

VINTERMØDE OM JORD- OG GRUNDEVANDSFORURENING 2021

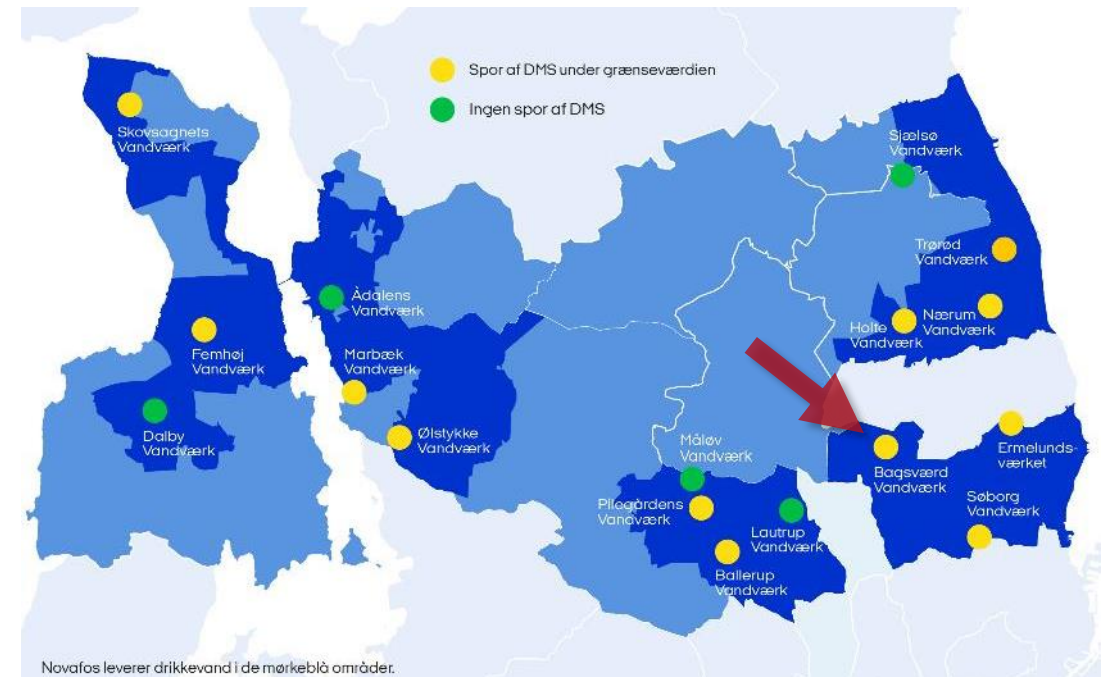
# Håndtering af uønskede biprodukter når drikkevand renses for DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA med UV og H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Den 8. marts 2022

Peter Lysholm Tüchsen

# 50 % af Novafos' drikkevand indeholder spor af DMS

- 17 vandværker
- 17 mio. m<sup>3</sup> vand pr. år
- 12 værker med spor af DMS (< 0,1 µg/L)
- Andre stoffer:
  - BAM, dimethachlor og alachlor metabolitter, chlorerede opløsningsmidler

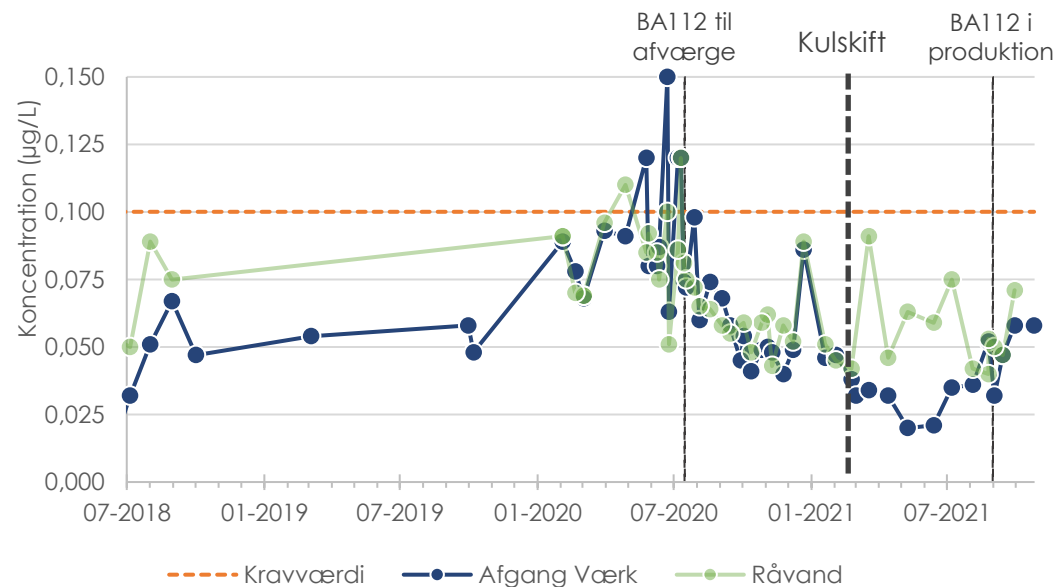


# Bagsværd Vandværk er under pres på grund af DMS

- Idriftsat i 2015
- Producerer 110 m<sup>3</sup>/t ≈ 1 mio. m<sup>3</sup>/år
- 5 indvindingsboringer
- 1 afværgeboring
- Kulfilter pga. chlorerede opløsningsmidler
  - Trichlorethylen, Cis-1,2-dichlorethylen, 1,1-dichlorethan
- **Kul er ikke effektiv rensemetode for DMS**
  - (Og heller ikke 1,1-dichlorethan)



DMS i råvand og afgang værk



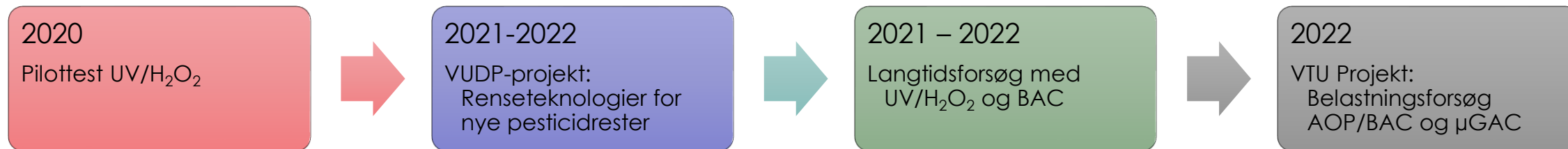
# Kortsigtede handlemuligheder

- Lukke vandværket
- Lukke forurenede boringer
- Afværge
- Styre indvindingen
- Søge dispensation
- Rense vandet

Afskriver  
ressourcen  
helt/delvist

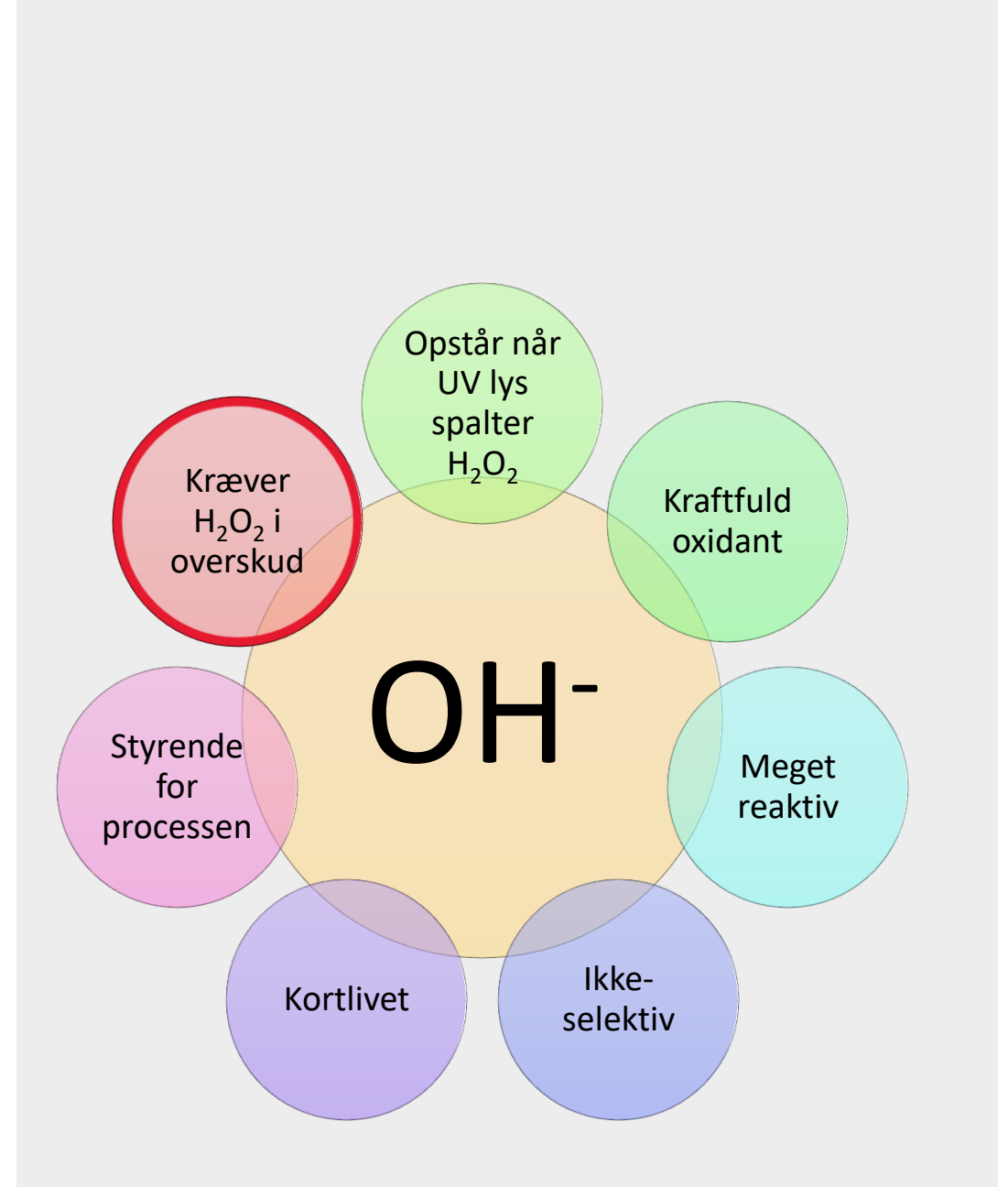
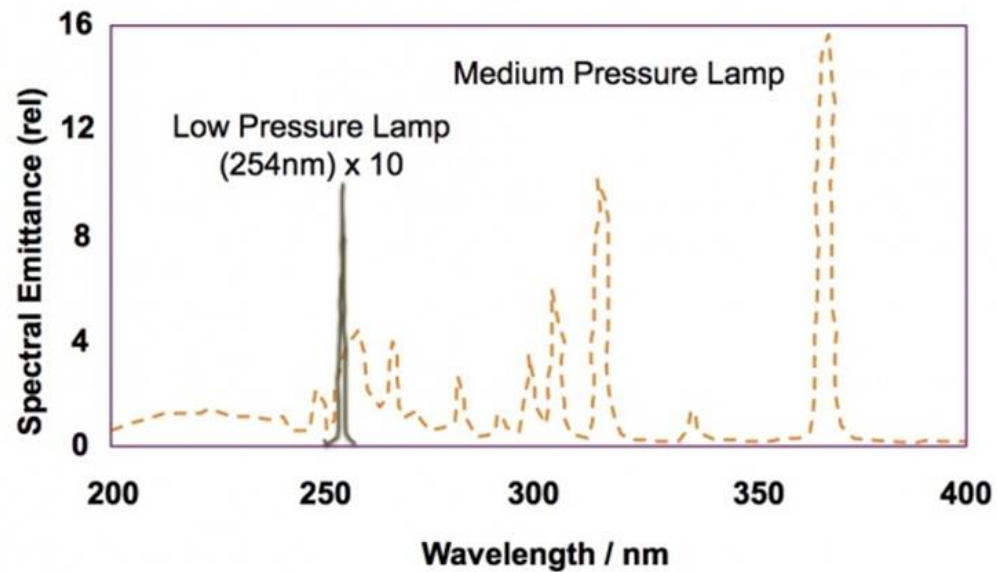


# Projekter om renseteknologier



# Avanceret oxidation med UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

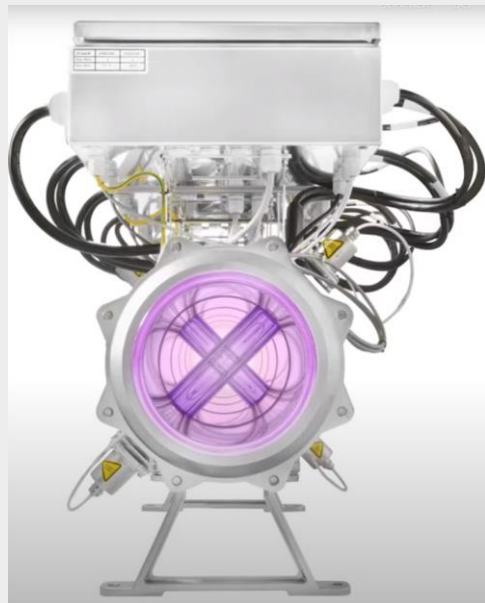
UV-lys og H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> danner hydroxyl-radikaler der nedbryder organiske forbindelser



# RemUVE<sup>®</sup> leverer konstant effektivitet under varierende forhold



- 2,3 kW mellemtryksslampe
- Refleksiv overflade



Online-måling af:

Lampens aktuelle effekt

UV-transmittans

Vand-flow

Konstant UV-dosering (mJ/cm<sup>2</sup>)

+

Præcis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosering (g/h)

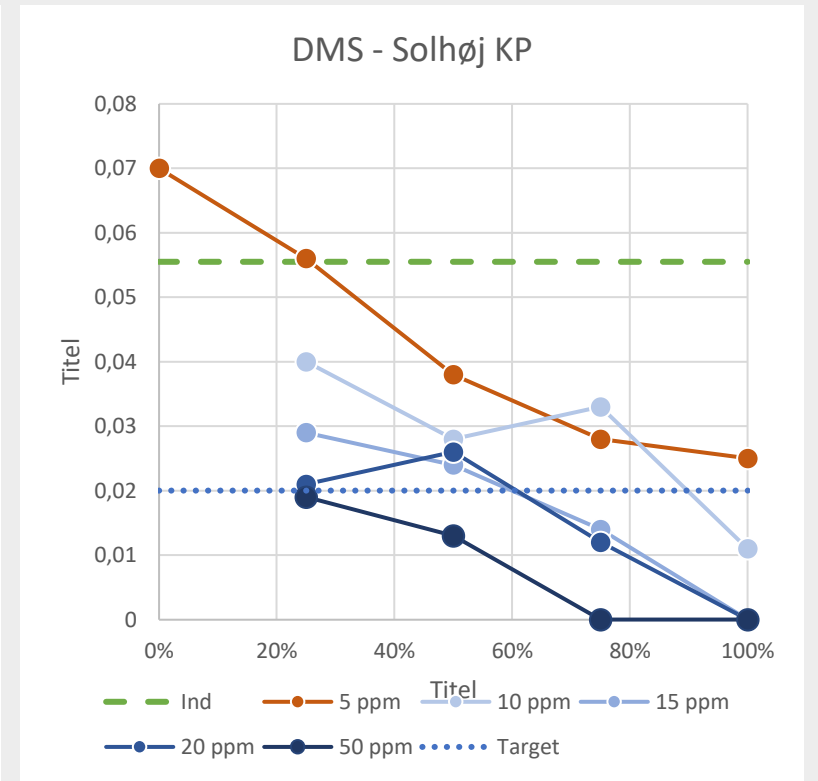
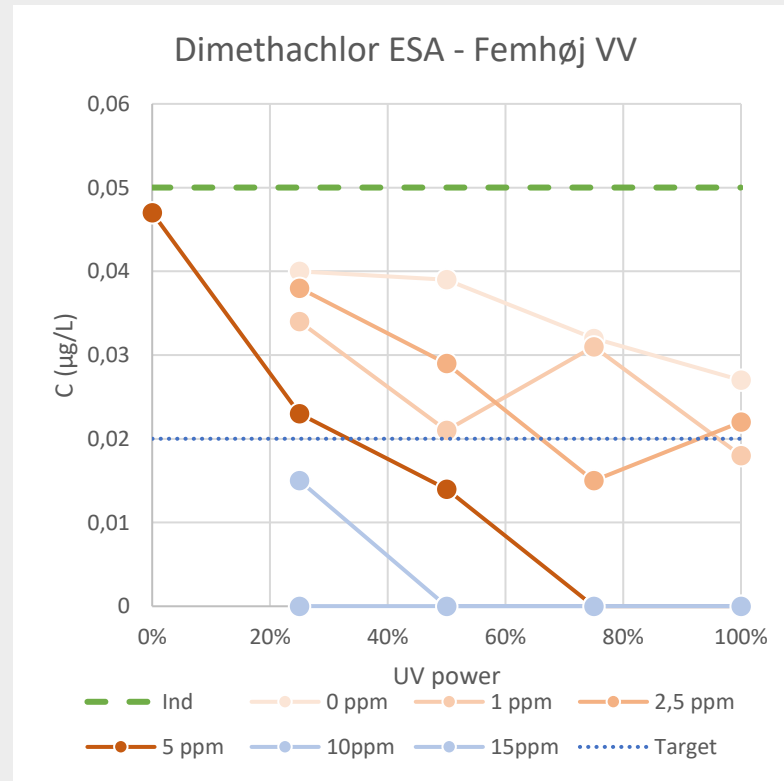
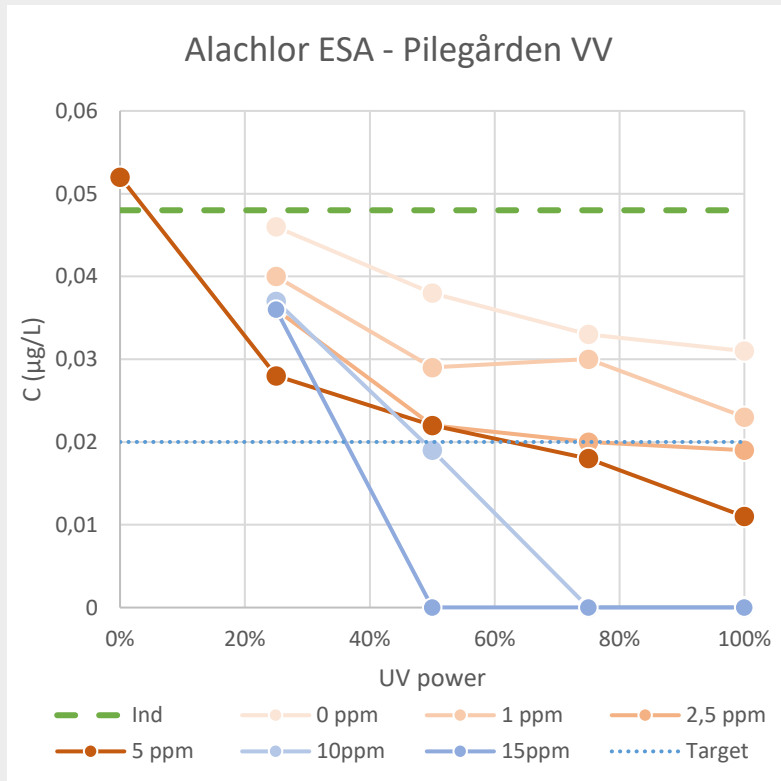
Effektiv  
Kemisk Oxidation

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> opløsning på 33 W%

Fortrængningspumpe

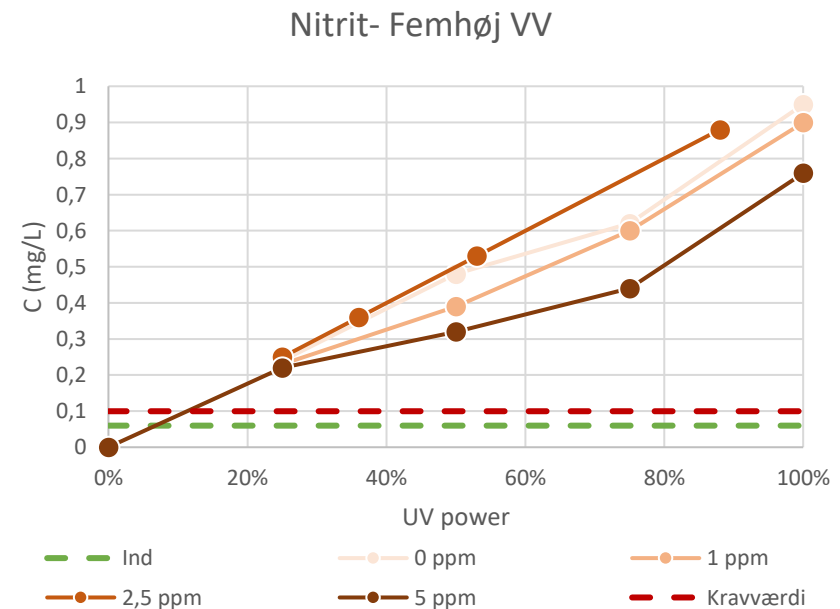
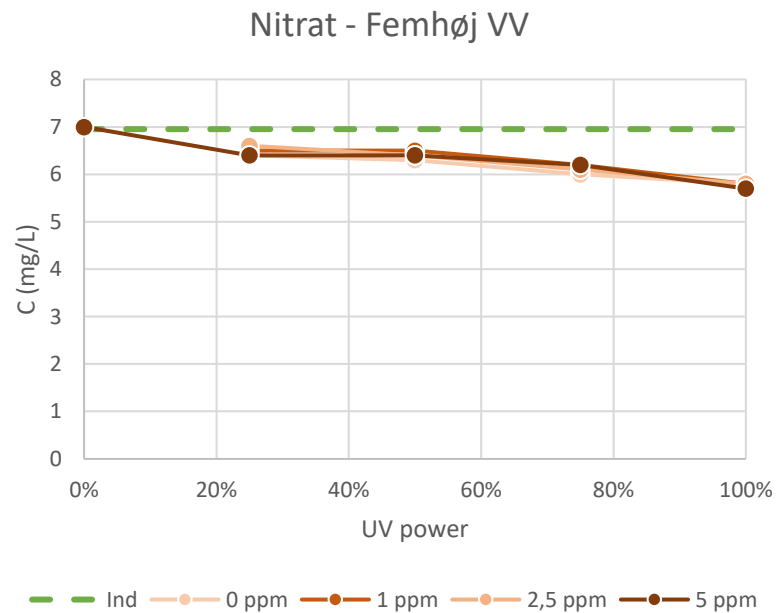
Mass Flow Controller

# Pesticidrester fjernes ved forskellige UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinationer





# Nitrit dannes ved fotolyse af nitrat



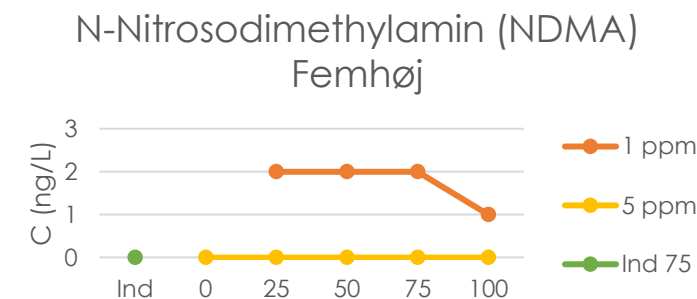
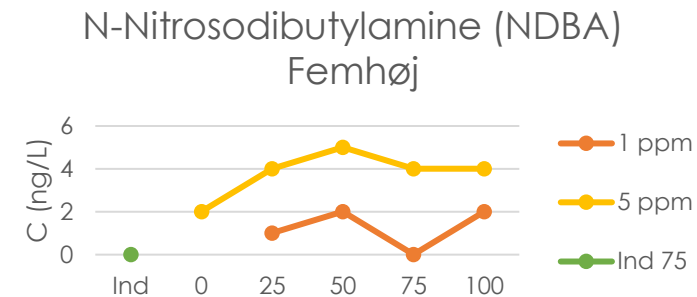
# AOP kan danne nitrosaminer

Kan dannes ved tilstedeværelse af aminforbindelser og nitrat/nitrit/ammonium

Ikke påvist i alle forsøg

Planlagte aktiviteter:

- Nye forsøg med dosering af DMS
- Test af BAC som barriere
- Litteraturstudie



Analyserede nitrosaminforbindelser	Detektions-grænse	10-6 Risk Level*	Notification -level*	Response-level*	Enhed
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	1	-	-	-	ng/l
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	1	3	10	300	ng/l
N-Nitrosodiethylamin (NDEA)	1	1	10	100	ng/l
N-Nitrosodipropylamine (NDPA)	1	5	10	500	ng/l
N-Nitrosodibutylamine (NDBA)	1	3	-	-	ng/l
N-Nitrosomethylethylamin (NMEA)	1	1,5	-	-	ng/l
N-Nitrosopiperidine (NPIP)	1	3,5	-	-	ng/l
N-Nitrosopyrrolidine (NPYR)	10	15	-	-	ng/l

\* Californiske grænseværdier for drikkevand



# Non-target: AOP alene danner flere stoffer end der fjernes

Forbehandling af prøve:

- Multi-layer solid phase extraction
- 1 L water was enriched to 1 mL
- 1000 times up-concentration
- Final extract in Methanol

Kemisk analyse:

- Liquid chromatography (LC)
- Supercritical fluid chromatography (SFC)
- Combined with high resolution mass spectrometry (QTOF)

Confidential

*Kilde: Selina Tisler, Jan H. Christensen, Analytical chemistry group - PLEN, Københavns Universitet*

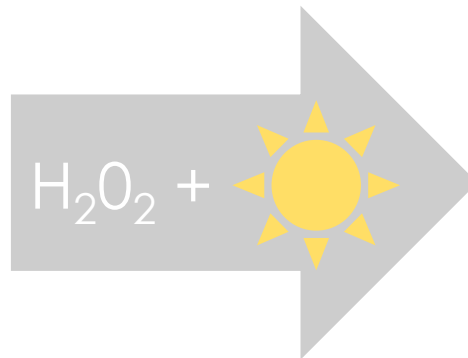
# AOP nedbryder stoffer og danner biprodukter - Behov for efterpolering

## Udvalgte parametre i indløb

- NVOC (ca. 2 mg/L)
- AOC (ca. 4 µg/L)
  - DMS (ca. 0,06 µg/L)
  - MFS?
  - NOM?

## Uorganiske makro-ioner

- Nitrat (ca. 1,4 mg/L)
- Nitrit (ca. 0,002 mg/L)
- Bromid (ca. 210 µg/L)



## Udløb efter UV

### Fjernes:

- DMS (ca. 0,02 µg/L)
- Chlorerede stoffer
- Ukendte MFS?
- NOM?

### Dannes:

- AOC (ca. 50 µg/L)
- Nitrit (0,14 mg/L)
- Nitrosaminer (0-5 ng/L) ?
- Overskuds  $H_2O_2$
- Ukendte biprodukter?

### Potentielle biprodukter der ikke påvises:

- Trihalomethaner (< 0,1 µg/L)

---

# Efterpolering med Biologisk Aktiv Kul (BAC)

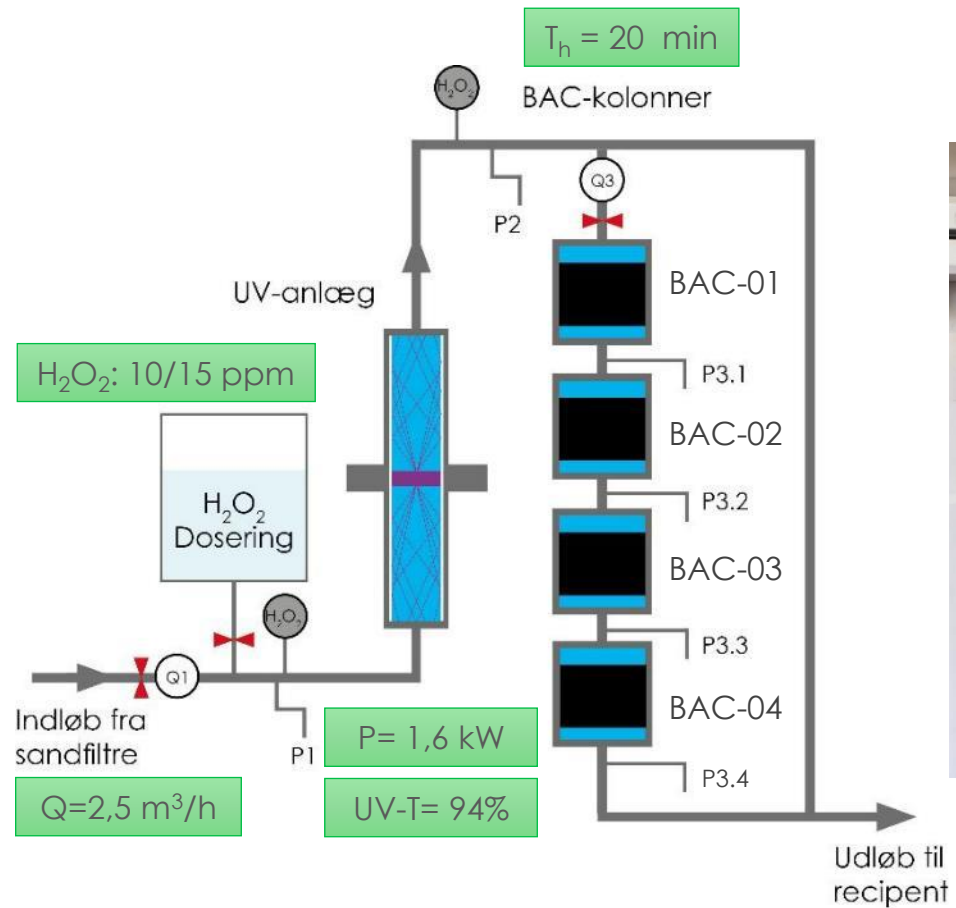
- Kombination af adsorption og nedbrydning
- Bakterierne er beskyttet i porerne
- Adsorption øger mikrobiologisk nedbrydning
- Forbedre smag og lugt
- Anvendes ofte som efterpolering ved AOP



Soft drink manufacturers and breweries rely upon AquaSorb® CS activated carbon for dechlorination and dissolved organic removal.

# Langtidsforsøg med UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> og BAC

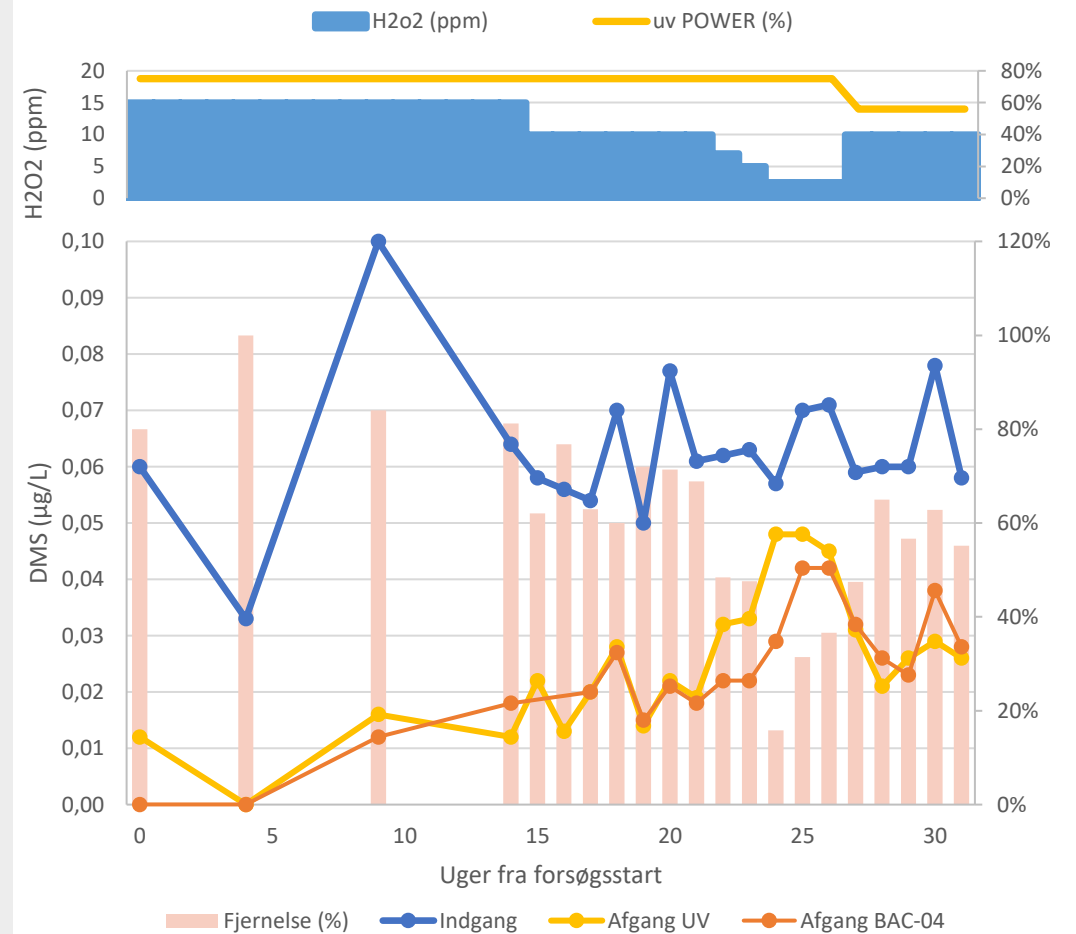
- Efterpolering og ressourceoptimering



# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reducerer DMS-indholdet > 60%

## Driftsindstillinger og forbrug

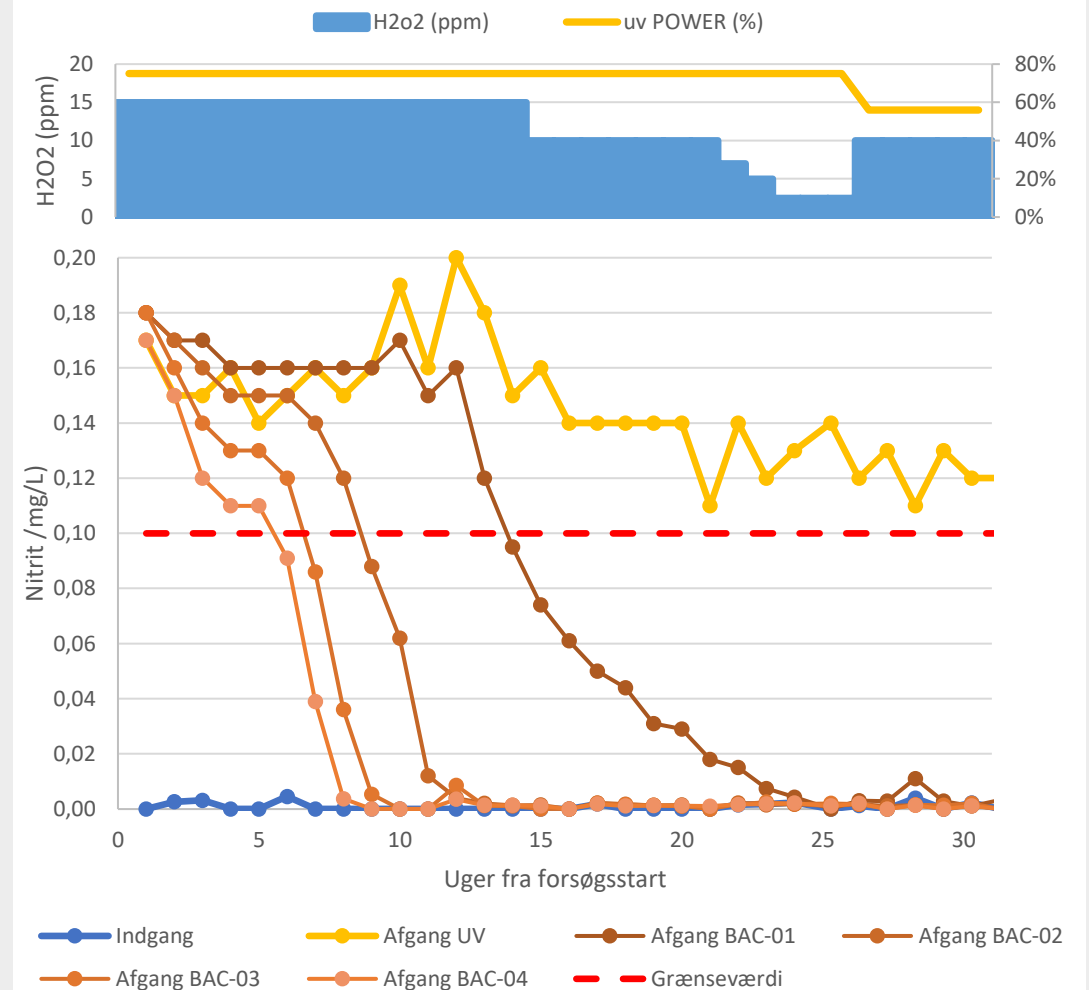
- Flow: 2,5 m<sup>3</sup>/t
- Lampeeffekt 75% ≈ Elforbrug **0,64 kWh/m<sup>3</sup>**
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dosis 10 ppm ≈ **30 g/m<sup>3</sup>** eller **30 tons/mio. m<sup>3</sup>**
- **Forventet driftsomkostning: ca.1 kr./m<sup>3</sup>**



# BAC-filter fjerner nitrit

Faldende nitrit efter BAC er indikator for stigende biologisk aktivitet

- Nitrit dannes ved fotolyse af nitrat
- Jo mere nitrat, des mere nitrit dannes
  - Nitrat indløb på Bagsværd VV: 1,55 mg/L
- Nitrit oxideres biologisk til nitrat i BAC
- Rest  $H_2O_2$  hæmmer kolonisering i BAC-01







# Non-target: AOP/BAC fjerner flere stoffer end der dannes

128 stoffer i råvand:

84 % fjernes ved BAC+AOP

206 transformationsprodukter fra UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

95 % fjernes ved BAC

11 transformationsprodukter tilbage efter BAC

Confidential

*Kilde: Selina Tisler, Jan H. Christensen, Analytical chemistry group - PLEN, Københavns Universitet*

# Er slutproduktet sundere end udgangspunktet?

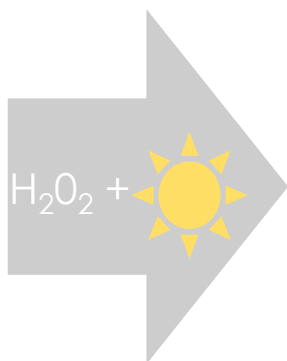
Sundhedsmæssige drikkevandsgrænse for DMS er 10 µg/L

## Udvalgte parametre i indløb

- NVOC (ca. 2 mg/L)
- AOC (ca. 4 µg/L)
- DMS (ca. 0,06 µg/L)
- MFS?
- NOM?

## Uorganiske makro-ioner

- Nitrat (ca. 1,4 mg/L)
- Nitrit (ca. 2 µg/L)
- Bromid (ca. 210 µg/L)



## Udløb UV

### Fjernes:

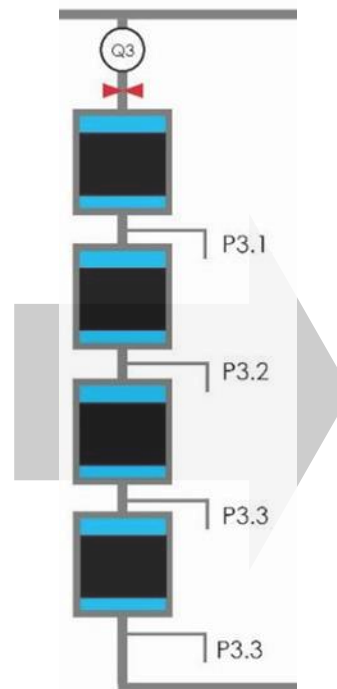
- DMS > 60%
- Ukendte MFS?
- NOM?

### Dannes:

- AOC (ca. 50 µg/L)
- Nitrit (0,14 mg/L)
- Nitrosaminer ?
- Ukendte biprodukter?

### Upåvirket:

- NVOC
- Nitrat



## Udløb BAC

### Fjernes:

- AOC (14 µg/L)
- Nitrit (<1 µg/L)
- Ukendte MFS?
- NOM?
- Ukendte biprodukter?
- Nitrosaminer ?

### Dannes/udvaskes:

- Ukendte biprodukter ?

### Upåvirket:

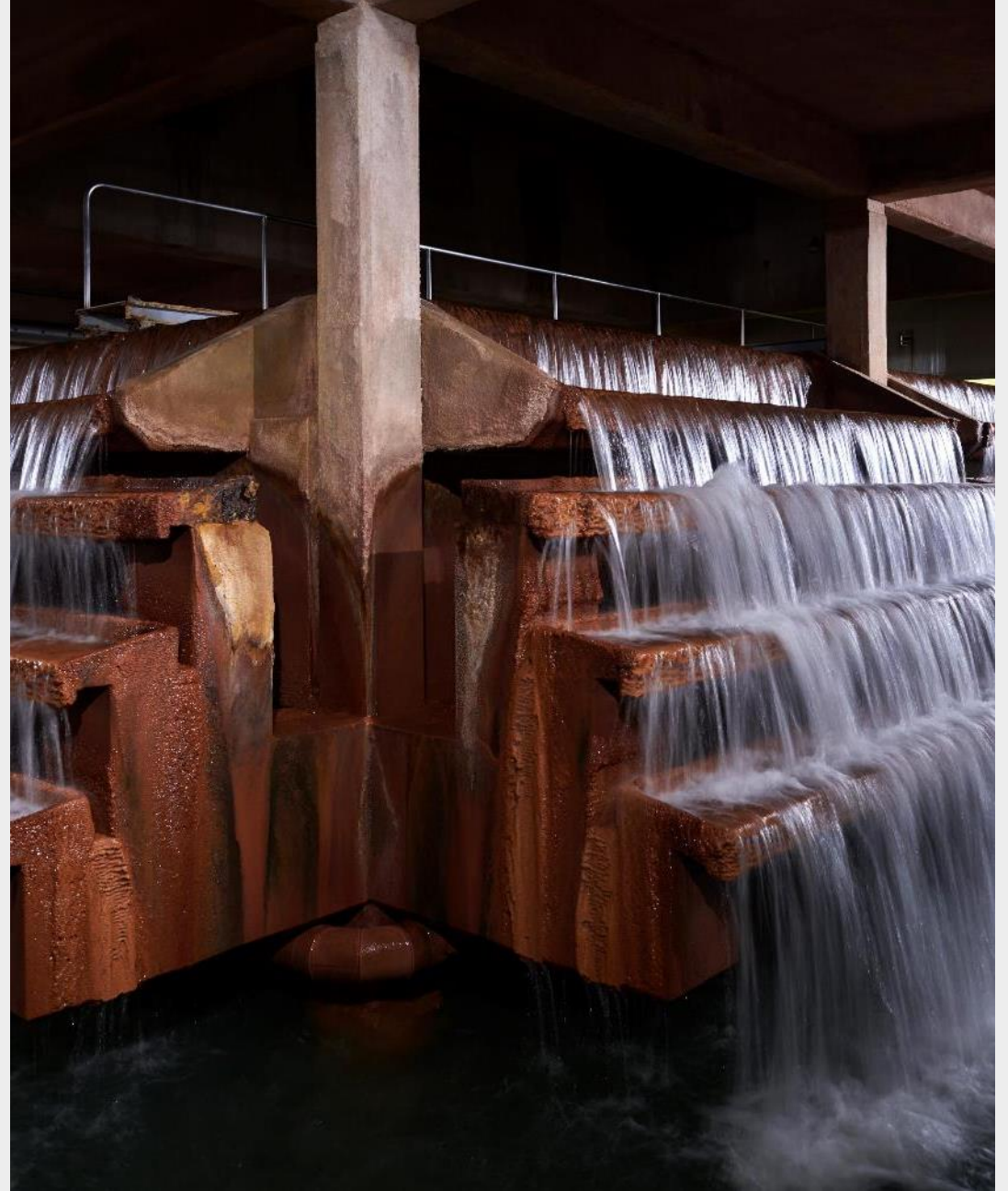
- NVOC
- Nitrat

---

# Næste skridt

Undersøge:

- Effektivitet ved højere koncentrationer
- Skæbne af transformationsprodukter i BAC ( i sær nitrosaminer)
- Identifikation af stabile TP'er
- Bæredygtighed ift andre renseteknologier



---

# Konklusion

- Vi kan rense for DMS!
- Vi fjerner 95 % af transformationsprodukterne

Men er det bæredygtigt  
ud fra en sundheds- og  
ressourcemæssig  
betragtning?



Tak

Novartis