



ReGEN: On-site regenerering af pesticid- mættede aktive kulfiltre ved danske vandværker



REGEN: ON-SITE REGENERERING AF PESTICIDMÆTTEDE, AKTIVT KUL-FILTRE VED DANSKE VANDVÆRKER

VUDP-foreningen projektrapport

DATO: 01-06-2025

Projekt ID: 2022.37

Udgiver:

VUDP-foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af vandsektorens effektivitet og kvalitet

Udarbejdet af:

- Sanin Musovic, faglig leder, ph.d., Teknologisk Institut
- Nicolaj Schmidt Damgaard, konsulent, Teknologisk Institut
- Rune Studsgaard Harpøth Kjær, konsulent, Teknologisk Institut

Finansiering:

Projektet er finansieret af

VUDP-Foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af vandsektorens effektivitet og kvalitet

Samarbejdspartnere:

- Hjørring Vandselskab A/S
- Frederiksberg Forsyning A/S
- Horsens Vand A/S
- Vand & Teknik A/S
- VIA University College
- Teknologisk Institut





Indholdsfortegnelse

Sammenfatning	4
English summary.....	6
Introduktion	8
Partnernes rolle	9
Projektets betydning for vandbranchen.....	9
Marked og/eller anvendelsesmuligheder	10
Næste skridt.....	11
Formidlingsplan	11
Projektet.....	11
Formål.....	11
Output.....	12
Projektresultater	13
Indledende litteraturgennemgang	13
State-of-the-art	13
Indledende forforsøg i laboratorium	14
Test af regenereringsmetoder	14
Test af metoder til on-site DMS-regenerering på mættet GAC	16
Test af DMS-adsorption til regenereret GAC	17
Kemisk analyse og overfladeanalyse (BET) af mættet og regenereret GAC.....	18
Kolonneopsætning i pilotskala hos Hjørring Vandselskab	20
Kolonneopsætning i pilotskala ved Horsens Vand	21
Konklusion	22
Litteraturliste.....	24



Sammenfatning

Formålet med nærværende projekt var at undersøge potentialet og bane vej for udviklingen af en effektiv teknologi, ReGEN, til on-site regenerering af DMS-mættede aktivt kulfiltre på danske vandværker. Fokus i projektet var på håndtering af den udfordring, der primært er forårsaget af rester af pesticidet N,N-dimethylsulfamid (herefter omtalt DMS), som findes i ca. 33 % af alle danske vandboringer (Miljøstyrelsen, 2025), og som hurtigt mætter de eksisterende aktivt kulfiltre. Udviklingen af en bæredygtig teknologi sigter mod at forlænge levetiden af eksisterende, granulært aktivt kul (herefter omtalt GAC) ved hurtigt og nemt at regenerere DMS-mættet GAC on-site på vandværkerne frem for at sende GAC til regenerering i udlandet. Den udviklede ReGEN-teknologi vil effektivt kunne reducere de økonomiske og miljømæssige omkostninger, der er forbundet med hyppig udskiftning og transport af mættet GAC, og samtidig sikre en fortsat høj forsyningssikkerhed for rent drikkevand ved at gøre on-site behandlingen hurtigere og mere effektiv.

Projektet var opdelt i tre milepæle:

M1: Gennemgang af nyere videnskabelige studier om aktivt kul-regenerering. GAC fra trykfiltre fra Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab karakteriseres med fokus på forventeligt tab af porøsitet som følge af mineral- og metaludfældning fra grundvandet.

M2: Udførelse af en lang række laboratorieforsøg i form af kolbeforsøg for at identificere de to bedst egnede metoder til regenerering af DMS-mættet GAC. De testede regenereringsmetoder inkluderede bl.a. pH-justering, kalkfjernelse, justering af salte i vandfasen og øget lufttryk for at øge kogetemperaturen mod DMS' kogepunkt (216 °C).

M3: Udførelse af forsøg i pilotskala hos Hjørring Vandselskab, Frederiksberg Forsyning og Horsens Vand, hvor reduktionen af pesticidrester i kolonnerne med regenereret kul overvåges. Fokus var på rester af pesticidet DMS på udvalgte vandværker ved Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning samt pesticidrester af Alachlor-ESA hos Horsens Vand.

De data, der blev genereret igennem projektet, skulle danne baggrund for det endelige forsøg i semi-fuldskala hos Hjørring Vandselskab: on-site regenerering af mættet GAC i trykfilter.

Indledningsvis i projektet blev nyere, videnskabelige studier om kul-regenerering indsamlet. Parallelt hermed blev der foretaget kemisk undersøgelse og undersøgelse af overfladeareal (BET) af DMS-mættet kul fra partnernes vandværker med henblik på karakterisering af udfældning (minerale og metaller) fra det iltede grundvand på kullet.

I de opfølgende laboratorieforsøg blev >10 metoder testet for metodernes effektivitet over for regenerering af DMS-mættet GAC. Både on-site DMS-mættet GAC fra partnernes trykfiltre og GAC mættet under laboratorieforhold blev testet. Blandt de testede, regenererende metoder viste det sig, at metoderne med salte, pH-justering, øget lufttryk, temperatur, lavt vakuum (-0,7 bar) og opvarmning i mikroovn (70 °C) ikke var effektive over for DMS-desorption fra mættet GAC. Til gengæld viste det sig, at de metoder, som inkluderede ethanol, ethanol med NaOH eller almindelig eddike, var særdeles effektive over for DMS-desorption. Ethanol (50 %) alene og ethanol med NaOH (0,1 M) kunne fx desorbere hhv. 54 % og 58 % af DMS fra GAC.

Resultaterne fra de opfølgende DMS-adsorptionsforsøg viste, at en forlængelse af inkubationstiden fra 5 til 24 timer havde en mindre, men positiv effekt på DMS-adsorption til regenereret GAC. Adsorptionen var mere påvirket af den valgte metode til regenerering og lå på 36 % hhv. 41 % og på 41 % hhv. 48 % for GAC regenereret med ethanol (50 %) og NaOH (0,1 M) eller ethanol alene (50 %) efter 5 og 24 timers inkubation.

Desuden viste det sig, at de innovative laboratorieforsøg med DMS-fordampning ved kogning af mættet GAC fra et vandværk var succesfulde, og at DMS-koncentrationen i det opsamlede kondensat (destillat) i et af forsøgene var 0,73 µg DMS/L.



Den kemiske sammensætning af grundvandet og/eller vandbehandlingsprocessen på vandværket havde en effekt på udfældning af metaller og mineraler på GAC i trykfiltrene. Begge forsyninger i projektet anvender således GAC-typen AquaSorb® CS i deres trykfiltre med et oprindeligt overfladeareal (BET) på 1.050 m²/gram. Dette overfladeareal blev tydeligt mere reduceret i trykfiltrene på vandværket ved Hjørring Vandselskab (619,0 ± 9,6 m²/g) end i trykfiltrene på vandværket ved Frederiksberg Forsyning (817,8 ± 15 m²/g), hvilket bl.a. kan forklares med det målte calciumindhold hos de respektive GAC fra trykfiltrene. Det målte calciumindhold var meget højere hos det mættede GAC fra vandværket ved Hjørring Vandselskab end hos det mættede GAC fra vandværket ved Frederiksberg Forsyning og lå på hhv. 36.000 og 18.000 mg Ca/kg/ts.

Kolonneforsøg opsat i pilotskala ved både Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning anvendte AquaSorb® udtaget fra værkernes trykfiltre i følgende former: ikke-regenereret, regenereret med ethanol (50 %) eller med eddike (5 %). Forsøgene i pilotskala kørte i 50 dage. Mod forventning blev der på begge lokationer observeret gennembrud af DMS i udløbsvandet på Dag 14. Mens kolonnerne på vandværket ved Frederiksberg Forsyning viste en vis DMS-reduktion på Dag 7, blev der ikke observeret nogen DMS-reduktion i kolonnerne på vandværket ved Hjørring Vandselskab.

Ved kolonneforsøget i pilotskala opsat på vandværket ved Horsens Vand anvendtes AquaSorb® fra de to andre forsyninger, Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning, i ikke-regenereret, regenereret med ethanol (50 %) eller med eddike (5 %). Den oprindelige plan om at teste DPC-adsorption til regenereret GAC på vandværket ved Horsens Vand blev ændret, da DPC ikke længere kunne findes i grundvandsboringen. I perioden 2017-2022 blev rester af pesticidet DPC målt i størrelsesordenen fra 0,27 µg til 0,66 DPC/L i denne grundvandsboring.

I stedet blev en anden pesticidrest, der blev fundet i samme boring, Alachlor-ESA, undersøgt. Desværre varierede Alachlor-ESA i grundvandet fra 0,1 til 0,01 µg/L, og på grund af analysens detektionsgrænse på 0,01 µg/L var det vanskeligt at fortolke reduktionen af Alachlor-ESA gennem GAC-kolonnerne.

På baggrund af pilotskalaforsøgene i projektet besluttede projektgruppen ikke at gå videre med opsætning af et planlagt forsøg i semiteknisk skala på vandværket ved Hjørring Vandselskab, da de indsamlede resultater tydede på, at yderligere optimeringer af pilotskalaforsøg ved vandværker er nødvendige i et nyt, opfølgende forskningsprojekt.

English summary

The aim of the present project was to investigate the potential and pave the way for the development of an efficient technology, ReGEN, for on-site regeneration of DMS-saturated activated carbon filters at Danish waterworks. The focus of the project was on addressing the challenge primarily caused by residues of the pesticide N,N-dimethylsulfamide (hereafter referred to as DMS), which is found in approximately 33% of all Danish groundwater wells (Danish Environmental Protection Agency, 2025), and which rapidly saturates the existing activated GAC-filters. The development of sustainable technology aims to extend the lifetime of existing granular activated carbon (hereafter referred to as GAC) by quickly and easily regenerating DMS-saturated GAC on-site at the waterworks, instead of sending the GAC abroad for regeneration.

The developed ReGEN technology will be able to effectively reduce the economic and environmental costs associated with frequent replacement and transport of saturated GAC, while also ensuring a continued high level of drinking water supply security by making on-site treatment faster and more efficient.

The project is divided into three milestones:

M1: Collection of latest studies on activated carbon regeneration. GAC from pressurized filters at Frederiksberg and Hjørring water utilities are characterized with a focus on the expected loss of porosity due to mineral and metal precipitation from the groundwater.

M2: Execution of a broad range of laboratory experiments in the form of flask tests were carried out to identify the two most suitable methods for regeneration of DMS-saturated GAC. The tested regeneration methods included, among others, pH adjustment, removal of lime, adjustment of salt level in the water phase, and increased air pressure to raise the boiling temperature towards the boiling point of DMS (216 °C).

M3: Execution of pilot-scale experiments at Hjørring water utility, Frederiksberg water utility, and Horsens water utility, where the reduction of pesticide residues in the columns with regenerated carbon is monitored. The focus was on residues of the pesticide DMS at selected waterworks at Hjørring and Frederiksberg water utilities, as well as pesticide residues of Alachlor-ESA at Horsens waterworks.

The data obtained during the project should create the foundation for the final experiment: On-site regeneration of saturated GAC in a semi-full-scale pressurized filter at Hjørring water utility.

At the outset of the project, recent scientific studies on carbon regeneration were collected. In parallel, chemical analysis and surface area (BET) analysis of DMS-saturated carbon from the partners' waterworks were conducted to characterize the precipitation (minerals and metals) from the oxygenated groundwater onto the GAC.

In the subsequent laboratory experiments, more than 10 methods were tested for their effectiveness in regenerating DMS-saturated GAC. Both on-site DMS-saturated GAC from the partners' pressurized filters and GAC saturated under laboratory conditions were tested. Among the methods tested, it was found that methods involving salt, pH adjustment, increased air pressure, temperature, low vacuum (-0.7 bar), and microwave heating (70 °C) were not effective for DMS desorption from saturated GAC.

On the other hand, methods involving ethanol, ethanol with NaOH, or regular vinegar proved highly effective for DMS desorption. For example, ethanol (50%) alone and ethanol with NaOH (0.1 M) were able to desorb 54% and 58% of DMS from GAC, respectively.

The results from the DMS adsorption experiments showed that extending the incubation time from 5 to 24 hours had a minor but positive effect on DMS adsorption onto regenerated GAC. The adsorption was more affected by the chosen regeneration method. DMS adsorption ranged from 36% to 41%,

and 41% to 48% for GAC regenerated with ethanol (50%) or ethanol (50%) with NaOH (0.1 M), after 5 and 24 hours of incubation, respectively.

Furthermore, the innovative laboratory experiments with DMS evaporation by boiling saturated GAC from a waterworks proved successful, and the DMS concentration in the collected condensate (distillate) in one of the experiments was 0.73 µg DMS/L.

The chemical composition of the groundwater and/or the water treatment process at the waterworks had an effect on the precipitation of metals and minerals onto the GAC in the GAC-filters. Both utilities in the project use the GAC type AquaSorb® CS in their pressurized GAC-filters, with an initial surface area (BET) of 1,050 m²/gram. This surface area was clearly more reduced in the pressurized filters at the Hjørring waterworks (619.0 ± 9.6 m²/g) than in the pressurized GAC-filters at the Frederiksberg waterworks (817.8 ± 15 m²/g), which could be explained by the measured calcium content of the tested GAC. The measured calcium content was much higher in the saturated GAC from the Hjørring waterworks than in the saturated GAC from the Frederiksberg waterworks, in the range of 36,000 and 18,000 mg Ca/kg dry matter, respectively.

Pilot-scale column experiments set up at both Hjørring water utility and Frederiksberg water utility used AquaSorb® collected from the plants' pressurized GAC-filters and used in the following forms: non-regenerated, regenerated with ethanol (50%), or with vinegar (5%). The pilot-scale experiments ran for 50 days. Contrary to expectations, DMS breakthrough was observed in the effluent at both locations on Day 14. While the columns at the Frederiksberg waterworks showed some DMS reduction on Day 7, no DMS reduction was observed in the columns at the Hjørring waterworks.

In the pilot-scale column experiment set up at a waterworks of Horsens water utility, AquaSorb® GAC from the two other utilities, Hjørring and Frederiksberg, were used in the following forms: non-regenerated, regenerated with ethanol (50%), or with vinegar (5%). The original plan to test DPC adsorption onto regenerated GAC at Horsens waterworks was changed, as DPC simply could no longer be detected in the targeted groundwater well. Between 2017 and 2022, residues of the pesticide DPC had been measured in this groundwater well at levels ranging from 0.27 to 0.66 µg DPC/L.

Instead, another pesticide residue found in the same well, Alachlor-ESA, was investigated. Unfortunately, the Alachlor-ESA concentration in the groundwater varied from 0.1 to 0.01 µg/L, and due to the analytical detection limit of 0.01 µg/L, it was difficult to interpret the reduction of Alachlor-ESA through the applied GAC columns.

Based on the pilot-scale experiments in the project, the project group decided not to proceed with setting up a planned semi-full-scale experiment at the Hjørring water utility, as the collected results indicated that further optimization of pilot-scale experiments at waterworks is necessary in a future, follow-up research project.



Introduktion

Danske vandforsyninger står over for en betydelig udfordring med hyppige fund af pesticidrester i grundvandsboringer. Særligt alarmerende er forekomsten af N,N-dimethylsulfamid (DMS), som ifølge en rapport fra GEUS (2023) blev påvist i ca. 33 % af de undersøgte boringer, mens desphenyl-chloridazon (DPC) blev fundet i omkring 29 % af boringerne. Disse fund har vidtrækkende konsekvenser for forsyningens sikkerheden af rent drikkevand og indebærer ofte videregående vandbehandlingstiltag.

Som konsekvens af pesticidfund må vandforsyninger ofte lukke de berørte boringer, etablere nye indvindingspladser eller implementere videregående vandbehandling på et vandværk. Disse løsninger er både omkostningstunge og logistisk udfordrende for de enkelte vandværker. Situationen er særligt problematisk for vandværker, der på grund af deres geografiske placering ikke har mulighed for at etablere nye boringer og derfor er nødsaget til at anvende det pesticidholdige grundvand til drikkevandsproduktion.

For at håndtere DMS-problemet på et vandværk anvendes primært to metoder: a) fortynding til en forsvarlig koncentration ved opblanding med grundvand fra flere boringer, hvoraf kun få er DMS-ramte, eller b) implementering af videregående vandbehandling på vandværket. Mange vandværker har desværre flere DMS-belastede grundvandsboringer på en eller flere kildepladser, hvorfor der ikke er mulighed for fortynding. Af den grund har mange allerede indført videregående vandbehandling, ofte baseret på GAC, for at sikre en kontinuerlig forsyning af pesticidfrit drikkevand.

Denne løsning er dog ikke uden udfordringer, da GAC hurtigt mættes med miljøfremmede stoffer, herunder ikke mindst med rester af det oftest fundne pesticid, DMS, og kræver hyppig udskiftning eller regenerering. Erfaringer fra vandværker, der har implementeret GAC-filtre, viser, at DMS-gennembrud ofte sker allerede efter 3-4 måneder. Dette nødvendiggør hyppig udskiftning af det mættede GAC og medfører, at trykfiltrene må tages ud af drift i længere perioder (uger/måneder). Regenerering af mættet GAC i udlandet ofte foregår sådan at det mættede GAC fra danske vandværker blandes i store batches med GAC fra andre GAC-forbrugere, hvilket kan udfordre efterfølgende anvendelse af dette GAC på et vandværk. Af denne grund fravælger næsten alle vandforsyninger at anvende regenereret GAC, men udskifter det mættede GAC med nyt GAC, hver gang der er gennembrud i filteret. De hyppige udskiftninger med nyt aktivt kul anses ikke for at være en bæredygtig praksis og udfordrer vandforsyningernes grønne profil (FN's verdensmål 6, 12 og 13). Denne problematik understreger behovet for en mere effektiv, økonomisk og især bæredygtig metode til kulfiltrering af drikkevand på vandværker med særligt fokus på fjernelse af DMS.

Som svar på denne udfordring iværksattes nærværende projekt, der har til formål at undersøge potentialet og bane vej for udviklingen af den bæredygtige ReGEN-teknologi. Den innovative løsning sigter mod at regenerere DMS-mættet GAC on-site på vandværkerne. Et af de mest lovende aspekter ved den nye ReGEN-teknologi er den meget korte regenereringstid af et GAC-filter på blot to døgn.

Projektet er opdelt i tre milepæle (M1-M3):

M1: Indledende indsamling af nyere, videnskabelige studier om GAC-regenerering. I projektet undersøges GAC, der benyttes hos de geografisk adskilte vandforsyninger Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab. De to forsyningers grundvand har ud over forskellige grundvands sammensætninger også en 'unaturlig' tilstedeværelse af pesticidrester, herunder DMS. Karakteriseringen af mættet GAC fra trykfiltrene hos forsyningerne udføres med fokus på en mulig reduktion af GAC's overfladeareal og indledningsvis høje porøsitet som følge af udfældning af naturlige mineraler og metaller som kalk, jern og mangan fra det iltede grundvand.

M2: Udførelse af laboratorieforsøg i form af kolbeforsøg og mindre kolonneforsøg med det formål at bestemme den bedst egnede regenereringsmetode på det on-site mættede GAC fra partnernes trykfiltre. Ikke-regenereret GAC blev testet som kontrol, for dets resterende DMS bindingskapacitet. Regenereringsmetoderne testes også på GAC, som er DMS-mættet under laboratorieforhold. De



testede regenererende metoder inkluderede bl.a. pH-justeringer til afkalkning af mættet GAC, justering af salte i vandfasen, øget lufttryk, temperatur og vakuum.

M3: On-site forsøg i pilotskala blev udført på udvalgte vandværker hos Hjørring Vandselskab, Frederiksberg Forsyning og Horsens Vand. Der blev opsat kolonner i pilotskala med vandværkernes regenererede AquaSorb® GAC. Hos Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning indeholdt kolonnerne GAC fra respektive trykfiltre, i ikke-regenereret, regenereret (ethanol 50 %) eller regenereret (eddike 5 %) form. Kolonner opsat på vandværket ved Horsens Vand anvendtes AquaSorb® GAC fra Hjørring og Frederiksberg, i de nævnte former. Fokus var på reduktion af DMS igennem pilotskala kolonnerne på udvalgte vandværker ved Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning, imens reduktion af pesticidrest Alachlor-ESA var fokus ved opstilling hos Horsens Vand.

Partnernes rolle

Teknologisk Institut har ageret projektleder igennem projektperioden, herunder koordineret arbejdet dels på laboratoriet, dels on-site sammen med partnerne samt indkaldt til og afholdt statusmøder og udsendt kvartalsvise opdateringer. Teknologisk Institut har desuden forestået den største del af laboratoriearbejdet under den indledende fase af projektet.

VIA University College Horsens har ud over et betydeligt akademisk bidrag til projektet også ydet assistance i forhold til regenereringsforsøg i egne laboratorier i Horsens. Desuden har VIA University College integreret dette projekt i egne uddannelsesaktiviteter via bl.a. allokering af VIA-studerende som assistenter til laboratorieforsøg på Teknologisk Institut i Aarhus.

Herefter er der i samarbejde med Vand & Teknik, Frederiksberg Forsyning, Hjørring Vandselskab og Horsens Vand blevet konstrueret og opsat opstillinger i pilotskala på vandværker ved de respektive partnerforsyninger. Alle projektpartnere har aktivt bidraget til planlægning af opbygning af opstillingen i pilotskala. De involverede vandforsyninger har overvåget egne pilotskalatest i 50 dage (se nedenfor)

Vand & Teknik har primært forestået etableringen og har opsat og start-testet pilotopstillingerne på partnernes vandværker. Forsyningerne stod herefter for den daglige drift af opstillingerne i pilotskala med løbende vedligeholdelse og periodiske småjusteringer af fx vandstrøm og for de planlagte prøvetagninger. Forsyningerne indrapporterede løbende status på opstillingerne og eventuelle udfordringer med kolonner til projektlederen.

Alle partnere assisterede desuden ved den indledende state-of-the-art gennemgang af litteratur om aktivt kuls regenereringsmuligheder og deltog aktivt i videndeling og formidlingsaktiviteter gennem hele projektet.

Slutrapporten er udarbejdet af Teknologisk Institut i tæt samarbejde med partnerne.

Projektets betydning for vandbranchen

Projektet har stor betydning for vandbranchen ved adressering af den presserende udfordring med stigende forekomst af pesticidrester i grundvandet. Særligt har fund af rester af pesticiderne DMS og DPC tiltrukket sig opmærksomhed. Forsyningerne, der stræber efter at levere rent drikkevand til forbrugerne, tvinges af de aktuelle udfordringer til at anvende videregående vandbehandling som GAC-filtrering. Denne løsning er imidlertid ikke optimal, når det gælder DMS, da GAC-materialet i filtrene mættes meget hurtigt.

I mangel på en hurtig, miljømæssig og økonomisk bæredygtig teknologi til effektiv regenerering af mættet GAC bliver der i dag anvendt nyt GAC-materiale ved udskiftning af mættet kul fra trykfiltrene på vandværkerne.



Gennem test og dokumentation har projektgruppen ønsket at belyse, hvilke regenereringsmetoder der ville være mest effektive til en on-site regenerering af DMS-mættet GAC. Identifikation af en effektiv og let implementerbar on-site løsning skulle hjælpe de talrige danske vandforsyninger til en mere effektiv og bæredygtig produktion af drikkevand ved anvendelse af en avanceret vandbehandling i form af GAC-filtrering. ReGEN-teknologien skulle sikre både en bedre drikkevandskvalitet og en større forsyningssikkerhed ved at forlænge levetiden af GAC-filtre og effektivisere rensningsprocessen. ReGEN-teknologien forventes samtidig at medføre betydelige økonomiske fordele for vandværkerne med en forventet årlig besparelse på op til 75 % på de omkostninger, der er forbundet med hyppig udskiftning af GAC-filtre. Omkostningen ved en udskiftning af fx 20 m³ mættet GAC i et GAC-filter med nyt GAC (total omkostning 0,4 - 0,5 mio. kr.) vil således kunne reduceres til under 75.000 kr. ved effektiv on-site regenerering af mættet GAC til en DMS-bindingskapacitet på >75 % ift. nyt GAC.

Projektet vil også fremme den danske position på innovationsområdet, deling af viden og udvikling af kompetencer imellem den danske forskningsverden og vandbranchen, samtidig med at projektet bidrager til en mere bæredygtig og cirkulær ressourceanvendelse i samfundet.

Miljømæssigt vil en effektiv on-site regenerering af mættet GAC kunne reducere et vandværks CO₂-aftryk og dermed direkte understøtte FN's verdensmål 13.

Marked og/eller anvendelsesmuligheder

Projektets resultater har en væsentlig markedsværdi, idet identificeringen af en effektiv on-site regenerering af mættet GAC på vandværker ikke alene vil betyde en øget omsætning hos teknologileverandøren, men også betydelige økonomiske besparelser for vandværkerne i forhold til den nuværende bekostelige praksis med udskiftning til nyt GAC til filtrene, som beskrevet ovenfor.

Den i fremtiden færdigudviklede ReGEN-teknologi vil have et betydeligt marked og brede anvendelsesmuligheder både nationalt og internationalt. I Danmark, hvor over halvdelen af alle grundvandsboringer tilknyttet vandforsyningerne er påvirket af rester af minimum et pesticid, og hvoraf 33 % har fund af DMS, er der et stort potentiale for teknologiens anvendelse.

Den færdigudviklede ReGEN-teknologi vil forventeligt kunne generere en omsætning til projektets teknologileverandør på over 10 mio. kr. i Danmark i de første 3 år efter udvikling. Det svarer til fx 3 årlige regenereringer af 2 GAC-filtre på 8 danske vandværker (ref. 48 regenereringer a 75.000 kr./år i en 3-års periode). På EU-niveau anslås markedspotentialet at være op til 5 gange større 5 år efter endt projekt på grund af lignende DMS-udfordringer i andre lande, hvilket åbner for betydelige eksportmuligheder.

ReGEN-teknologien vil gøre GAC-filtrering mere økonomisk attraktiv og konkurrencedygtig i forhold til dyrere metoder til reduktion af pesticider i drikkevandet såsom omvendt osmose eller nanofiltrering. Disse anvender >1,5 kWh strøm per m³ vand (Miljøstyrelsen, 2003) og genererer en betydelig mængde spildevand (10-15 %) med en høj koncentration af uønskede stoffer, der skal efterbehandles.

Den prisbillige og let implementerbare ReGEN-teknologi vil desuden kunne reducere de ramte vandforsyningers behov for etablering af nye kildepladser, der kan beløbe sig til op til 10 mio. kr. Ud over DMS skulle ReGEN-teknologiens potentiale til at fjerne andre pesticider som DPC og Alachlor-ESA øge teknologiens anvendelighed og markedspotentiale. Der ligger et stort potentiale i videre forskning og udvikling af ReGEN-teknologien, herunder optimering af regenereringsprocesser for de nævnte og flere andre forureningsstoffer i grundvandet, og med mulighed for udbredelse i andre industrier, der anvender GAC til vandrensning, fx fødevarerproduktion og spildevandsrensning. Samlet set vil en færdigudviklet ReGEN-teknologi have et bredt anvendelsespotentiale med mulighed for udbredelse til andre områder, herunder vandrensning og miljøbeskyttelse.



Næste skridt

I dette VUDP-projekt har projektgruppen gjort betydelige fremskridt i udviklingen af en on-site teknologi til regenerering af GAC. Gennem intensivt laboratoriearbejde er det lykkedes at udelukke flere publicerede metoder til dette formål. Gruppen har lagt særlig vægt på de to bedst egnede og mest brugervenlige on-site metoder til regenerering af mættet GAC.

Selvom projektgruppen lykkedes med at demonstrere den bedst egnede metode til regenerering af GAC i laboratorieskala, viste uforudsete udfordringer i forsøgene udført i pilotskala, at yderligere optimering er nødvendig. Til trods herfor danner den ekspertise, der er genereret igennem dette projekt, et fundament for et opfølgende projekt, der umiddelbart vil kunne indledes med pilotskala-fasen (TRL-5).

Gruppen har løbende formidlet resultaterne af projektet gennem forskellige møder og konferencer, og mange danske vandforsyninger er bekendt med ReGEN-projektet. Det næste skridt er, at vandforsyningerne får indsigt i de opnåede resultater gennem fri adgang til denne rapport, som giver en dybdegående forståelse af projektets opnåede resultater.

Forsyningerne vil kunne anvende den viden, der er opnået i projektet, på egne anlæg, eller vil i tæt samarbejde med projektets partnere kunne bruge den opnåede viden til at identificere mulige nye løsninger til den enkelte forsynings specifikke udfordringer.

Formidlingsplan

Projektet er blevet formidlet på relevante konferencer:

- Drikkevandsoperatørforum: Vandhuset, Skanderborg (december 2023)
- Dansk Vandforum: Københavns Universitet, København (januar 2024)
- Temadag: Miljøfarlige stoffer i vores drikkevand 2.0, DTI Aarhus (februar 2024)

Projektet er derudover blevet formidlet online:

- Pressemeddelelse fra Teknologisk Institut
- <https://www.teknologisk.dk/ydelser/optimal-drikkevandsproduktion/39537>
- Pressemeddelelse fra VIA-Horsens
- <https://www.ucviden.dk/da/projects/regen-on-site-regenerering-af-pesticide-m%C3%A6ttede-aktive-kulfiltre-v>
- Fag 'Kemi og Mikrobiologi' (SE-CMI1) på VIA University College
- Diverse LinkedIn-opslag fra partnerne
- På partnernes hjemmesider og div. sociale medier.

Projektet

Formål

Projektets hovedformål har været at initiere udviklingen af en bæredygtig ReGEN-teknologi til on-site regenerering af DMS-mættet GAC på danske vandværker. Dette indebærer identifikation og eksperimentel verifikation af de bedste metoder til regenerering af DMS-mættet GAC. Det overordnede mål er at forlænge levetiden af det eksisterende GAC i kulfiltre og derved reducere omkostningerne og miljøbelastningen forbundet med hyppig udskiftning af DMS-mættet kul fra GAC-filtre.

Projektet inkluderer flere systematiske test fra eksperimenter i laboratorieskala til kolonneforsøg i pilotskala ved projektpartneres vandværker (Hjørring Vandselskab, Frederiksberg Forsyning og Horsens Vand). Indledningsvis foretages kemisk karakterisering af DMS-mættet GAC fra vandværkerne ved Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning, og porøsiteten af nyt, mættet og senere også regenereret GAC undersøges. I laboratoriefasen foretages grundig test af flere end



10 regenereringsmetoder, der er identificeret ved litteratursøgning. Heraf udvælges to af de mest lovende metoder til videre undersøgelse igennem kolonneforsøg i pilotskala på partnernes tre vandværker. Bindingskapaciteten for henholdsvis DMS (Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning) og Alachlor-ESA (Horsens Vand) til regenereret GAC testes. Forsøgene køres i op til 50 dage, og resultaterne linkes til kullets grad af mætning med pesticider. Resultater opnået igennem laborieforsøg og forsøg i pilotskala på tre danske vandværker vil danne fundament for det afsluttende semi-fuldskalaforsøg i Hjørring Vandselskab.

Output

Det ønskede output fra dette projekt er identifikation af en eller flere metoder til nem, bæredygtig og risikofri on-site regenerering af pesticid-mættet GAC på vandværker, med hovedfokus på DMS.

Det ønskede output skal genereres på baggrund af:

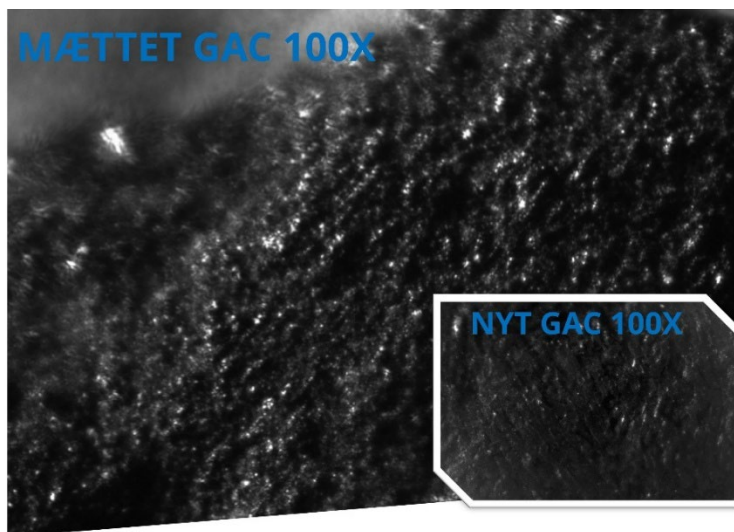
- Den indledende litteraturgennemgang af nyere, videnskabelige studier om GAC-regenerering.
- Faglig viden, der har fungeret som beslutningsgrundlag for opfølgende laborieforsøg med mættet materiale fra GAC-trykfiltre ved partnernes vandværker.
- Data fra udførte kolbeforsøg i laboratorieskala med GAC-regenerering, hvor talrige regenereringsmetoder (H_2O_2 , salte, vakuum, mikrobølger, ethanol, NaOH, eddike, fordampning m.fl.) blev anvendt på det mættede GAC fra partnernes vandværker.
- Kolonneforsøg i pilotskala gennemført på tre vandværker, Hjørring Vandselskab, Frederiksberg Forsyning og Horsens Vand, hvor grundvandet indeholder rester af pesticiderne DMS hhv. Alachlor-ESA, og hvor det anvendte, regenererede GAC ifølge laborietests skulle have genoprettet en kapacitet for binding af DMS på >50 % i forhold til nyt GAC.
- Det planlagte semi-fuldskalaforsøg ved Hjørring Vandselskab.



Projekresultater

Indledende litteraturgennemgang

I projektets indledende fase blev der indhentet videnskabelig litteratur vedr. GAC-regenerering, parallelt med at der blev foretaget kemiske undersøgelser og undersøgelse af overfladeareal (BET-porositetsanalysator) af DMS-mættet kul fra partnernes vandværker (Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning). Disse analyser udføres med henblik på karakterisering af udfældning af mineraler og metaller (kalk, jern, mangan m.fl.) på kullet i trykfiltre, som kan påvirke kullets fordelagtige egenskab ift. reduktion af pesticidrester fra vandfasen, nemlig porøsitet. Overfladeareal hos nyt, mættet og regenereret kul blev i projektet også undersøgt med stereomikroskop (Fig. 1).



Figur 1. Overflade af nyt og mættet AquaSorb® CS undersøgt med 100x forstørrelse med stereomikroskop (Zeiss).

State-of-the-art

Udvælgelse af de bedst egnede regenereringsmetoder til nærværende ReGEN-projekt blev baseret på en grundig gennemgang af tilgængelig faglitteratur med fokus på videnskabelige studier om pesticider. Listen over de metoder, som projektgruppen valgte at undersøge, og de metoder, som projektgruppen fravalgte at undersøge, fremgår af Tabel 1.



ReGen metoder	Metode	Status
Kolbeforsøg	○ Ethanol (50%)	○ Testet
	○ Ethanol+ syre/base	○ Testet
	○ Damp	○ Testet
	○ Mikrobølger	○ Testet
	○ Vakuum	○ Testet
	○ Autoklaven	○ Testet
	○ N2-damp 170C/tryk	○ Fravalgt (farligt on-site)
	○ Pyrolyse 480C	○ Fravalgt (farligt on-site)
	○ Temp. 700C	○ Fravalgt (farligt on-site)
	○ Elektrokemisk (+,-)	○ Fravalgt (biprodukter,-NDMA)
	○ Salte	○ Testet
	○ Kogning med salte	○ Testet
	○ Fordampning ved kogning	○ Testet

Tabel 1. Listen over de udvalgte og testede regenereringsmetoder i projektet.

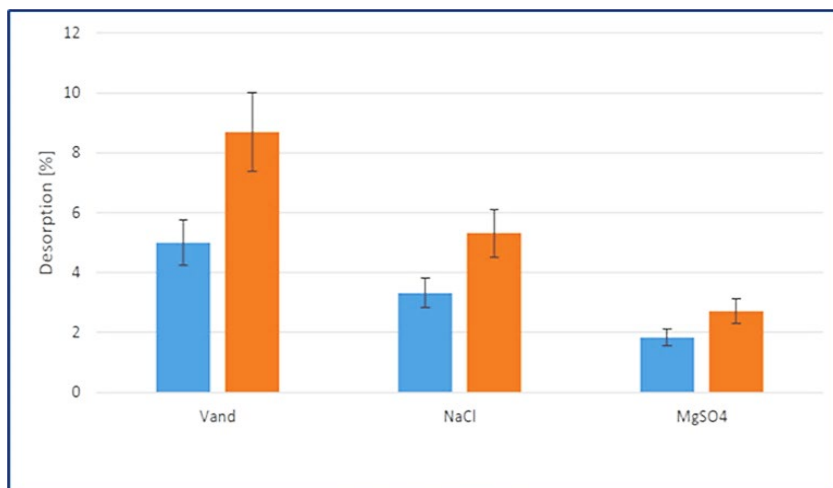
Indledende forforsøg i laboratorium

Før igangsættelse af kolbeforsøg med on-site regenerering af DMS-mættede GAC fra vandværker, blev der udført et kontrolforsøg, hvor nyt GAC under laboratorieforhold blev mættet med DMS. Ud over AquaSorb® fra vandforsyningernes GAC-trykfiltre blev der valgt to kommercielt tilgængelige GAC-typer, Silcarbon og Filtrasorb-400, til den beskrevne DMS-mætning i laboratoriet. Konkret foregik DMS-mætning af GAC ved kolbeforsøg, der anvendte en ekstremt høj DMS-koncentration i væskefasen (10 mg DMS/100 ml vand) tilsat 1 gram GAC-materiale. De ekstreme forhold (ref. DMS-koncentration) under kolbeforsøgene viste, at de undersøgte GAC-typer efter 72 timers kontakttid på et rystebord kunne adsorbere op til 1 mg DMS per gram GAC.

Test af regenereringsmetoder

En af regenereringsmetoderne vist i Tabel 1 var fordampning af DMS ved kogning. For at øge chancen for DMS-desorbition fra mættet-GAC til vandfasen og efterfølgende DMS-fordampning, undersøgte projektet flere metoder. En af disse var ved aktiv tilsætning af salte til vandfasen at øge vandets kogepunkt fra 100 °C til ca. 130 °C for at fremme såvel DMS-desorbition fra mættet-GAC som DMS-fordampning.

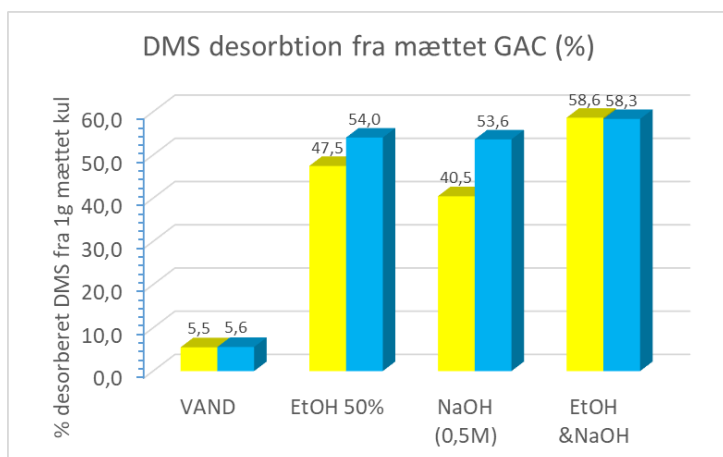
Effekten på DMS-desorbition af tilsætning af udvalgte salte (NaCl, MgSO₄) til vandfasen i kolbeforsøg blev undersøgt. Forsøgene, der blev udført med hanevand og DMS-mættet GAC, viste, at tilsætning af salte til vandfasen havde en betydeligt negativ effekt på DMS-desorbitionen (frigivelse) fra mættet GAC (Fig. 2). DMS-desorbition var højere i kontrolforsøg med hanevand (ca. 5-8 %) end i forsøget med fx MgSO₄-salt (ca. 2 %) (Fig. 2). Disse resultater indikerer, at det hydrofile (vandopløselige) DMS-stof forblev på GAC i stedet for at blive frigivet og opløst til det saltmættede vand. Selvom vandets kogepunkt blev øget med tilsætning af salte, betød den observerede negative effekt på DMS-desorbitionen fra mættet-GAC ved forekomst af salte i vandfasen, at denne metode blev opgivet.



Figur 2. DMS-desorbition (%) fra DMS-mættet GAC. Vandfasen i kolbeforsøg med DMS-mættet GAC blev fuldstændig mættet med NaCl eller MgSO₄-salte. De undersøgte kultyper var AquaSorb® (blå søjle) og SilCarbon (orange søjle).

DMS-desorbition fra DMS-mættet GAC i laboratoriet blev også forsøgt med andre lovende metoder, listet i Tabel 1. For eksempel viste tilsætning af 1 % H₂O₂ til vandfasen med DMS-mættet GAC ikke en øget DMS-desorbition, når sammenlignet med kontrolforsøg med hanevand i kolben (data ikke vist).

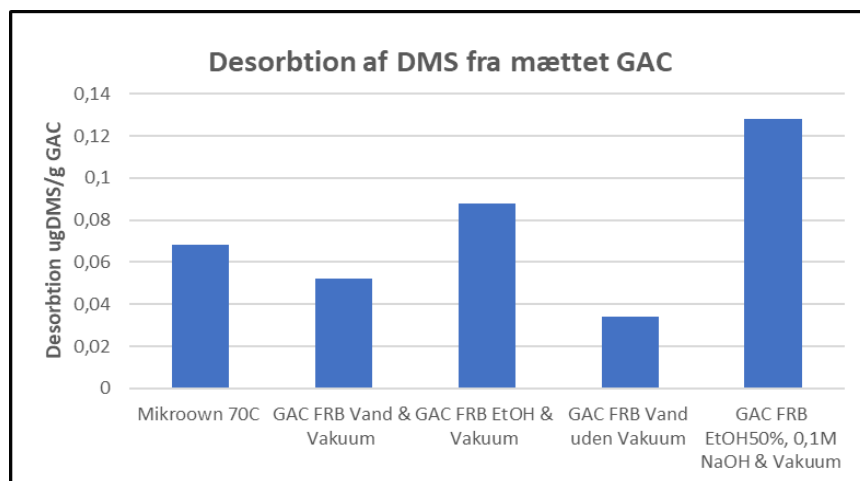
DMS-desorbition fra DMS-mættet GAC blev også undersøgt med ethanol (fra 50 % til 85 %) og NaOH (0,1 eller 0,5 M). Resultaterne fra kolbeforsøg (48h) med ethanol og NaOH tilsat DMS-mættet SilCarbon eller AquaSorb® viste en meget overbevisende DMS-desorbition fra DMS-mættet GAC til væskefasen (Fig. 3). Mens kontrolforsøg med hanevand i kolberne kunne desorbere ca. 5,5 % af DMS fra mættet GAC, kunne ethanol (50 % v/v) og NaOH (0,5M), alene eller kombineret, desorbere mellem 40 % og helt op til 58 % af DMS fra DMS-mættet SilCarbon eller AquaSorb® (Fig. 3).



Figur 3. DMS-desorbition (%) fra DMS-mættet GAC. Kolbeforsøg bestod af DMS-mættet GAC med rent vand, ethanol (50 % v/v) alene og ethanol med NaOH (0,5 M) i væskefasen. De undersøgte GAC-kultyper var AquaSorb® (gul søjle) og SilCarbon (blå søjle), som var DMS-mættet i laboratorieforsøget.

Test af metoder til on-site DMS-regenerering på mættet GAC

De lovende resultater fra desorptions-forsøg i laboratorieskala på mættet GAC skulle eftervises på DMS-mættet GAC fra igangværende trykfiltre på danske vandværker. Til dette formål blev on-site DMS-mættet GAC fra vandværket ved Frederiksberg Forsyning udvalgt som repræsentant. Kolbeforsøg med on-site DMS-mættet GAC bestod af væskefasen med hanevand (kontrol), ethanol alene og ethanol med NaOH. Desuden blev flere af de øvrige metoder, der er vist i Tabel 1, bl.a. vakuum (-0,7 bar) og opvarmning i mikroovn til 70 °C, afprøvet. Disse metoder forventedes at kunne løsne og/eller trække DMS-molekyler ud af porerne på mættet GAC. Resultaterne viste hurtigt, at metoderne opvarmning i mikroovn (70 °C) og vakuum (-0,7 bar) ikke havde nogen nævneværdig ekstra effekt på DMS-desorbtion fra DMS-mættet GAC i forsøgene (Fig. 4)



Figur 4. DMS-desorbtion (µg) fra DMS-mættet GAC hentet fra et trykfilter på et vandværk ved Frederiksberg Forsyning. Kolbeforsøg bestod af GAC med rent vand, ethanol alene og ethanol med NaOH i væskefasen, med/uden vakuum og opvarmning i mikroovn til 70 °C.

Som den ene af de ReGEN-metoder, der er nævnt i Tabel 1, blev et helt unikt forsøg på fordampning af DMS testet i projektet (Fig. 5). DMS-mættet GAC fra Frederiksberg Forsyning blev sat i en glaskolbe med hanevand og rystet over natten. Kolben blev herefter flyttet til et forvarmet oliebad (ca. 180 °C), som sikrede en meget hurtig opvarmning og fordampning af væskefasen fra denne kolbe. Den opstigende damp blev hurtigt afkølet vha. en destilleringsproces (koldt vand) og opsamlet som flydende kondensat.

I det første forsøg med DMS-fordampning kunne koncentrationen af DMS i det opsamlede kondensat måles til 0,73 µg/L, hvilket betød, at forsøget var lykkedes. Forsøget er, så vidt vides, det absolut første forsøg på fordampning af en problematisk pesticidrest fra en mættet adsorbent som GAC, og det viste sig ovenikøbet at være vellykket. Selvom der i en repeteret test desværre ikke kunne påvises DMS i det opsamlede kondensvand, tyder resultaterne fra pionerforsøget på, at fordampning og destillering af visse problematiske pesticidrester fra mættet GAC kunne være en bæredygtig løsning, om end det vil kræve yderligere procesoptimering fra laboratorie- til fuldskala.



Figur 5. Forsøg på DMS-fordampning ved kogning af DMS-mættet GAC fra Frederiksberg forsyning.

DMS-desorbition blev i starten af projektet testet med både 80 % ethanol og 50% ethanol. Forsøgene viste hurtigt, at 50 % ethanol havde en DMS-desorbitionseffekt i lighed med ethanol 80 %. Dette betyder i praksis, at der i forbindelse med ReGEN-regenerering af et DMS-mættet GAC-trykfilter på et vandværk, vil kunne spares på mængden af ethanol (80 % vs. 50 %), samtidig med at faren ved arbejdet on-site reduceres betydeligt, idet 50 % ethanol er ikke er nær så brandfarligt som 80 % ethanol.

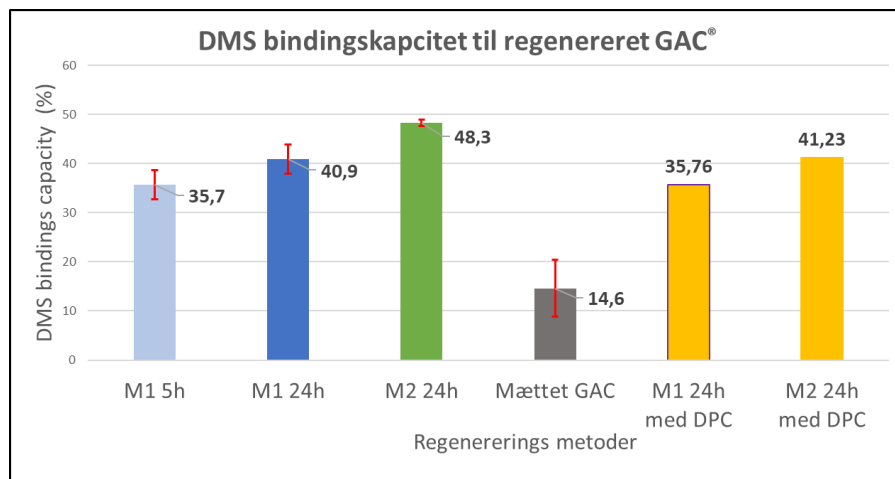
DMS-desorbition blev også testet med 5 % eddike. Testen med 5 % eddike viste, at DMS-desorbition fra mættet-GAC var tilfredsstillende og lå på ca. 50 % af den DMS-desorbition, som blev observeret i forbindelse med test med 50 % ethanol (data ikke vist).

Som følge af de opnåede resultater fra talrige laboratorieforsøg, var der enighed i projektgruppen om udvælgelse af a) 50 % ethanol og b) 5 % eddike som de to mest lovende og mest sikre metoder til regenerering af DMS-mættet GAC i opfølgende forsøg i pilotskala (se nedenfor).

Test af DMS-adsorption til regenereret GAC

DMS-adsorption til ReGEN-regenereret GAC og effekten af mulige andre forureninger i grundvandet på DMS-adsorption blev undersøgt.

For at undersøge kapaciteten af DMS-binding til regenereret GAC (se ovenfor) udføres kolbeforsøg med 1 g regenereret aktivt kul (GAC^r), 100 ml hanevand og DMS (100 µg DMS/100 ml). Aktivt kul (GAC^r) til forsøget blev regenereret med enten a) 50 % ethanol og 0,1 M NaOH (metode 1) eller b) 50 % ethanol alene (metode 2) (Fig. 6). For samtidig at undersøge, om varigheden af inkubationstiden (kontakttiden) eller tilstedeværelsen af en anden urenhed i vandet, påvirker DMS-bindingskapaciteten til GAC^r, opsættes kolbeforsøgene i hhv. 5 og 24 timer samt med og uden en ekstra pesticidrest, desphenyl-chloridazon (100 µg DPC/100 ml), som findes i 29 % af alle borer.



Figur 6. DMS-adsorption (%) til GAC^r fra Frederiksberg Forsyning. GAC^r er regenereret med 50 % ethanol og 0,1M NaOH (M1) eller 50 % ethanol alene (M2). Kolberne indeholder 1 gram GAC^r i 100 ml hanevand samt 100 ug/L af DMS- og/eller DPC-pesticid.

Resultaterne fra dette DMS-adsorptionsforsøg viste, at en forlængelse af inkubationstiden fra 5 til 24 timer havde en mindre, men positiv effekt på DMS-adsorption til regenereret GAC^r (Fig. 6). GAC^r regenereret med metode 1 kunne efter 5 timer adsorbere ca. 36 % af det tilgængelige DMS i kolben, mens DMS-adsorptionen til GAC^r efter 24 timer blev målt til ca. 41 %. Det viste sig, at regenereringsmetoderne havde en lidt større indflydelse på DMS-adsorptionen. GAC^r regenereret med metode 1 og 2 kunne hhv. adsorbere 41 % og 48 % af det tilgængelige DMS i kolben efter 24 timer (Fig. 6).

Tilstedeværelsen af en anden pesticidrest, DPC, viste sig at have en mindre, men negativ effekt på selve DMS-bindingen til regenereret GAC^r. GAC regenereret med metode 1 og 2 kunne adsorbere hhv. 41 % og 48 % af DMS i kolben efter 24 timer, mens tilstedeværelse af DPC i kolben reducerede denne adsorption til hhv. 36 % og 41 % (Fig. 6). Forsøgene viste også, at det on-site mættede GAC fra Frederiksberg forsyning fortsat havde en mindre DMS-adsorptionsevne på ca. 15 % (Fig. 6).

Kemisk analyse og overfladeanalyse (BET) af mættet og regenereret GAC

I projektet blev BET-analysen (Brunauer-Emmett-Teller) anvendt til bestemmelse af GAC's overfladeareal. BET anvendes til at bestemme det specifikke overfladeareal af materialer, inklusive materialernes porøsitet.

AquaSorb[®] CS, som anvendes hos både Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab, har iflg. databladet et overfladeareal (BET) på 1.050 m²/gram (AquaSorb[®]). Ved at analysere brugt, delvis DMS-mættet GAC fra begge forsyninger, viste det sig, at BET blev reduceret til 817,8 ± 15 m²/g hos GAC fra Frederiksberg Forsyning og til 619,0 ± 9,6 m²/g for mættet GAC fra Hjørring Vandselskab.

Kemisk analyse af GAC fra de to vandværker kunne tyde på, at en betydelig større mængde calcium fra grundvandet, der anvendes på vandværket ved Hjørring Vandselskab, er udfældet på GAC, i forhold til udfældning af calcium på GAC fra vandværket ved Frederiksberg Forsyning (Tabel 2). Udfældning af andre naturligt forekommende stoffer i grundvandet såsom jern og mangan var betydeligt større på GAC fra vandværket ved Frederiksberg Forsyning end på GAC fra vandværket ved Hjørring Vandselskab (Tabel 2). Udfældning af især calcium på GAC fra vandværket ved Hjørring Vandselskab formodes at være en af årsagerne til den målte reduktion af GAC's overfladeareal (BET).

GAC-trykfiltre	Ca mg/kg/ts	Fe mg/kg/ts	Mn mg/kg/ts	Mg mg/kg/ts	Hg mg/kg/ts	Ni mg/kg/ts	Ag mg/kg/ts	Uran mg/kg/ts	Al mg/kg/ts
Frederiksberg	18.000	12.000	560	1.100	0,2	110	17	0,7	16.000
Hjørring	36.000	< 5	45	2.500	3,9	5,6	<0,5	0,9	1.300

Tabel 2. Kemisk analyse af mættet GAC fra on-site trykfiltre på de udvalgte vandværker ved Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab.

Kolonneopsætning hos partnerforsyninger

På baggrund af resultaterne opnået igennem projektets talrige laboratorieforsøg og de efterfølgende DMS-adsorptionstests, der skulle danne baggrund for udvælgelse af en eller flere ReGEN-metoder til regenerering af DMS-mættet GAC, blev 50 % ethanol og 5 % eddike udvalgt som lovende til opfølgende pilotskalaforsøg på partnernes vandværker.

Kolonneopsætning i pilotskala på Frederiksberg Forsyning

Opsætningen i pilotskala på Frederiksberg Forsyning bestod af 6 kolonner (Ø 9 cm); hver kolonne med ca. 1,8 kg vådvægt GAC (ca. 800 g tørvægt) fordelt således:

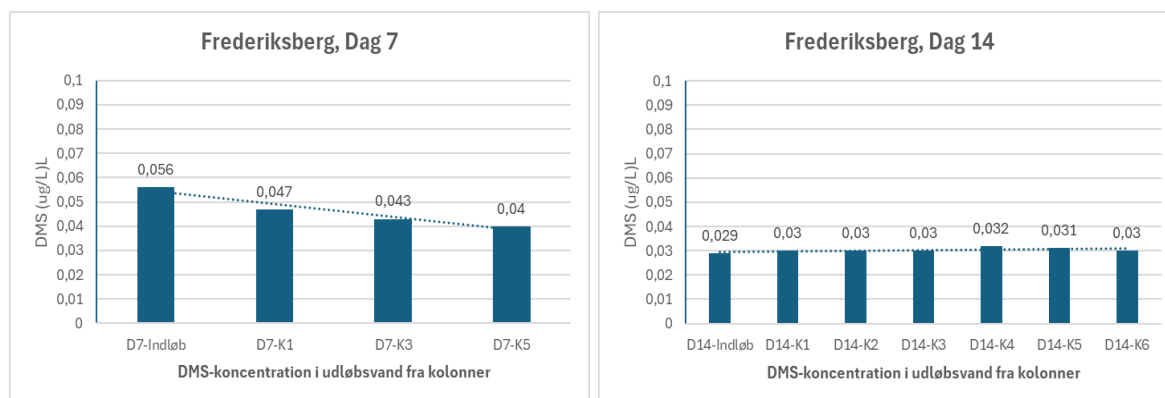
- 2 kolonner med eget mættet AquaSorb® CS (ikke regenereret)
- 2 kolonner med eget AquaSorb® CS regenereret med eddike 5 %
- 2 kolonner med eget AquaSorb® CS regenereret med ethanol 50 %



Figur 7. Opstart af kolonneopstilling i pilotskala på Frederiksberg Forsyning. Der opstartes 6 kolonner med hver ca. 1,8 kg vådvægt af eget GAC. Der testes i replikat-kolonner a) mættet GAC (kontrol), b) GAC regenereret med 5 % eddike eller c) GAC regenereret med 50 % ethanol.

Opstillingen blev kørt i en periode over 50 dage med løbende prøveudtagning (Fig. 7). Kolonnerne havde et flow på 7 L/time med en opholdstid på ca. 12 min. Vandprøver, både indløbsvand til kolonnerne og udløbsvand fra kolonnerne, blev opsamlet ugentligt og sendt til analyse. For at minimere omkostningerne til vandanalyser blev der ofte sendt vandprøver fra kun en af de to replikatkolonner, mens den anden vandprøve blev opbevaret sikkert til eventuel senere analyse.

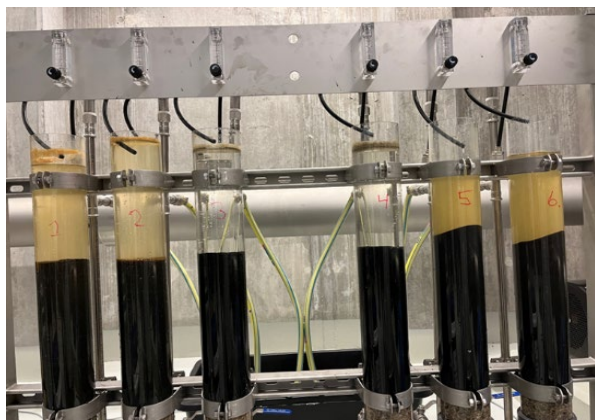
De første resultater fra pilotskalaforsøget på vandværket ved Frederiksberg Forsyning viste efter 7 dage en mindre reduktion af DMS på 16 % (D7-K1) til 29 % (D7-K5) (Fig. 8). Den uventet lave reduktion blev yderligere reduceret efter 14 dage. Vandanalyserne fra Dag 14 viste ingen målbar DMS-reduktion i de 6 kolonner med brugt og regenereret GAC (Fig. 8).



Figur 8. DMS-reduktion i GAC-kolonnerne på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser kolonnerne (K) og prøvetagningsdag (D). Y-aksen viser den målte koncentration af DMS i hhv. ind- og udløbsvand.

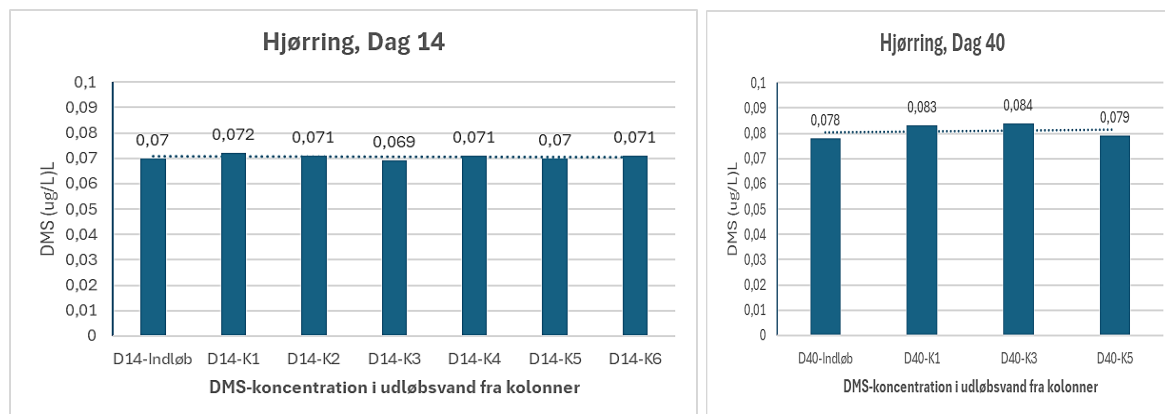
Kolonneopsætning i pilotskala hos Hjørring Vandselskab

Parallelt med opstilling på Frederiksberg Forsyning blev der kørt pilotskalaforsøg på et vandværk ved Hjørring Vandselskab. Duplikatkolonnerne blev fyldt med GAC (AquaSorb® CS) fra vandværket, som var ikke-regenereret, regenereret med eddike 5 % eller regenereret med ethanol 50 %. Kolonnerne havde en vandgennemstrømning på 7 L/time med en opholdstid på ca. 12 min.



Figur 9. Opstart af kolonneopstilling i pilotskala hos Hjørring Vandselskab. Der opstartes 6 kolonner med hver ca. 1,8 kg vådvægt af eget GAC. Der testes i replikat-kolonner a) mættet GAC (kontrol), b) GAC regenereret med 5 % eddike eller c) GAC regenereret med 50 % ethanol.

Pilotskalaopsætningen hos Hjørring Vandselskab viste desværre resultater i lighed med opsætningen på Frederiksberg Forsyning, dvs. med en manglende DMS-adsorption fra vandet til GAC i kolonnerne. På Dag 14 var der ingen synlig DMS-reduktion i kolonnerne, hvilket yderligere blev bekræftet med vandanalyser af vandprøver fra Dag 40 (Fig. 10).



Figur 10. DMS-reduktion i GAC-kolonnerne hos Hjerring Vandselskab. X-aksen viser kolonnerne (K) og prøvetagningsdag (D). Y-aksen viser den målte koncentration af DMS i hhv. ind- og udløbsvand

Kolonneopsætning i pilotskala ved Horsens Vand

Den oprindelige plan for forsøgene ved Horsens Vand var at afprøve anvendelsen af regenereret GAC^r fra Hjerring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning til fjernelse af en anden pesticidrest, nemlig DPC, på et vandværk ved Horsens Vand. Formålet var at undersøge, om regenereret GAC fra ét dansk vandværk (f.eks. Frederiksberg) kan bruges på et andet dansk vandværk, som har udfordringer med en anden pesticidrest end DMS.

Grundvandsboring DGU 107.875 ved Horsens Vand, der er placeret på selve vandværket, havde i perioden 2017 til 2022 en konstant tilstedeværelse af DPC i grundvandet, som varierede fra 0,27 µg til 0,66 µg DPC/L. Det var netop denne boring, som projektgruppen havde i tankerne, da ReGEN-ansøgningen blev udfærdiget til VUDP. Kolonner i pilotskala ved Horsens Vand, der indeholdt ikke-regenereret GAC eller GAC regenereret med enten ethanol eller eddike fra Hjerring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning, blev installeret i januar 2024. Inden igangsættelse af pilotforsøg fik projektgruppen foretaget en kontrolanalyse af grundvandet fra DGU 107.875, som mod forventning ikke længere viste forekomst af DPC (under detektionsgrænsen). Analysen blev gentaget efter et par uger, men der kunne stadig ikke detekteres DPC i grundvandet.

Denne uventede og betydelige udfordring blev afhjulpet ved en grundig gennemgang af de kemiske vandanalyser fra flere grundvandsboringer i Horsens Vand over de sidste 5 år. Heldigvis for projektgruppen viste det sig, at netop grundvandsboring DGU 107.875 havde en anden, mindre udfordring, nemlig rester af pesticidet Alachlor-ESA, som viste en opadgående tendens. Alachlor-ESA blev i denne grundvandsboring således målt til 0,06 µg/L i 2021 og 0,09 µg/L i 2023. Alachlor-ESA findes i 1,4 % af alle grundvandsboringer (Jupiter, Geus 2021). Derfor var det meget interessant at undersøge reduktion af Alachlor-ESA med GAC. Af de nævnte grunde blev projektets fokus for Horsens Vand flyttet fra DPC-reduktion til reduktion af Alachlor-ESA med regenereret GAC^r.



Figur 11. Opsætning af pilotskalakolonner på et vandværk ved Horsens Vand. Der blev opsat 6 kolonner, hver med ca. 1,8 kg vådvægt af GAC. GAC stammer fra hhv. Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab. Der blev testet kolonner med brugt GAC fra de respektive trykfiltre (kontrol) samt GAC fra trykfiltre regenereret med enten 5 % eddike eller 50 % ethanol.

Pilotskalaopsætning på vandværket ved Horsens Vand (Fig. 11) viste beklageligvis, at koncentrationen af Alachlor-ESA i grundvandet skiftede omkring detektionsgrænsen på 0,01 µg/L i den periode, hvor kolonnerne blev opsat til at køre på vandværket.

Den observerede reduktion af Alachlor-ESA fra 0,01 µg/L i indløbsvandet til under < 0,01 µg/L igennem GAC-kolonnerne er ikke tilstrækkelig til at drage en konklusion.

Indløb	Kolonne 1	Kolonne 2	Kolonne 3	Kolonne 4	Kolonne 5	Kolonne 6
Dag 7	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dag 14	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabel 3. Adsorption af Alachlor-ESA på det udvalgte vandværk ved Horsens Vand. Kolonner med GAC fra hhv. Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab. Kultyper: Brugt (K1, K2), regenereret med eddike (K3, K4) eller regenereret med ethanol (K5, K6).

Konklusion

Projektet kunne for allerførste gang anviser en alternativ metode til en potentiel, fremtidig håndtering af DMS-mættet GAC på danske vandværker. Der blev for allerførste gang undersøgt mulighed for DMS fordampning fra on-site DMS-mættet GAC fra trykfiltre. Metoden, som lignede en simpel destillationsproces, lykkedes i én af de to udførte tests, hvor DMS-koncentrationen i det opsamlede destillat blev målt til 0,76 µg DMS/L med mulighed for optimering af metoden i fremtidige projekter.

Laboratorietests viste klart, at 50 % ethanol alene eller ethanol med NaOH (0,1M) og eddike (5 %) var de mest effektive og ufarlige metoder til desorption af DMS fra mættet GAC; både GAC mættet on-site og GAC mættet under ekstreme laboratorieforhold. DMS-desorption fra mættet GAC (SilCarbon) med ethanol 50 % (alene) eller i kombination med NaOH (0,5 M), lå på 54 % hhv. 58 %.

Det regenererede GAC viste en tilfredsstillende DMS-adsorption igennem laboratorieforsøgene, som for GAC regenereret med en kombination af ethanol og NaOH lå på 36 % hhv. 41 % ved en



inkubationstid på 5 timer eller 24 timer. DMS-adsorption var desuden påvirket af den anvendte regenereringsmetode, idet DMS-adsorption til GAC regenereret med 50 % ethanol alene lå på 48 % efter 24 timer.

Analysen af kullets overfladeareal (BET) viste en betydelig reduktion fra 1.050 m²/g for nyt GAC ned til ca. 619 m²/g for brugt GAC opsamlet fra toppen af GAC-trykfilter på vandværket ved Hjørring Vandselskab. Dette kan sandsynligvis tilskrives grundvandets sammensætning, idet kemisk analyse af brugt GAC fra trykfilter på vandværket bl.a. viste et meget højt indhold af calcium (ca. 36.000 mg Ca/kg/ts).

Kolonneforsøg i pilotskala opsat ved både Hjørring Vandselskab, Frederiksberg Forsyning og Horsens Vand indeholdt GAC fra partnernes GAC-filtre, som var enten ikke-regenereret, regenereret med ethanol (50 %) eller regenereret med eddike (5 %). Forsøgene viste mod forventning et alt for hurtigt DMS-gennembrud igennem GAC-kolonnerne. Mens kolonnerne ved Frederiksberg Forsyning viste en mindre DMS-reduktion på Dag 7, kunne der ikke måles nogen DMS-reduktion ved kolonnerne hos Hjørring Vandselskab. Kolonner i pilotskala opsat på et vandværk ved Horsens Vand viste hellere ikke nogen overbevisende reduktion af Alachlor-ESA, som i forsøgsperioden varierede omkring detektionsgrænsen på 0,01 µg/L.

De opnåede resultater i projektet tyder stærkt på, at yderligere optimeringer af pilotskalaforsøgene er nødvendige igennem opfølgende forskningsprojekter, før en endelig test af ReGEN-teknologien i fuldskala på et DMS-ramt vandværk i Danmark.



Litteraturliste

- Thorling, Lærke et al. (2023): Grundvandsovervågning – Status og udvikling 1989-2021, GEUS
- Miljøstyrelsen (2025): Rensning for DMS i drikkevand med AOP/BAC- og µGAC renseteknologier
- Miljøstyrelsen (2003): Membranfiltrering, erfaring og muligheder i dansk vandforsyning. <https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2003/87-7614-085-7/html/indhold.htm>
- AquaSorb® CS granular coconut shell based activated carbon:
www.cleanwaterstore.com/technical/water-treatment-manuals/Jacobi-Aquasorb-CS-Carbon.pdf?srsId=AfmBOogKG4xhQM2trMIw4Vq1rIjF8e069EoeGB4T5OP6vTUdxdiNKLm