



Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til sorption af DMS

Afsender: Mathilde Hedegaard

KS af/dato: Liselotte Clausen 13.01.2023

Indholdsfortegnelse

Forord	4
Introduktion	5
Metode	6
Indledende laboratorieforsøg	6
Kolonneforsøg	8
Opfølgende laboratorieforsøg	9
Resultater	10
Indledende laboratorieforsøg	10
Kolonneforsøg med resiner	11
Opfølgende laboratorieforsøg	12
Fjernelse af DMS med kationbytter	13
Diskussion	14
Konklusion	15
Referencer	16
Appendiks A - Afsmitning fra resiner	17
Appendiks B – Andet laboratorieforsøg	20
Appendiks C – Tredje laboratorieforsøg	21

Forord

Dette er en delrapport til projektet '*Renseteknologier for nye pesticidrester (DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor) på vandværker*', som er udført i perioden 1/1-21 til 31/12-22 i et samarbejde mellem DTU Miljø, Krüger, Veolia Water Technologies, Insatech A/S, Novafos og HOFOR A/S, og er delvist finansieret af VUDP-foreningen. For at skabe det fulde overblik over de resultater der er genereret omkring mulige adsorption af DMS, indeholder denne rapport også data fra andre HOFOR-projekter.

Tak til alle medarbejderne fra 'Avanceret Vandforsyning' i HOFOR A/S, der har hjulpet med opstilling af pilotanlæg. Tak til prøvetagere og laboratorieteknikkere i HOFOR Vandkvalitet, der har hjulpet med laboratorieforsøgene, samt med at få udtaget og analyseret alle prøverne.

Introduktion

N,N-dimethylsulfamid (DMS) måles i afgang fra alle HOFORs vandværker, og ca. 55% af indvindingen er påvirket af DMS. Grundvandsforureningen med DMS i hovedstadsområdet og på østsjælland er derfor omfattende. Studier har vist, at DMS er svært at fjerne fra drikkevand både ved traditionelle og avancerede vandbehandlingsprocesser (Schmidt and Brauch, 2008). Da DMS er protoneret ved neutral pH, er det et meget vandopløseligt molekyle, som ikke fordamper og kun sorberer til organisk stof i meget ringe grad.

DMS blev fundet over grænseværdien for drikkevand (0,1 µg/L) i grundvandet til Hvidovre Vandværk, hvor der er etableret aktiv kul-filtre (GAC-filtre) (Figur 1). GAC-filtrering anvendes typisk til at fjerne organiske mikroforureninger, som pesticider, i drikkevandsproduktion. Effektiviteten af GAC-filtrering afhænger af:

- 1) Forureningens evne til at sorbere til organisk materiale
- 2) Kulturen
- 3) Vandets NVOC-indhold
- 4) Opholdstiden i kulfiltrene.

GAC-filtrene er etableret på Hvidovre vandværk i 1997, for fjerne pesticidnedbrydningsproduktet BAM fra drikkevandet, men renser også for de klorerede opløsningsmidler, som påvises i vandet (PCE, TCE og cis-DCE). Efter DMS blev detekteret på Hvidovre Vandværk, blev kullet skiftet til typen AquaSorb CS, i håb om at fjerne DMS effektivt i filtrene. I disse indledende undersøgelser blev det konkluderet, at konventionel GAC-filtrering, med kul som AquaSorb, er ineffektivt overfor DMS, da produktionsprisen var 6-10 kr. per produceret m³ vand, med en produktion på 36 m³/h (opholdstid (EBCT) på cirka en time). Til sammenligning har GAC-filtrene tidligere kørt med et flow på ca. 90 m³/h (opholdstid 20 min) og en produktionspris på ca. 0,5 kr. per produceret m³ vand.

Polymeriske resiner anvendes i drikkevandsbehandling, primært i forbindelse med ionbytning (fx ved blødgøring). Ny forskning har vist, at disse resiner også kan anvendes til at fjerne nogle forureninger (bl.a. aminer som DMS) ved sorption, idet de har meget små og ensartet porer (Haddad, 2019; Lanxess, 2022).

Formålet med dette projekt var at undersøge, om der kunne findes et andet produkt, som fx polymeriske resiner, der kan fjerne DMS mere effektivt end det traditionelle GAC-produkt AquaSorb CS.



Figur 1. Aktive kulfiltre (GAC-filtre) på Hvidovre Vandværk, etableret i 1997.

Metode

For at undersøge om der kunne identificeres et produkt, der kan fjerne DMS mere effektivt end AquaSorb CS, er der i flere omgange udført screenings forsøg i laboratoriet. Da laboratorieforsøgene kun kan anvendes til at estimere en kapacitet, og ikke tager højde for de hydrauliske forhold, er der udført et kolonneforsøg med resiner fra Wendt og Sørensen, med formålet at undersøge resinernes effektivitet under relevante hydrauliske forhold.

Der er i alt undersøgt 12 forskellige produkter med flaskeforsøg i laboratoriet. Der er således undersøgt aktivt kul med forskellige kornstørrelser, samt polymeriske resiner hhv. med og uden ionbytning (Tabel 1). I udvalgte flaskeforsøg er det ligeledes undersøgt, hvordan fjernelseskapaciteten påvirkes af at hæve pH til 10.

Tabel 1 Undersøgte produkter til fjernelse af DMS

Leverandør	Aktivt kul			Resiner (uden ionbytning)	Ionbytter resiner
	GAC	uGAC	PAC		
Wendt og Sørensen	AquaSorb CS	AquaSorb CS 30x60 AquaSorb CX 30x60	AquaSorb CS 8X30	Resinex AD-3015 Resinex AD-3004	Resinex K-8H
Krüger		Chemviron uGAC			
Aquarden				PGW6002E MN202	
Lanxess				Lewatit AF5	Lewatit Monoplus S 108

Indledende laboratorieforsøg

Formålet med disse forsøg var at undersøge, om DMS kan fjernes mere effektivt ved ionbytning (Lewatit Monoplus S 108), eller en polymerisk resin (Lewatit AF5), begge produkter fra Lanxess.

Dette blev sammenlignet med fjernelsen i powdered activated carbon (PAC, AquaSorb CS 8X30) og granular activated carbon (GAC, AquaSorb CS) (Figur 4). For at undersøge om pH påvirkede fjernelsen, blev der lavet forsøg ved både neutral pH samt ved basiske forhold (> 10), hvor DMS er neutralt ladet. Alle produkter blev undersøgt som leveret af producenten, og gennemgik ingen forbehandling i laboratoriet.

Forsøget blev udført i flasker med hhv. fødevand 'Rent vand' (Afgang værk, triplikater), permeat (duplikater) og koncentrat (duplikater) fra et pilotmembrananlæg sat på en delstrøm af vand fra Dragør Vandværk (Tabel 2).

Tabel 2 Batch forsøg til undersøgelse af DMS-fjernelse. Forsøgsflasker ved forskellige produkter, vandtyper og pH.

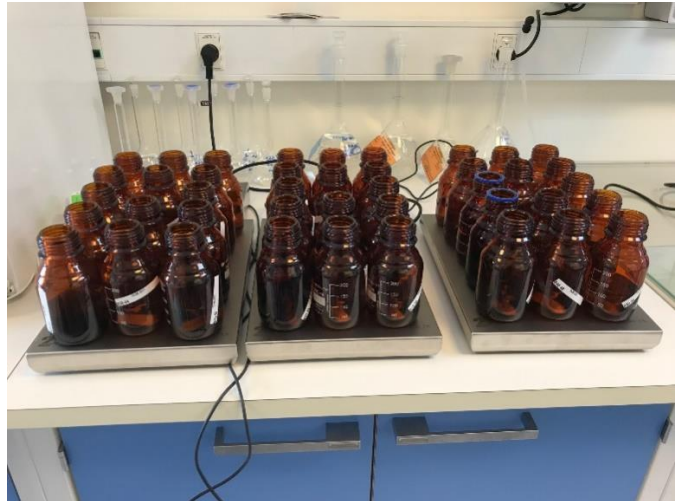
	pH	'Rent vand' (1 µg/L)	Permeat (5 µg/L)	Koncentrat (10 µg/L)
Kontrol (ingen absorbent)	Neutral	I0	P20	K30
GAC (AquaSorb CS)	Neutral	I1, I2, I3	P21, P22	K30, K31
	>10	I4, I5, I6	P23, P24	K32, K33
PAC (W&S)	Neutral	I7, I8, I9	P25, P25	K34, K35
	>10	I10, I11	-	-
Resin (Lewatit AF 5)	Neutral	I12, I13, I14	P27	K36, K37
	>10	I15, I16	-	-
Ionbytter (Lewatit MonoPlus S 108 H)	Neutral	I17, I18, I19	P28, P29	-

Til sorptionsforsøg (GAC, PAC, resiner) blev flaskerne autoclaveret og sat op med 100 mL af de respektive vandtyper (Figur 2). DMS blev tilsat til den ønskede startkoncentration (1, 5 og 10 µg/L). Forsøget startede når sorbenten blev tilsat til en endelig koncentration på 400 mg/L. Flaskerne blev omrørt med en magnetomrører 300 (omdr./min), og der blev udtaget 10 mL vandprøve efter hhv. 1 time og 7 dage. Vandprøverne blev filtreret med Sartorius minisart syringe filter 0,45µm før prøverne blev sendt til analyse hos ALS.

På baggrund af den målte koncentration af DMS i vandfasen (C_w) før og efter forsøget, blev det beregnet hvor meget DMS der var blevet absorberet (C_s) ved at opstille en massebalance for systemet. Herved kan en graf for absorptionskoefficienten (K_d) optegnes.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Til forsøget med ionbytteren blev 40 mg afvejnet (svarende til massen af aktivt kul i flaskerne) og overført til et måleglas og under omrøring (300 omdr./min) blev der først tilsat 20 mL vand med DMS (ionbytterkoncentration 2 g/L). Herefter blev flasken efterladt i 15 min, pH blev målt med en pH-elektrode og den første prøve blev udtaget (10 mL). Prøven blev filtreret med 0,22 µm filtre. Herefter blev der tilsat vand til der total set var tilsat 100 mL (ionbytterkoncentration 400 mg/L), og efter 15 minutter målt pH, og der blev udtaget endnu en prøve, der blev filtreret og sendt til analyse.



Figur 2. Sorptionsforsøg i HOFORs vandkvalitetslaboratorium. Til venstre: Opsætning af flasker med forskellige produkter; Til højre: Forsøgsopstilling med flasker på magnetomrører.

Kolonneforsøg

Wendt&Sørensen (Jacobi Carbons AB) er HOFOR's kulleleverandør på Hvidovre Vandværk, og leverer foruden kul forskellige typer af polymeriske resiner til industrier. Det blev undersøgt om disse resiner kunne være et effektivt alternativ til at behandle DMS-forurenet drikkevand.

Wendt&Sørensen leverede tre ens pilot-kolonner (diameter 70 cm og højde 131,6 cm), med to forskellige typer polymeriske resiner (Resinex AD-3015 og Resinex AD-3004) samt en med alm. GAC-kul (AquaSorb CS) (Figur 3). Pilotkolonnerne blev koblet til Hvidovre Vandværk, efter iltningstrappe og sandfiltre og før kulfiltrene. Kolonnerne modtog et flow på 0,6 m³/h per kolonne – hvilket resulterede i en opholdstid, EBCT, på en 51 min – svarende til opholdstiden i GAC-filtrene på Hvidovre vandværk. Vandet blev efterfølgende ledt til kloak.

Der blev udtaget en stor analysepakke (inkl. afsmitningsparametre, se komplet liste i appendiks A) fra indløb til og udløb fra kolonnerne, da de startede. Der blev analyseret for fjernelsen af DMS ved at tage prøver fra indløb og udløb fire gange i løbet af den første uge, og herefter blev der udtaget ugentlige prøver i en total tidsperiode på tre uger. Vandprøverne blev sendt til analyse hos ALS.



Figur 3. Pilotkolonner med på Hvidovre vandværk med polymeriske resiner (Resinex AD-3015 og Resinex AD-3004) samt med alm. GAC-kul (AquaSorb CS).

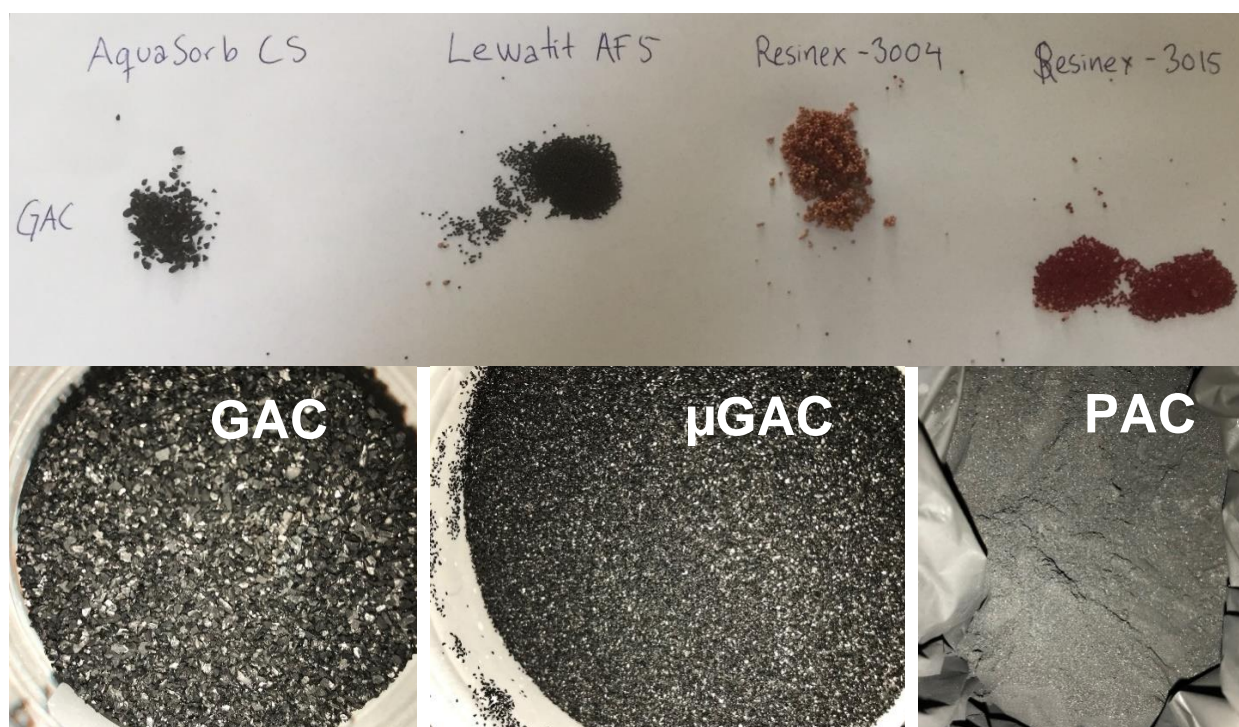
Opfølgende laboratorieforsøg

Resterende laboratorieforsøg blev udført med samme metode som det første forsøg. Dog blev der ved disse forsøg anvendt vand tappet fra en vandhane i laboratoriet (København SV), og pH blev ikke reguleret, så der blev kun kørt forsøg ved pH 7-7,6. Forsøgene blev kørt i duplikat-forsøgsflasker.

I anden forsøgsrunde blev fjernelseskapaciteten af Wendt&Sørensen's polymeriske resiner (Resinex AD-3015 og Resinex AD-3004) undersøgt og sammenlignet med kapaciteten af almindelig GAC-kul (AquaSorb CS) (se Appendiks B for inkluderede forsøgsflasker) (Figur 4).

I den tredje forsøgsrunde, var fokus på at undersøge om flaskeforsøg kunne dokumentere en ændret sorptionskapacitet ved anvendelse af kul med en mindre kornstørrelse (μ GAC). Således blev kapaciteten af almindelig GAC-kul (AquaSorb CS), sammenlignet med kapaciteten af forskellige μ GAC-produkter (AquaSorb CS 30x60, AquaSorb CX 30x60 og Chemviron uGAC). Derudover blev en ionbytter fra Wendt&Sørensen (Resinex K-8H) og to resin-produkter fra Aquarden (PGW6002E og MN202) også testet (se Appendiks C for inkluderede forsøgsflasker).

Alle produkter blev undersøgt som leveret af producenten, og gennemgik altså ingen forbehandling i laboratoriet.

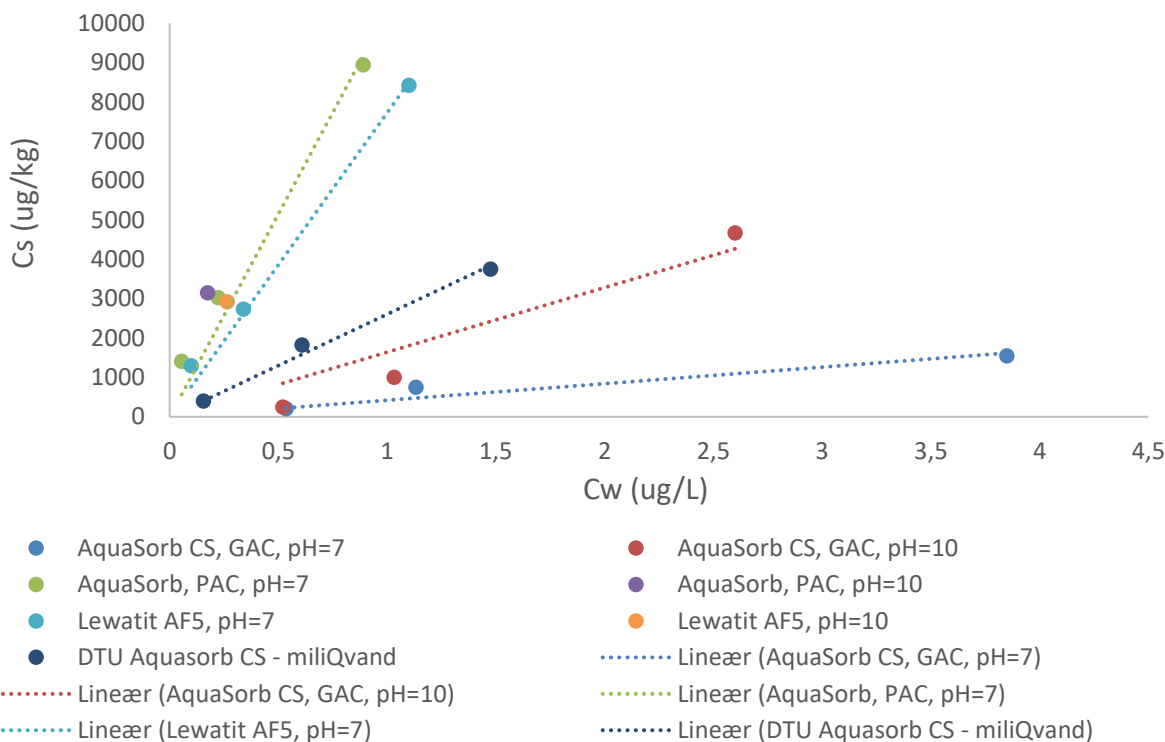


Figur 4. Øverst: Nogle af de undersøgte resinprodukter ved siden af det alm. aktive kul AquaSorb CS; Nederst: AquaSorb CS i forskellig kornstørrelse (GAC, μ GAC og PAC).

Resultater

Indledende laboratorieforsøg

Koncentrationen af DMS blev målt i vandfasen efter hhv. en time og syv dage i flaskeforsøgene. Efter syv dage er der opnået ligevægt mellem DMS i vandfasen og den fastefase (Schliemann-Haug, 2019), og den gennemsnitlige koncentration i vandfasen (C_w) kan beregnes ud fra analyserne på vandfasen fra triplikat/duplikat-flaskerne, og herfra er den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, C_s) beregnet.



Figur 5. Adsorptionsisotermer for de undersøgte produkter ved neutral og hævet pH (pH 7 og 10). Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne efter syv døgn (C_w), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, C_s). For hvert datasæt er adsorptionskoefficienten beregnet som hældningskoefficienten for den lineære regression mellem datapunkterne.

Adsorptionskoefficienten (K_d) beskriver det lineære forhold mellem koncentrationen af DMS i det undersøgte produkt (C_s) og vandfasen (C_w). K_d -værdien beskriver altså produktets evne til at fjerne DMS, og en høj K_d -værdi er altså et udtryk for en høj fjernelseskapaletet (Figur 5).

Fra det første forsøg var det tydeligt, at det traditionelle GAC-produkt, AquaSorb CS, fjernede DMS mindst effektivt af de testede produkter. I forsøg fra DTU, udviste det samme produkt en ca. 6 gange højere fjernelseskapaletet (Figur 5). Da nærværende forsøg er udført med vand fra et pilotmembranlæg på Dragør Vandværk, og forsøget på DTU er udført med miliQ-vand, er forsøgene ikke sammenlignelige, da det naturlige NVOC-indhold i vand fra membranlægget forringer kulletets sorptionsegenskaber betydeligt (Clausen et al., 2003).

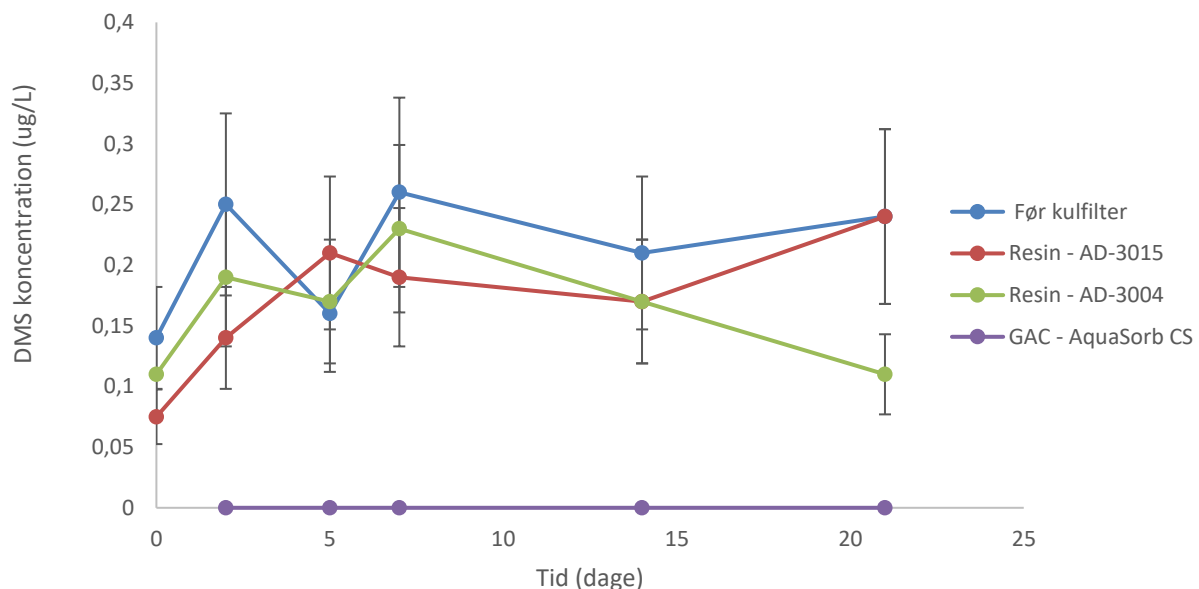
Da K_d er cirka fire gange større for Aquasorb CS ved pH 10 sammenlignet med pH 7-7,6, blev fjernelseskapaletet af DMS altså øget ved at hæve pH (Figur 5). Da det vil starte kalkudfældningen at hæve pH til 10, er dette mest relevant, hvis teknologien betragtes i

sammenhæng med en blødgøringsproces, hvor pH hæves (fx pellet blødgøring), og kalkudfældningerne håndteres inden kulfiltrering. Det kræver dog yderligere undersøgelser, at sikre, at kullenes kapacitet ikke reduceres af kalkudfældninger.

Både PAC-kullet (faktor 24) og Lewatit AF5 (faktor 18) udviste en bedre fjernelseskapacitet overfor DMS sammenlignet med AquaSorb CS (Tabel 4). Da anvendelse af PAC-kul kræver et total redesign af vandbehandlingsprocessen, blev dette ikke undersøgt nærmere. Resiner som Lewatit AF5 forventes at kunne implementeres på samme måde som almindelig GAC-kulfiltrering. Det vil derfor være en nemmere teknologi at implementere i den eksisterende vandbehandling, og det blev derfor undersøgt om resiner kan anvendes til at fjerne DMS i kolonneforsøg.

Kolonneforsøg med resiner

Under nærmere kontakt med Lanxess kom det frem, at produktet Lewatit AF5, ikke længere blev fremstillet. Derfor blev det i stedet undersøgt om to polymeriske resiner leveret af Wendt&Sørensen (Jacobi Carbons AB), som var HOFOR's kulleleverandør på Hvidovre vandværk, kunne fjerne DMS i pilotkolonner.



Figur 6. Koncentrationen af DMS før pilotkolonner (lilla) på Hvidovre Vandværk, efter pilotkolonner med polymeriske resiner, Resinex AD-3015 (blå) og Resinex AD-3004 (rød), samt efter pilotkolonne med traditionelt GAC-kul (AquaSorb CS).

Det var hurtigt tydeligt, at de to afprøvede resiner ikke fjernede DMS i pilotkolonnerne, og til sammenligning fjernede det almindelige aktive kul (AquaSorb CS), DMS i hele forsøgsperioden (3 uger) – hvilket dokumenterede, at det opsatte pilotanlæg kørte som forventet (Figur 6).

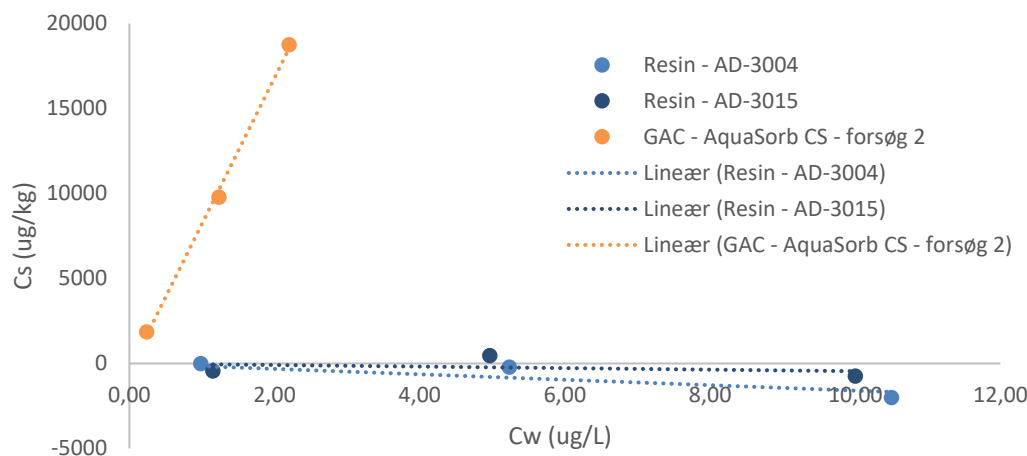
Umiddelbart efter forsøgsstart blev der udtaget en prøve til afsmitningsanalyse, og prøverne blev analyseret for 157 forskellige parametre. Analysen viste, at der blev frigivet flere forskellige miljøfremmede stoffer fra resinerne (Appendiks A):

- Chlorethan
- Vinylchlorid
- 1,2-dichlorethan
- 4-Methylphenol (p-cresol)
- 4-Nitrophenol

Det skal noteres, at prøverne blev udtaget umiddelbart efter forsøgsstart, og derfor ikke repræsenterer en egentlig driftssituation, da resinerne ikke var skyllet som foreskrevet inden prøven blev udtaget. Resultaterne viser dog, at det er vigtigt at være opmærksom på potentiel afsmitning ved anvendelse af resiner i vandbehandling.

Opfølgende laboratorieforsøg

For at dokumentere at de to undersøgte resiner i kolonneforsøget ikke fjernede DMS, blev deres fjernelseskapacitet for DMS undersøgt i flaskeforsøg i laboratoriet, og parallelt med et flaskeforsøg med AquaSorb CS (GAC) (Figur 6).

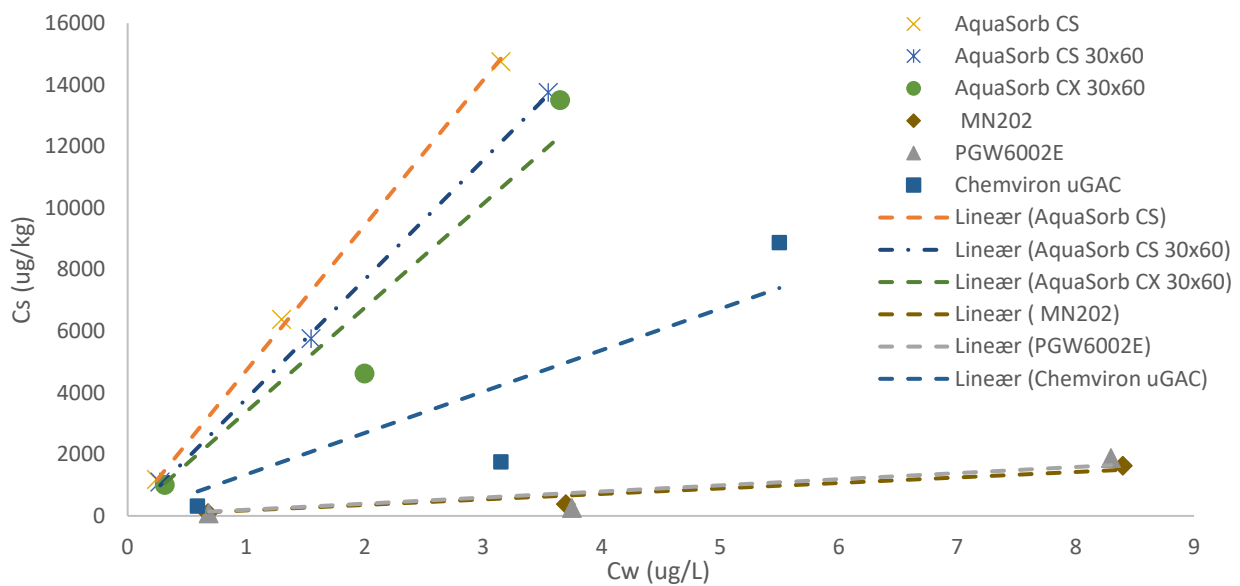


Figur 7. Adsorptionsisotermer for resin-produkterne Resinex AD-3004 og Resinex AD-3015, som også blev afprøvet i pilotkolonne, sammenholdt med GAC-produkter AquaSorb CS. Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne (C_w), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, C_s).

Forsøget viste at resin-produkterne Resinex AD-3004 og Resinex AD-3015 ikke kunne fjerne DMS (Figur 7).

Herefter blev det forsøgt at identificere andre produkter, der kunne fjerne DMS mere effektivt end almindeligt aktivt kul. Blandt andet blev to resin-produkter fra Aquarden (MN202 og PGW6002E) testet, men de udviste begge en lavere fjernelseskapacitet end alm. GAC-kul (Figur 8). Det har altså ikke været muligt at finde andre resinprodukter, der har kunnet fjerne DMS lige så effektivt som Lewatit AF5 (der ifølge Lanxess er udgået af produktion).

Det blev undersøgt om adsorptionen af DMS til kul kan forbedres ved at anvende kul med en mindre kornstørrelse, μ GAC. Ved denne teknologi forventes det, at der kan opnås en hurtigere ligevægt mellem DMS i kul og vandfasen, pga. en forbedret kontakt mellem kuloverfladens mikroporestruktur og DMS. Tre forskellige μ GAC-produkter blev undersøgt (AquaSorb CS 30x70, AquaSorb CX 30x70 og Chemviron μ GAC), og de to AquaSorb produkter udviste en fjernelseskapacitet, der var sammenligneligt med alm. GAC-kul (AquaSorb CS), imens Chemviron produktet udviste en lidt lavere kapacitet (cirka en faktor 2,5) (Figur 8).



Figur 8. Adsorptionsisotermer for resin-produkterne MN202 og PGW6002E fra Aquarden, samt for almindeligt GAC-kul sammenholdt med forskellige μ GAC-produkter, der har en mindre korntørrelse (AquaSorb CS 30x60, AquaSorb CX 30x60 og Chemviron μ GAC). Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne (C_w), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, C_s).

Fjernelse af DMS med kationbytter

Da DMS er positivt ladet ved neutral pH, blev det undersøgt, om to kationbyttere (bytter med H^+) kunne anvendes til at fjerne DMS (Lewatit Monoplus S 108 og Resinex K-8H). Under forsøget faldt pH fra 7,5 i stamopløsningen til 5,4-5,6 efter tilsætning af 20 mL stamopløsning og til 5,3-5,4 efter tilsætning af 100 mL. Det kan altså konkluderes at ionbytteren som forventet bytter med H^+ .

Ved realistiske koncentrationer af DMS (0,6 μ g/L) reducerede Lewatit Monoplus S 108 DMS med > 90% (Tabel 3). Ved tilsætning af vand med højere koncentrationer af DMS (1,4 μ g/L), kunne ionbytteren reducere koncentrationen med ca. 40% (Tabel 3). Når DMS-koncentrationen blev øget til 3,9 μ g/L, kunne ionbytterne ikke reducere DMS-koncentrationen signifikant. Den anden ionbytter, Resinex K-8H, kunne ikke reducere DMS koncentrationen signifikant, men blev kun undersøgt ved høje koncentrationer af DMS, hvor Lewatit Monoplus S 108 heller ikke fjernede DMS (Tabel 3). Det er derfor ikke muligt at konkludere, om der er forskel på fjernelseskapaciteten mellem de to produkter.

Kapaciteten af Lewatit Monoplus S 108 er beregnet for de koncentrationsniveauer, hvor en fjernelse kunne måles. Da der ikke er tale om adsorption til ionbytteren, kan en adsorptionskoefficient ikke beregnes for produktet. I stedet er fjernelseskapaciteten af ionbytterresinen beregnet for DMS-koncentrationer på både 0,6 μ g/L og 1,4 μ g/L. I begge tilfælde blev fjernelseskapaciteten af ionbytterresinen beregnet til **0,14 μ g DMS/ g ionbytterresin** (Tabel 3). Til sammenligning fjernede fuldskala kulfiltrene på Hvidovre ca. 1,7 ug DMS/ g kul. Der vurderes derfor, at ionbytteren ikke udviste et stort potentiale for at fjerne DMS sammenlignet med aktivt kul.

Tabel 3. Fjernelse af DMS af forskellige ionbyttere, ved forskellige DMS-koncentrationer, og tilsætning af hhv. 20 mL svarende til en ionbytter koncentration på 2 g/L og 100 mL svarende til en ionbytter koncentration på 400 mg/L.

Koncentration af ionbytterresin	Lewatit Monoplus S 108		Fjernelseskapacitet µg DMS / g ionbytter	Resinex K-8H	
	2 g/L	400 mg/L		2 g/L	400 mg/L
DMS (µg/L)	0,6 (n=2)	92%±1%	91%±1%	0,14	Ikke testet
	1,4 (n=3)	49%±5%	40%±2%	0,14	
	3,9 (n=3)	0%	0%	N.D.	
				0%	0%

Diskussion

Der er beregnet en lineær adsorptionskoefficient på baggrund af data fra flaskeforsøgene. I alle forsøgene er der en god lineær sammenhæng mellem datapunkterne, idet R^2 i alle tilfælde er $>0,9$ og i det fleste tilfælde $>0,99$ (Tabel 4).

Forsøgene er udført med forskellige produkter, men også under varierende forhold. Blandt andet er forsøget på DTU udført med mili-Q vand, og forsøg 1 er lavet vand fra et pilotmembrananlæg. Indholdet af NVOC i vandet er meget anderledes i disse vandtyper, sammenlignet med drikkevand (forsøg 2 og 3). Da vandets indhold af NVOC har stor betydning for adsorptionskapaciteten, er det derfor ikke muligt direkte at sammenligne adsorptionskoefficienten for forskellige produkter på tværs af de forskellige forsøg.

I alle forsøgene er der derfor inkluderet en flaske med AquaSorb CS (GAC), og det ses, at adsorptionskoefficienten for dette produkt varierer mellem forsøgene. Det er dog tydeligt, at adsorptionskoefficienten for alle testede resiner, med undtagelse af Lewatit AF5, er lavere (0-198 L/kg) end nogle af de målte koefficienter for AquaSorb CS (Tabel 4). Det er altså ikke lykkedes at identificere et resinprodukt, der er tilgængeligt på markedet, der kan fjerne DMS mere effektivt end traditionelt GAC-kul.

I forsøg 3 blev der udført flaskeforsøg med en mindre kornstørrelse (µGAC, AquaSorb CS 30x70 og AquaSorb CX 30x70), og når fjernelsen blev sammenholdt med fjernelsen med det alm. kul (GAC, AquaSorb CS), var der ikke en betydelig forskel på kapaciteten (Figur 8, Tabel 4). Årsagen til dette kan være, at flaskeforsøgene udføres ved ligevægt mellem koncentrationen i vandfasen og den faste fase (efter syv døgn). I fuldskala filtre er opholdstiden typisk er 10-20 min., og her kan det altså have en betydning, hvor hurtigt ligevægten opnås. Eventuelle hydrauliske fordele ved µGAC frem for alm. GAC bliver altså ikke reflekteret i flaskeforsøg. Det anbefales derfor at undersøge anvendelsen af µGAC i et pilotanlæg, hvor de hydrauliske fordele ved denne teknologi kan komme til udtryk.

Tabel 4. Sammenligning af K_d -værdier for de undersøgte produkter, på tværs af forsøgene.

	Vandmatrix	DMS-konc. ($\mu\text{g/L}$)	Produkt	pH	K_d (L/kg)	R^2
DTU	Mili-Q vand		AquaSorb CS (GAC)	-	2494	0,99
Forsøg 1	Membranforsøg	0,6-4,9	AquaSorb CS (GAC)	7-7,6	421	0,97
			AquaSorb CS (GAC)	10	1641	0,96
			AquaSorb CS 8X30 (PAC)	7-7,6	10309	0,99
			Lewatit AF5	7-7,6	7725	0,99
Forsøg 2	Drikkevand (vandhane)	1,0-9,7	AquaSorb CS (GAC)	7-7,6	8379	0,99
			Resinex AD-3015	7-7,6	0	-
			Resinex AD-3004	7-7,6	0	-
Forsøg 3	Drikkevand (vandhane)	0,7-9,1	AquaSorb CS (GAC)	7-7,6	4715	0,99
			AquaSorb CS 30x60 (μGAC)	7-7,6	3848	0,99
			AquaSorb CX 30x60 (μGAC)	7-7,6	3377	0,97
			Chemviron (μGAC)	7-7,6	1345	0,9
			PGW6002E	7-7,6	198	0,92
			MN202	7-7,6	178	0,96

Konklusion

Da det er dokumenteret fra fuldskala-forsøg på Hvidovre Vandværk at almindelig GAC-filtrering er ineffektivt til at fjerne DMS, blev det i dette projekt undersøgt, om sorption af DMS kan optimeres ved at anvende andre lignende produkter. Det kan konkluderes at:

- Fjernelsekapaciteten af DMS øges i mindre grad (cirka en faktor fire) når pH hæves fra 7 til 10.
- Et resin-produkt, Lewatit AF5, udviste en forbedret fjernelsekapacitet (en faktor 18) sammenholdt med almindeligt GAC-kul. Ifølge leverandøren, er produktet dog gået ud af produktion.
- Der er testet flere andre resin-produkter (Resinex AD-3004, Resinex AD-3015, MN202 og PGW6002E) i laboratorie- og pilotforsøg, men ingen har udvist et forbedret fjernelsepotentiale, sammenlignet med alm. GAC-kul (AquaSorb CS).
- Afsmitningstest fra resinforsøg viste, at det er vigtigt at være opmærksom på potentiel afsmitning ved anvendelse af resiner i vandbehandling.
- Flaskeforsøgene kan ikke anvendes til at undersøge om μGAC er mere effektiv end GAC, da forsøgene kører til ligevægt.
- Fjernelsekapaciteten af ionbytterresinen beregnet til 0,14 μg DMS/g ionbytterresin, hvilket var mindre end kapaciteten af GAC-kul, der fjernede ca. 1,7 μg DMS/g kul.

Da der ikke er identificeret nogle tilgængelige produkter på markedet, der kan anvendes i almindelige filtre, anbefales det fremadrettet at undersøge anvendelsen af μGAC i et pilotanlæg, hvor de hydrauliske fordele ved denne teknologi kan komme til udtryk. Endvidere kan der også være et potentiale i at udvikle metoder til implementering af PAC kul i dansk drikkevandsbehandling.

Referencer

L. Clausen, T. Kagstrup, T. J. Christensen, C. Corfitzen, H.-J. Albrechtsen, E. Arvin, 2003: '*Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin*', Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 859.

M. Haddad; C. Oie; S. V. Duy; S. Sauvé; B. Barbeau, 2019: '*Adsorption of micropollutants present in surface waters onto polymeric resins: Impact of resin type and water matrix on performance*', Sci. Total Environ., 660, 1449-1458.

Lanxess, 2022: '*Product and solutions - Lewatit® AF 5*', besøgt d. 10/8-2022 på: <https://lanxess.com/en/Products-and-Solutions/Products//LEWATIT--AF-5>

M. Schliemann-Haug, 2019: '*Treatment of polar organic micropollutants in drinking water*', DTU Environment.

C. K. Schmidt; H.-J. Brauch, 2007: '*N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment*' Environ. Sci. Technol., 42, 6340-6346

Appendiks A - Afsmitning fra resiner

	Før kulfilter	Resinex AD-3015	Resinex AD-3004	AquaSorb CS	
Temperatur ved prøvetagning	12,4	12,4	12,4	12,4	Grader C
pH ved 25° C	7,6	7,5	7,6	8,1	pH
Konduktivitet ved 25°C	139	139	139	135	mS/m
Oxygen	8,1	8,6	8,2	3,4	mg/l
Hårdhed, total, °dH	26	27	26	25	Grader dH
Calcium	146	150	147	136	mg/l
Magnesium	24	24	24	24	mg/l
Kalium	7	7	7	7	mg/l
Natrium	83	83	83	83	mg/l
Nitrit	0,002	0,0023	0,0033	< 0,001	mg/l
Nitrat	5,7	5,7	5,7	< 0,3	mg/l
Phosphor, total	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,15	mg/l
Orthophosphat-phosphor	0,0052	0,0058	< 0,005	0,13	mg/l
Chlorid	192	189	189	184	mg/l
Fluorid	0,59	0,59	0,6	0,48	mg/l
Sulfat	100	100	100	77	mg/l
Hydrogencarbonat	416	403	404	400	mg/l
Carbondioxid ved 12 °C	5	20	10	5	mg/l
Kalkfældning ved 12 °C	3,6	2,8	3,2	3,5	Grader dH
Aggressiv carbondioxid ved 12 °C	< 5	< 5	< 5	< 5	mg/l
NVOC	1,9	3,4	2,3	0,28	mg/l
Nikkel	18	17	12	9	µg/L
Strontium	4.400	4.400	4.400	3.800	µg/L
Naphthalen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Acenaphthylen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Acenaphthen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Fluoren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Phenanthren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Anthracen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Fluoranthren	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Pyren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(a)anthracen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Chrysen/Triphenylen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(b)fluoranthren	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(k)fluoranthren	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(b,j,k)fluoranthren	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(a)pyren	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,005	µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Dibenzo(a,h)anthracen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Benzo(ghi)perylen	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PAH'er (sum af 4 PAH)	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Sum af PAH'er					µg/L
Trichlormethan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
1,1,1-Trichlorethan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
1,1,2-Trichlorethan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Tetrachlormethan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Trichlorethylen	0,046	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Tetrachlorethylen	0,18	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Chlorethan	< 0,02	< 0,02	0,024	< 0,02	µg/L
Vinylchlorid	< 0,02	2,6	0,76	< 0,02	µg/L
1,1-Dichlorethen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
trans-1,2-Dichlorethen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
cis-1,2-Dichlorethen	0,046	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
1,2-Dichlorpropan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L

1,2-Dibromethan	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	µg/L
1,2-dichlorethan	< 0,02	48	11	< 0,02	µg/L
1,1-dichlorethan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Sum af chlorerede opløsningsmidler	0,27	51	12		µg/L
Phenol	< 0,005	0,091	< 0,005	< 0,005	µg/L
2-Methylphenol (o-cresol)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
2,4-dichlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,6-dichlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
3-Methylphenol (m-cresol)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
4-Methylphenol (p-cresol)	< 0,02	0,025	0,06	< 0,02	µg/L
2,3-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
2,4-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
2,5-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
2,6-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
3,4-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
3,5-Dimethylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
Pentachlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,4,6-Trichlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
6-Chlor-2-methylphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
4,6-Dichlor-2-methylphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
4-chlor-3-methylphenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	µg/L
3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)methylpropanoat	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
3,5-di.tert-butyl-4-hydroxy-acetophenon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
3,5-di.tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
3,5-di.tert-butyl-4-hydroxy-styren	0,071	0,093	0,12	< 0,05	µg/L
BHT (4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
5-methyl-2-hexanon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
4-ethylphenol	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	µg/L
2,4-Di-tert-butylphenol	0,2	0,22	0,21	0,21	µg/L
4-butoxyphenol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
4-tert-butylphenol	0,27	0,32	0,32	0,28	µg/L
Sum af phenoler	0,54	0,75	0,71	0,49	µg/L
1,2,4-Triazol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2-C-6-MPP	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2-CPP	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,6-DCPP	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
2,6-Dichlorbenzoesyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
4-chlor-2-methylphenol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
4-CPP (4-chlorprop)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
4-Nitrophenol	< 0,01	< 0,01	0,56	< 0,01	µg/L
Alachlor ESA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
AMPA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Atrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	0,016	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Bentazon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
CGA 62826	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
CGA 108906	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Chloridazon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Chloridazon - Desphenyl	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Chloridazon-Methyl-desphenyl	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Chlorothalonilamid sulfonsyre (R417888)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Desethylatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Desethylidesisopropylatrazin (DEIA)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Desethylhydroxyatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L

Desethylterbutylazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Desisopropylatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Desisopropylhydroxyatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Dichlobenil	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Dichlorprop (2,4-DP)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Didealkylhydroxyatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Dimethachlor ESA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Dimethachlor OA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Diuron	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Ethylentiurea (ETU)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Glyphosat	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Hexazinon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Hydroxyatrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Hydroxysimazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
MCPA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Mechlorprop (MCP)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metalaxyl	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metalaxyl-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metazachlor ESA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metazachlor OA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metribuzin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metribuzin-desamino	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metribuzin-desamino-diketo	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Metribuzin-diketo	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	0,14	0,075	0,11	< 0,01	µg/L
Propachlor ESA	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Simazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Sum af pesticider	0,16	0,075	0,67		µg/L
PFBS; Perfluorbutansulfonsyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFBA; Perfluorbutansyre	0,0012	< 0,001	0,0011	< 0,01	µg/L
PFPeA; Perfluorpentansyre	0,0014	< 0,001	< 0,001	< 0,01	µg/L
PFHpA; Perfluorheptansyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFHxS; Perfluorhexansulfonsyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFHxA; Perfluorhexansyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFNA; Perfluornonansyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFDA; Perfluorodekansyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFOSA; Perfluoroktansulfonamid	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFOS; Perfluoroktansulfonsyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
PFOA; Perfluoroktansyre	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
6:2 FTS; 6:2 Fluorotelomersulfonsyre (H4PFOS)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Sum af PFAS (12 stoffer)	0,0026	< 0,001	0,0011	< 0,01	µg/L
Sum af PFAS-forbindelser	0,0026		0,0011		µg/L
Acrylamid	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L
Bisphenol A	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	µg/L
Epichlorhydrin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	µg/L

Appendiks B – Andet laboratorieforsøg

Tabel B1 Batch forsøg til undersøgelse af DMS-fjernelse.		
	Koncentration (µg/L)	Flasker
AquaSorb CS	1	B1, B2
	5	B3, B4, B5
	10	B6, B7
Resinex™ AD-3004	1	B8, B9
	5	B10, B11, B12
	10	B13, B14
Resinex™ AD-3015	1	B15, B16
	5	B17, B18, B19
	10	B20, B21
LEWATIT® AF 5	1	B22, B23
	5	B24, B25, B26
	10	B27, B28

Appendiks C – Tredje laboratorieforsøg

Tabel C2 Batch forsøg til undersøgelse af DMS-fjernelse.		
	Koncentration (µg/L)	Flasker
AquaSorb CS	1	B1, B2
	5	B3, B4
	10	B5, B6
AquaSorb CS 30x60	1	B7, B8
	5	B9, B10
	10	B11, B12
AquaSorb CX 30x60	1	B13, B14
	5	B15, B16
	10	B17, B18
AquaSorb CS 8X30	1	B19, B20
	5	B21, B22
	10	B23, B24
Chemviron uGAC	1	B25, B26
	5	B27, B28
	10	B29, B30
PGW6002E	1	B31, B32
	5	B33, B34
	10	B35, B36
MN202	1	B37, B38
	5	B39, B40
	10	B41, B42
Resinex K-8H	5	B43, B44, B45
Lewatit Monoplus S 108	5	B46, B47, B48