



# PERSPEKTIVERNE, SET FRA LABORATORIET, I MEMBRANFILTRERING OG NY ELEKTROKEMISK AKTIV KULFILTRERING TIL FJERNELSE AF PESTICIDRESTER



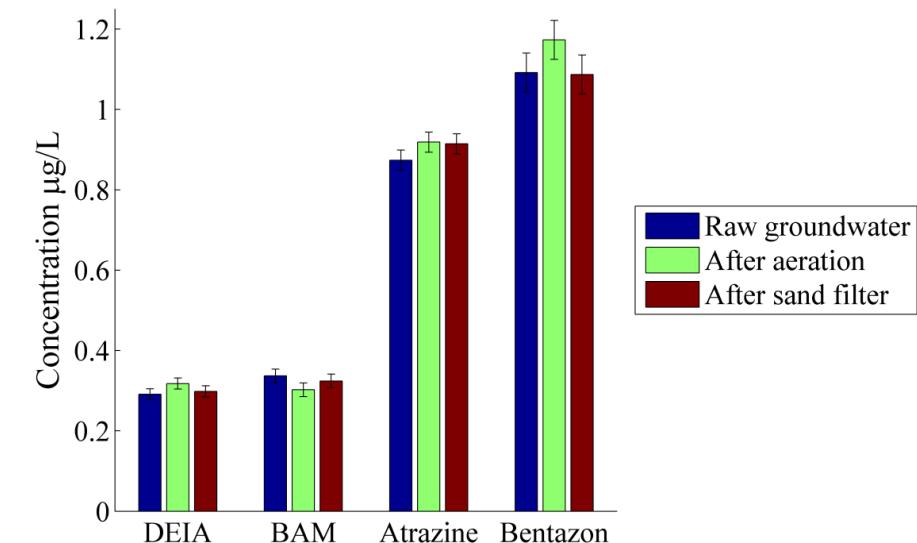
# Grundvand til drikkevand ved simpel rensning...

... har ingen effekt på en række kendte pesticider.

Nedbrydning observeret i sandfiltre er afhængig af de mikrobielle processer og betingelser på specifikke vandværker.

	Before (ng/L)	After (ng/L)
BAM	260	280
Desisopropylatrazine	22	23
Desethylatrazine	54	59
Simazine	19	23
Atrazine	40	44
Diuron	17	18
Mechlorprop	640	400

Søgaard et al. (2001). *Applied  
Geochemistry*, **16**, 1129-1137

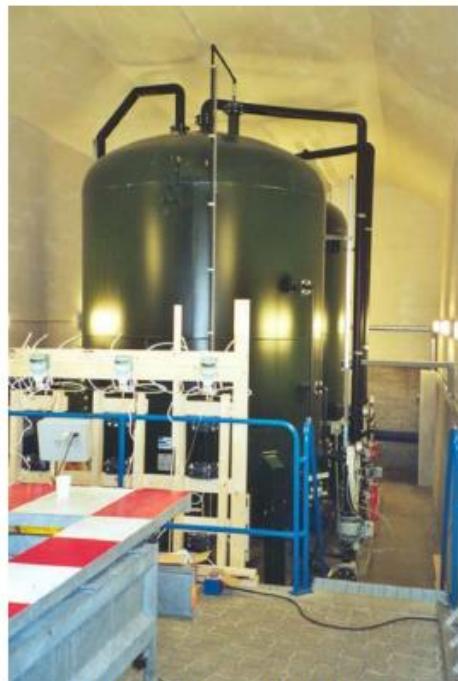


Kowalski KP, Madsen HT and Søgaard EG (2014). *Water  
Science & Technology: Water Supply*, **14**, 532-539



# Typisk nuværende løsning ved behov for rensning...

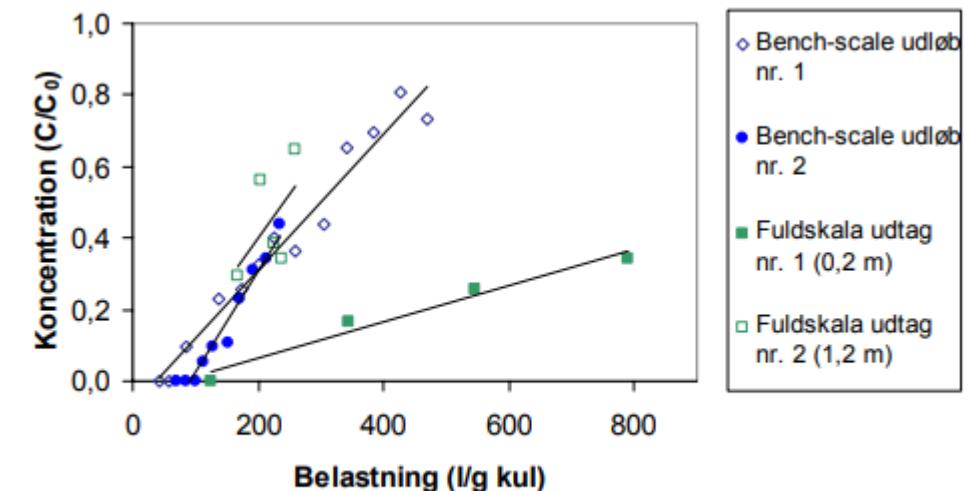
... er filtrering på aktiv kul. Fjernelse er baseret på adsorption.



Kulfilter til rensning  
for BAM og atrazin

Figur 3.8. Foto af fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk.

Gennembrudskurve for BAM



Figur 3.10. Gennembrudskurver for BAM for fuldskalaanlæggets udtag nr. 1 og 2 på Hvidovre Vandværk samt for bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 og 2. Kultype: Chemviron Filtrasorb F400.

MST. nr. 859 (2003)



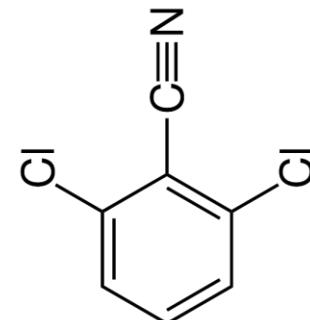
# Typisk nuværende løsning ved behov for rensning...

... er filtrering på aktiv kul. Fjernelse er baseret på adsorption.

Effektiviteten er dog afhængig af stoffets egenskaber:

- Polære stoffer tilbageholdes dårligt og hyppig kulskift er nødvendigt.
- Mikrobiel omdannelse og nedbrydning gør ofte nedbrydningsprodukter mere polære end "moder-stofferne".

Dichlobenil

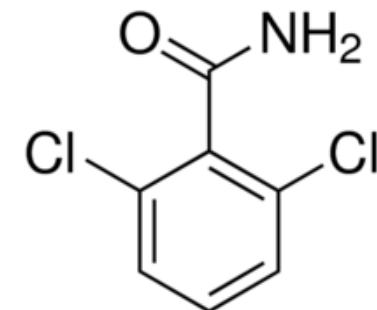


Upolær, lav  
vandopløselighed

$$\rightarrow \log K_{ow} = 2.74$$

Mikrobiel omdannelse

BAM



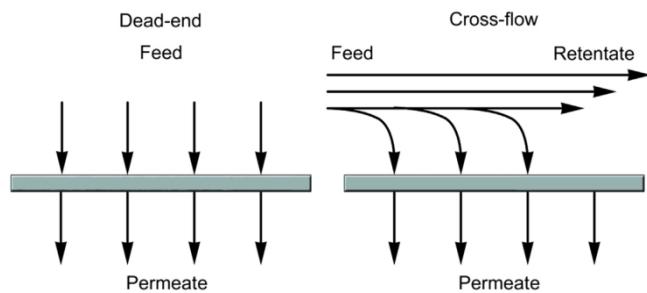
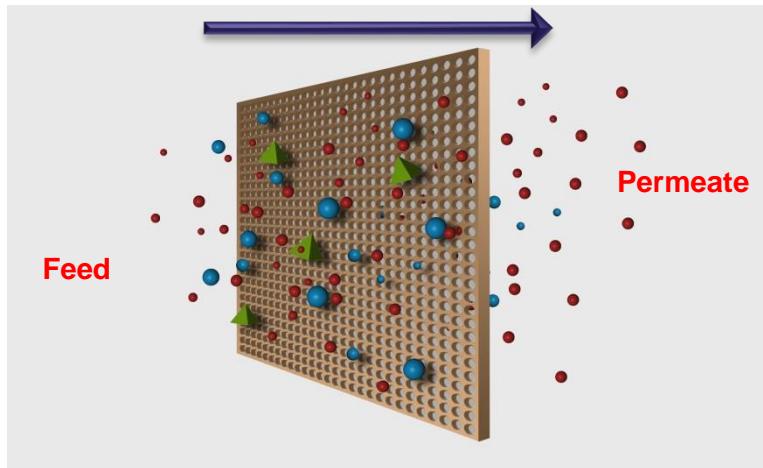
$$\begin{aligned} pK_a &= 13-14 \\ \log K_{ow} &= 0.77 \end{aligned}$$

Mere polær, højere  
vandopløselighed

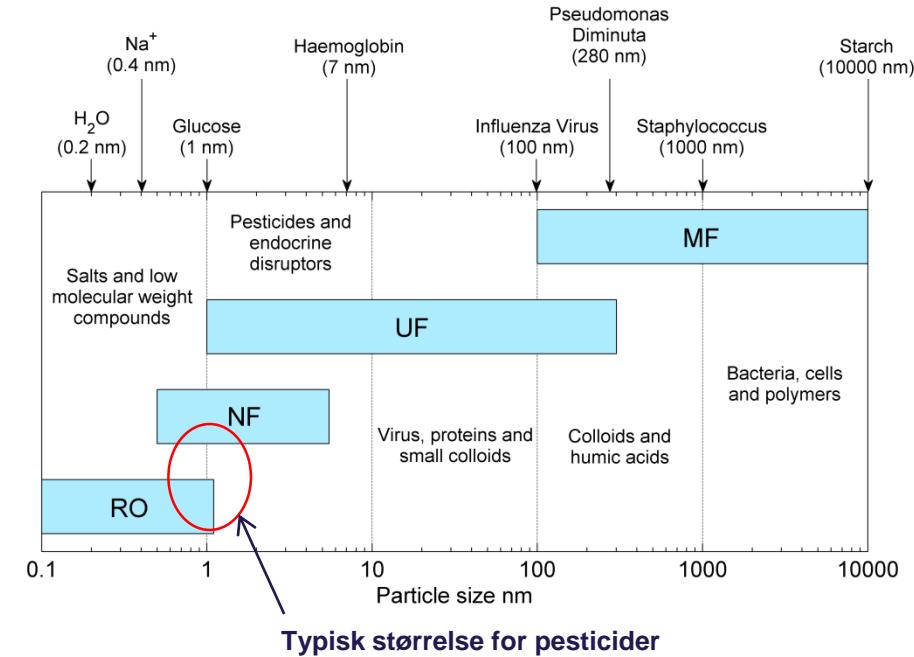


# Princippet i membranfiltrering/separation

## Rensningsprincip



## Kategorisering af membranfiltrering



Material from Madsen HT (2014). *Membrane filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants*. In: Søgaard EG, editor. *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. 1st ed. Elsevier; p. 199-248



# Eksempler på NF og RO filtrering af pesticider

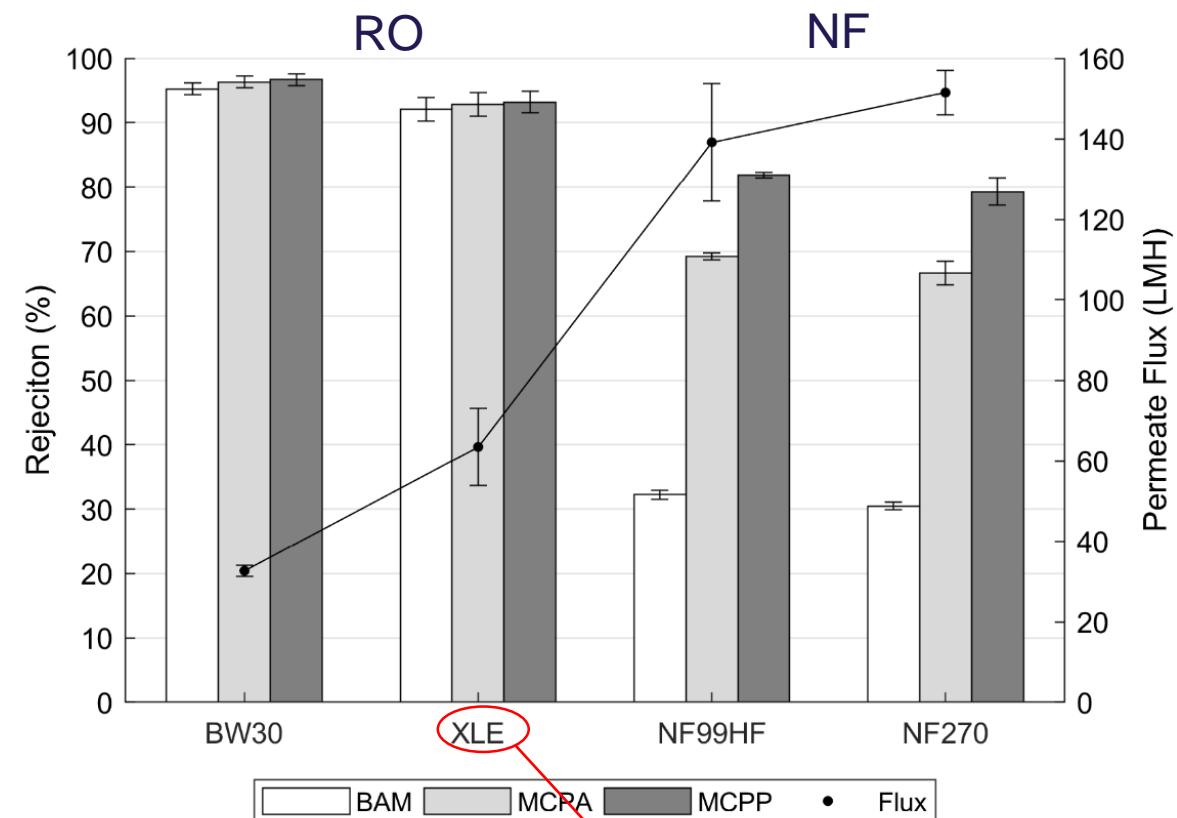
## Membranes:

- NF270 & NF99HF: NF membranes
- XLE: LPRO membrane
- BW30: RO membrane

Feed: 1 mg/L

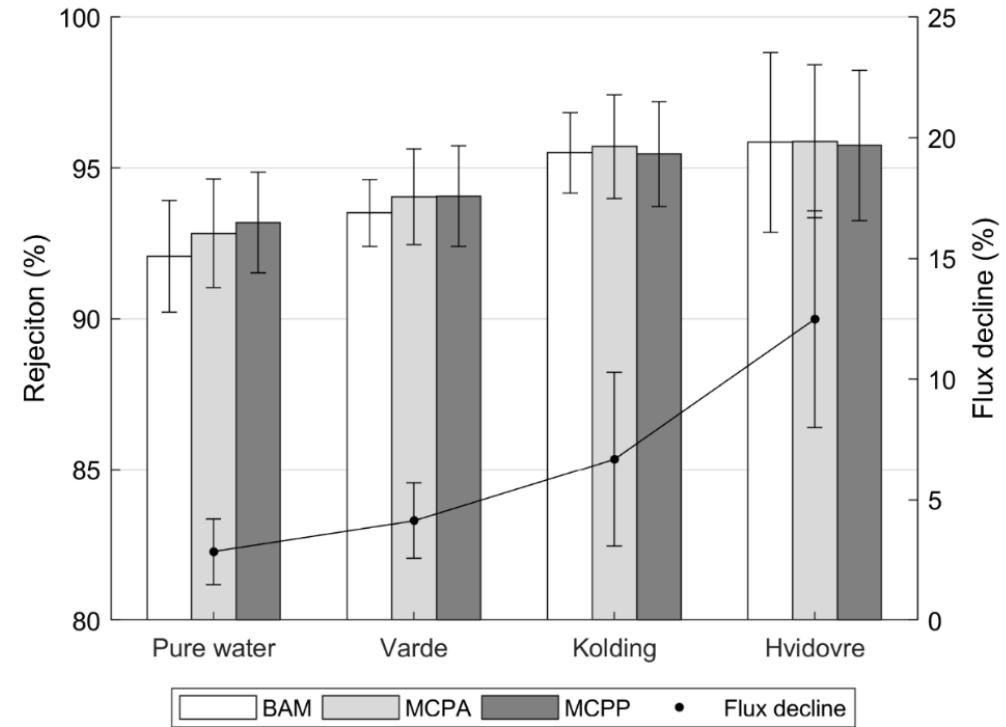
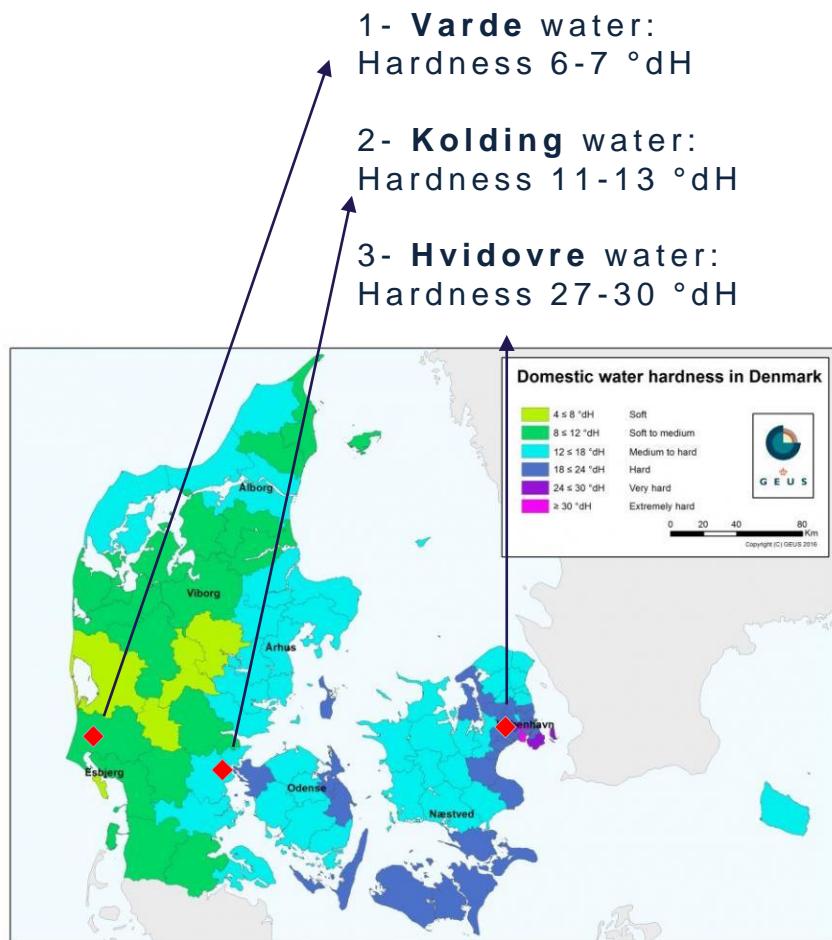
Recovery: 50%

Pressure: 10 bar



Valgt til pilottests i  
MEM2BIO

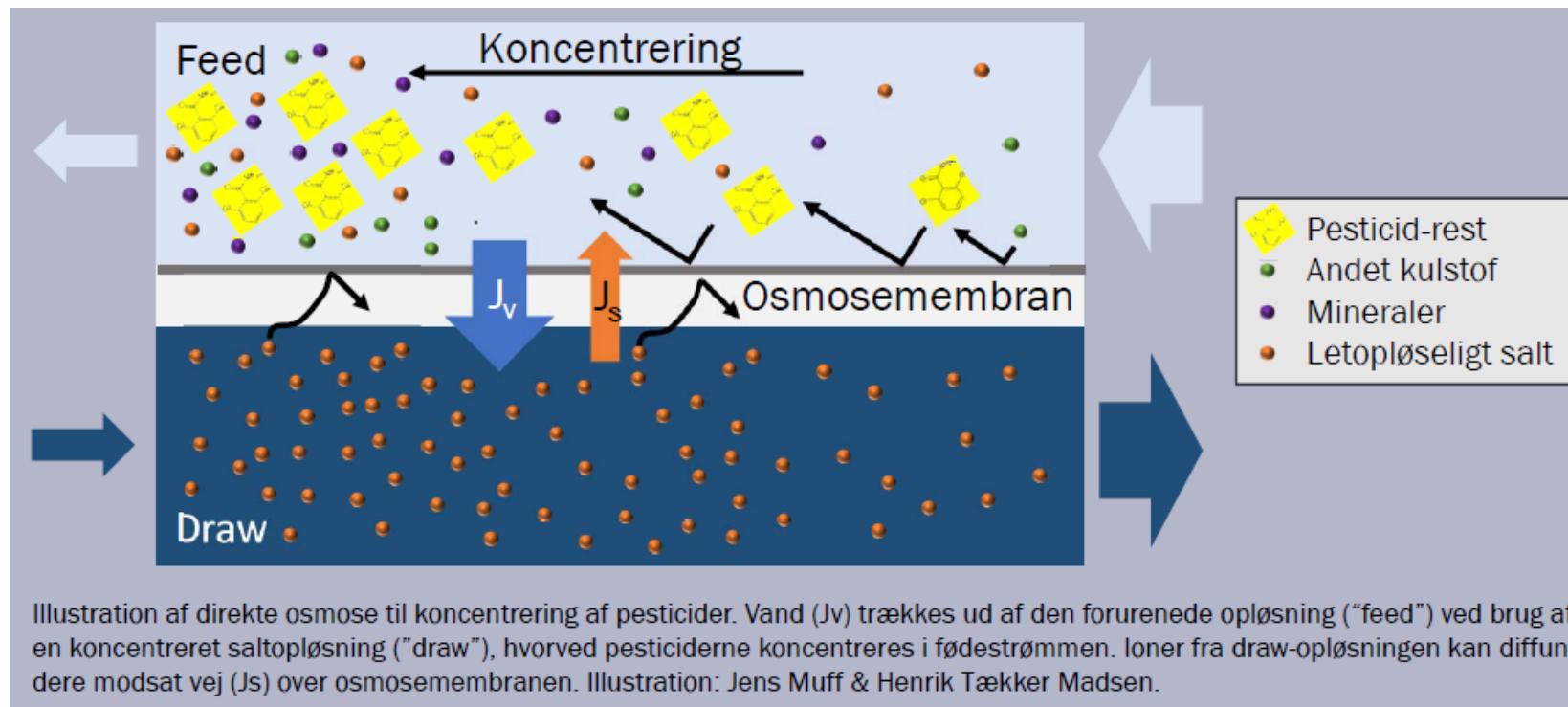
# Eksempler på NF og RO filtrering af pesticider



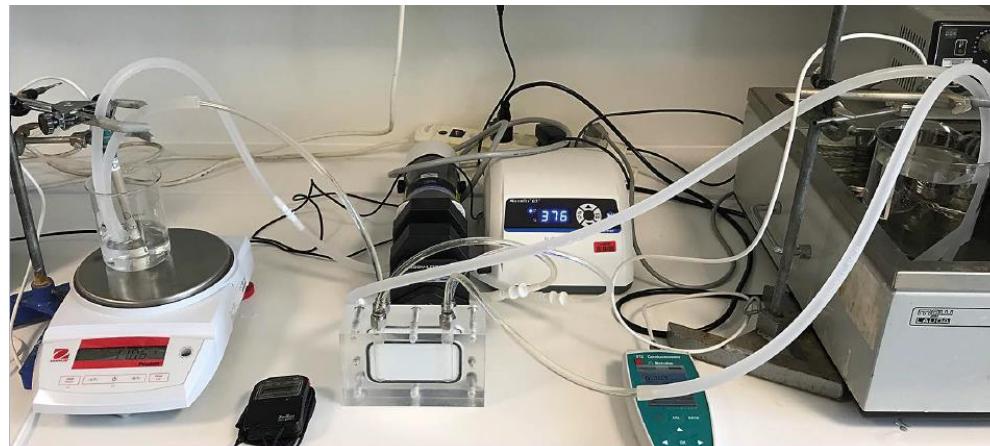
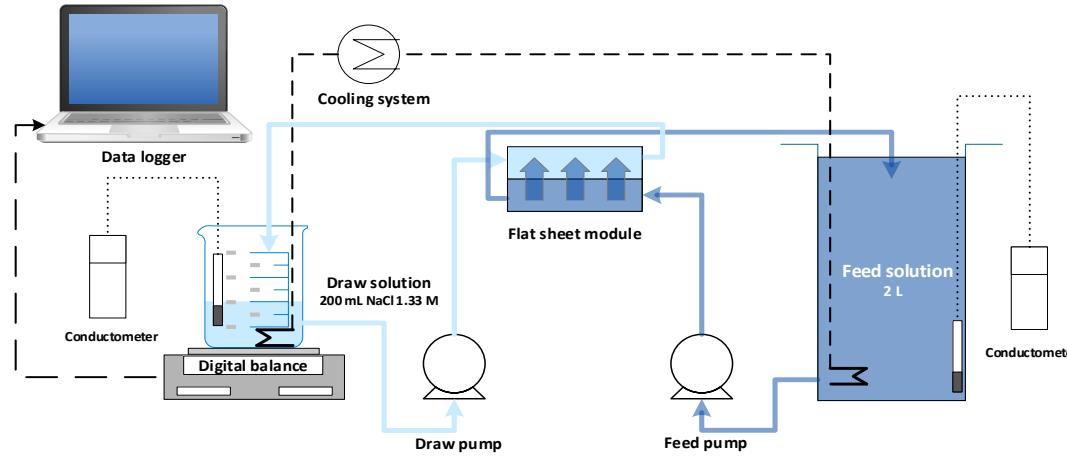
Højere tilbageholdelse ved stigende hårdhed, men lavere flux.

# Direkte osmose er en alternativ mulighed for membranfiltrering

Ved direkte osmose er drivkraften for filtreringsprocessen forskelle i koncentration på hver side af membranen.

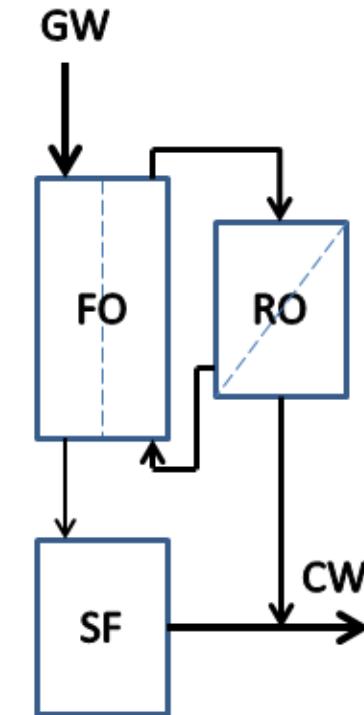


# Direkte osmose er en alternativ mulighed for membranfiltrering



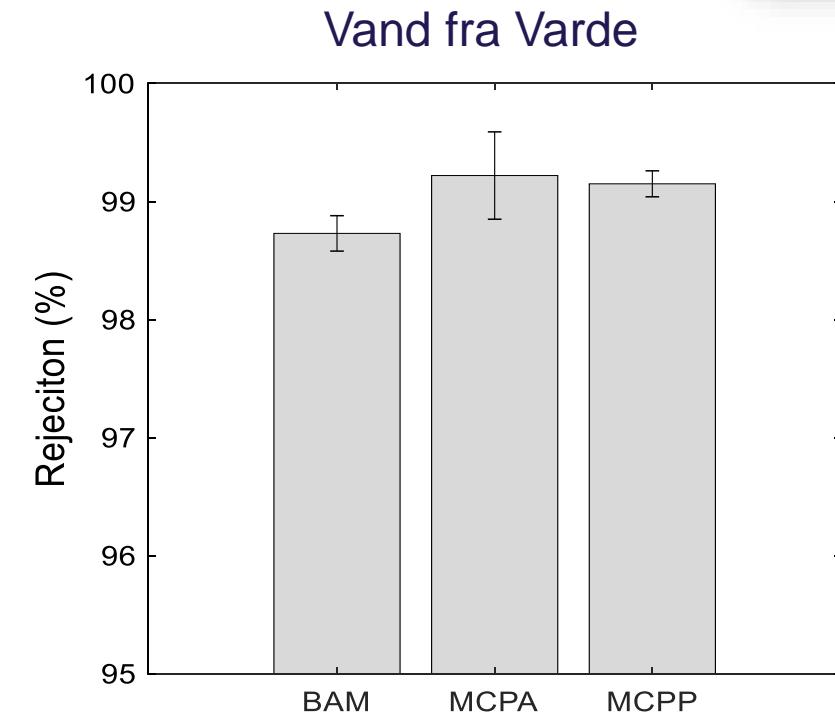
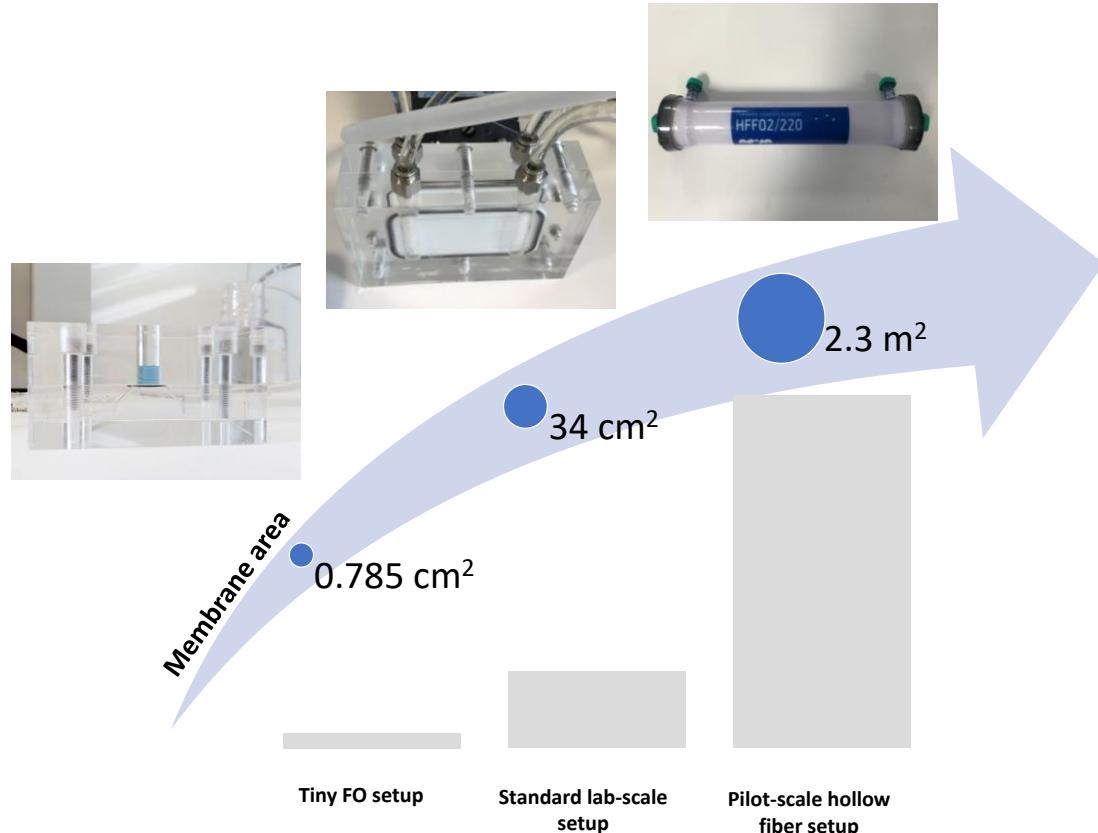
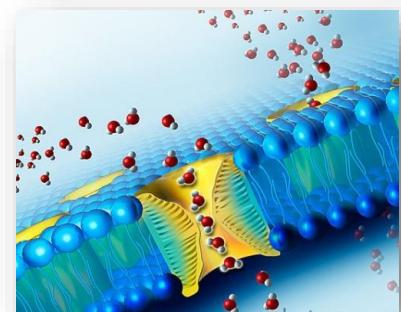
Direkte osmose i laboratoriet. Vandmolekylerne trækkes ud af fødestrommen (beholder i vandbadet til højre), og vandtransport igennem membranen måles ved at monitere vægtforøgelsen i "draw"-opløsningen (beholder på vægten til venstre). Saltkoncentrationerne følges ved at monitere opløsningernes ledningsevne. Foto: Mahdi Nikbakht Fini.

"Draw" opløsningen skal efterfølgende regenereres for at producere rent vand.

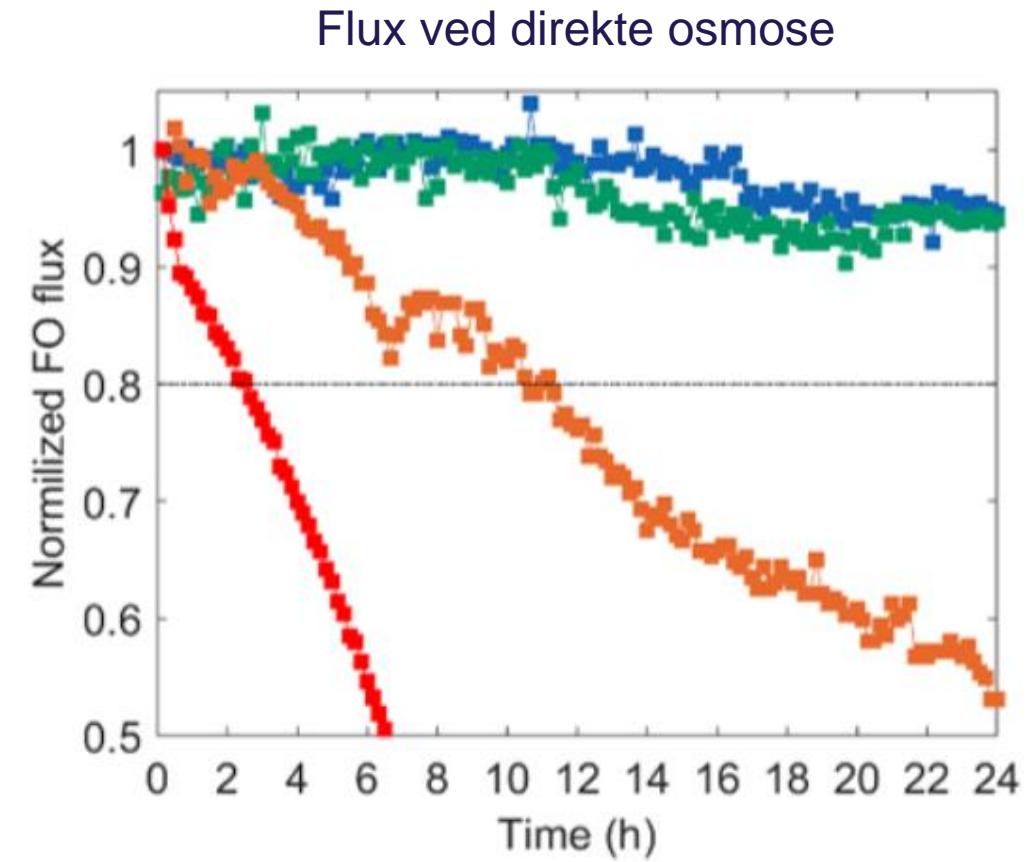
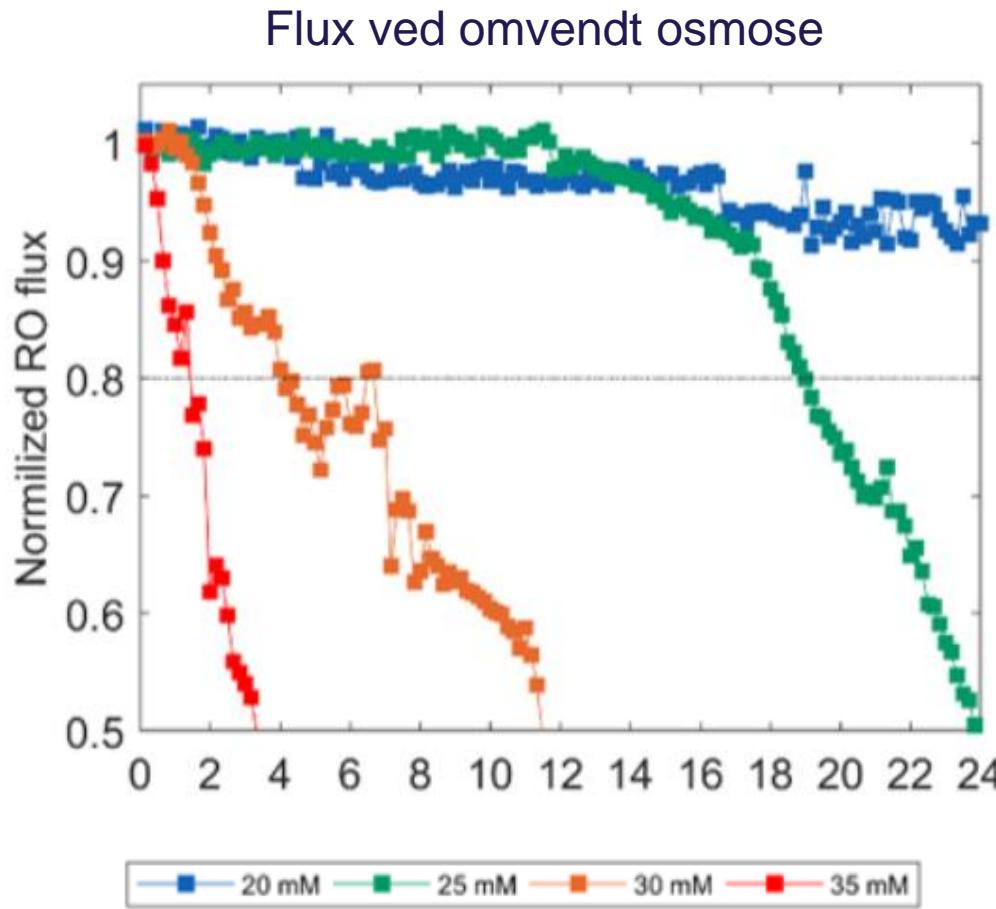


# Direkte osmose er en alternativ mulighed for membranfiltrering

Høj tilbageholdelse af pesticider fundet med forskellig skala af Aquaporin direkte osmose membraner.



# Er direkte osmose mindre eksponeret for scaling end omvendt osmose?



Fini et al. (2019) unpublished.



25 mM scalant (gips;  $\text{CaSO}_4$ ) reducerer flux ved RO, men ikke ved FO.

# Hvad med "nye" pesticider?

Modellering indikerer "nogenlunde" tilbageholdelse med en XLE membran.

Er usikkert og kræver eksperimentelle forsøg...

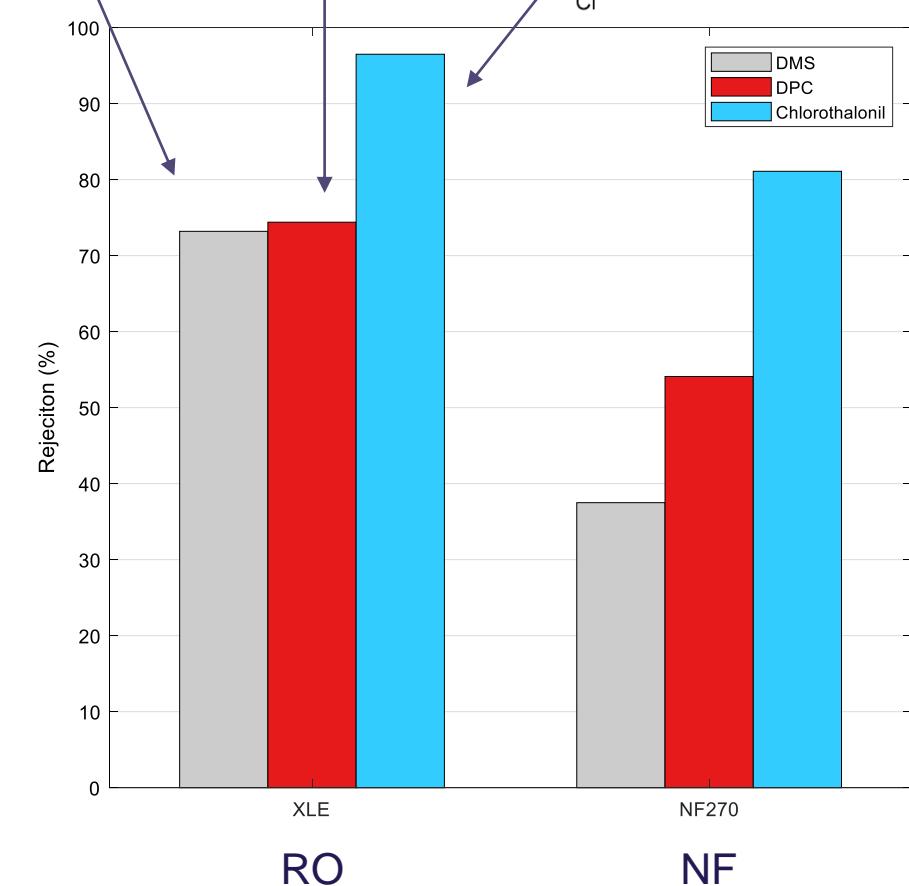
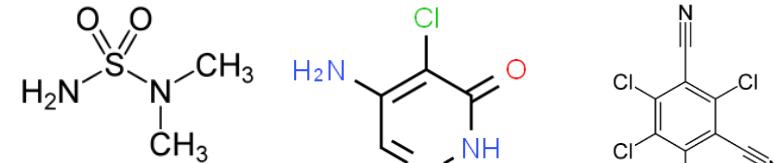
## *Indledende data fra BSc projekt*

Table 6.9: Summarized results on Rejection of Pesticides for XLE membrane

Komponent	Feed	P1	Rejection Rate %	P2	Rejection Rate %	P3	Rejection Rate %	Unit	DL	Avg. Rej. %
BAM	0.019	< 0,01	>47.4	< 0,01	>47.4	< 0,01	>47.4	µg/l	0.01	>47.4
Chloridazon, desphenyl-	0.08	0.018	77.5	0.017	78.8	0.025	68.8	µg/l	0.01	75.0
N,N-dimethylsulfamid	0.017	< 0,01	>41.2	< 0,01	>41.2	< 0,01	>41.2	µg/l	0.01	>41.2

75%

desphenyl-chloridazon  
dimethylsulfamid  
chloro-thalonil



# Fordele vs ulemper ved at bruge membraner til rensning

## Fordele

- Høj effektivitet
- Lavt energiforbrug (ned til 0.2 kWh/m<sup>3</sup> ved NF/RO, beregnet med ROSA fra DOW)
- Erfaring med drift og anvendelse fra andre brancher
- Anvender i udgangspunktet ikke kemikalier (kan dog være nødvendig ved rensning eller forbehandling)

## Ulemper

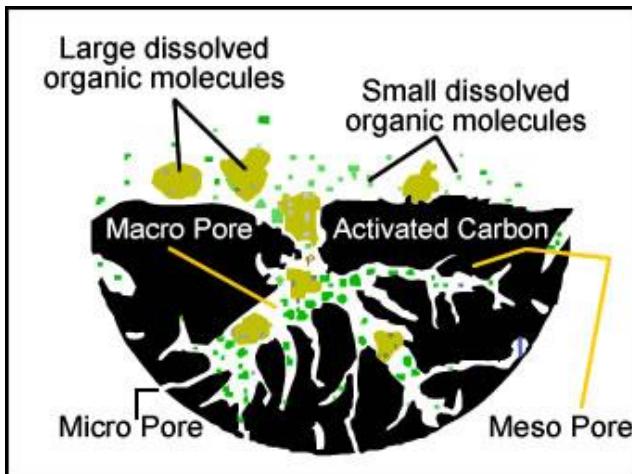
- Kun fjernelse, ikke nedbrydning
- Genererer en affaldsstrøm
- Fuldstændig afsalting er nødvendig for at fjerne små pesticider

# Ny teknologi: elektrokemisk reaktiv kulfiltrering

Tager udgangspunkt i kombination af kulfiltrering og elektrokemisk oxidation. Princippet er 3D elektrokemi.

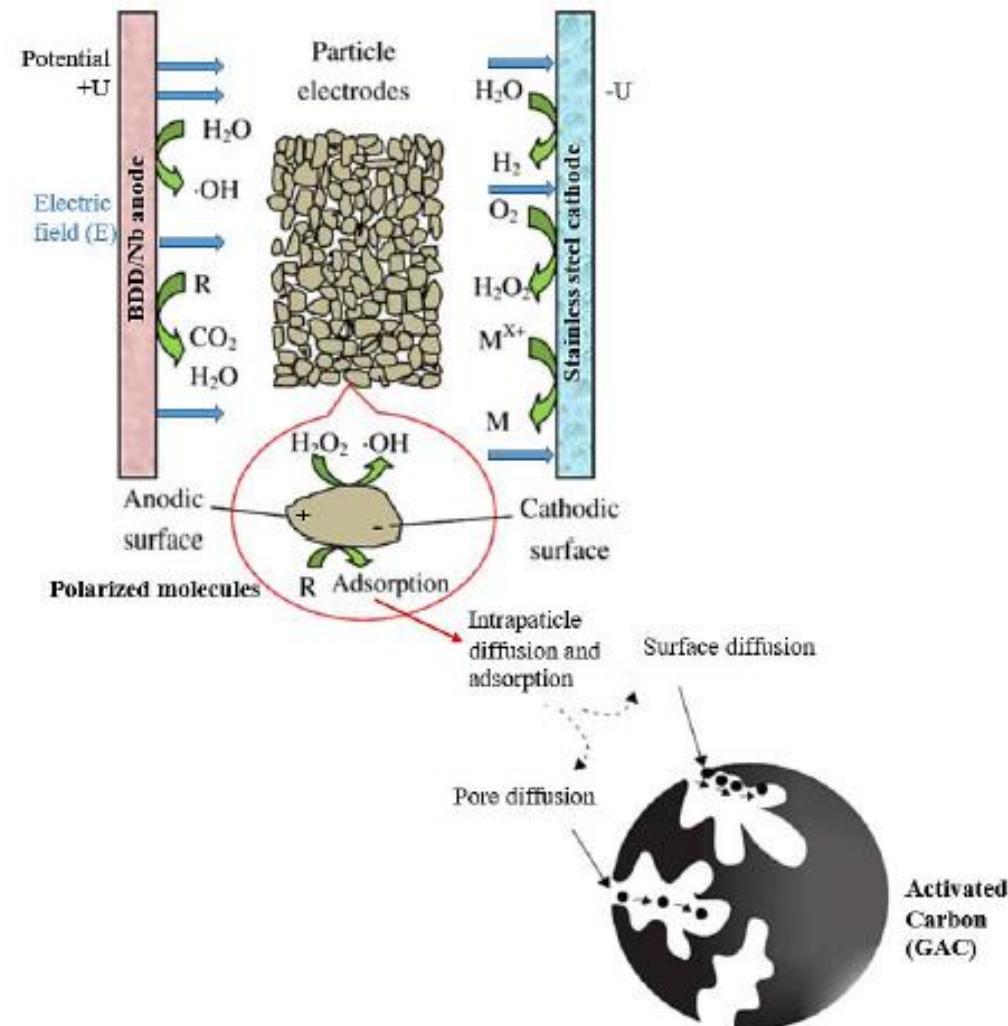
Aktivt kul kan gøres reaktivt ved at blive placeret i et spændingsfelt.

*Aktivt kul har stort overfladeareal hvortil stoffer kan adsorberes*



SEM image

*Princippet i 3D elektrokemi*



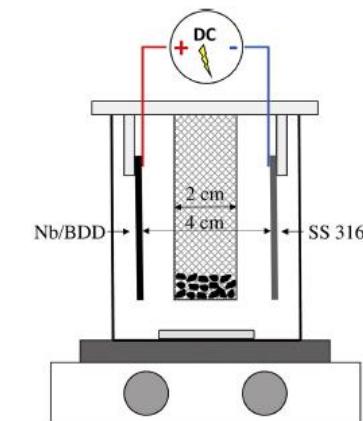
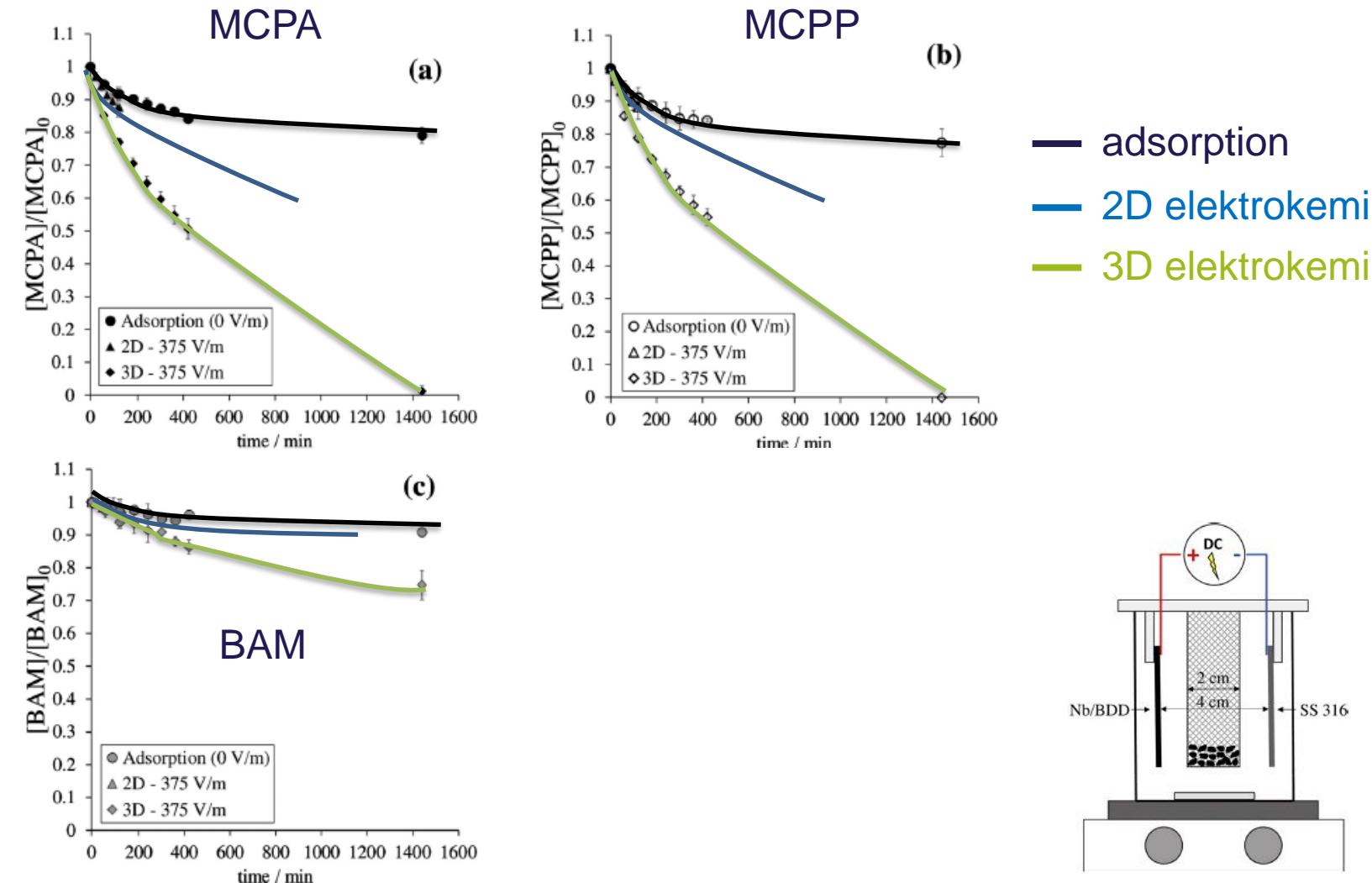
# Eksempler på resultater med 3D elektrokemisk kulfiltrering

Adsorption alene og elektrokemisk oxidation alene (2D) har hver sine begrænsninger i forhold til fjernelse af pesticiderne.

Kombinationen giver anledning til synergi.

$$S = \frac{k_{3D} - k_{2D} - k_{AC}}{k_{2D} + k_{AC}}$$

Pedersen et al. *Separation and Purification Technology* (2018) 208, 51-58.



# Afrunding

- Kulfiltrering er ikke en effektiv rensningsløsning ved problemer med polære pesticider
- Membranfiltrering er et effektivt og alsidigt alternativ, som dog ikke kanstå alene, men kræver håndtering af koncentrat og ved RO også gen-mineralisering af det rene permeat
- Direkte osmose er en ny spændende teknologi, der begynder at blive tilgængelig på markedet. Er et potentielt interessant alternativ ved filtrering af scale-dannende vand
- Et eksempel på ny teknologi: Traditionel kulfiltrering kan måske blive en reaktiv "catch-n-treat" teknologi ved kombination med elektrokemi

