fra Ærø Vand.

Analyse†		**Indløb, Fødeopløsning**	**Udløb, Effluent**
COD [mg/L]	AQT	36.530 ± 7.306	<5
Vægtprocent [% w/w] ‡	AQT	0,69	-
pH	AQT	12,5	5,6
TOC [µg/L]	ALS	-	390 ± 59
DMS [µg/L]	ALS	6.072 *	<0,010
DPC [µg/L]	ALS	11.040 *	<0,010
Total nitrogen, N [µg/L]	ALS	-	9.500 ± 1.425
Ammonium-N, NH_4^+-N [µg/L]	AQT	-	10.200 ± 3.060
Total svovl, S [µg/L]	ALS	-	<1.000
Sulfat, SO_4^{2-} [µg/L]	ALS	-	<500
Klorid, Cl^- [µg/L]	ALS	-	15.000 ± 2.300 (1.200 ± 180 **)

† Analyser udført enten på Aquardens eget laboratorium (AQT), ikke-akkrediteret, eller hos ALS Danmark A/S (ALS), akkrediteret. ‡Vægtprocent er baseret på COD-måling.

*Estimat ud fra opløsningens vægtprocent af aktivt kul samt estimeret koncentration på kullet foretaget af Teknologisk Institut. **Fratrukket indhold fra demineraliseret vand på 13.800 µg/L målt hos AQT.

Test 1 forløb med et større trykudsving på reaktorens indløbsside med en trykdifference på ±9 bar. Den store variation i tryk blev kun fundet på indløbssiden, hvilket indikerer, at kulopløsningen har forårsaget tilstopning i reaktoren. Dette forventes kun at være et problem relateret til det lille laboratorieanlæg, og ikke til fuldskalaanlægget.

COD blev reduceret med >99,98 % til et indhold under detektionsgrænsen på 5 mg/L. Det har ikke være muligt at udføre analyse for DMS og DPC på fødeopløsningen, hvorfor estimatet fra Teknologisk Institut i TABEL 15 er anvendt til at vurdere koncentrationen i fødeopløsningen. Der findes ikke et indhold af DMS eller DPC i effluenten over detektionsgrænsen på 0,010 µg/L, hvilket giver en destruktionsgrad på hhv. >99,999 % og 99,9999 %.

Der blev fundet et indhold af nitrogen udelukkende på ammoniumform samt klorid, hvilket indikerer, at organiske molekyler indeholdende disse er blevet nedbrudt i anlægget. Der er ikke fundet et indhold af svovl i form af total svovl eller sulfat i effluenten, selvom et teoretisk bidrag af svovl fra DMS på ca. 1.568 µg/L er over detektionsgrænsen angivet af analyselaboratoriet. Grundet den store trykvarians samt det manglende indhold af sulfat i effluenten, blev det besluttet at destruere kullet igen i en opløsning med færre suspenderede stoffer for at lette flowet og for at udtage nedlukningsprøver for at analysere disse for sulfat.

Den anden test bestod derfor af 0,36 % w/w findelt Silcarbon GAC og forløb denne gang med et reaktortryk på ca. 237-238 bar med et stabilt tryk. Flowet af fødeopløsningen var på 928 mL i timen, hvilket resulterede i, at anlægget havde svært ved at holde temperaturen i nogle sektioner af anlægget, da COD-indholdet samtidig var lavt. Testen forløb derfor med en superkritisk reaktortemperatur på ca. 543 °C i en sektion og ca. 587 °C i en anden sektion samt en subkritisk reaktortemperatur på højst 349 °C. Der blev opsamlet en anlægsblind til COD-måling, da opvarmningen var fuldendt, samt effluent til analyse og bestemmelse af destruktionseffektivitet. Ved nedlukningen af anlægget, blev der også opsamlet prøvemateriale, da reaktortemperaturen var under det kritiske punkt. Analyseresultaterne fra anden test kan findes i TABEL 16.

TABEL 16. Analyseresultater for SCWO test 2 af GAC fra Ærø Vand.

Analyse†		**Indløb, Fødeopløsning**	**Udløb, Effluent**
COD [mg/L]	AQT	19.050 ± 3.810	<5
Vægtprocent [% w/w] ‡	AQT	0,36	-
pH	AQT	12,5	5,5
TOC [µg/L]	ALS	-	980 ± 147
DMS [µg/L]	ALS	3.168 *	<0,010
DPC [µg/L]	ALS	5.760 *	<0,010
Total nitrogen, N [µg/L]	ALS	-	3.800 ± 570
Ammonium-N, NH_4^+-N [µg/L]	AQT	-	2.820 ± 856
Nitrat-N, NO_3^-N [µg/L]	AQT	-	860 ± 258
Total svovl, S [µg/L]	ALS	-	<1.000
Sulfat, SO_4^{2-} [µg/L]	ALS	-	<500
Klorid, Cl- [µg/L]	ALS	-	14.000 ± 2.100 (200 ± 30 **)

† Analyser udført enten på Aquardens eget laboratorium (AQT), ikke-akkrediteret, eller hos ALS Danmark A/S (ALS), akkrediteret. ‡Vægtprocent er baseret på COD-måling. *Estimat ud fra opløs-ningens vægtprocent af aktivt kul samt estimeret koncentration på kullet foretaget af Teknologisk Institut. **Fratrukket indhold fra demineraliseret vand på 13.800 µg/L målt hos AQT.

I den anden test blev COD reduceret med >99,97 % til under detektionsgrænsen på 5 mg/L. Derudover blev der ikke fundet et indhold af DMS eller DPC i effluenten over detektionsgrænsen på <0,010 µg/L, hvilket giver en destruktionsgrad på >99,999 % for begge pesticider. Der blev fundet et indhold af nitrogen, og for dette forsøg, blev der fundet nitrogen som både ammonium og nitrat, sandsynligvis grundet et større overskud af hydroxidioner. Ud fra det målte indhold af total nitrogen, ammonium og nitrat vurderes det, at nitrogen udelukkende er på

denne form og ikke bundet organisk. Der findes et højere indhold af TOC i effluenten sammenlignet med den første test, men årsagen hertil skal sandsynligvis findes i den lavere reaktortemperatur.

For denne test findes der heller ikke et indhold over detektionsgrænsen for svovl eller sulfat i effluenten, omend der i en af nedlukningsprøverne bliver fundet et forhøjet indhold af sulfat på 865.000 µg/L samt klorid på 27.200 µg/L (indhold fra demineraliseret vand fratrukket), hvilket bekræfter, at der er en ophobning af især sulfationer i anlægget.

8.5.1 Effektiviteten af superkritisk vandoxidation til destruktion af aktivt kul

For dette projekt har Aquarden Technologies vist, at de kan destruere aktivt kul ved brug af SCWO. Der kan opnås en reduktion af COD >99,98 % samt fuldstændig destruktion af pesticiderne DMS og DPC. Destruktionen er testet på laboratorieanlægget, hvilket har begrænsninger ift. partikelstørrelse, hvorfor der kun er kørt med 0,69 % og 0,36 % w/w kulopløsninger. For et fuldskalaanlæg er det forventeligt at kunne køre med >10% w/w kul, uden risiko for tilstopning.

8.6 Delkonklusion

Projektet adresserer udfordringer med pesticidresterne DMS og DPC i drikkevand, som overskrider grænseværdier i flere danske vandboringer, herunder på Ærø. Adsorptionsforsøg med aktivt kul viste, at både Silcarbon og Aquasorb CS GAC effektivt kunne reducere pesticidkoncentrationerne i laboratorie- og pilotskala, men DMS viste sig vanskeligere at adsorbere, ligesom regenerering af brugt kul var ineffektiv. Destruktion af det brugte kul ved superkritisk vandoxidation (SCWO) opnåede derimod fuldstændig fjernelse af DMS og DPC samt en reduktion af COD på >99,98 %, hvilket gør SCWO til en lovende løsning for behandling af forurenet aktivt kul.

9. Case 4: Håndtering af komplekst afværgevand fra generationsforurening ved FMC

På FMC´s (tidligere Cheminova) site Rønland produceres plantebeskyttelsesmidler til landbrugssektoren i hele verden. Både Cheminovas gamle og FMC's nuværende fabriksgrund er placeret på Harboøre Tange på den danske vestkyst, og begge grunde er massivt forurenet med pesticider og organiske solventer anvendt i produktionen. Cheminovas gamle fabriksgrund er desuden stærkt forurenet med kviksølv.

9.1 Baggrund

To ud af de ti danske generationsforureninger er historiske forureninger grundet kemikalieproduktion fra Cheminova, og disse omfatter Cheminovas gamle fabriksgrund (produktion 1953-1960) og det centrale produktionsområde på Rønland (produktion efter 1960). Rønland og den gamle fabriksgrund er to separate, forurenede grunde med delvis forskellig forurening.

For at afskære denne forurening fra de omkringliggende arealer driver FMC frivilligt afværge på både den gamle fabriksgrund og Rønland. Herved opretholdes en indadrettet gradient af grundvandsstanden fra relevante områder, som forhindrer spredning af forureningen til Limfjorden.

Rønland er på grund af størrelsen inddelt i mindre områder, hvor forureningen har forskellig oprindelse og indhold. Af historiske årsager inddeles Rønland i fem områder: Produktionsområde (1+2), specialdepot (4), syd-(3), øst-(5) og skorstensområde (6), FIGUR 40.



Område	
1+2	Produktionsområder
3	Syd inkl. produktion
4	Specialdepot
5	Øst
6	Skorstensområdet
7	Gamle fabriksgrund
8	Nissum Fjord
9	Harboøre Fjord
10	Thyborøn Fjord
11	Kølevandskanal
12	Dige
13	Havnedeponi

FIGUR 40. Afværgeforanstaltningen hos FMC-site Rønland.

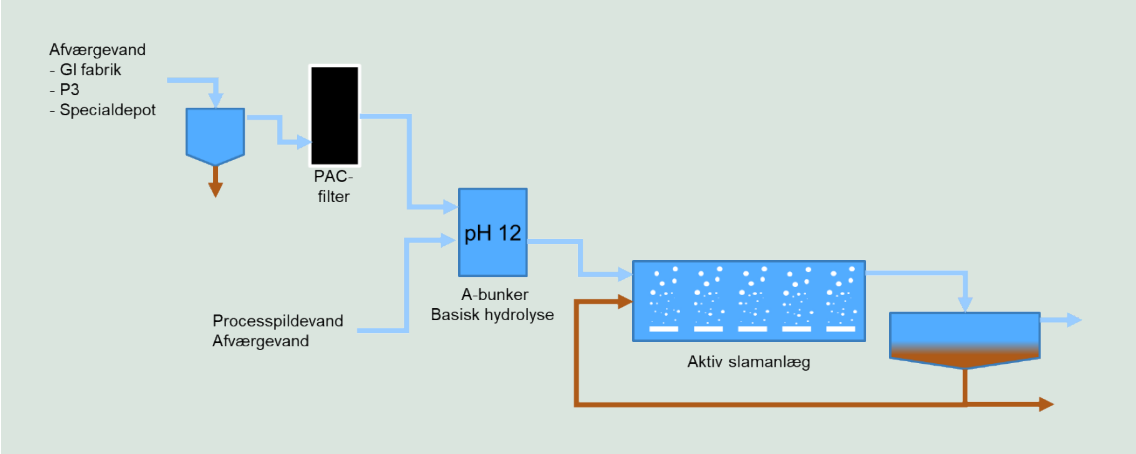
FMC pumper årligt 320.000 m^3 grundvand op fra de to generationsforureninger og renser det sammen med fabrikkens øvrige spildevand. I 2023 blev der pumpet og renset 250.000 m^3 fra Rønland og 66.000 m^3 fra den gamle fabriksgrund, TABEL 17.

TABEL 17. Status over afværgeforanstaltninger på Rønland og gamle fabriksgrund i 2023.

Område		Årlig vandmængde [m^3]
1+2	Produktionsområder	56.000
3	Syd inkl. produktion	36.000
4	Specialdepot	5.000
5	Øst	141.000
6	Skorstensområdet	10.000
7	Gamle fabriksgrund	66.000

Det oppumpede afværgevand renses sammen med processpildevand fra produktionen og overfladevand fra befæstede arealer i det biologiske rensningsanlæg ved følgende procestrin, FIGUR 41.

1. Afværgevand fra hhv. den gamle fabriksgrund, P3-området og specialdepotet behandles over et PAC-filter (powder activated carbon filter), før det ledes videre til A-bunkeren.
2. I A-bunkeren undergår alt afværgevand samt hovedparten af processpildevand en basisk hydrolyse ved pH 11-12.
3. Herfra ledes den samlede spildevandsstrøm til det aktive slamanlæg, hvor der foregår en biologisk nedbrydning og simultan fosforfældning med calcium.
4. Efter at slammet er skilt fra, pumpes det rensede spildevand til efterklaringstanken, hvor der foregår en efterfældning af fosfor, inden det pumpes til havet.



FIGUR 41. Principskitse af det biologiske rensningsanlæg hos FMC-site Rønland.

I 2023 var den samlede udledning af renset spildevand på ca. 860.000 m^3, og tilledningen af processpildevand, afværgevand og overfladevand fordelte sig som angivet i nedenstående TABEL 18.

TABEL 18. Fordeling af den årlige spildevandsmængde hos FMC-site Rønland i 2023.

Årlig vandmængde [m^3]	
Renset spildevand til havet	860.000
Processpildevand	320.000
Afværgevand	320.000
Overfladevand	220.000

I perioder, hvor oprettelsen af en høj rensningsgrad i det biologiske rensningsanlæg er udfordret, eller interne spildevandsstrømme har forhøjede niveauer af specifikke forbindelser, kan det være nødvendigt at tilpasse tilledningen af de tre spildevandsstrømme. Oftest vil det være mængden af afværgevand og vis muligt overfladevand, der i første omgang reduceres.

Den største udfordring i forhold til den nuværende oprensning er dog klimaforandringerne og det mere vand, der skal pumpes og renses. Dette giver anledning til en væsentligt større hydraulisk belastning gennem renseanlægget og dermed en forkortet opholdstid, hvilket i sidste ende kan påvirke rensningsgraden for den samlede spildevandsstrøm.

For til stadighed at kunne sikre en konstant kontinuerlig oppumpning og rensning af afværgevand er der i nærværende arbejdspakke undersøgt muligheden for separat biologisk rensning af afværgevand.

I projektet er afværgevand fra hhv. den gamle fabriksgrund (Gl. fabrik) og P3 i det centrale produktionsområde på Rønland udvalgt som cases til separat vandbehandling fra processpildevandet.

9.2 Test af forbehandlingsmetoder og Moving Bed Biofilm Reactors

Forskellige forbehandlingsmetoder og Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) blev testet i laboratoriet for at optimere parametre og forberede teknologien til pilotskalaopstilling hos FMC. Afværgevand blev indsamlet fra to kilder: Gl. fabrik og P3.

Afværgevandet fra P3, som var den mest forurenede af de to kilder, blev forbehandlet med pulveriseret aktivt kul (PAC) i forskellige doseringer (10, 30, 100 og 300 mg/L) i kombination med koagulering/flokkulering. Til koagulering blev der anvendt Praestol K133 som polymer og aluminiumsklorid (PAX) som koagulant. Efter behandlingen blev vandet filtreret gennem et bomuldsfilter med partikelretention på 20 µm for at fjerne suspenderede stoffer og rester af koagulant.

For at undersøge, hvorvidt mikroorganismer kan gro på K5- og Z-carriers i det forurenede vand og samtidig behandle vandet, blev tre MBBR-kolonner opstillet med hhv. vand fra Gl. fabrik, P3 og forbehandlet P3 (300 mg/L PAC og koagulering/flokkulering). Biofilm voksede på carriers i alle tre kolonner, og disse mikroorganismer behandlede samtidig vandet helt eller delvist, idet flere nøgleparametre (COD, ammonium, nitrat) blev reduceret i koncentration i udløbsvandet (FIGUR 42).

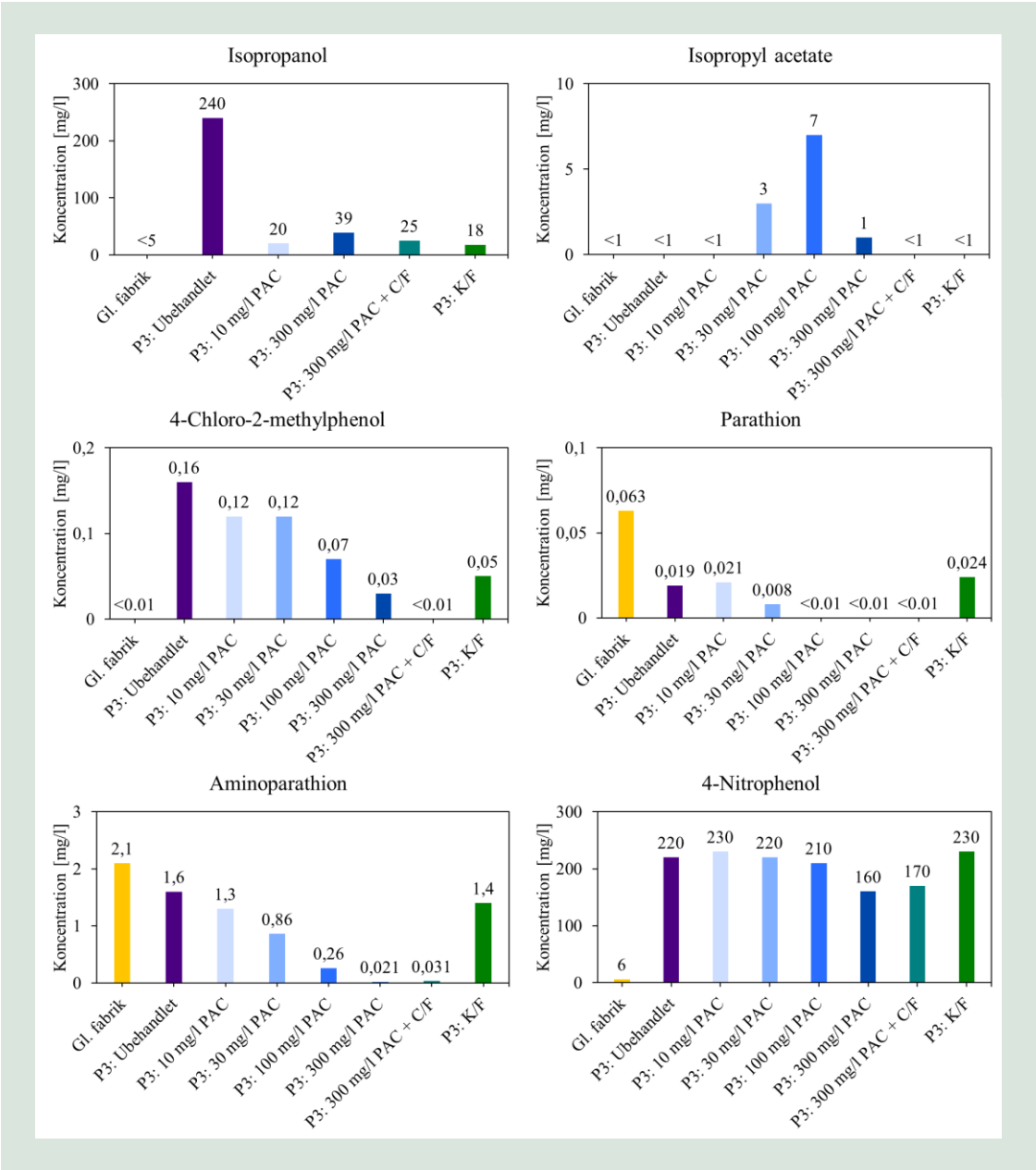


FIGUR 42. Opstilling af Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs) med afværgevand fra FMC. Ven-stre: Gl. fabrik. Midt: P3 forbehandlet med 300 mg/L PAC + koagulering/flok-kulering. Højre: Ube-handlet P3. Opstillingen bestod af tre reaktorer (3,25 l) beluftet fra bunden med atmosfærisk luft. Hver reaktor indeholdt en 0,5 L 1:1 blanding af Z- og K5-plastcarriers. De tre reaktorer var isoleret fra hinanden. Vandet havde en opholdstid på 1 uge.

9.2.1 Forbehandling

Forbehandling med både PAC, koagulering/flokkulering og membranfiltrering rensede vandet visuelt for suspenderede stoffer, men ændrede ikke vandets farve (mælkehvidt for Gl. fabrik og gulligt eller blåt for P3).

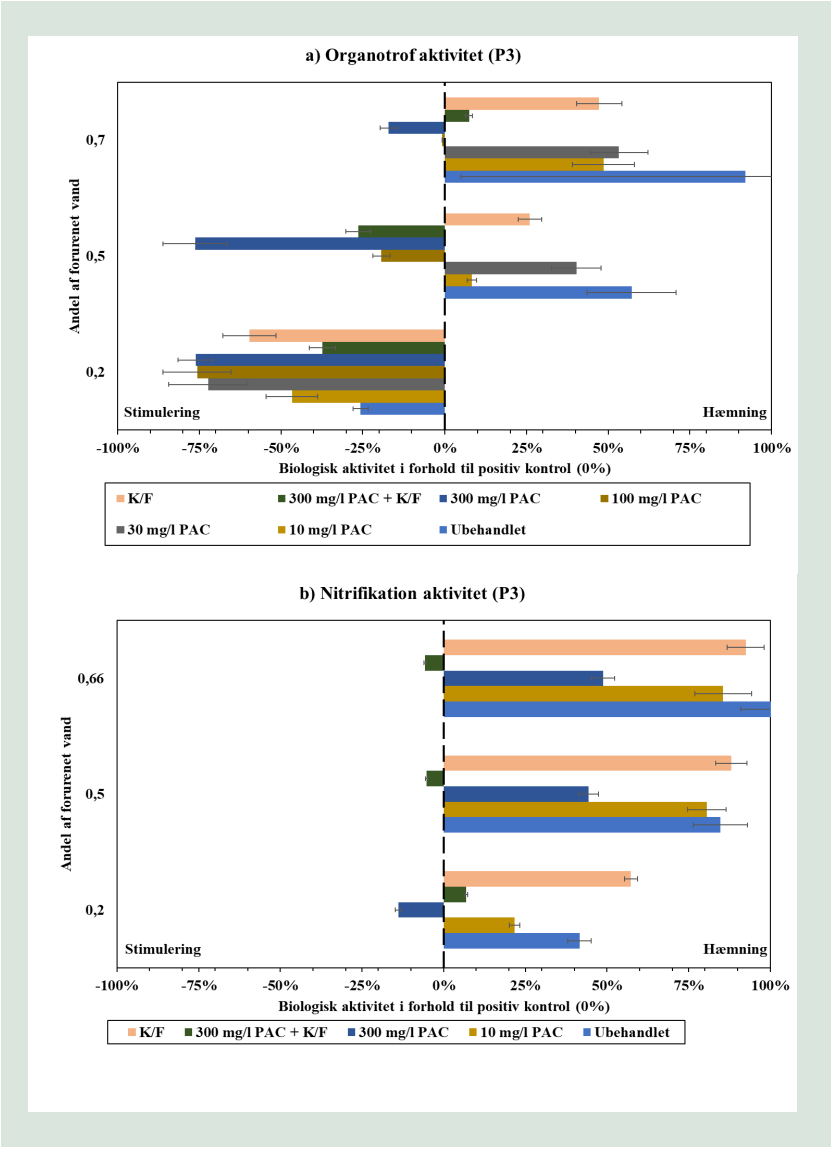
Analyser udført af FMC efter forbehandling hos Teknologisk Institut, Aarhus viste, at PAC og koagulering/flokkulering effektivt fjernede forureninger i afværgevandet fra P3. Resultaterne viste, at større doseringer af PAC fjernede en større koncentration af forurenende stoffer fra vandet, men at en stor effekt også kunne ses ved lavere doseringer (10, 30 mg/L) ved især isopropanol og pesiticidet parathion. Dog kunne forbehandlingen ikke fjerne al forurening, som 4-nitrophenol, hvis koncentration ikke ændrede sig meget, selv ved en høj dosering af PAC i forbehandlingen (300 mg/L). Resultaterne ses i FIGUR 43.



FIGUR 43. Målte koncentrationer af pesticider (parathion, aminoparathion og 4-nitrophenol) og solventer (isopropanol, isopropyl acetat og 4-chloro-2-methylphenol) i afværgevand fra Gl. fabrik, FMC P3 ubehandlet og P3 forbehandlet (300 mg/L PAC + koagulering/flokkulering). Alle kemikalier blev målt af FMC.

Da vandet ønskes behandlet mikrobiologisk, testes også toksicitet ved iltoptagsforsøg med spildevandsslam fra et kommunalt renseanlæg. Disse forsøg viste, at forbehandling effektivt reducerer toksicitet for organotrofe og nitrificerende organismer af det forurenede afværgevand fra P3. Det måles også, at ubehandlet afværgevand fra P3 er totalt hæmmende for både organotrofe og nitrificerende organismer ved 70:30 afværgevand/hanevand. Ved alle fortyndinger blev det målt, at forbehandling med højere doseringer af PAC har en større reduktion af toksicitet i vandet med den største effekt målt ved >100 mg/L PAC, hvor toksicitet er helt fjernet ved alle fortyndinger for organotrofe organismer. Nitrificerende organismer er mere skrøbelige og for disse kræver det forbehandling med minimum 300 mg/L PAC og 20:80-fortynding af afværgevand/hanevand at fjerne toksiciteten i vandet.

Desuden viste forsøgene, at simpel fortynding med hanevand også kan mindske toksiciteten betydeligt. Dette er dog ikke en endegyldig behandlingsmulighed, da forurening stadig vil blive udledt til recipient, men det kan benyttes som et værktøj, der tillader behandling af vandet med mikrobiologi.



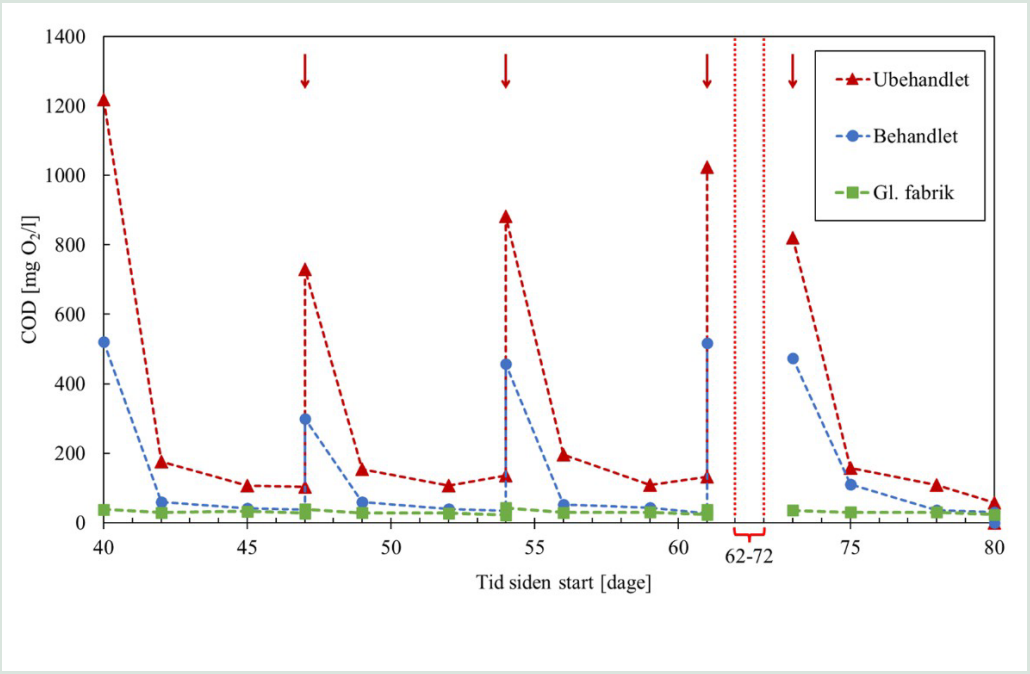
FIGUR 44. Hæmningsgrad af a) organotrof aktivitet og b) nitrifikationsaktivitet i afværgevand fra P3 ubehandlet og forbehandlet med PAC og koagulering/flokkulering, som funktion af fortynding af vandet i iltoptagsforsøgs suspensioner.

9.2.2 Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR)

Efter forbehandling af vandet, beskrevet under afsnit 9.2.1, blev vandet behandlet mikrobiologisk i MBBR.

Efter en opstartsperiode på 40 dage kørte alle tre MBBR stabilt og producerede gode resultater (FIGUR 45). COD blev reduceret i koncentration med >80 % med 1 uges opholdstid i reaktorerne med ubehandlet og forbehandlet afværgevand fra P3. Reduktionen i COD var mindre i reaktoren med afværgevand fra Gl. fabrik, hvilket sandsynligvis skyldes, at de letnedbrydelige organiske stoffer allerede er nedbrudt efter 60 år i jorden, så kun sværtnedbrydelige

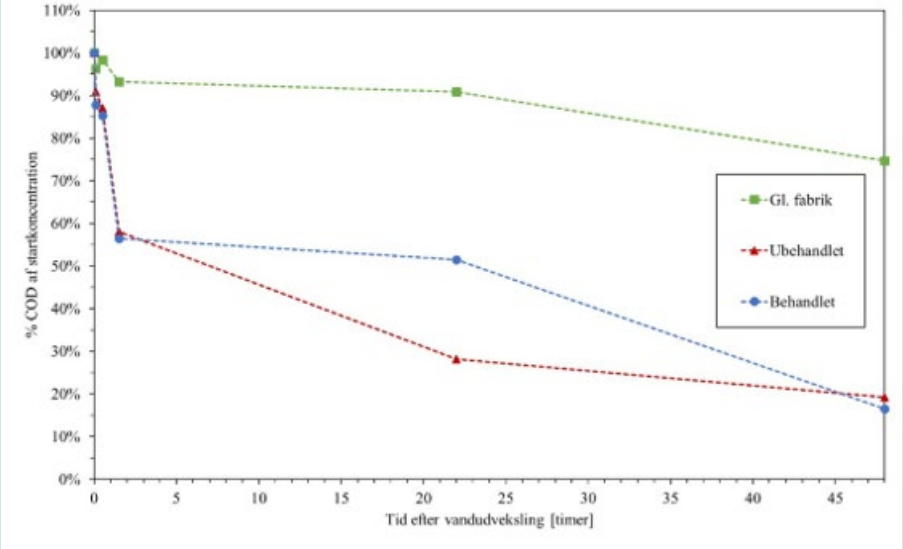
humuslignende organiske plantestoffer stadig er i vandet. Dog blev der stadig målt en reduktion på omkring 30 % i alle uger efter dag 40.



FIGUR 45. Reduktion i COD i MBBR med vand fra Gl. fabrik, P3 ubehandlet og P3 forbehandlet (300 mg/l PAC + koagulering/flokkulering). Vandet havde en opholdstid på 1 uge. Dagene 62-72 er grafisk sammenpressede, da der ikke blev udskiftet vand i denne periode.

Flere COD-målinger blev foretaget efter vandudskiftningen på dag 54, for at undersøge om den store COD-reduktion målt i de to første dage efter vandudskiftning sker inden for få timer, eller om reduktionsraten var konstant over de første to dage.

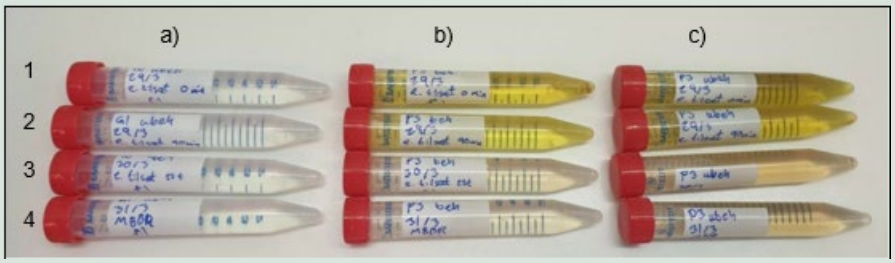
Disse målinger viste, at COD blev reduceret til 56 % i forbehandlet P3 og 58 % i ubehandlet P3 efter 1,5 timer. COD fra reaktoren med afværgevand fra den gamle fabrik blev reduceret til 93 % indenfor 1,5 timer. Herefter falder reduktionsraterne for alle reaktorer. Dvs. den største reduktion af COD observeres indenfor 1,5 timer for P3 ubehandlet og forbehandlet, mens det for reaktoren med vand fra den gamle fabrik tager længere tid.



FIGUR 46. Procentvis reduktion af Chemical Oxygen Demand (COD) i MBBR'er, der behandler FMC-vand fra Gl. fabrik, ubehandlet P3-vand og vand fra P3 forbehandlet med 300 mg/L PAC og C/F efter komplet vandudskiftning på dag 54 (100 %).

Den hurtige reduktion i COD rejste spørgsmål om, hvorvidt reduktionen kunne tilegnes mikrobiologisk nedbrydning, eller om reduktionen faktisk skyldtes stripning. Der blev derfor udført et forsøg for under undersøge dette, hvor afværgevand blev beluftet over 2 timer og COD blev målt undervejs. Resultater af dette forsøg viste kun en lille reduktion i COD på 15 % efter 2 timer for P3 forbehandlet og 18 % efter 2 timer for P3 ubehandlet, mens COD ikke blev reduceret i vand fra den Gl. fabrik. Det kan derfor konkluderes, at den hurtige reduktion i COD i MBBR primært kan tilegnes mikrobiel nedbrydning og ikke afstripning ved beluftning.

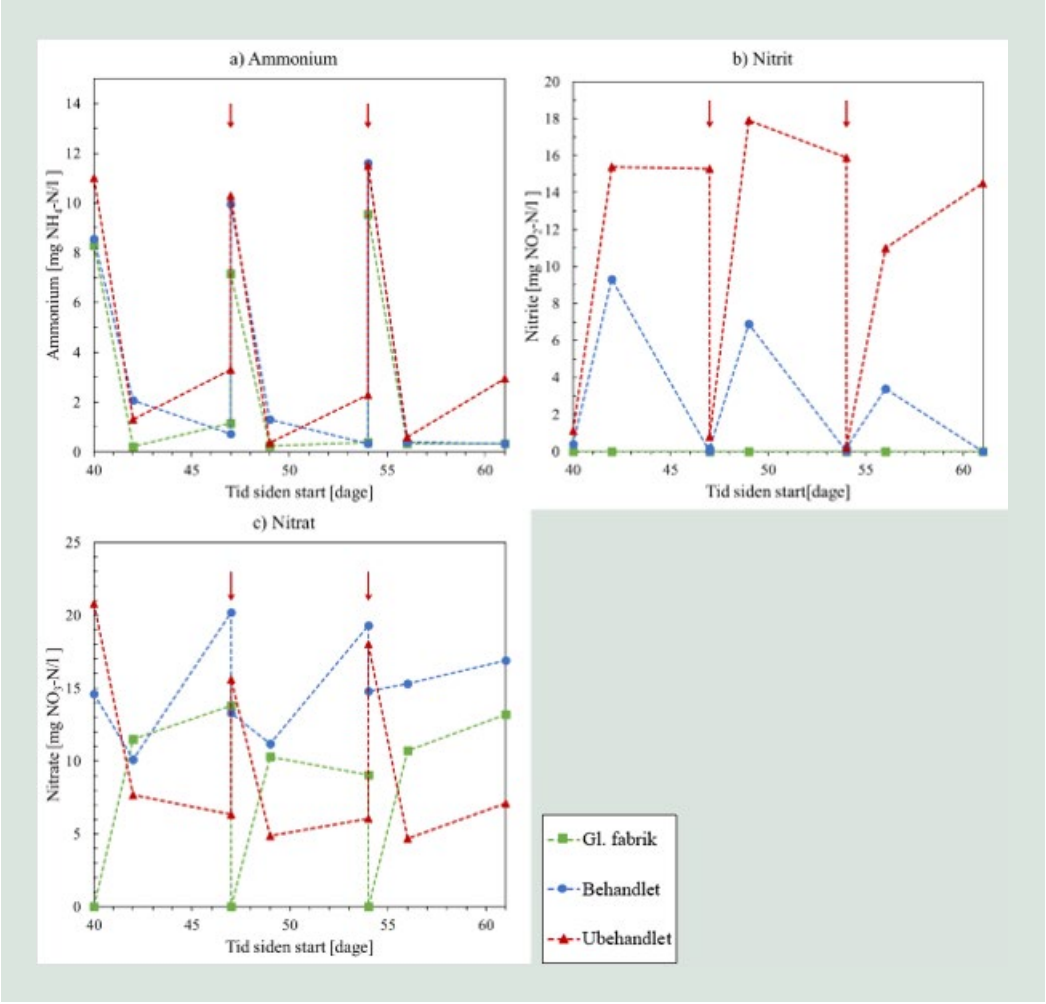
Visuelt ses ingen tydelig forskel på (filtreret) ubehandlet vand fra P3 og forbehandlet vand fra P (FIGUR 47). Dog ses en klar forskel fra 0 og 90 minutter til 22 timer i reaktorerne. Den gule farve i begge MBBR fjernes, hvilket også tyder på nedbrydning af stoffer i vandet. Der blev ikke observeret nogen tydelig forskel over tid for vand fra den gamle fabrik.



FIGUR 47. Ændring i farve af afværgevand a) Gl. fabrik, b) forbehandlet P3 (300 mg/L PAC + koagulering/flokkulering), c) ubehandlet P3, efter tilsætning til MBBR 1) umiddelbart efter, 2) 90 minutter efter, 3) 22 timer efter, og 4) 42 timer efter.

Ammonium-, nitrit-, og nitratkoncentrationer blev målt over tre uger for at undersøge, om nitrifikation var aktiv i MBBR'erne (FIGUR 48). I reaktoren med vand fra den gamle fabrik viser må-

lingerne, at nitrifikation var aktiv og fuldstændig i perioden. Der blev fjernet 8,5 mg-N/L ammonium, mens der blev produceret omtrent 11,5 mg-N/L nitrat. Dette skyldes sandsynligvis, at der blev frigivet noget kvælstof ved mineralisering af organisk materiale. For reaktoren med forbehandlet vand fra P3 blev nitrit ophobet indenfor de første to dage, men blev derefter reduceret over de efterfølgende fem dage. Ammonium faldt omtrent 6,5 mg-N/L, mens der blev produceret omtrent 9 mg-N/L nitrit indenfor de første to dage. Samtidig blev der reduceret omkring 4,5 mg-N/L nitrat, som evt. omdannes til nitrit i nitratreduktion. I de resterende fem dage fjernes nitrit helt, mens nitrat stiger, hvilket antyder fuldstændig nitrifikation. I reaktoren med ubehandlet vand fra P3, blev ammonium også reduceret, men blev kun omdannet til nitrit og ikke nitrat. Her reduceres omtrent 9 mg ammonium, mens der ophobes omtrent 15,5 mg-N nitrit. Dette stemmer ikke overens. Der fjernes også omtrent 13,5 mg nitrat. Dette omdannes igen, sandsynligvis til nitrit. Ammoniumoxidation er derfor aktiv i denne reaktor, mens nitritoxidation ikke er, da nitrit ophobes.



FIGUR 48. Ammonium-, nitrit-, og nitrat-nitrogen-koncentrationer i perioden dag 40-61 i MBBR med vand fra Gl. fabrik, P3 ubehandlet og P3 forbehandlet (300 mg/L PAC + koagulering/flokkulering). Vandet havde en opholdstid på 1 uge.

9.3 Opsætning i pilotskala ved FMC

På baggrund af resultaterne fra de indledende laboratorieforsøg blev der udført pilottest på forbehandlingen af P3-afværgevand samt nedenstående MBBR-forsøg, TABEL 19.

TABEL 19. De fire typer af afværgevand anvendt i MBBR-testene.

Afværgevand	
MBBR R1-R2	Gl. fabrik
MBBR R3-R4	Ubehandlet P3
MBBR R5-R6	Flokkuleret P3
MBBR R7-R8	Kulbehandlet P3

9.3.1 Forbehandling

Forud for test af forbehandlingen blev der opsamlet ubehandlet afværgevand fra P3 i tre 1.000 L palletanke. To af disse blev anvendt som forsøgstank, mens indholdet i den tredje palletank forblev ubehandlet P3-afværgevand.

TABEL 20. Forsøgsparametrene anvendt under forbehandling af P3-afværgevand.

Forsøg 1 – Flokkulering	**Forsøg 2 - Kulbehandling og flokkulering**
100 mL/m^3 PAX og omrøring i 5 min	100 g/m^3 PAC og omrøring i 45 min
30 mL/m^3 af polymerblandingen Nerolan CE 1587 opløst i 7 L vand	100 mL/m^3 PAX og omrøring i 5 min
	30 mL/m^3 af polymerblandingen Nerolan CE 1587 opløst i 7 L vand

Som det fremgår af TABEL 20, blev flokkulering af P3 testet ved at tilsætte koagulant (PAX) og polymer under omrøring i det første forsøg. I det andet forsøg blev der først tilsat pulveriseret aktivt kul under omrøring og dernæst koagulant og polymer ligeledes under omrøring. Det forbehandlede P3-afværgevand fra de to forsøg blev pumpet over i rene palletanke, mens slamfasen på ca. 2 cm blev tilbage i forsøgstanken, FIGUR 49.



FIGUR 49. Kulbehandling og flokkulering af P3-afværgevand (1) Forsøgstank med omrøring og (2) Forbehandlet P3 pumpes fra forsøgstank til ren palletank.

Forsøgsresultat



FIGUR 50. Prøver af afværgevand.

På FIGUR 50 ses fra venstre prøver udtaget af hhv. ubehandlet P3-afværgevand, flokkuleret P3-afværgevand, kulbehandlet og flokkuleret P3-afværgevand. Vandets farve indikerer, at PNF indholdet i de tre prøver er forholdvis ens, hvilket de efterfølgende analyser har verificeret. Kulbehandlingen har altså ikke virket tilstrækkeligt til at reducere PNF-indholdet i det andet forbehandlingsforsøg.

TABEL 21. Indhold af detekterede pesticider og solventer i de tre typer af P3-afværgevand.

Prøve	E-Amino-P3	EP3	FYF	IPE	PNF	Isopro-panol	Xylen
LOD [mg/L]	<0,002	<0,01	<0,002	<1	<1	<5	<1
P3 Ubehandlet	3,6	0,024	0,4	110	250	54	2

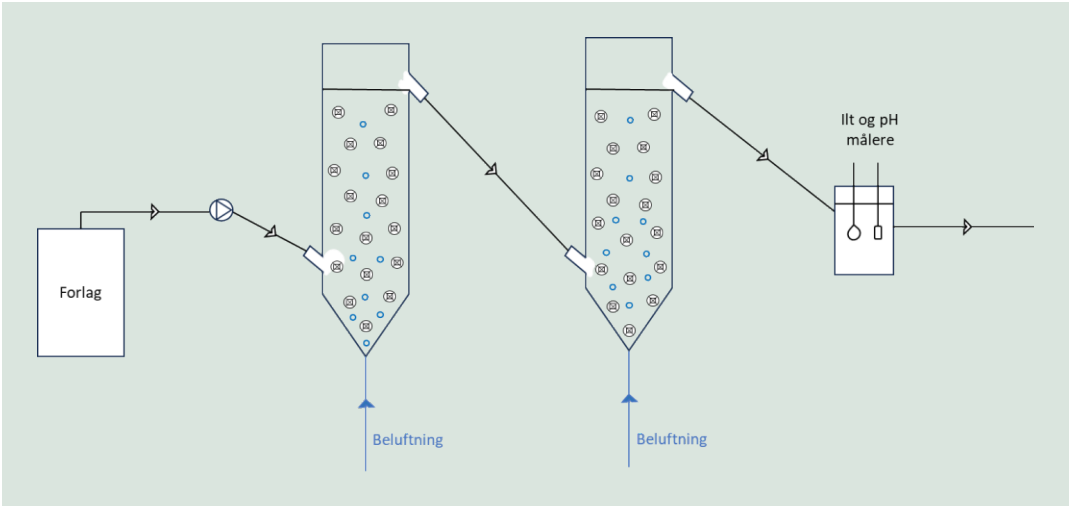
Prøve	E-Amino-P3	EP3	FYF	IPE	PNF	Isopro-panol	Xylen
P3 Flokkuleret	0,93	0,003	0,11	110	205	53	1
P3 Kulbehandlet	1,9	0,005	0,083	100	215	51	2

9.3.2 MBBR-forsøg

I laboratoriet blev der udført fire MBBR-forsøg med afværgevand fra hhv. Gl. fabrik og P3 i perioden fra 16. januar til 11. april 2024, FIGUR 51.



FIGUR 51. De fire MBBR-forsøgsopstillinger i laboratoriet. Fra venstre mod højre R7/R8 Kulbehandlet P3, R5/R6 Flokkuleret P3, R3/R4 Ubehandlet P3 og R1/R2 Gl. fabrik.



FIGUR 52. Illustration af MBBR-forsøgsopstilling.

Hver MBBR-forsøgsopstilling bestod af et forlag, to stk. 3 L MBBR-reaktorer forbundet i serie samt en udløbsbeholder, FIGUR 52. Fyldningsgraden i MBBR-reaktorerne var på 50 %, og de anvendte bæremedier var af typen K5 fra AnoxKaldnes, Veolia til R3-R8 og Mutag BiochipTM til R1 or R2.

Som det fremgår af oversigten med forsøgsparametrene, blev der under hele forsøget med afværgevand fra Gl. fabrik anvendt beluftning i begge reaktorer, mens der i de øvrige reaktorer først blev anvendt beluftning fra den 15. februar, FIGUR 53. Forinden blev det i to uger forsøgt at opretholde et målbart iltindhold i begge MBBR-reaktorer ved dosering af hydrogenperoxid til forlag, dog uden succes.

TABEL 22. Forsøgsoversigt og resultater af parametrene: flow, pH og ilt under forsøgsperioden.

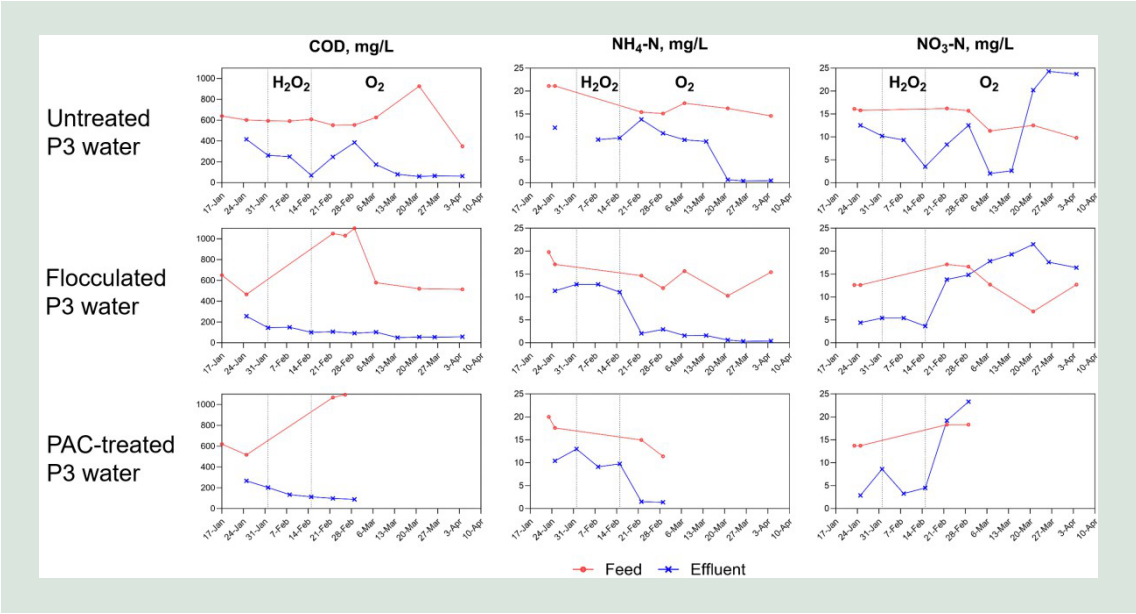
Afværgevand	Periode	Flow	pH	Ilt [mg/L]		Bemærkning
	[uge nr.]	[ml/min]		1. MBBR	2. MBBR	
Gl. fabrik	18/1-29/2	1,8	8,6-8,8	7-8	7-8	Beluftning
	1/3-11/4	4,2	8,2-8,8	7-8	7-8	Beluftning
P3 Ubehandlet	18/1-1/2	1,8	7,8	0	0	Mekanisk omrøring
	2/2-29/2	1,8	7,5-7,8	<1	<1	H_2O_2 i forlag
	1/3-11/4	1,8	7,7-8,7	6-7	7-8	Beluftning
P3 Flokkuleret	18/1-1/2	1,8	7,8	0	0	Mekanisk omrøring
	2/2-29/2	1,8	7,2-7,7	17-20	1-7	H_2O_2 i forlag
	1/3-11/4	1,8	8-8,8	6-7	7-8	Beluftning
P3 Kulbehandlet	18/1-1/2	1,8	7,7-8,7	0	0	Mekanisk omrøring
	2/2-29/2	1,8	7-7,8	14-20	1-5	H_2O_2 i forlag

Under MBBR-forsøgene blev der udført tilløbs- og afløbsanalyser af:

- Pesticider og solventer
- NH_4-N, NO_3-N, OP, TP og COD
- SS

9.3.3 Resultater fra MBBR-pilotforsøg

9.3.3.1 COD-, ammonium- og nitratprofil



FIGUR 53. COD, ammonium og nitrat i ubehandlet/forskelligt behandlet P3-afværgevand i driftsperioden.

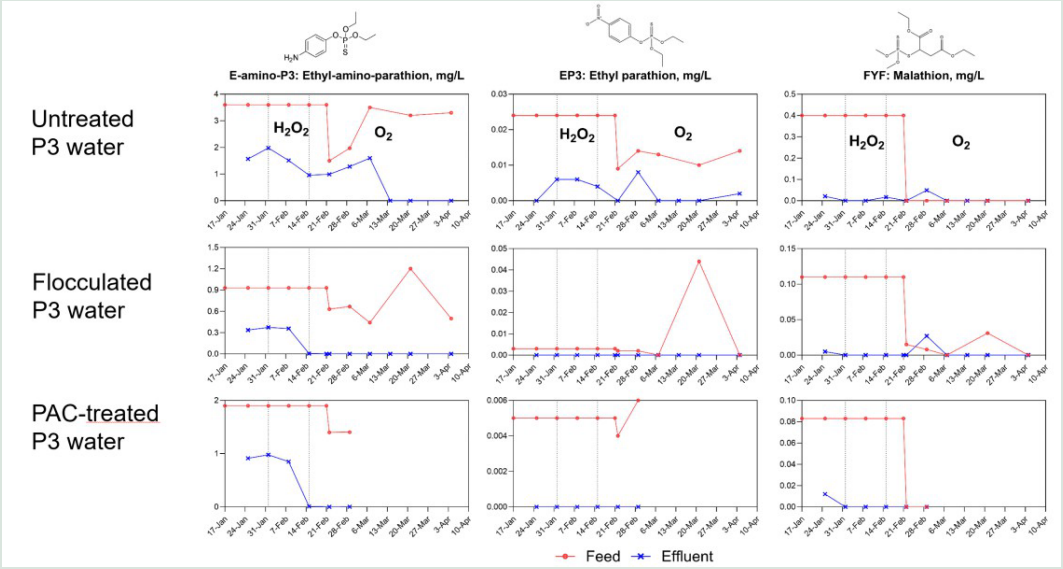
Resultater for COD, ammonium og nitrat er vist i FIGUR 53. For at tilsætte opløst ilt til vandet blev der først tilsat peroxid (H_2O_2) og derefter beluftet fra bunden med atmosfærisk luft fra midten af februar. COD-fjernelse på 82 %, 89 %, 92 % blev opnået ved afslutningen af pilotforsøg fra henholdsvis ubehandlet, flokkuleret og PAC-behandlet vand. Lignende tendenser blev

observeret med hensyn til ammoniumfjernelse, hvor henholdsvis 97 %, 97 %, 88 % blev fjernet i de samme farvande. Nitrat i spildevand i alle vandtyper er lavere end i afløbsvandet. Nitratkoncentrationen stiger fra marts i udløbsvand pga. bioaktivitet og nitrifikation.

9.3.3.2 Profil for kemikalier til fremstilling af organofosforinsekticider

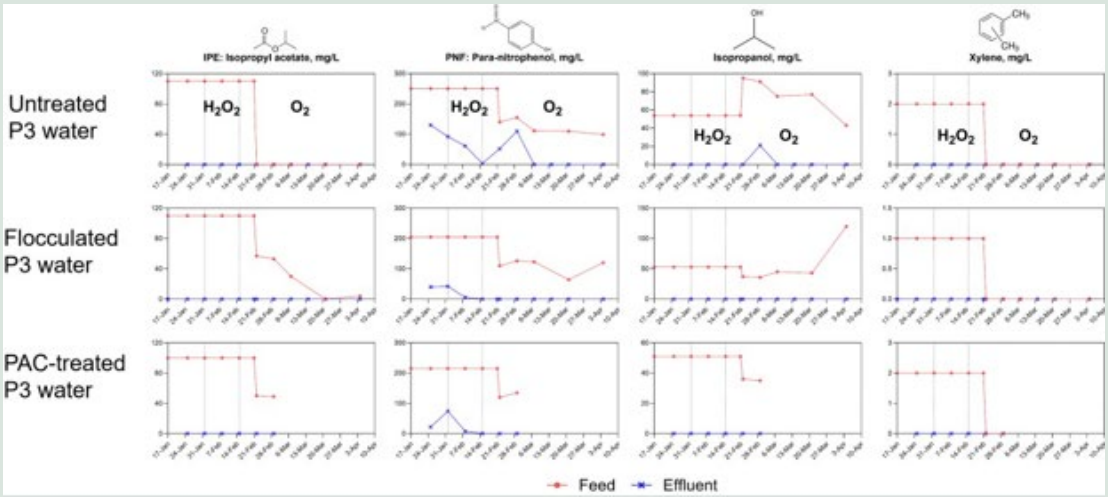
Koncentrationen af organiske fosforinsekticider og produktionskemikalier er blevet overvåget i vandet i løbet af pilotopstillingernes drift, og resultaterne er vist på FIGUR 54.

Med hensyn til organofosforinsekticider er P3-afværgevand forurenet med Ethyl-amino-parathion, Ethyl-parathion og Malathion. Følgende forbindelser blev målt, men deres værdier var under kvantificeringsgrænsen: Ethyl-sulfotep (<0,002 mg/L), Methyl-parathion (<0,002 mg/L), Methyl-amino-parathion (<0,002 mg/L).



FIGUR 54. Organofosforinsekticiders profil i ubehandlet/forskelligt forbehandlet P3-afværgevand i driftsperioden.

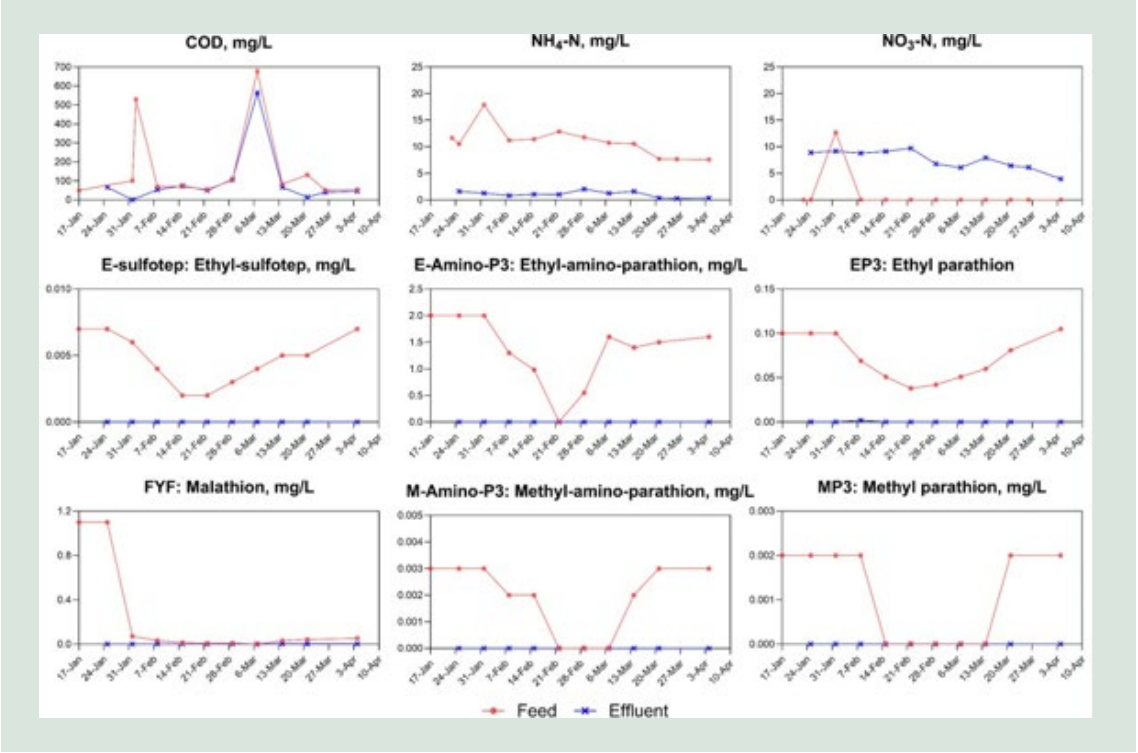
I betragtning af fjernelsen af insekticiderne i vandet blev E-amino-P3 fuldstændigt fjernet fra det ubehandlede og flokkulerede P3-afværgevand, mens 99,86 % blev fjernet fra det PAC-forbehandlede vand. EP3-fjernelse på 86 %, 100 %, 100 % og fuldstændig fjernelse af FYF blev opnået i henholdsvis ubehandlet, flokkuleret og PAC-behandlet vand.



FIGUR 55. Profilen af produktionskemikalier i ubehandlet/ forskelligt forbehandlet P3-afværgevand i driftsperioden.

P3-afværdevand er forurenet med isopropylacetat, para-nitrophenol, isopropanol og xylen, som alle blev brugt i insekticidproduktion. 4-Cl-o-Cresol blev målt, men var under kvantificeringsgrænsen (<0,1 mg/L). Alle produktionskemikalier blev fuldstændig fjernet fra deres tilsvarende indflydelse i de 3 forskellige pilotsystemer, der behandlede de forskellige afværgevand.

9.3.3.3 Resultater fra Gl. fabrik



FIGUR 56. Resultater fra Gl. fabrik MBBR-pilotforsøg, herunder COD, NH_4-N, NO_3-N og organofosforinsekticider.

Profilen af COD, NH_4-N, NO_3-N og organofosforinsekticider er vist i FIGUR 56 i driftsperioden mellem januar og april.

I gennemsnit blev COD og NH_4-N fjernet henholdsvis 40 % og 91 % fra Gl. fabrik-vand, mens der blev produceret NO_3. Med hensyn til insekticiderne er E-sulfotep, E-Amino-P3, EP3, M-Amino-P3 og MP3 helt fjernet, mens FYF når en fjernelse på 96 %.

9.3.4 Delkonklusion

Det er muligt at fjerne produktionskemikalierne og insekticiderne fra P3-vandet ved hjælp af MBBR-bioreaktor. COD og ammonium fjernes fra ubehandlet og forbehandlet vand, mens nitrat sandsynligvis produceres på grund af bioaktivitet (nedbrydning af forurenende stoffer og nitrifikation). Flokkulering af forbehandlet afværgevand i MBBR-bioreaktor var den mest effektive med hensyn til fjernelse af både produktionskemikalier og insekticider, da de alle var fuldstændigt fjernet i april. Derudover blev 89 % COD og 97 % ammoniumfjernelse opnået i april i de reaktorer, der behandlede flokkuleret afværgevand.

10. Konklusion

Projektet 'Treatment Train' har vist, at en kombination af avancerede teknologier kan levere fleksible og effektive løsninger til en bred vifte af komplekse forureningsudfordringer i forskellige vandtyper. Projektets mål om at udvikle et modulopbygget koncept ved anvendelse af eksisterende teknologier som membranfiltrering, ozonering, adsorption, mikrobiologisk nedbrydning og sub-/superkritisk vandoxidation er blevet opfyldt gennem implementering i fire cases:

1. **Grindsted generationsforurening:** Kombineret ozonering og efterfølgende polering med aktivt kul fjernede vinylchlorid og andre forurenende stoffer fuldstændigt. Denne løsning er særdeles lovende til fuldskalaanvendelser.
2. **PFAS-forurening i rejektvand:** Forbehandling med flokkulering og flotation reducerede PFAS-koncentrationer i rejektvandet med 85 %. Højere rensningsgrader er mulige med ionbytteresiner, dog er metoden omkostningstung, og nødvendigheden af øgede rense-grader skal tages i betragtning. PFAS i flotationsslammet og/eller ionbytteresiner kunne fjernes ved sub-/superkritisk vandoxidation med en fjernelseseffektivitet på over 99,99 %.
3. **Pesticidrester i drikkevand på Ærø:** Aktivt kul reducerede effektivt pesticiderne DMS og DPC, men regenerering af brugt kul var ineffektiv. Alternativt blev superkritisk vandoxida-tion brugt til fuldstændig destruktion af pesticiderne og opnåede en COD-reduktion på >99,98 %, hvilket gør denne metode velegnet til behandling af forurenet kul.
4. **Afværgevand fra FMC:** Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) kombineret med forbe-handling fjernede effektivt COD, ammonium og pesticider fra komplekst afværgevand. Flokkuleret afværgevand gav de bedste resultater med >89 % COD-fjernelse, >97 % am-moniumfjernelse og fuldstændig fjernelse af flere pesticider.

11. Overordnet vurdering

Projektet demonstrerer, at et modulopbygget 'Treatment Train' kan give en bæredygtig og omkostningseffektiv tilgang til vandrensning. Ved at kombinere teknologier på en målrettet måde sikres fleksibilitet til at håndtere både eksisterende og fremtidige miljøproblemer. Resultaterne understreger, at avancerede løsninger såsom sub-/superkritisk vandoxidation og MBBR kan spille en central rolle i at tackle komplekse forureningsudfordringer. Projektet fremhæver også vigtigheden dels af samarbejde mellem teknologileverandører og videninstitutioner for at sikre optimal udnyttelse af teknologiernes potentiale, dels af erfaringsudveksling på tværs af aktører.

12. Perspektiver

'Treatment Trains' har potentiale til implementering i stor skala og anvendelse til mange forskellige typer forurening. De opnåede resultater viser, at de skræddersyede teknologikombinationer ikke kun er teknisk effektive, men også bidrager til en mere bæredygtig håndtering af forurening, hvilket kan reducere miljøpåvirkningen både lokalt og globalt. Foruden de teknologiske fremskridt er projektet en milepæl i udviklingen af fleksible og integrerede løsninger, der baner vejen for fremtidige anvendelser inden for avanceret vandrensning.

13. Bibliografi

(2024). *Aftale om en national handlingsplan for PFAS.*
Arvaniti, O. S., Andersen, H. R., Thomaidis, N. S., & Stasinakis, A. (2014). Sorption of Perfluorinated Compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment. *Chemosphere*.
Arvaniti, O. S., Ventouri, E. I., Stasinakis, A. S., & Thomaidis, N. S. (2012). Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *PubMed*.
Ebrahimi, F., Lewis, A. J., Sales, C. M., Suri, R., & McKenzie, E. R. (2021). Linking PFAS partitioning behavior in sewage solids to the solid characteristics, solution chemistry, and treatment processes. *Chemosphere*.
Guerra, P., Kim, M., Kinsman, L., Ng, T., Alaee, M., & Smyth, S. A. (2014). Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during. *Hazardous Materials*.
Guo, R., Sim, W.-J., Lee, E.-S., Lee, J.-H., & Oh, J.-E. (2010). Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *PubMed*.
Kokkoli, A., Agerholm, N., Andersen, H. R., & Kaarsholm, K. M. (2021). Synergy between ozonation and GAC filtration for chlorinated ethenes-contaminated groundwater treatment. *Journal of Water Process Engineering*.
Kuts, M. (2007). Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing. *Wiley*.
Li, J., Austin, C., Moore, S., Pinkard, B. R., & Novosselov, I. V. (2023). PFOS destruction in a continuous supercritical water oxidation reactor. *Chemical Engineering Journal*.
Lindholst, S., Christensen, J. G., Svendsen, T., Andersen, H. R., Tang, K., & Christensen, M. N. (2024). *PFAS-inator sustaineble and cost-effective technology for PFAS-removal from landfill leachate MUDP-project.* MUDP.
Nilsson, E. J., Eskebjerg, C., & Johnson, M. S. (2009). A photochemical reactor for studies of atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment*.
Schultz, M. M., Barofsky, D. F., & Field, J. A. (2006). Quantitative Determination of Fluorinated Alkyl Substances by Large-Volume-Injection LC/MS/MS—Characterization of Municipal Wastewaters. *PMC PubMed Central*.
Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Arvaniti, O. S., Asimakopoulos, A. G., Samaras, V. G., Ajibola, A., . . . Lekkas, T. D. (2013). Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant.
PubMed.
Vangsgård, C. (2024). Opgørelse af fund af pesticider i boringskontrollen 2023. *DANVA*. Zeng, H., Yu, T., Qu, C., Li, W., & Wanf, Y. (2020). Basic Characteristics and Application Progress of Supercritical Water. *IOP Science*.

Resumé
Denne rapport formidler resultaterne fra projektet 'Treatment Train'. Projektet havde til formål at udvikle et generisk teknologikoncept til håndtering af komplekse forureninger i forskellige vandtyper med fokus på omkostningseffektiv og målrettet fjernelse af miljøproblematiske stoffer (MPS'er). Ved at kombinere eksisterende teknologier som membranfiltrering, ozonering, adsorption, mikrobiologisk nedbrydning og sub-/superkritisk vand-oxidation har projektet demonstreret, hvordan tilpassede løsninger kan anvendes til at tackle både kendte og nye forureningsudfordringer.

Projektet demonstrerer, at avancerede teknologier i et Treatment Train-koncept kan levere fleksible og effektive løsninger på komplekse forureningsudfordringer. Det understreger potentialet i modulopbyggede løsninger til at tackle både nuværende og fremtidige miljøproblemer. Teknologierne sikrer en bæredygtig og omkostningseffektiv tilgang til vandrensning, samtidig med at de reducerer miljøpåvirkningen lokalt og globalt.

Miljøstyrelsen
Lerchesgade 35
5000 Odense C

www.mst.dk