

# IDENTIFIKATION AF ROBUST FILTER- MATERIALE TIL EFFEKTIV REDUKTION AF PROBLEMATISKE PESTICIDRESTER I DRIKKEVAND



# IDENTIFIKATION AF ROBUST FILTERMATERIALE TIL EFFEKTIV REDUKTION AF PROBLEMATISKE PESTICIDRESTER I DRIKKEVAND

**VUDP-FORENINGEN PROJEKTRAPPORT**    **DATO:** 11-09-23

---

**Projekt ID: 08.2020**

**Udgiver:**

DANVA, Dansk Vand- og Spildevandsforening

**Udarbejdet af:**

Julie Bruun Jensen, konsulent, Teknologisk Institut

Sanin Musovic, fagleder, ph.d., Teknologisk Institut

**Finansiering:**

Projektet er finansieret af VUDP.  
Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

**Samarbejdspartnere:**

- Frederiksberg Forsyning A/S
- Hjørring Vandselskab A/S
- Kemic Vandrens A/S
- Teknologisk Institut

## Indholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Sammenfatning</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>English summary</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Introduktion</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Projektets betydning for vandbranchen</b>	<b>7</b>
4.1	Marked og/eller anvendelsesmuligheder	7
4.2	Næste skridt	7
4.3	Formidlingsplan	8
<b>5</b>	<b>Projektet</b>	<b>9</b>
5.1	Formål	9
5.2	Output	9
5.4	Projektresultater	10
5.6	Konklusion	27
<b>6</b>	<b>Litteraturliste</b>	<b>28</b>

# 1 Sammenfatning

Projektets formål er at identificere det eller de mest effektive og bæredygtige filtermateriale(r) for effektiv og bæredygtig rensning af drikkevandet på danske vandværker. Projektet bygger på et tidligere laboratorieskalastudie, hvor der ud fra 10 forskellige typer filtermateriale blev identificeret de 3 mest effektive kandidater til reduktion af N,N-dimethylsulfamid (DMS) og desphenyl-chloridazon (DPC). Nærværende projekt vil således bruge denne baggrundsviden som fundament til videre undersøgelser af de 3 filtermaterialer.

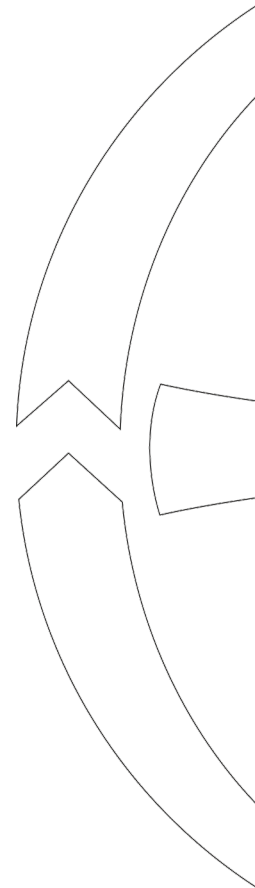
Projektet er opdelt i 3 milepæle:

1. Laboratorietest af forskellige typer af filtermateriale, der er udvalgt på baggrund af de ovenfor omtalte studier. Kolbetest, heriblandt isotherm test, udføres for at sortere de mindst effektive filtermaterialer fra, så kun de bedste udvælges til senere pilot-skala.
2. Opsætning af kolonneforsøg on-site ved vandværker hos Hjørring Vandsekskab A/S og Frederiksberg Forsyning A/S. Her testes filtermateriale udvalgt på baggrund af viden fra laboratorieforsøg i den første del af projektet. På baggrund af de udførte kolonneforsøg udvælges det mest effektive filtermateriale til tredje milepæl.
3. Fuldskalaopsætning på Frederiksberg Forsyning A/S, hvor det bedste filtermateriale fra kolonneforsøgene (2. milepæl) testes. Det udvalgte filtermateriale testes i mindre trykfiltre.

I første del af projektet blev filtermaterialerne Filtrasorb-400, Silcarbon og Binchotan på baggrund af tidligere undersøgelser testet for deres evne til DMS/DPC-adsorption. Ydermere blev Aquasorb og ionbytende resiner tilføjet testene. Testene viste, at materialerne Filtrasorb-400 og Silcarbon var de mest effektive filtermaterialer til reduktion af både DPC og DMS, hvorfor filtermaterialerne Binchotan og ionbytende resiner blev udelukket i de videre forsøg på vandværkerne.

Ved pilotskalatestene i den opfølgende del af projektet blev der ved både Hjørring Vandsekskab A/S og Frederiksberg Forsyning A/S testet Silcarbon og Filtrasorb-400 både enkeltvis og i dualmedia-kolonner. Derudover blev der ved Hjørring Vandsekskab A/S testet effekten af blødgøring af grundvandet, inden det blev sendt igennem en kolonne med enten Silcarbon eller Filtrasorb-400. På Frederiksberg Forsyning blev der testet Aquasorb, Filtrasorb-400, Silcarbon samt dualmedia, hvor både Filtrasorb-400 og Silcarbon var i samme kolonne. Pilotskalaforsøgene kørte i hhv. 50 og 65 dage, hvor der begge steder kunne observeres gennembrud af DMS ved udløbsvand på dag 27. Resultaterne varierede imellem Hjørring Vandsekskab A/S og Frederiksberg Forsyning A/S. Der sås en tendens til, at Filtrasorb-400 var det bedste filtermateriale begge steder. Dualmedia samt blødgøring gjorde ikke reduktionen af DMS mere effektiv. Modsat ved laboratoriedelen blev der ved vandværkerne kun testet for DMS, som naturligt er til stede ved de pågældende vandværker.

På baggrund af laboratorie- og pilotskalaforsøgene i projektet blev kun Filtrasorb-400 udvalgt til videre test i den tredje og sidste del i projektet. Her blev to trykfiltre opsat på Frederiksberg Forsyning A/S. Eftersom pilotskalaforsøgene viste, at hverken blødgøring eller dualmedia havde en udvidet positiv effekt på DMS-adsorptionen, blev disse ikke medtaget i det semi-tekniske forsøg på Frederiksberg. Ligesom ved pilotskalaforsøgene blev der udelukkende testet for adsorption af DMS, ved test af ind- og udløbsvand til/fra kolonnerne. Dette forsøg varede 60 dage.



## 2 English summary

The aim of this project is to identify or find the most effective and sustainable filter material(s) for an efficient and sustainable purification of drinking water at Danish waterworks. This project is based on a previous laboratory-scale study, where the 3 most effective candidates for reduction of N,N-Dimethylsulfamide (DMS) and desphenyl-chloridazone (DPC) were identified out of 10 different types of filter materials. This project will thus use this background knowledge as a foundation for further studies of these filter materials.

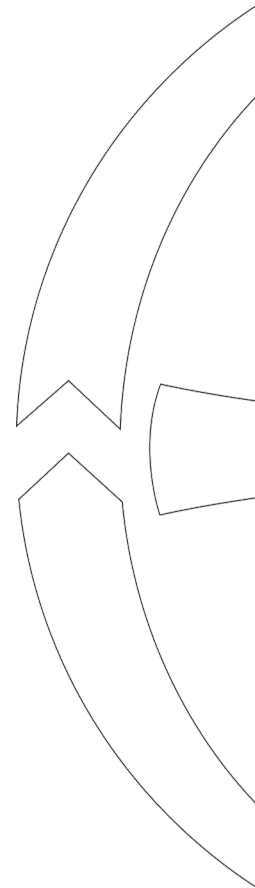
This project entails 3 milestones:

1. Laboratory test of different types of filter materials. These were selected based on the above-mentioned studies. Flask tests, including isothermal testing, are performed to sort out the least effective filter materials so that the best can be selected for subsequent pilot scale.
2. Setting up column tests onsite at Hjørring Vandselskab A/S and Frederiksberg Forsyning A/S waterworks. Here, those filter materials are tested that were selected based on the knowledge gained during laboratory tests in the first part of the project. Based on these, the most effective filter material is selected for the third milestone.
3. Full-scale setup at Frederiksberg Forsyning A/S waterworks, where the best filter materials from the column experiments are used. Here, the selected filter material is tested in small pressure filters.

In the first part of the project, the filter materials Filtrasorb-400, Silcarbon and Binchotan were tested for their DMS/DPC adsorption capabilities based on previous studies. Also, Aquasorb and ion-exchange resins were added to the tests. The tests showed that the materials Filtrasorb-400 and Silcarbon were the most effective filter materials for the reduction of both DPC and DMS. Thus, the filter materials Binchotan and resins were discarded in the further tests at the waterworks.

During the pilot-scale tests in the follow-up part of the project, Silcarbon and Filtrasorb-400 were tested both individually and in dual-media columns at both Hjørring Vandselskab A/S and Frederiksberg Forsyning A/S waterworks. In addition, at Hjørring Vandselskab A/S waterworks, the effect of softening the groundwater was tested before it was led through a column with either Silcarbon or Filtrasorb-400. At Frederiksberg Forsyning waterworks, Aquasorb was also tested in addition to the two types of filter material, and dual media tests were run with these as well. The pilot-scale tests lasted 50 and 65 days, where a breakthrough with DMS could be observed in the outlet water on day 27 in both places. The results varied between Hjørring Vandselskab A/S and Frederiksberg Forsyning A/S waterworks. Filtrasorb-400 showed a tendency to be the best filter material on both locations. Dual medium as well as softening did not make the reduction of DMS more effective. Contrary to the laboratory tests, only DMS was tested at the waterworks, as this is what is naturally present at these two waterworks.

Based on the laboratory and pilot scale tests in this project, only Filtrasorb-400 was selected for further testing in the third and final part of the project. Here, two pressure filters were set up at Frederiksberg Forsyning A/S waterworks. Since the columns with dualmedia and softening from the pilot-scale tests did not show further adsorption of DMS, these methods were not included in this part of the project at Frederiksberg. Like with the pilot-scale tests only adsorption of DMS was tested. This test was run for 60 days.



### 3 Introduktion

Desværre rapporterer danske vandforsyninger hyppigt om pesticidfund i grundvandsboringer. Pesticidresten N,N-dimethylsulfamid (herefter benævnt DMS) blev bl.a. fundet i 33,5 % af de undersøgte danske grundvandsboringer og var dermed den pesticidrest, der blev fundet i størst omfang (GEUS 2023). En anden ofte fundet pesticidrest er desphenyl-chloridazon (herefter benævnt DPC), som blev fundet i ca. 29 % af grundvandsboringer (GEUS 2023).

Fund som disse fører ofte til nedlukning af de ramte boringer, etablering af nye indvindingspladser med nye vandboringer eller videregående vandbehandling. Nedlukning og etablering af nye grundvandsboringer er begge dyre løsninger, og det kan ofte være en udfordring at finde nye lokationer til grundvandsboringer. Nogle forsyninger, herunder Frederiksberg Forsyning A/S (hovedansøger på projektet – herefter benævnt Frederiksberg Forsyning), har slet ikke mulighed for at etablere nye boringer på grund af forsyningens beliggenhed. Derfor bliver problemet ofte løst ved enten at blande sig til en acceptabel koncentration i drikkevandet, der ligger under den tilladte grænse, eller ved at indføre videregående vandbehandling på vandværket. Den videregående vandbehandling består ofte af aktivt kul eller ionbytende resiner. Dette er også en omkostningstung post, da aktivt kul og resiner skal udskiftes, når de er mættet med miljøfremmede stoffer, hvilket kan være ofte, særligt i tilfælde med forekomst af DMS i grundvandet. Derfor er det yderst relevant for vandværker, at der anvendes den absolut bedste løsning på markedet for at sikre en længere periode mellem udskiftningerne af filtermaterialet.

Projektet vil prøve at identificere det/de mest effektive filtermateriale(r) til den videregående vandbehandling på vandværkerne i forhold til adsorption af DMS og DPC fra grundvandet. Projektet vil således bestemme de mest effektive og bæredygtige DMS- og DPC-adsorberende filtermaterialer, som vil a) øge drikkevandskvaliteten, b) reducere antallet af luknings-truede boringer og c) sikre fortsat drift af især forsyninger uden alternative indvindingsområder.

Projektet er opdelt i 3 milepæle (M1-M3):

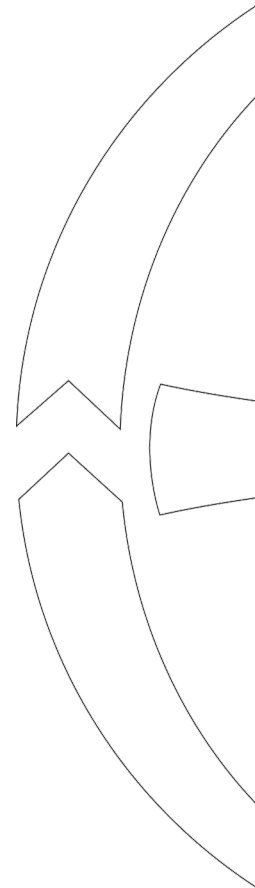
- M1: Afsluttende laboratorieforsøg med kolber med de 3 kandidatfiltermaterialer til bestemmelse af materialernes maksimale DMS- og DPC-adsorptionsevne (adsorption isotherm). De tre typer af filtermateriale er udvalgt på baggrund af tidligere studier (Jeirani, Nui, & Soltang, 2016; Piai, et al., 2019). Der anvendes grundvand fra geografisk adskilte vandforsyninger hos Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab, hvor der udover de naturligt forekommende pesticidrester i vandet tilsættes DMS og DPC til de ønskede koncentrationer. Metoden standardiseres og rapporteres som en quickscan-metode til nye filtermaterialer.
- M2: On-site pilotskalaforsøg, hvor der opsættes 6 pilotskalakolonner med de udvalgte kandidatfiltermaterialer på vandværker hos Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab. Duplikatkolonner køres i ca. 2 måneder, mens adsorptionsevnen mod de naturligt forekommende DMS pesticidrester i grundvandet måles. Der opsættes desuden kolonner til afprøvning af dualmedia-filtrering, ligesom effekten af blødgøring inden vandfiltrering testes. Opnåede data anvendes ved dimensionering af det udviklede semitekniske fuldskalafilter, inklusive driftsregime.
- M3: Fuldskalaforsøg til demonstration af den innovative filterteknologi udføres hos hovedansøgeren, Frederiksberg Forsyning. Der anvendes det bedst egnede (adsorptions- og omkostningsmæssigt) filtermateriale til opbygning af 2 mindre fuldskalatrykfiltre. Fuldskalafiltrene placeres på vandværket lige efter sandfiltre, hvori de fleste naturlige

---

forureninger (fx Mn og Fe) forventes fjernet. Fuldskalafiltrene køres i 2 måneder med løbende analyser af DMS-reduktion fra indløbsvand.

### **Partnernes rolle**

Teknologisk Institut har ageret projektleder i projektet, dvs. afholdt møder, aftalt på tværs af partnere og generelt koordineret igennem projektperioden. Teknologisk Institut har desuden forestået laboratoriedelen under den første del af projektet. Herefter er der i samarbejde med Kemic Vandrens A/S, Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab blevet opbygget og opsat pilotskalaopstillinger på begge vandværker og opsat opstilling i semifuldskala på Frederiksberg Forsyning. Alle projektpartnere har bidraget til at planlægge opbygning og opsætning af opstillingerne på vandværkerne. Kemic Vandrens A/S har stået for at bygge opstillingerne, opstille dem på vandværkerne og efterfølgende justere (fx vandflow) mv. efter behov. Forsyningerne har herefter stået for den daglige drift af opstillingerne i pilot- og semifuldskala, heriblandt forestået prøvetagning, vedligeholdelse af opstillingerne samt afrapportering af status. Rapporten er udarbejdet af Teknologisk Institut i samarbejde med partnerne.



## 4 Projektets betydning for vandbranchen

Projektet har til hensigt at give de danske vandforsyninger de bedste værktøjer til at overholde de grænseværdier, der er fastsat for miljøfremmede stoffer. Dette projekt fokuserer hovedsageligt på DMS, som er fundet i grundvandet hos begge involverede vandforsyninger og i mindre omfang også på DPC, som er fundet i grundvandet hos den ene projektpartner. Gennem test og dokumentation vil projektet belyse, hvilke filtermaterialer der er mest effektive overfor disse pesticider og herved hjælpe de danske vandforsyninger til en mere effektiv rensning af drikkevandet. Projektet vil også gøre det nemmere for vandforsyningerne at vælge imellem de mange kommercielt tilgængelige typer af filtermaterialer såsom resiner og aktivt kul, samtidig med at det kan give besparelser til vandværkerne i form af færre udskiftninger af det aktive kul fra filtrene på grund af en længere levetid af filtermaterialet til fjernelse af DMS.

### 4.1 Marked og/eller anvendelsesmuligheder

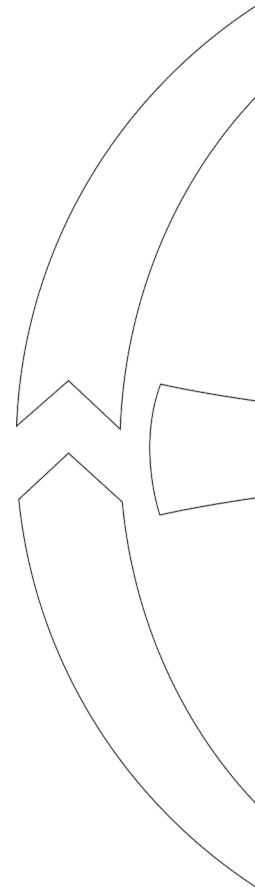
Projektet har en væsentlig markedsværdi, idet identificering af et effektivt filtermateriale til fjernelse af DMS vil betyde større besparelser for vandværkerne. Dette skyldes bl.a., at et mere effektivt filtermateriale vil kunne tilbageholde DMS i en længere periode, hvilket vil medføre færre udskiftninger af filtermaterialet i de store kulfiltre. De hyppige udskiftninger af DMS-mættet aktivt kul fra filtrene er på nuværende tidspunkt en stor omkostning for vandværkerne og kan for et enkelt trykfilter løbe op i 0,5 mio. DKK.

Et nyt filtermateriale vil let kunne implementeres i vandværkers eksisterende trykfiltre, hvor det nuværende filtermateriale blot udskiftes med det mere effektive filtermateriale. Derudover vil nye trykfiltre med det identificerede materiale ligeså let kunne implementeres på de vandværker, der endnu ikke har videregående vandbehandling. Desuden vil anvendelsen af et effektivt filtermateriale til DMS-reduktion fra grundvandet være en meget billigere og implementeringsmæssigt nemmere løsning for de ramte vandforsyninger, fremfor etablering af helt nye kildepladser med nye grundvandsboringer, der oftest koster mellem 20 og 50 mio. DKK.

Endelig er aktivt kul-filtre et billigere alternativ til reduktion af pesticider fra drikkevandet end anvendelse af fx omvendt osmose eller nanofiltrering, som udover at være meget omkostningstungt (op til 6 kr./m<sup>3</sup>) også giver en stor mængde spildevand (10-15 %) med en høj koncentration af uønskede stoffer, som skal håndteres forsvarligt.

### 4.2 Næste skridt

Næste skridt er, at vandforsyningerne får viden om de opnåede resultater i projektet, så forsyningerne kan anvende den viden, der er genereret i løbet af projektet. Formidling af projektet kan ske gennem konferencer, hvilket allerede er blevet praktiseret, gennem rådgivning fra Teknologisk Institut eller ved adgang til nærværende rapport, som giver stor indsigt i projektets resultater. Den næste kommende formidling forventes at være ved Danish Water Forum 2024.

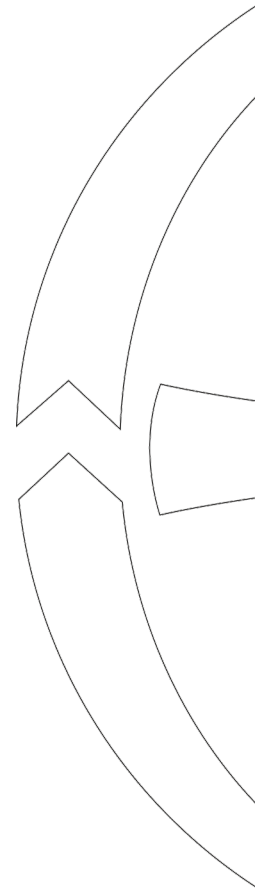




Der vil efter projektet blive lagt op til at de to forsyninger kan vurdere hvorvidt det giver mening at skifte kultype efter hvad projektresultaterne har vist. Både Hjørring Vand og Frederiksberg forsyning renser grundvandet med kul på nuværende tidspunkt og det er derfor oplagt at undersøge hvorvidt der kan optimeres på reduktionen af pesticider. Det vil dog være optimalt med evt. flere test ved de enkelte vandværker for at sikre at det er den mest optimale løsning, da udskiftning af kul er omkostningstungt.

### **4.3 Formidlingsplan**

Projektet forventes at blive formidlet til Danish Water Forum 2024.



---

## 5 Projektet

### 5.1 Formål

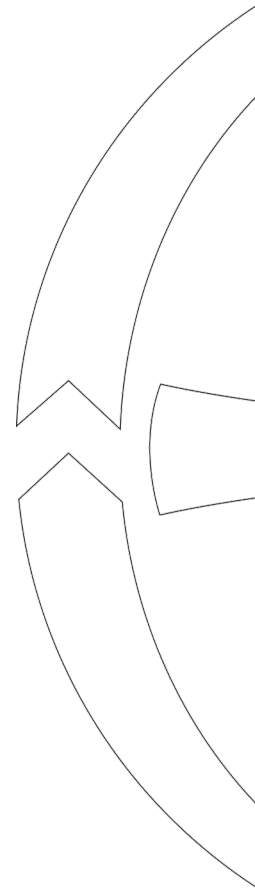
Nærværende projekt har til formål at identificere det eller de mest effektive og bæredygtige filtermaterialer til effektiv rensning af drikkevand for rester af DMS og DPC på danske vandværker. Projektet bygger på et tidligere laboratorieskalastudie, hvor der blev fundet de 3 mest effektive kandidater til reduktion af DMS og DPC, ud fra 10 forskellige typer filtermateriale. Projektet vil derfor anvende denne værdifulde baggrundsviden som fundament til videre undersøgelser af de udvalgte 3 mest effektive filtermaterialekandidater. Dette inkluderer flere test i laboratoriet, kolonneforsøg ved to forsyninger (Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning) og det afsluttende semitekniske fuldskalaforsøg ved Frederiksberg Forsyning.

### 5.2 Output

Det ønskede output fra dette projekt er identificering af en eller flere typer af filtermateriale, der har vist en meget effektiv reduktion af DMS og DPC - med hovedfokus på DMS.

Det ønskede output skal genereres på baggrund af:

- Data fra udførte kolbeforsøg i laboratorieskala med filtermateriale udvalgt på baggrund af det nævnte forprojekt.
- To pilotskalaforsøg opstillet i kolonner ved vandværker (Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning), hvor vand med naturligt indhold af DMS anvendes til forsøgene.
- Et afsluttende semiteknisk fuldskalaforsøg opstillet ved Frederiksberg Forsyning med det mest effektive filtermateriale udvalgt på baggrund af laboratorie- og pilotskalaforsøgene.



## 5.4 Projektresultater

### 5.4.1 Laboratorietest på Teknologisk Institut

I første del af projektet blev der testet 4 typer af aktivt kul samt 4 typer af ionbytende resiner. De 4 typer aktivt kul, der blev testet, var udvalgt på baggrund af et tidligere studie på Teknologisk Institut i samarbejde med Kemic Vandrens A/S, Hjørring Vandselskab og Ringkøbing-Skjern Forsyning A/S. Under dette forsøg blev de 3 mest effektive aktive kul-typer udvalgt:

- Silcarbon
- Filtrasorb-400
- Binchotan

Udover disse tre aktive kul-typer blev der i nærværende projekt yderligere tilføjet Aquasorb til listen over de aktive kul-typer, der skulle testes yderligere. For at undersøge anvendeligheden af de kommercielt tilgængelige resiner blev fire forskellige resiner indhentet (leverandører ønskede fortrolighed), og deres adsorptionsevne overfor DMS blev undersøgt ved simple kolbeforsøg i laboratorium.

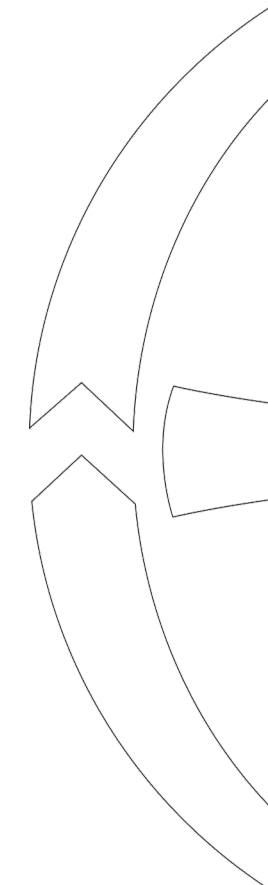
Både resiner og aktivt kul blev testet ved brug af isoterm bestemmelse af filtermaterialets adsorptionsevne i kolbeforsøg.

#### DPC-adsorption

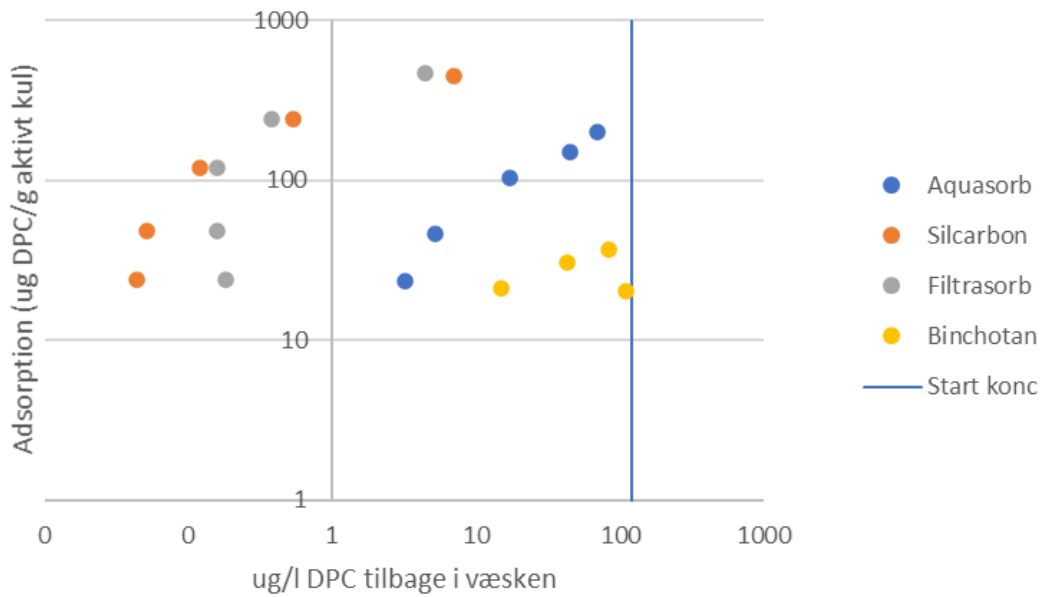
DPC-adsorption til udvalgte filtermaterialer blev testet på vand fra Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning. Eftersom resultaterne fra testene på vandet fra Frederiksberg Forsyning viste, at Silcarbon og Filtrasorb-400 var de mest effektive (Tabel 1), blev kun disse testet på vandet fra Hjørring Vandselskab.

Tabel 1 viser kapaciteten for adsorption af DCP ved forskellige mængder af aktivt kul (25 mg, 50 mg, 100 mg, 250 mg og 500 mg), der blev tilsat kolber med 100 ml vand fra Frederiksberg Forsyning, som var tilsat DMS til en koncentration på 120 µg DMS/L. Forsøget blev kørt i 2 timer på et rystebord med 50 omdrejninger per minut. Data er præsenteret som den målte mængde DPC tilbage i væskefasen (X-akse, logaritmisk skala) og den udregnede DCP-adsorptionskapacitet ud fra hvert enkelt forsøg med 25-500 mg kul (Y-akse, logaritmisk skala).

Som det fremgår af tabellen, var Silcarbon og Filtrasorb-400 de bedste DPC-adsorberende kul typer. I kolbeforsøgene med >100 mg kul af Silcarbon og Filtrasorb-400 var næsten alt DPC fra væskefasen adsorberet. Binchotan og Aquasorb viste en dårligere DPC-adsorptionskapacitet ved disse forsøg. Eksempelvis blev der ved forsøget med 25 mg Binchotan-kul tilsat, observeret en manglende DPC-reduktion (0 %), hvilket også er grunden til, at denne ikke er afbilledet i tabellen med logaritmiske akser. Generelt blev det som forventet observeret, at jo mere aktivt kul, der blev tilsat i kolben, des højere var DPC-reduktionen.

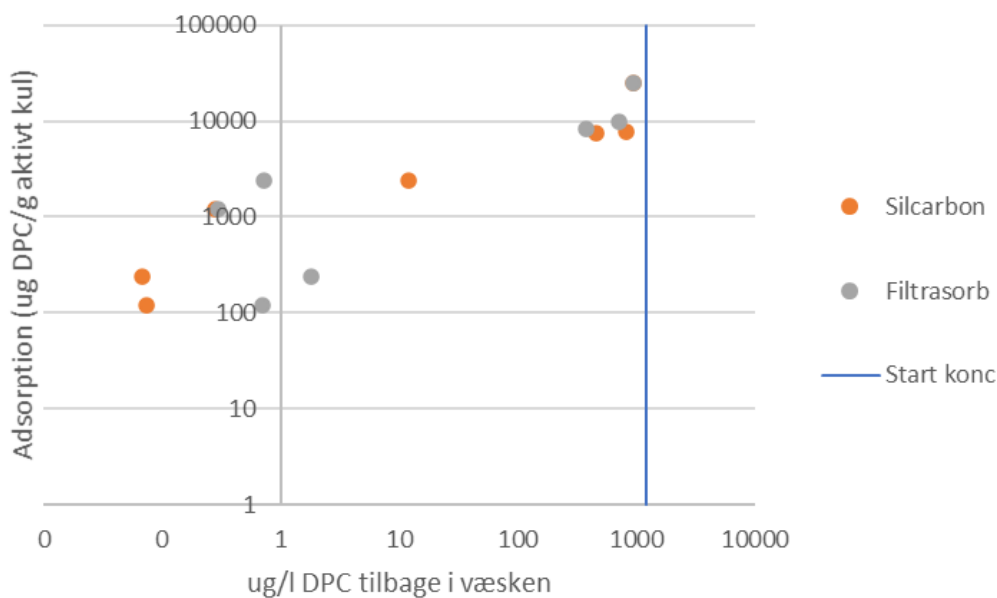


**Tabel 1** Test af kapaciteten for adsorption af DPC på vand fra Frederiksberg Forsyning med kultyperne Aquasorb, Silcarbon, Filtrasorb-400 og Binchotan. Vandet i forsøgene blev tilsat DPC til 120 µg DPC/L. Farverne indikerer de forskellige typer af aktivt kul, der blev testet. Den lodrette blå linje indikerer startkoncentrationen af DPC i kolberne. X-aksen viser µg/L DPC, der er tilbage i væsken efter 2 timers kontaktid med det aktive kul. Y-aksen viser adsorptionen af DPC pr. gram tilsat aktivt kul. Der anvendes den logaritmiske skala for begge akser.



Tabel 2 viser kapaciteten for adsorption af DCP ved forskellige mængder af aktivt kul (1 mg, 5 mg, 10 mg, 50 mg, 100 mg, 500 mg og 1000 mg) Silcarbon og Filtrasorb-400 tilsat kolber med 100 ml vand fra projektets anden partner, Hjørring Vandselskab. Vandet var blevet tilsat en 10x højere koncentration af DPC, nemlig 1200 µg DPC/L modsat ovenfor nævnte forsøg. DPC-adsorption til kullet blev målt efter 2 timers kontakttid. Resultaterne viste, at Silcarbon og Filtrasorb-400 havde forholdsvis ens DPC-adsorptionskapacitet; dog kunne Silcarbon fjerne næsten alt målbart DPC i to af de syv forsøgsopstillinger, og i disse var Silcarbon en smule mere effektiv end Filtrasorb-400.

**Tabel 2** Test af kapaciteten for adsorption DPC på drikkevand fra Hjørring Vandselskab med kultyperne Silcarbon og Filtrasorb-400. Vandet i forsøgene blev tilsat DPC til en koncentration på 1200 µg DPC/L. Farverne indikerer de forskellige typer af aktivt kul, der blev testet. Den lodrette blå linje indikerer startkoncentrationen af DPC i kolberne. X-aksen viser µg/L DPC, der er tilbage i væsken efter 2 timers kontakttid med det aktive kul. Y-aksen viser adsorptionen af DPC pr. gram aktivt kul. Der anvendes den logaritmiske skala for begge akser.

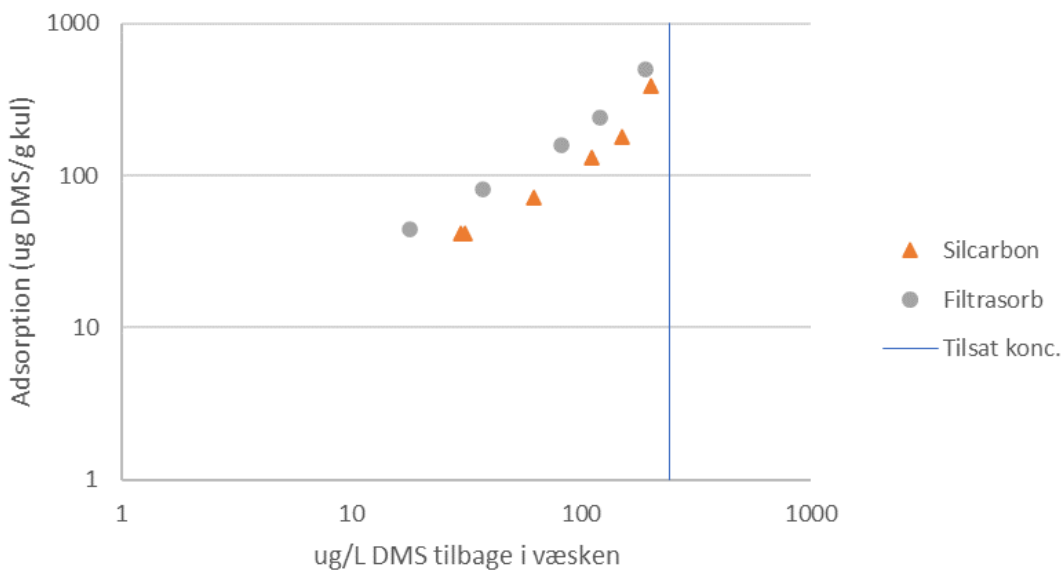


## DMS-adsorption

I laboratoriet blev der kørt flere kolbeforsøg med DMS for at undersøge de forskellige typer filtermaterialers (aktivt kul og resiner) evne til at adsorbere DMS. I Tabel 3 opsummeres resultater fra kolbeforsøg til sammenligning af kapaciteten for adsorption af DMS imellem Filtrasorb-400 og Silcarbon. I kolbeforsøg i laboratoriet blev der tilsat forskellige mængder af den testede aktive kul (10 mg, 50 mg, 100 mg, 250 mg og 500 mg). I kolber med 100 ml blev der tilsat 240 µg DMS/L. I første omgang blev kullene testet på vand fra hanen (i Århus) for at give et billede af kullenes kunnen samt at reducere kost på projektet.

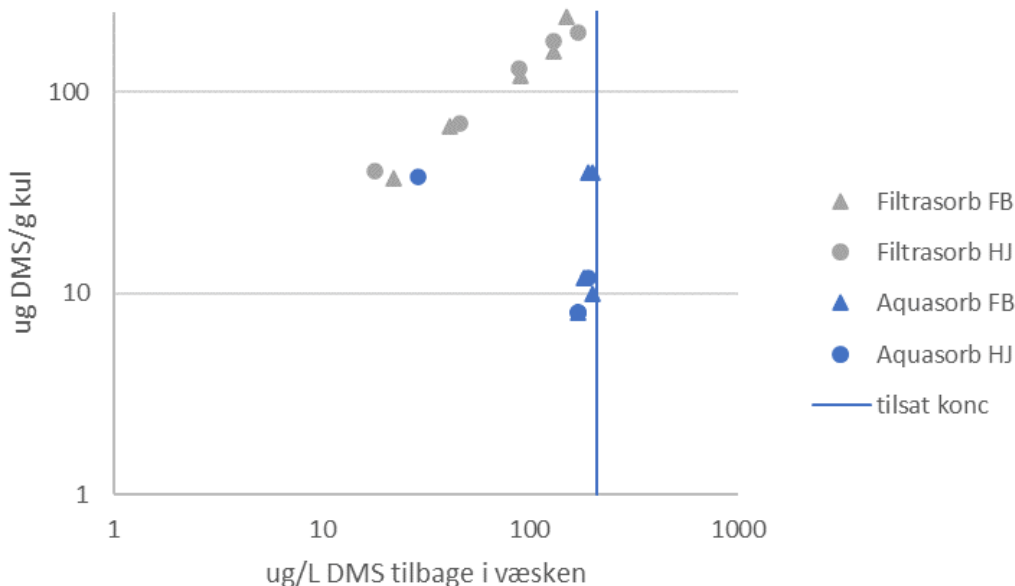
Resultaterne viste, at Filtrasorb-400 og Silcarbon havde næsten ens kapacitet for adsorption af DMS. Der ses en mindre tendens til, at Filtrasorb-400 i forsøgene med de to laveste mængder af kul, hhv. 10 mg og 50 mg kul (dvs. højere µg DMS/gram kul-ratio) havde en bedre DMS-adsorberende effekt end Silcarbon.

**Tabel 3** Test af kapaciteten for adsorption af DMS på postevand (Århus) med kul typerne Silcarbon og Filtrasorb-400. Den lodrette blå linje indikerer startkoncentrationen af DMS i kolberne (240 µg DMS/L). X-aksen viser µg/L DMS, der er tilbage i væsken efter 2 timers kontakttid med det aktive kul. Y-aksen viser adsorptionen af DMS pr. gram aktivt kul. Der anvendes den logaritmiske skala for begge akser.



Tabel 4 viser en sammenligning af kapaciteten for adsorption af DMS mellem Filtrasorb-400 og Aquasorb på drikkevand fra Frederiksberg Forsyning hhv. og Hjørring Vandselskab. Kolbeførsøg i laboratoriet blev udført som beskrevet ovenfor, og til forsøgene blev der brugt følgende mængder af aktivt kul (25 mg, 50 mg, 100 mg, 250 mg og 500 mg). De opnåede data, præsenteret i Tabel 4, viser tydeligt, at Filtrasorb-400 havde en betydeligt højere adsorptionskapacitet sammenlignet med Aquasorb. I næsten halvdelen af forsøgene med Aquasorb og vand fra enten Frederiksberg eller Hjørring var den observerede DMS-reduktion minimal til ikke-eksisterende.

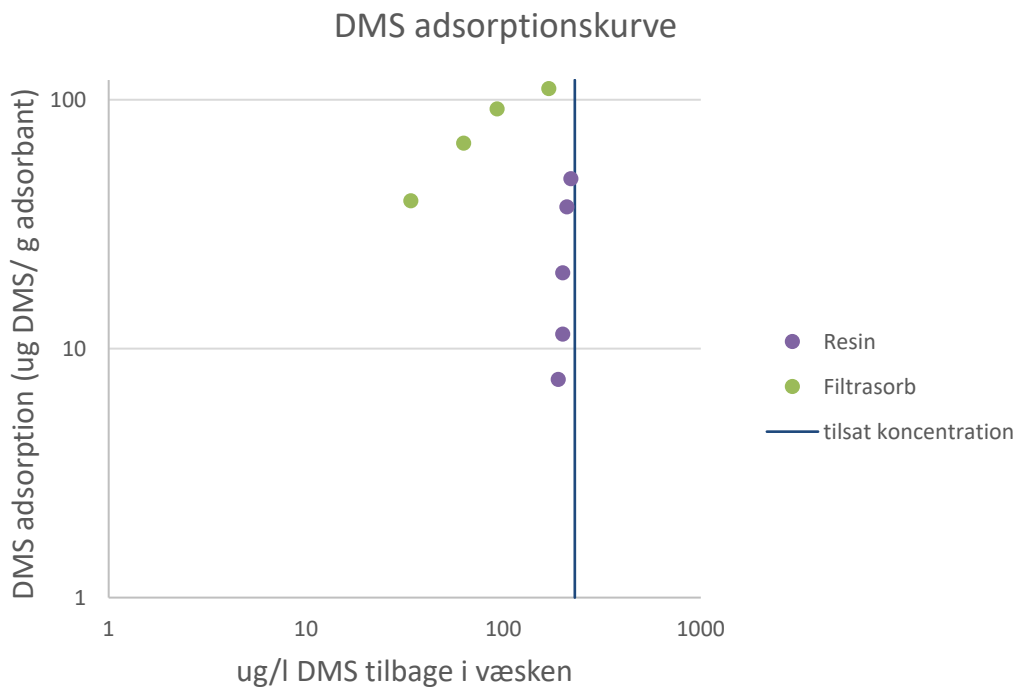
**Tabel 4:** Test af kapacitet for adsorption af DMS på vand fra Frederiksberg Forsyning (FB) og Hjørring Vandselskab (HJ) med kul typerne Aquasorb og Filtrasorb-400. Farverne indikerer typen af aktivt kul og formerne indikerer, hvilken vandtype der er testet. Den lodrette blå linje indikerer startkoncentrationen af DMS (240 µg DMS/L) i kolberne. X-aksen viser µg/L DMS, der er tilbage i væsken efter 2 timers kontaktid med det aktive kul. Y-aksen viser adsorption af DMS pr. gram aktivt kul. Der anvendes den logaritmiske skala for begge akser.



Generelt ses en lavere kapacitet for adsorption af DMS sammenlignet med resultaterne for DPC. Dette kan tyde på, at DMS er sværere at fange på det aktive kul fra drikkevandet. Grundet dette blev det i projektgruppen bestemt kun at teste resiner på DMS og ikke også på DPC. Derudover blev det bestemt, at kun DMS-adsorption skulle testes i det videre arbejde, da DPC nemmere blev adsorberet til de testede aktivt kul-typer, og fordi forsyningerne naturligt havde udfordringer med DMS i grundvandet, og ikke med DPC.

Udover aktivt kul blev der som nævnt også testet resiner i forbindelse med reduktion af DMS. Adsorptionskapaciteten af resiner blev sammenlignet med prøver af det aktive kul Filtrasorb-400. Tabel 5 viser denne sammenligning med et eksempel med en af de valgte resintyper. Der blev tilsat samme mængde af resin og aktivt kul (20 mg, 50 mg, 150 mg, 250 mg og 500 mg) i de respektive kolber. Som det fremgår af tabellen, reduceres koncentrationen af DMS i kolberne stort set ikke uanset den tilsatte mængde af filtermateriale.

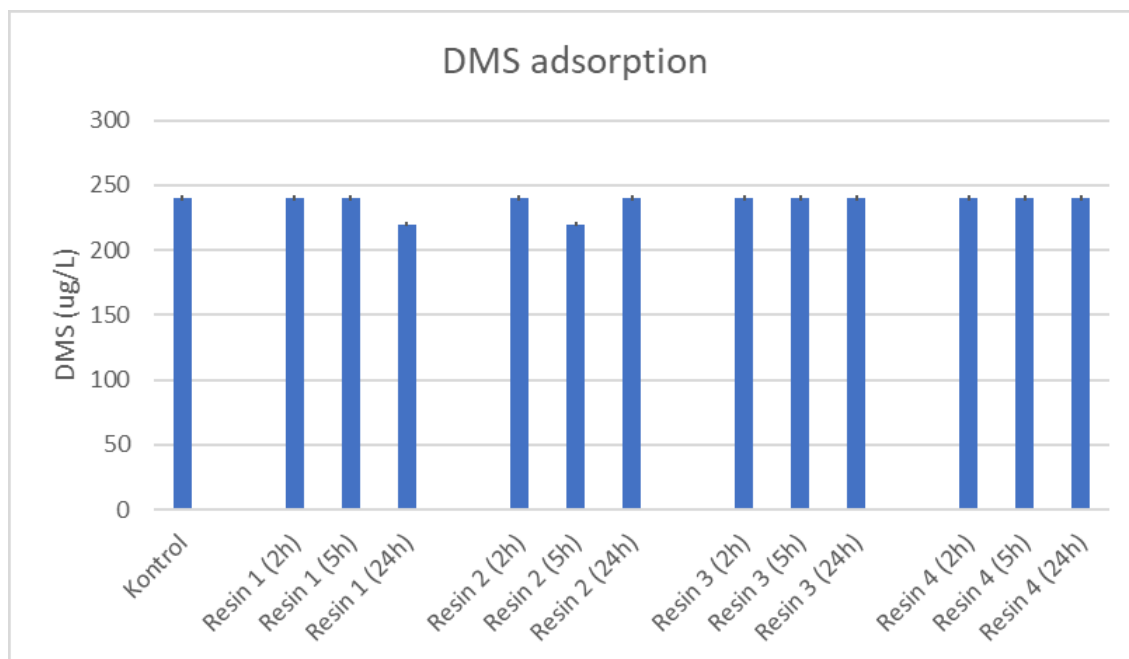
**Table 5** Test af kapaciteten for adsorption af DMS i forsøgene med postevand tilsat DMS (240 µg/L) samt kulturen Filtrasorb-400 eller den udvalgte ionbytende resin. Farverne indikerer, hvorvidt det drejer sig om resin eller aktivt kul. Den lodrette blå linje indikerer startkoncentrationen af DMS i kolberne. X-aksen viser µg/L DMS, der er tilbage i væsken efter 2 timers kontaktid med det aktive kul. Y-aksen viser adsorptionen af DMS pr. gram filtermateriale (aktivt kul eller resin). Der anvendes den logaritmiske skala for begge akser.





Observationen af manglende DMS-adsorption til den udvalgte resin var overraskende. Af den grund blev de resterende 4 resiner testet for deres evne til adsorption af DMS ved kolbeforsøg. For at vurdere den optimale kontakttid blev forsøgene kørt i hhv. 2 timer, 5 timer og 24 timer. Som det fremgår af Tabel 6, er koncentrationen af DMS i væsken efter endt test i kolberne med resin stort set lige så høj som kontrollen uden tilsat filtermateriale, hvormed der ikke kunne observeres nogen reduktion. På baggrund af disse data blev resinerne fravalgt i de videre forsøg.

**Tabel 6** Sammenligning af fire typer resin. Y-aksen viser den DMS-koncentration, der er tilbage i væsken efter endt forsøg ( $\mu\text{g/L}$ ). X-aksen viser de respektive forsøg med hver af de fire resiner, som var kørt i hhv. 2 timer, 5 timer og 24 timer. Derudover indikerer 'Kontrol' en prøve uden tilsat resin til sammenligning.



## 5.4.2 Kolonneopsætning ved Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab

### Frederiksberg Forsyning

Pilotskalaopsætningen bestod på Frederiksberg Forsyning af 8 kolonner ( $\varnothing$  9 cm); hver med 800 g aktivt kul fordelt således:

- 2 kolonner med Filtrasorb-400
- 2 kolonner med Silcarbon
- 2 kolonner med Aquasorb
- 2 kolonner med dualmedia (Silcarbon og Filtrasorb-400).

Opstillingen, som er vist i Figur 1, blev kørt i en periode over 50 dage med løbende prøveudtagning. Efter en grundig diskussion i projektgruppen, hvor resultaterne fra laboratorieforsøgene med DMS og DPC samt tidligere erfaringer blev drøftet, var der enighed om at afprøve dualmedia-kolonner, med de to mest effektive kul typer i henhold til laboratorieresultaterne, hhv. Filtrasorb-400 og Silcarbon. Silcarbon blev placeret i det øverste lag for at

reducere de øvrige urenheder, så Filtrasorb-400 (Piai, et al., 2019), som blev placeret nederst, kunne adsorbere DMS.

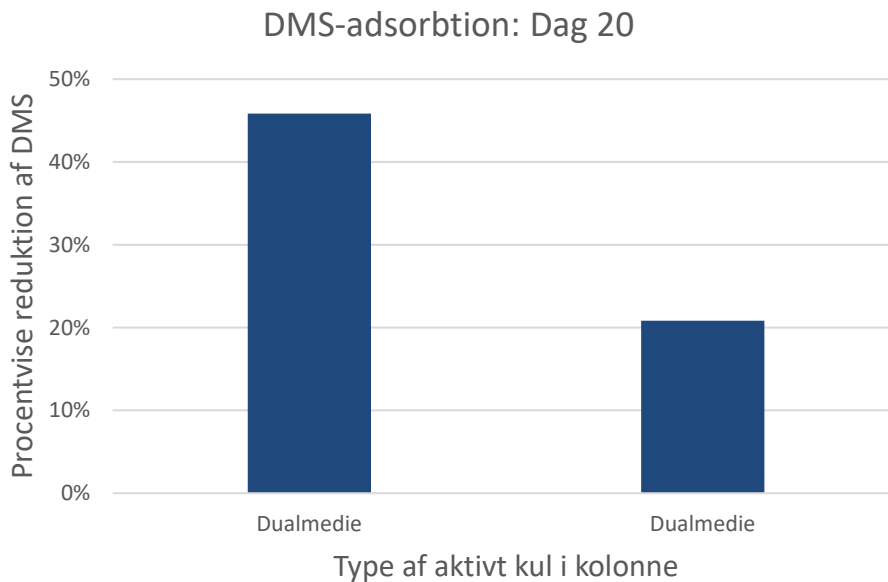
Da forsøget foregik under så naturlige forhold som muligt, varierede indløbskoncentrationen af DMS mellem 0,017-0,033 µg/L. Kolonnerne havde et vandflow på 5 L/time og en gennemsnitlig opholdstid på ca. 16 min.



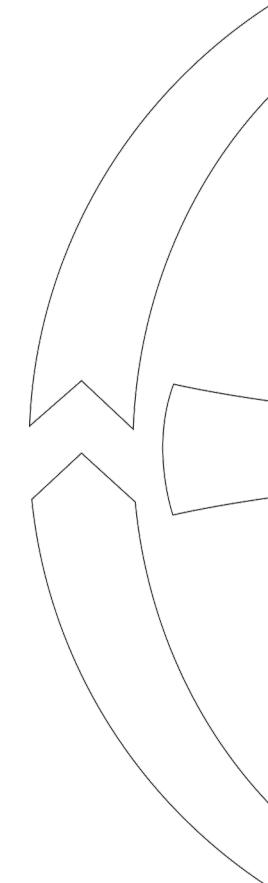
**Figur 1** Kolonneopstilling på Frederiksberg Forsyning. Der var 8 kolonner i alt med hver 800 g aktivt kul. Typene af aktivt kul, der blev testet, er markeret i cirklerne på figuren. Hver type af kul blev testet i replikat.

Ved dag 20 var der gennembrud ved kolonnerne med dualmedia, som dermed er sket mellem dag 10 og dag 20. Som det fremgår af Tabel 7, var der på dag 20, ved disse kolonner, en procentvis reduktion af DMS på hhv. 46 % og 21 %. Derfor kan det overvejes, om det har en mindre positiv effekt på DMS-reduktionen fra drikkevandet, end når disse aktivt kul-typer anvendes enkeltvis.

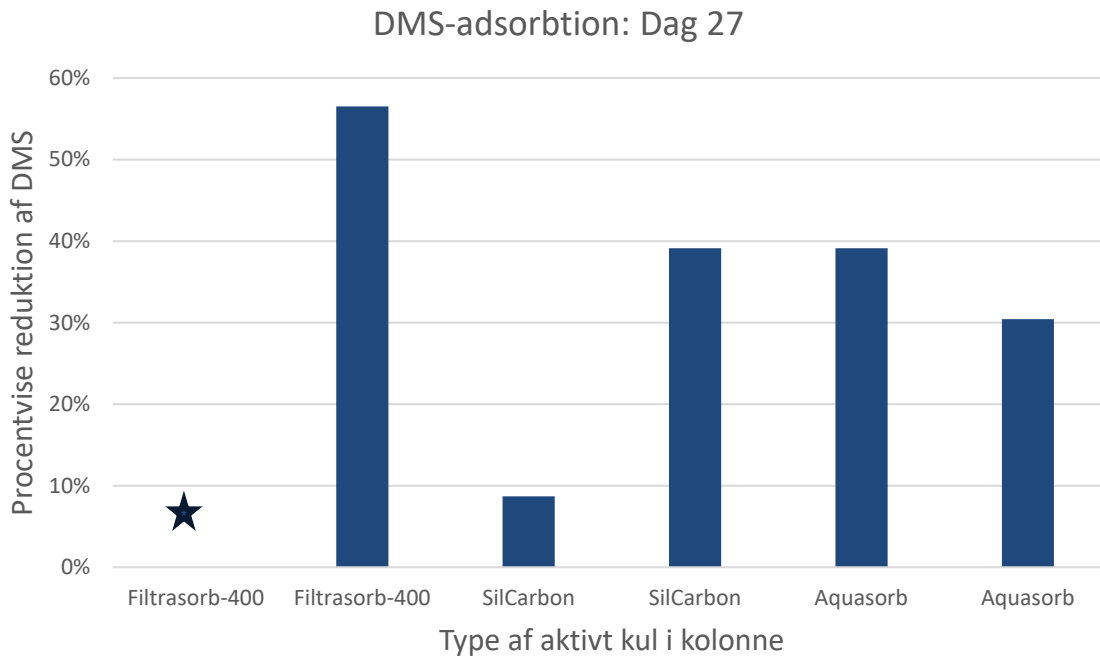
**Table 7** Målinger af DMS-reduktion på dag 20 på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser replikat-kolonnerne med dualmedia (Filtratorb-400 nederst og Silcarbon øverst). Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS fra drikkevandet.



Som det fremgår af Tabel 8, var der mellem dag 20 og dag 27 gennembrud af de resterende kolonner, med undtagelse af den ene kolonne med Filtrasorb-400. Hvilke af kolonnerne der havde gennembrud først, kan desværre ikke vises, da der er sket gennembrud mellem dag 20 og dag 27 ved alle de resterende kolonner, undtagen den ene med Filtrasorb-400. Der kan derudover observeres en højere reduktion i kolonnerne med Filtrasorb-400 end ved de øvrige to kultyper.

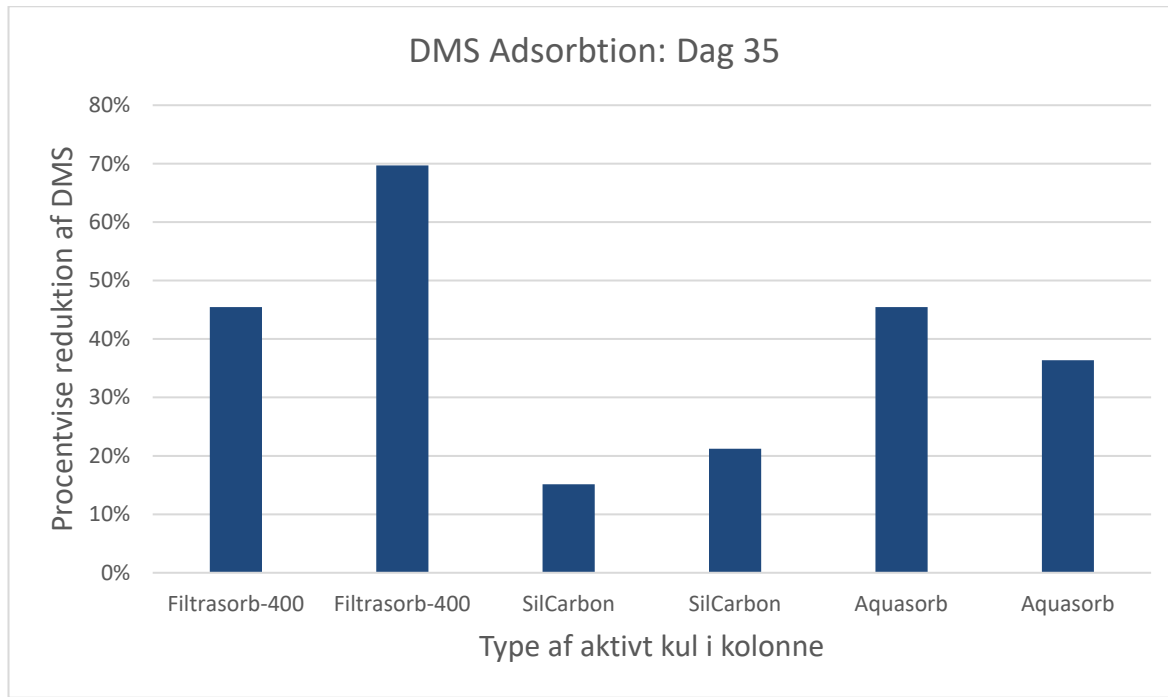


**Tabel 8** Målinger af DMS-reduktion på dag 27 på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser kolonnerne med de forskellige typer af aktivt kul. Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS. Den første kolonne (markeret med stjerne) med Filtrasorb-400 var stadig under detektionsgrænsen ved udløb, hvormed det ikke kunne konkluderes, at der her var gennembrud.



Ved resultaterne fra dag 35 kunne det observeres, at kolonnerne med Filtrasorb-400 klarede sig bedst i forhold til DMS-reduktion fra indløbsvandet. DMS-reduktionen i kolonnerne med Filtrasorb-400 var på dag 35 mellem 45 % og 70 %, mens DMS-reduktionen i kolonnerne med de to øvrige kultyper lå på ca. 20 % og 40 % (Tabel 9).

**Table 9** Målinger af DMS-reduktion på dag 35 på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser kolonnerne med de forskellige typer af aktivt kul. Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS.



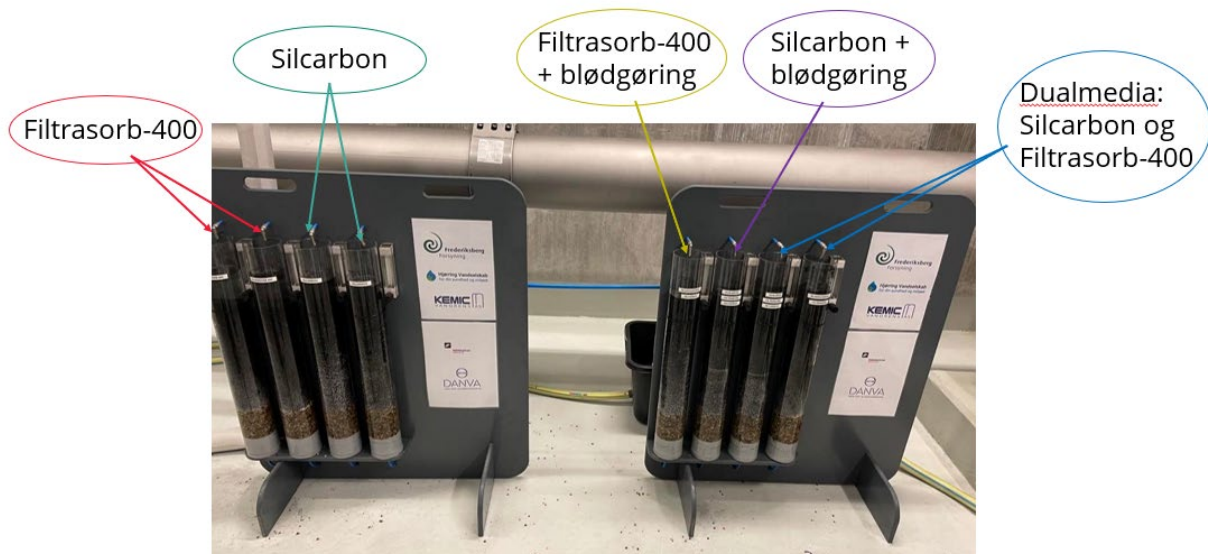
### Hjørring Vandselskab

Pilotskalaopsætningen bestod ved Hjørring Vandselskab af 8 kolonner (Ø 9 cm); hver med 800 g aktivt kul fordelt således:

- 2 kolonner med Filtrasorb-400
- 2 kolonner med Silcarbon
- 2 kolonner med dualmedia (Silcarbon og Filtrasorb-400)
- 1 kolonne med Filtrasorb-400 med blødgøring inden kolonnen
- 1 kolonne med Silcarbon med blødgøring inden kolonnen

Opstillingen vist i Figur 2 blev kørt i en periode over 65 dage på vandværket med løbende prøveudtagning. Som noget nyt blev det testet, om blødgøring af drikkevandet inden filtrering gennem kulfiltre havde en effekt på DMS-adsorbtionen til aktivt kul i testkolonnerne. Testen blev foretaget, da der i projektgruppen opstod en tese om, at kalken blev adsorberet på det aktive kul. Som ved opstillingen ved Frederiksberg Forsyning, blev kolonnerne med dualmedia testet, og disse var igen fordelt således: Filtrasorb-400 nederst i kolonnen og Silcarbon øverst.

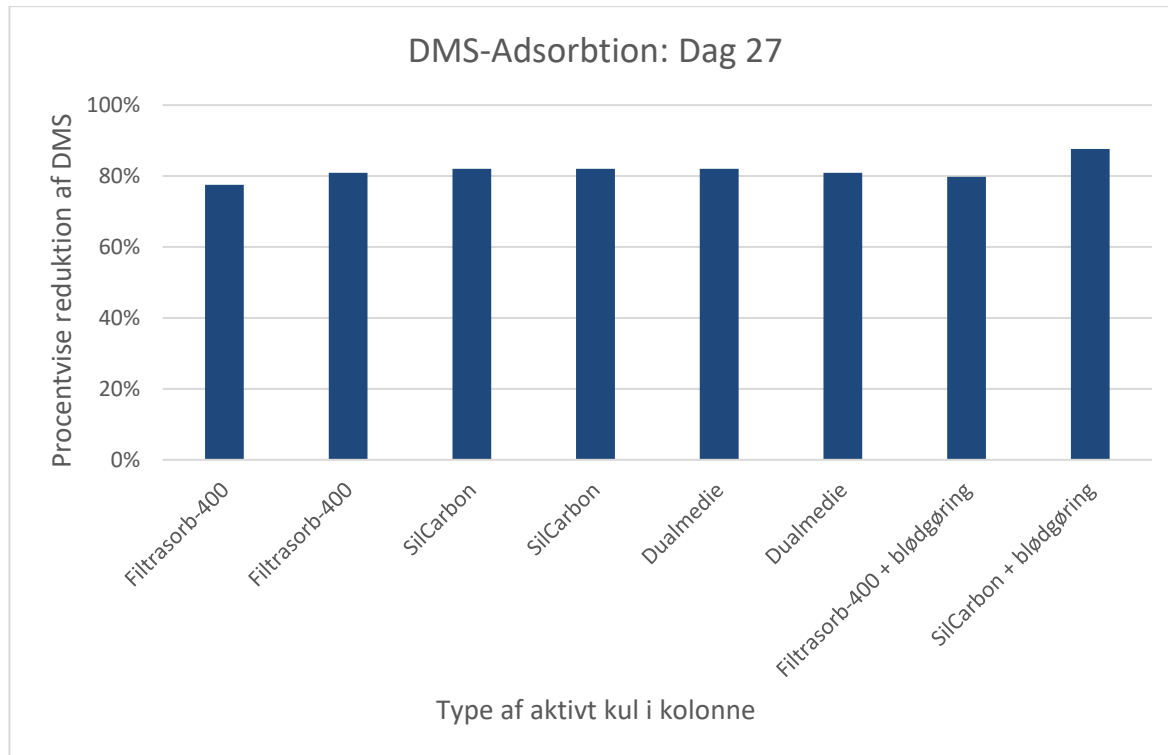
Da forsøget foregik under så naturlige forhold som muligt, varierede indløbskoncentrationen af DMS mellem 0,04-0,16 µg/L. Kolonnerne havde igen et flow på 5 L/time og en gennemsnitlig opholdstid på ca. 16 min.



**Figur 2** Kolonneopstilling ved Hjørring Vandværk. Der var 8 kolonner i alt med hver 800 g aktivt kul. Typerne af aktivt kul, der blev testet, er markeret i cirklerne på figuren. Hver type af kul blev testet i replikat, med undtagelse af kolonnerne med blødgøring.

Ved Hjørring Vandværk blev der på dag 27 målt gennembrud ved alle kolonner. Den forrige måling på dag 20 viste ingen gennembrud, hvorfor gennembruddet er sket mellem dag 20 og dag 27. Det er dog vigtigt at notere, at der ved dag 27, hvor der blev observeret gennembrud ved alle kolonnerne, stadig blev målt en DMS-reduktion mellem 77 % og 87 % (Tabel 10). Det var også tydeligt fra disse resultater, at blødgøring af vandet inden filtrering ikke havde en yderligere positiv effekt på den samlede DMS-reduktion. Af den grund blev der ikke lavet yderligere analyse af kalks eventuelle indvirkning på adsorptionen.

**Tablet 10** Målinger af DMS-reduktion på dag 27 ved Hjørring Vandselskab. X-aksen viser kolonnerne med de forskellige typer af aktivt kul. Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS. Kolonner, i hvilke vandet var udsat for blødgøring inden filtrering, var markeret med '+blødgøring'. Som det fremgår af tabellen, var der gennembrud ved alle kolonner ved denne prøvetagning.



Generelt blev der observeret en langt højere DMS-reduktion i kolonnerne ved Hjørring Vandselskab sammenlignet med kolonnerne fra opstillingen ved Frederiksberg Forsyning. Dette kunne evt. skyldes den højere indløbskoncentration af DMS ved Hjørring Vandselskab (0,04-0,16 µg/L ved Hjørring og 0,017-0,033 µg/L ved Frederiksberg). Derudover kan det skyldes, at Hjørring Vandselskab og Frederiksberg Forsyning er geografisk meget adskilt, og dermed kan jordens og vandets sammensætning være forskellig og derfor have en betydning for absorptionen på kullet. Dette er dog ikke undersøgt nærmere.

### 5.4.3 Trykfilteropsætning ved Frederiksberg Forsyning A/S

På baggrund af pilotskalaopstillingerne ved Frederiksberg Forsyning A/S og Hjørring Vand-selskab blev det i projektgruppen bestemt, at Filtrasorb-400 skulle afprøves i to større og tryksatte filtre (Ø 20 cm) ved Frederiksberg Forsyning (Figur 3). De semitekniske trykfiltre blev i bunden fyldt med et 30 cm bærelag (grus) og derefter med ca. 70 cm (svarende til ca. 12 kg) aktivt kul i form af Filtrasorb-400 i hver.



**Figur 3** Semiteknisk opstilling på Frederiksberg Forsyning. Begge filtre er tryksatte og fyldt op med Filtrasorb-400 som filtermateriale.

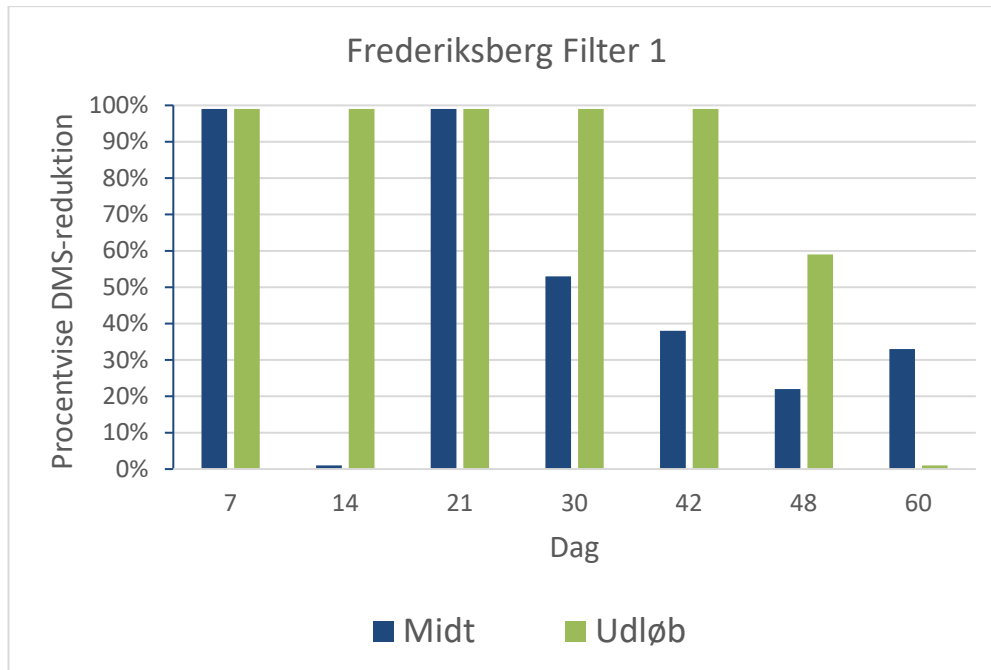
Disse semitekniske trykfiltre var placeret på vandværket efter sandfiltrene, hvori de fleste naturlige forureninger (fx Mn og Fe) forventes fjernet, og blev kørt i 60 dage med løbende analyser af DMS-reduktionen i midten af kolonnerne samt i udløbsvandet fra filtrene.

Da forsøget foregik under så naturlige forhold som muligt, og idet DMS-koncentrationen i grundvandet kan variere (observeret mellem 0,017-0,033 µg DMS/L), blev der løbende også analyseret for DMS-koncentrationen i indløbsvandet til filtrene.

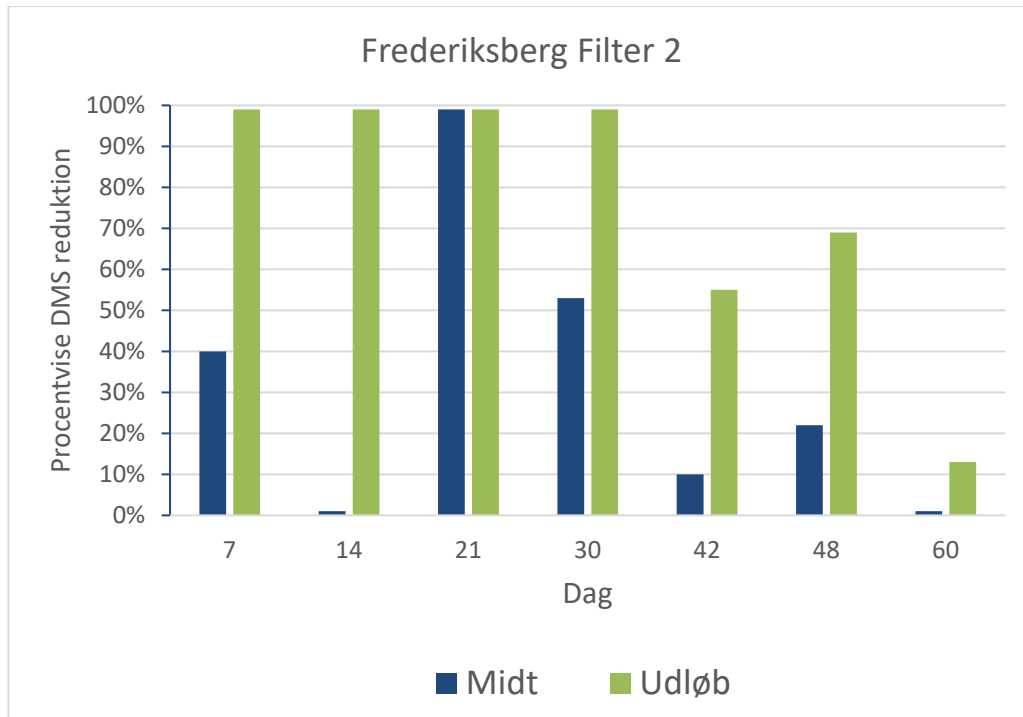
Resultaterne viser, at DMS-gennembrud kunne måles i udløbsvandet efter hhv. dag 48 og dag 42 på Filter 1 og Filter 2 (Tabel 11 og Tabel 12). Da de forrige målinger på hhv. dag 42 (Filter 1) og dag 30 (Filter 2) ikke viste DMS-gennembrud igennem filtrene, måtte gennembruddet af DMS være sket imellem disse to dage.



**Table 11** Målinger af DMS-reduktion ved semiteknic trykfilter i fuldskala 'Filter 1' på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser DMS-reduktion målt i midten af det 70 cm dybe lag af aktivt kul (Midt) og igennem hele kolonnen (Udløb). Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS ift. DMS-koncentration i indløbsvand. Den semiteknicke opstilling er fyldt med Filtrasorb-400 som filtermateriale.



**Tabel 12** Målinger af DMS-reduktion ved semiteknicisk trykfilter i fuldskala 'Filter 2' på Frederiksberg Forsyning. X-aksen viser DMS-reduktion målt i midten af det 70 cm dybe lag af aktivt kul (Midt) og igennem hele kolonnen (Udløb). Y-aksen viser den procentvise reduktion af DMS ift. DMS-koncentration i indløbsvand. Den semitekniciske opstilling er fyldt med Filtrasorb-400 som filtermateriale.



Resultaterne fra det semitekniciske fuldskalaforsøg viser som forventet, at det første DMS-gennembrud kunne måles i midten af det aktive kullag (Tabel 11 og Tabel 12). Mens Filter 1 viser et meget konsistent billede, med det første gennembrud af DMS på dag 30, er billedet lidt mere varierende for Filter 2, som viste en DMS-reduktion på ca. 40 % på dag 7, der igen steg til en DMS-reduktion på >99 % på dag 21. Det karakteristiske ved begge trykfiltere var en DMS-reduktion på >99 % i det midterste kullag (ref. midt-måling) ved dag 21. Efter dag 21, falder DMS-reduktionen i det midterste kullag hos begge trykfiltere fra 53 % (dag 30) til 22 % (dag 48). Ved dag 60 kan det antages, at det midterste kullag i Filter 2 er fuldt mættet grundet den lave DMS-reduktion, hvor der ved Filter 1 fortsat kan observeres en reduktion af DMS på ca. 33 % fra indløbsvandet i midten af filteret, men samtidig en meget lav reduktion i udløbsvandet (Tabel 11, Tabel 12).

Mens midten af kullaget i begge filtre viser DMS-gennembrud allerede på dag 14 og igen ved dag 30 og fremefter, kan der først ved dag 48 (Filter 1) og dag 42 (filter 2) observeres gennembrud af DMS i udløbsvandet. Som nævnt ovenfor viser begge filtre tegn på mætning af DMS ved dag 60 i form af en lav reduktion.

DMS-koncentrationen i indløbsvand varierede over forsøgets 60 dages varighed (fra 0,015 µg DMS/L til 0,032 µg DMS/L). Den gennemsnitlige DMS-koncentration i indløbsvandet over perioden blev udregnet til 0,024 µg DMS/L.

I forsøgsperioden blev mængden af indløbsvand til filtrene registreret. Dette gør det muligt at udregne den totale DMS-belastning, som filtrene var udsat for. Udregninger viser, at det

midterste kullag over en periode på 20 dage kunne adsorbere alt DMS i indløbsvandet, som var 28531 l og 30956 l indløbsvand i hhv. Filter 1 og Filter 2. Udregningerne viser dermed, at et kilo aktivt kul i det midterste kullag i Filter 1 og Filter 2, kunne binde hhv. >118 µg DMS/kg og >128 µg DMS/kg (Tabel 13).

Over en periode på 30 dage blev hele filteret belastet med hhv. 1002 µg og 1142 µg DMS i perioden (Tabel 13). Idet alt DMS blev adsorberet, kan det på baggrund af udregningerne konkluderes, at der i dette tilfælde kunne bindes >84 µg DMS/kg og >95 µg DMS/kg i hhv. Filter 1 og Filter 2.

Igennem forsøgsperioden på 60 dage blev trykfiltrene udsat for 166 µg og 189 µg DMS per kilo aktivt kul. Eftersom begge trykfiltre havde en meget lav DMS-reduktion på dag 60, kan det konkluderes, at det aktive kul, Filtresorb-400, under de givne testforhold, ikke har kunnet adsorbere alt DMS, når det blev udsat for 166 µg DMS per kilo aktivt kul (Tabel 13).

Det semitekniske fuldskalaforsøg viste, at det aktive kul, under disse forhold, kunne adsorbere en DMS-koncentration mellem 84 og 128 µg DMS/kg kul. Efter en koncentration af DMS på mellem 166 og 189 µg DMS/kg kul var kullet mættet. Dermed kunne det observeres, at Filtrasorb-400 under de givne forhold havde en DMS-bindingskapacitet på <166 µg DMS/kg kul.

**Tabel 13** Mængde af indløbsvand (L) og DMS-belastning af trykfiltrene over perioden på 60 dage. Det midterste kullag består af ca. 6 kg kul, mens hele filteret består af 12 kg aktivt kul.

Periode: 20 dage (midt)	Indløbsvand (L)	Total DMS/vol. µg	Total µg DMS/kg kul
Filter 1	28521	707	<b>118</b>
Filter 2	30958	767	<b>128</b>

Periode: 30 dage (hele filteret)	Indløbsvand (L)	Total DMS/vol. µg	Total µg DMS/kg kul
Filter 1	40443	1002	<b>84</b>
Filter 2	46056	1142	<b>95</b>

Periode: 60 dage (hele filteret)	Indløbsvand (L)	Total DMS/vol. µg	Total µg DMS/kg kul
Filter 1	80864	1997	<b>166</b>
Filter 2	91446	2267	<b>189</b>

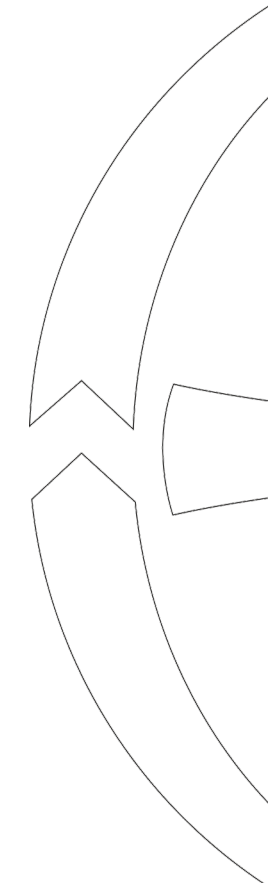
## 5.6 Konklusion

Projektet havde til formål at identificere det eller de mest effektive filtermateriale(r) til rensning af drikkevand på danske vandværker for pesticidresterne DMS og DPC, dog med fokus på DMS.

Laboratorietest med drikkevand fra Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab viste klart, at Silcarbon og Filtrasorb-400 var de bedste DPC-og DMS-adsorberende materialer blandt de undersøgte aktive kul-typer og ionbyttende resiner. Pilotskalatest viste derefter, at Filtrasorb-400 havde en stor DMS-reduktionsevne fra indløbsvandet ved begge vandforsyninger, imens Silcarbon viste både en stor og en lille DMS-reduktion fra indløbsvandet hos hhv. Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab.

Blødgøring af vandet inden filtrering havde ikke nogen yderligere positiv effekt på den samlede DMS-reduktion.

På baggrund af laboratorie- og pilotskalaforsøgene blev der ved Frederiksberg Forsyning opsat trykfiltre med aktivt kul, Filtrasorb-400, som viste, at Filtrasorb-400 under de givne forhold kunne adsorbere over 128 µg DMS/kg kul (dog max 166 µg DMS/kg kul). De opnåede resultater vil nemt kunne anvendes af vandværker ved projektering af nye kulfiltre eller for en bedre forståelse af mulige DMS-gennembrud i de etablerede kulfiltre.



## 6 Litteraturliste

Jeirani, Z., Nui, C. H., & Soltang, J. (December 2016). Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *De Gruyter*.

Piai, L., Dykstra, J. E., Adshakti, M. G., Blokland, M., Langenhoff, A. A., & van der Wal, A. (Oktober 2019). Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. *Water Research*, s. 518-527.

Thorling, Lærke et. Al (2023): "Grundvandsovervågning – Status og udvikling 1989-2021", *GEUS*