

ATV Vintermøde 2021

## Laboratorietest af 4 AOP (Advanced Oxidation Process) metoder til rensning af komplekst forurenset grundvand fra Grindsted



v/ Seniorspecialist Jarl Dall-Jepsen

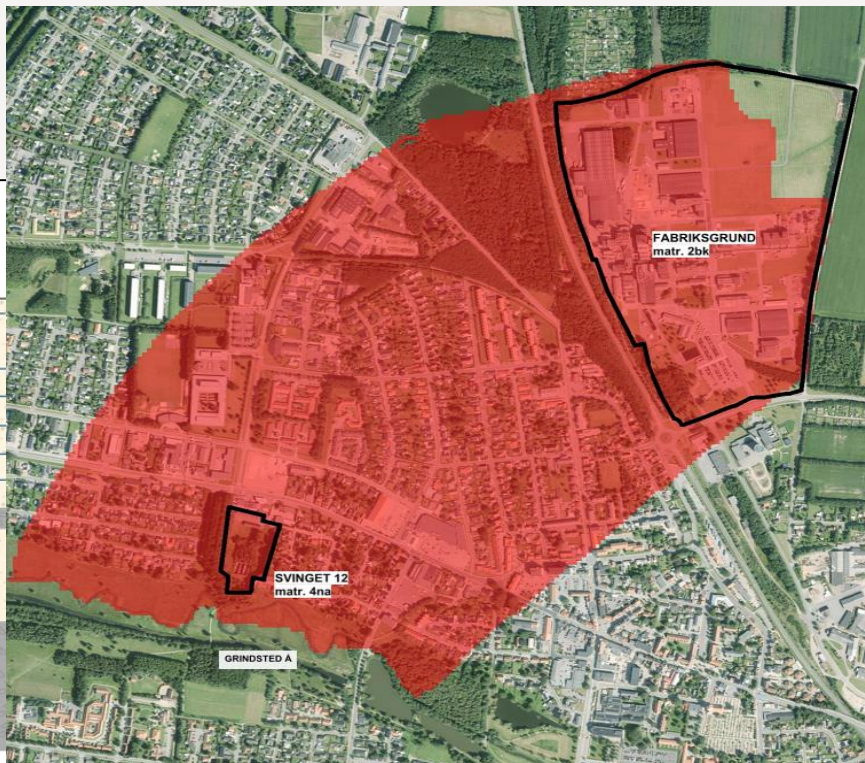
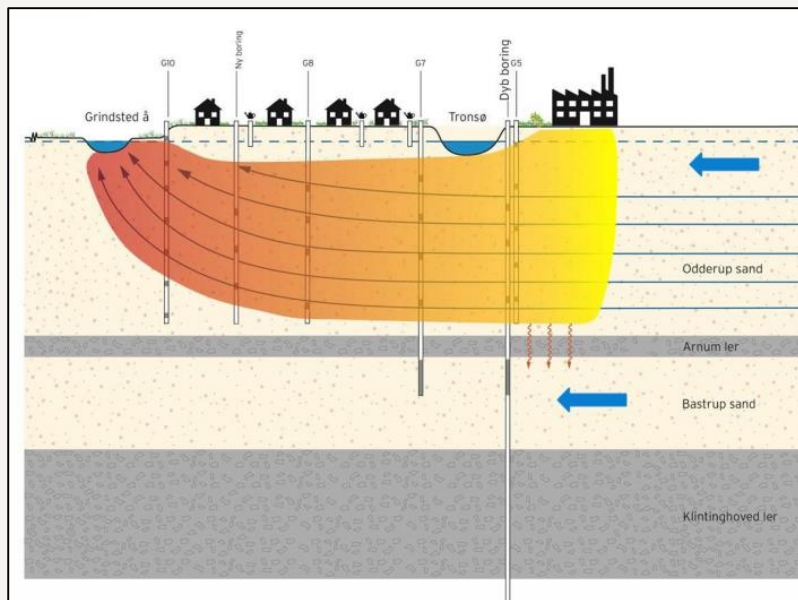
Medforfattere: Region Syddanmark, Vand og Jord

Hanne Nielsen, Jørn K. Pedersen, Lone Dissing, Kim Risom Thygesen, Klaus Bundgaard Mortensen

# Hvad jeg vil fortælle om

- › Forurenede grundvand strømmer fra fabriksgrunden mod Grindsted å
- › Formål med gennemførelse af laboratorietest
- › De fire AOP metoder og test af metoderne
- › Resultater af de fire metoders effektivitet
- › Resultater af økotoxikologiske test
- › Hvad er der egentligt sket i "oxidationsprocessen" et kig på NVOC
- › Konklusioner og perspektiv

# Grundvandet under Grindsted by



# Formål og omfang af laboratorietest

➤ Afsøge muligheder for etablering af en midlertidig indsats for at reducere forureningen af Grindsted å (pump-and-treat) med afprøvning af lovende rensemetoder:

1. Metode A: Ozon + aktivt kul
2. Metode B: Ozon + brintperoxid + aktivt kul
3. Metode C: UV + brintperoxid + aktivt kul
4. Metode D: Katalytisk + brintperoxid + aktivt kul
5. Forsøg udført på tre prøver efter beregnet optimal dosering, underdosering og overdosering
6. Økotoksikologiske test med en langtids- og kortidsorganisme (grønalge/krebsdyr) for slutprøver og ubehandlet råvand

# Aktører

Bygherre: **Region Syddanmark**

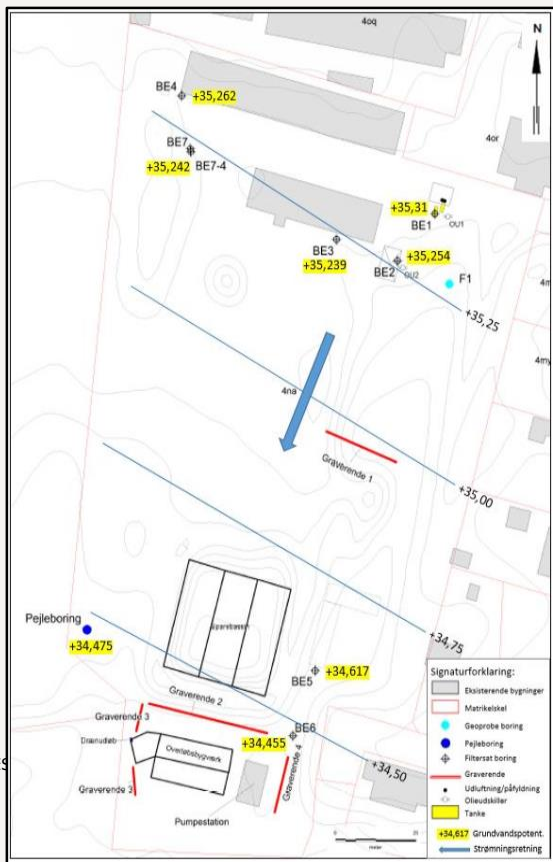
Rådgiver: **COWI**

Udførende:

- > **Suez** (Schweiz og Tyskland)
  - > Ozon (Metode A)
  - > Ozon/brintperoxid (Metode B)
  - > UV/brintperoxid (Metode C)
  - > Aktivt kul
- > **Water IQ** (Holland)
  - > Katalytisk (Metode D)
- > **DHI** (Danmark)
  - > Økotoxikologiske test
- > **ALS** (Danmark)
  - > Analyser



# Oppumpning af grundvand fra boring BE6



# Analyser af 90 forskellige komponenter i råvand og testvand

- Dele af analysepakken "Hovedbestanddele (Boringskontrol)":  $\text{NH}_4^+$ , Mn, Ca, Mg, K, Na, Fe,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , P, N, Cl,  $\text{SO}_4$   $\text{HCO}_3$
- Kulbrinter og BTEX
- Chlorerede stoffer og deres nedbrydningsprodukter
- Metallerne: As, Pb, B, Cd, Cu, Ni og Zn
- Inddampningsrest, COD, NVOC og TOC
- Bromat (ozon omdanner bromid)
- Grindsted Pakke A med 36 forskellige Grindstedværkstoffer (barbiturater, sulfonamider m.m.)

# Oversigt indhold af forureningskomponenter i råvand

| Komponentgruppe             | Koncentration (µg/l) | Andel af forureningsindhold (%) |  |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------------|--|
| BTEX                        | 533                  | 4,8                             |  |
| Totalkulbrinter             | 270                  | 2,4                             |  |
| Total chlorerede            | 8649                 | 78                              |  |
| Total Grindstedværk stoffer | 1673                 | 15                              |  |
| Samlet analyseret indhold   | 11125                | 100                             |  |



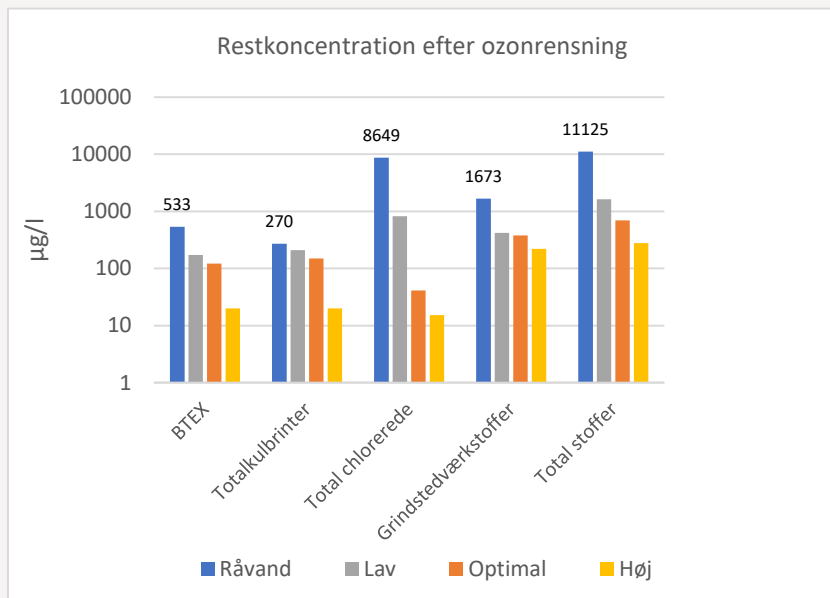
## Indhold af Grindstedværkstoffer top 6

| Grindstedværk stof      | Indhold (µg/l) | Andel Grindstedværk-<br>stoffer (%) |
|-------------------------|----------------|-------------------------------------|
| Ethylurethan            | 315            | 19                                  |
| 5,5-diallylbarbitursyre | 230            | 14                                  |
| Sulfacetamid            | 200            | 12                                  |
| Isobutylbarbitusyre     | 150            | 9                                   |
| Butylbarbiturat         | 110            | 7                                   |
| Sulfadimidin            | 110            | 7                                   |
| Total                   | 1115           | 67                                  |

# Rensning af råvand kun med aktivt kul

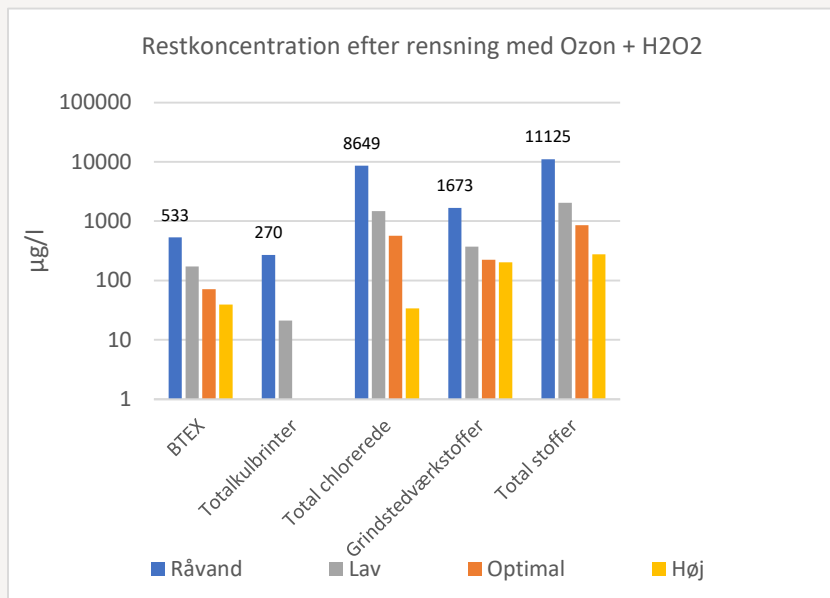
| Komponenter             | Baseline (µg/l) | Restkoncentration (µg/l) | Rensegrad (%) | Dominant     |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|---------------|--------------|
| Chlorerede forbindelser | 8648            | 257                      | 97,0          | Vinylchlorid |
| BTEX                    | 533             | 3,12                     | 99,4          | Benzen       |
| Totalkulbrinter         | 270             | <5                       | 100           | Ingen        |
| Grindstedværkstoffer    | 1673            | 209                      | 87,5          | Ethylurethan |
| Sum af org. stof        | 11125           | 466                      | 96            |              |

# Resultater for metode A, kun ozonbehandling



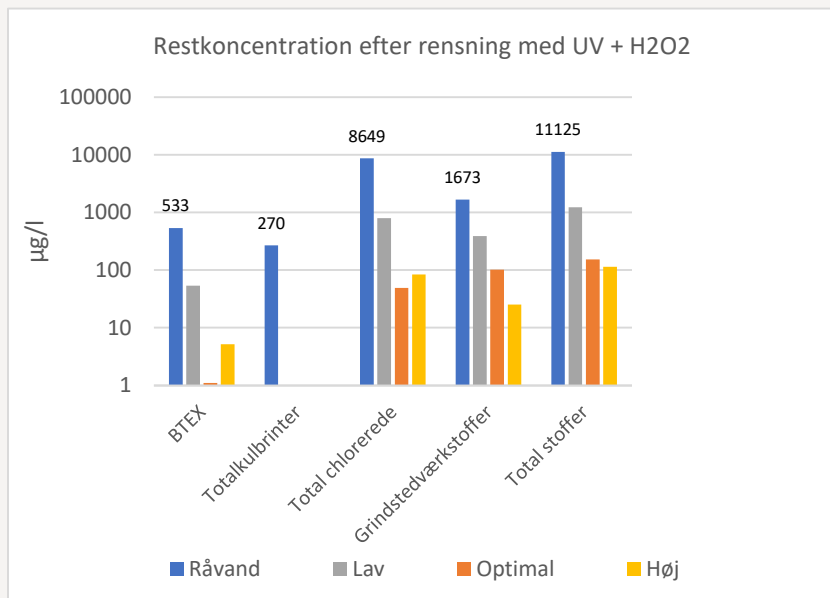
- > Bedste forsøg var overdosering.
- > Dog mere end 270 µg/l tilbage - fortrinsvis Grindstedværkstoffer.
- > Men stærkt forhøjet indhold af bromat på 65 µg/l.
- > Grænseværdi 10 µg/l for bromat.
- > En stor del af renseeffekt kommer fra stripping

# Resultater for metode B, fast dosering af ozon og varierende koncentration af brintperoxid



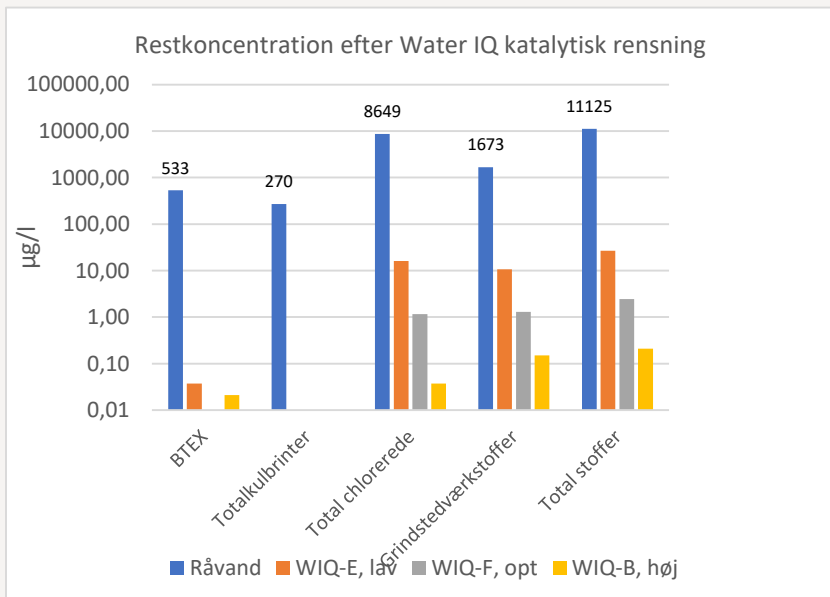
- > Igen bedste resultat med overdosering .
- > Dog mere end 270 µg/l tilbage - fortrinsvis Grindstedværkstoffer
- > Overskridelse med bromat på 20 µg/l.
- > Igen stor stripningseffekt for flygtige komponenter.

# Resultater af metode C, fast UV-dosering og varierende mængde brintperoxid



- > Meget lille forskel på optimal- og overdosering med brintperoxid.
- > Begrænsning i effekt ligger sandsynligvis i UV doseringen
- > Det vurderes at metodens maksimale effekt ikke er afdækket

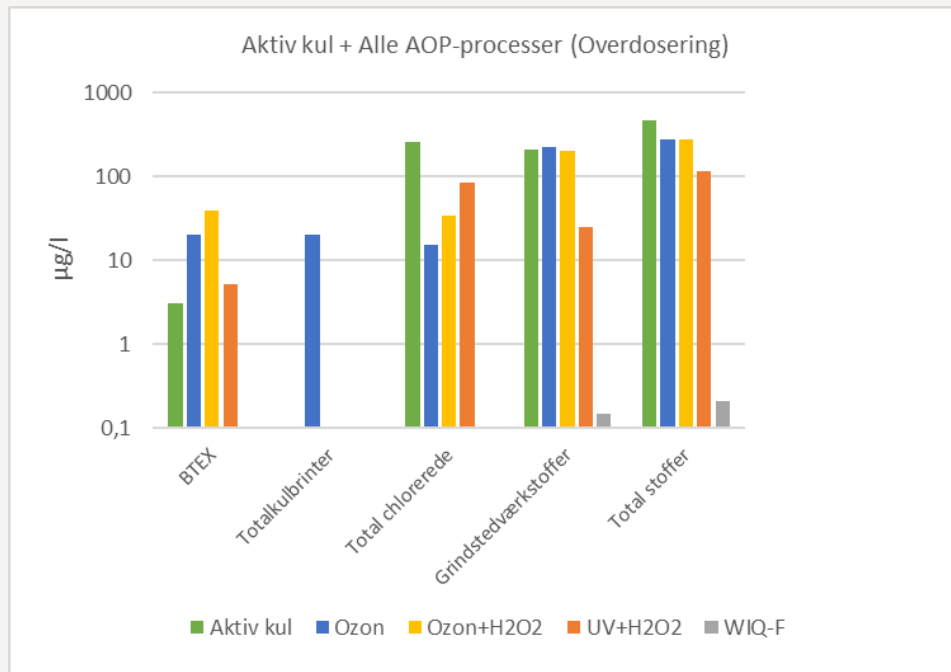
## Resultater af metode D, varierende mængde brintperoxid og opholdstid i katalytisk enhed.



- > Meget effektiv metode ved alle doseringer.
- > Det er dog lidt svært at gennemskue hvad der sker i det katalytiske kammer.
- > Metodens effekt kan yderligere forstærkes ved tilsætning af jernsalt, med det giver problematisk høje indhold af jern i det rensede vand.



# Renseeffekt for de fire AOP metoder og behandling med aktivt kul



# Økotoksikologiske test på råvand og rensset vand

- > Ingen observeret økotoksikologisk negativ effekt på det urensede grundvand.
- > For alle rensemetoder ses en svag negativ effekt.
- > En fortynding på 5 gange vil fjerne effekten.
- > Ingen påvirkning fra de anvendte oxidationsmidler.

| Sample                        | DHI ID No. | Algal growth inhibition test with <i>Raphidocelis subcapitata</i> (mL/L) |                                          |                                          |                                          | Immobilisation test with <i>Daphnia magna</i> (mL/L) |      |
|-------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------|
|                               |            | NOEC                                                                     | LOEC                                     | EC10                                     | EC50                                     | EC10                                                 | EC50 |
| Contaminated raw water sample | 20-1242    | 800 <sup>1)</sup><br>500 <sup>2)</sup>                                   | >800 <sup>1)</sup><br>>500 <sup>2)</sup> | >800 <sup>1)</sup><br>>500 <sup>2)</sup> | >800 <sup>1)</sup><br>>500 <sup>2)</sup> | >900                                                 | >900 |
| PAC-A6-SF                     | 20-1245    | 500                                                                      | 800                                      | 483<br>(393-572)                         | >800                                     | >900                                                 | >900 |
| PAC-B6-SF                     | 20-1246    | 500                                                                      | 800                                      | 544<br>(• - •) <sup>3)</sup>             | >800                                     | >900                                                 | >900 |
| PAC-F-SF                      | 20-1247    | 200                                                                      | 300                                      | 257<br>(204-310)                         | >800                                     | >900                                                 | >900 |
| PAC-C6-SF                     | 20-1248    | 300                                                                      | 500                                      | 305<br>(222-389)                         | >800                                     | >900                                                 | >900 |

<sup>1)</sup> With pH-adjustment of the sample before initiation of the test  
<sup>2)</sup> Highest test concentration without pH-adjustment of the sample  
<sup>3)</sup> Data did not allow statistical calculation of the 95% confidence interval

## Hvad er der sket ved "AOP-rensningen" af vandet?

- Indholdet af NVOC (ca. 5 mg/l) er det samme før og efter AOP rensning
- Efter behandling med aktivt kul sker der en reduktion med ca. 60% af NVOC.
- En analyse af kulstofbalancen viser at ca. 4 mg/l NVOC ikke kan forklares ved kendte analyserede stoffer og kan være andre forureningskomponenter eller humusstoffer.
- Det er sikkert, at de analyserede komponenter reduceres, men spørgsmålet er om de bliver mineraliseret eller delvis nedbrudt.
- Det kan ikke afvises, at der er dannet nye stoffer, som kan være årsag til den forøgede økotoksicitet.

# Konklusioner

- > Metoderne A og B med ozon er uegnede grundet høj grad af stripning og problematisk dannelse af bromat.
- > Metode C med UV+brintperoxid er sandsynligvis ikke testet i bund grundet en for lav UV-dosering i forsøgene.
- > Metode D med katalyse og brintperoxid er klart den mest effektive.
- > Yderligere test af metode C og D vil være nødvendig før dimensionering af fuldskala anlæg.
- > Renset vand har en svag negativ økotoksikologisk effekt, mens det urensede råvand noget overraskende ikke har.
- > På nuværende tidspunkt er det uvist, om der i AOP-rensningen er dannet andre stoffer, som ikke er omfattet af det anvendte analyseprogram.

Link til rapport: <https://regionsyddanmark.dk/wm527903>

## Perspektiv

Region Syddanmark har valgt at standse arbejdet med udvikling af rensemetoder til et pump-and-treat pilot-renseanlæg fordi:

- > Udførelse af supplerende test vil betyde, at et eventuelt pilot-renseanlæg forventes at få en begrænset driftsperiode, da en permanent løsning forventes etableret indenfor 5 år.
- > Et pilot-renseanlæg forventes at have en meget lille effekt på forureningsbelastningen af Grindsted Å.
- > Der er risiko for en negativ effekt på åen som følge af utilsigtet dannelse af problematiske nedbrydningsstoffer.
- > Det er usikkert, om yderligere test kan give det nødvendige grundlag for at opnå en udledningstilladelse.
- > Ingen af de foreslåede metoder forventes at indgå i en permanent løsning.