



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand, herunder fjernelse af mikroplast

MUDP rapport

November 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Michelle Lison Rebsdorf, Teknologisk Institut

Morten Bormann Nielsen, Teknologisk Institut

Jeanette Schjøth-Eskesen, Teknologisk Institut

Peter Rosborg, Teknologisk Institut

Dennis Smidt, Berendsen Textil Service A/S

Jan Hansen, AL-2 Teknik A/S

Orla U. Jensen, Dankalk K/S

Peder Maribo, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet

ISBN: 978-87-7038-243-4

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	5
2.	Summary and conclusion	6
2.1	Method for analyzing microplastic and micro rubber	6
2.2	The development of a decentralized wastewater treatment unit	7
3.	Sammenfatning og konklusion	8
3.1	Analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi	8
3.2	Udviklingen af en decentral renseløsning til vaskerispildevand	9
4.	Introduktion	10
4.1	Baggrunden for projektet	10
4.2	Formål	11
Del 1: Analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi		12
5.	Udvikling af analysemetoden	12
5.1	Analysemetoden ved projektets start	12
5.2	Krav til den udviklede analysemetode	13
6.	Prøveoprensning	14
6.1	Oprensningsproceduren trin for trin	14
6.1.1	Kemisk oxidation	15
6.1.2	Enzymatisk behandling	15
6.1.3	Densitetsseparation	15
6.2	Udvikling af oprensningsmetoden	15
6.2.1	Optimering af reaktionstid med oxidationsmiddel	16
6.2.2	Alternative oxidationsmidler	16
7.	Analyse af mikroplast og mikrogummi med Raman-spektroskopi	19
7.1	Ramanspektroskopi til materialebestemmelse	19
7.1.1	Ramanspektroskopi til karakterisering af gummi indeholdende carbon black	20
7.2	Den udviklede målemetode trin for trin	23
7.2.1	Valg af måleområde og fotografering under mikroskop (Trin 1-2)	26
7.2.2	Billedbehandling for at fastlægge centrum af partiklerne (Trin 3)	29
7.2.3	Ramanmåling af alle partikler (Trin 4-5)	31
7.2.4	Bestemmelse af plasttype ud fra målte Ramandata (Trin 6a)	33
7.2.5	Identifikation af dækgummi ud fra målte Ramandata (Trin 6b)	35
7.2.6	Bestemmelse af partikelstørrelse (Trin 7)	37
7.2.7	Estimat af masser og total mikroplastkoncentration (Trin 8-10)	38
Del 2: Separationsanlæg til decentral rensning af vaskeri-spildevand		40
8.	Udvikling af decentral renseløsning målrettet fjernelse af mikroplast og mikrogummi	40
8.1	Separationsteknologiens anvendelse og funktion	40

8.1.1	Kemisk fældning	41
8.1.2	Flokkulering ved polymertilsætning	41
8.1.3	Filtrering over båndfilter	42
8.1.4	Anlægsopbygning	43
8.2	Det udviklede pilotanlæg	44
9.	Pilotforsøg med separationsanlæg på Berendsens måttevaskeri i Karup	46
9.1	Indledende pilotforsøg: Indstilling af driftsparametre	46
9.2	Primære pilotforsøg: Dokumentation af rensegrad	48
9.2.1	Spikingforsøg med fluorescerende mikroplastpartikler	48
9.3	Dokumenteret renseevne	50
9.3.1	Organisk stof	50
9.3.2	Mikroplast og mikrogummi generelt	50
9.3.3	Mikroplastpartikler >100 µm	54
10.	Diskussion	58
10.1	Tilbageholdelse af organisk materiale med henblik på biogasproduktion	58
10.2	Tilbageholdelse af mikroplast og mikrogummi	58
10.2.1	Måleusikkerhed	59
10.3	Vurdering af driftsperformance og markedspotentiale	59
11.	Konklusion	60
12.	Perspektivering	61
13.	Referencer	62

1. Forord

Dette er afslutningsrapporten for projektet *"Bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand, herunder fjernelse af mikroplast"* under Miljøstyrelsens tilskudsordning MUDP 2017. Projektet forløb i perioden december 2017 til november 2019 i et samarbejde mellem AL-2 Teknik A/S, Berendsen Textil Service A/S, Dankalk K/S, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet og Teknologisk Institut.

Projektet havde to overordnede formål:

- at udvikle en analysemetode til karakterisering og kvantificere af mikroplast- og mikrogummipartikler samt mikrofibre.
- at udvikle en teknologi til bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand fra et måttevaskeri med henblik på fjernelse af mikroplast og mikrogummi samt tilbageholdelse af organisk stof.

I projektet blev der udviklet en decentral renseløsning baseret på AL-2 Separationsanlæg. Renseløsningen, som var målrettet fjernelse af mikroplast fra vaskerispildevand, blev etableret som et pilotanlæg og testet på Berendsens måttevaskeri i Karup.

Baseret på den udviklede analysemetode blev rensegraden ift. mikroplast undersøgt. Enkeltpartikler i ind- og udløbsvand fra separationsanlægget kunne således karakteriseres med henblik på at bestemme plasttype og partikelstørrelse, og derved kunne koncentrationerne af både mikroplast og mikrogummi beregnes. Denne rapport giver et overblik over det arbejde, der er udført i projektet.

Projektets styregruppe bestod af:

- Jan Hansen, AL-2 Teknik A/S
- Dennis Smidt, Berendsen Textil Service A/S
- Orla U. Jensen, Dankalk K/S
- Peder Maribo, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet
- Michelle Lison Rebsdorf, projektleder, miljøingeniør, Teknologisk Institut.

Øvrige aktive projektdeltagere:

- Anders Kliver, Berendsen Textil Service A/S
- Jonas Hvenegaard, Berendsen Textil Service A/S
- Jesper Schmidt, Berendsen Textil Service A/S
- Morten Lythje Larsen, Produktionschef, Berendsen Textil Service A/S
- Morten Bormann Nielsen, konsulent, ph.d., Teknologisk Institut
- Jeanette Schjøth-Eskesen, civilingeniør i kemi og bioteknologi, Teknologisk Institut
- Peter Rosborg, civilingeniør i kemi og bioteknologi, Teknologisk Institut
- Hanne Løkkegaard, tidligere seniorprojektleder ved Teknologisk Institut
- Jonas Arpe, studerende, Erhvervsakademi Aarhus
- Silas Hauge, bachelorstuderende, Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet
- Bjarke Nørskov Olsen, bachelorstuderende Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet.

Aarhus marts 2020

2. Summary and conclusion

There is a great focus on the release of microplastics to our aquatic environments in relation to stormwater and wastewater discharges. Some industries e.g. laundry facilities, such as Berendsen mat laundries, are expected to produce wastewater with a high content of microplastics e.g. fibers from mats and clothing as well as plastic and rubber particles from the wiping of shoes.

This project has focused on the development of a decentralized wastewater treatment unit based on the combination of chemical precipitation, flocculation and belt filter technology for the removal of microplastics and organic matter in laundry wastewater. Also, the project aimed to develop a valid analysis method for qualifying and characterizing of microplastics - with special focus on microfibers - and micro rubber found in laundry wastewater.

2.1 Method for analyzing microplastic and micro rubber

The development of the analysis method was based on an existing method using Raman Spectroscopy for microplastic characterization. The analysis method applied has been developed and optimized by Danish Technological Institute in several R&D projects during the past five years and was further improved in this specific project. In order to fulfill the requirements for the method, the project has focused on improving the sample purification and preparation before the measurement as well as fine-tuning the analysis technique through the developing and application of several algorithms.

The purpose of the purification procedure is to remove organic and inorganic residual material from the sample while leaving particles and fibers of plastic and rubber intact. During this project, the purification process was optimized in order to shorten the duration of the whole procedure. Initially, the procedure took a total of 9 days, but was reduced to 6 days, without compromising the removal of organic material. Furthermore, different oxidizing agents were tested on rubber and four different types of plastics to ensure that the chemical treatment applied, did not degrade microplastics and micro rubber in the samples. However, it was not possible to find one suitable oxidant for the purification of both microplastics and micro rubber. Therefore, two parallel purification procedures were developed, with potassium hydroxide as the chemical oxidant for the purification of micro rubber and hydrogen peroxide as a chemical oxidant for the purification of microplastics.

The project succeeded in developing a significantly improved analysis method based on Raman spectroscopy for measuring microplastics and micro rubber. The method enables the characterization and mass determination of a large number of particles - typically between 10,000 and 30,000 particles in one sample - as small as 15-20 μm in diameter. The implementation of several developed algorithms enables the method to identify all the common types of plastics as well as tire rubber and at the same time discard other extraneous materials such as sand and asphalt. In addition, the developed analysis method can translate these measurements into an estimate of the total mass of different plastic types and rubber in a given sample.

2.2 The development of a decentralized wastewater treatment unit

The development of a decentralized wastewater treatment unit for removal of microplastics and organic matter in laundry wastewater was based on AL-2 Teknik's separation technology. The main success criteria for the developed wastewater treatment unit was that it should be able to retain 50 % of the organic matter and 80 % of microplastic particles and fibers > 10 µm in laundry wastewater. Extensive laboratory and pilot tests have been carried out in the project to further develop AL-2 Teknik's separation technology to meet these requirements.

Laboratory tests have been performed to identify the most suitable chemical agents for chemical precipitation and subsequent flocculation with respect to the removal of both organic matter and microplastics using a belt filter. Afterwards, a pilot plant based on the separation technology was developed and pilot tests were carried out at Berendsen mat laundry facilities in Karup, Central Jutland.

Test results of a spiking test showed that 99.99 % of ca. 1 million microplastic particles (100 µm in diameter) were removed in the separation plant. Furthermore, the pilot plant was able to remove 98% of the microplastic and micro rubber (particle size > 10 µm) in the laundry wastewater. In addition, 66-82 % of the organic material in the wastewater was retained.

3. Sammenfatning og konklusion

Både nationalt og internationalt er der stor fokus på udledningen af mikroplast til vores vandmiljøer fra bl.a. afstrømmet regnvand og kommunalt spildevand generelt. Vaskerier såsom måttevaskerierne hos Berendsen forventes at udgøre en væsentlig kilde ift. mikroplast i kommunalt spildevand. I spildevandet fra måttevaskerierne ender fx. mikroplastfibre fra tøj og fra slid på måtterne under brug, samt partikler af plast og gummi, som er blevet afsat i måtterne ved aftørring af fodbøj.

Dette projekt har fokuseret på udviklingen af en decentral renseløsning baseret på en kombination af kemisk fældning, flokkulering og båndfilterteknologi, der er målrettet fjernelsen af mikroplast og organisk stof i vaskerispildevand. Projektet havde samtidig til formål at udvikle en valid målemetode til kvantificering og karakterisering af mikroplast og mikrogummi i vaskerispildevand med særligt fokus på mikrofibre.

3.1 Analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi

Udviklingen af en analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi tog i projektet udgangspunkt i de eksisterende analysemetoder, der er baseret på Ramanspektroskopi til måling af mikroplast. Den anvendte analysemetode er blevet udviklet og optimeret af Teknologisk Institut i flere udviklingsprojekter i løbet af de sidste fem år og er blevet yderligere forbedret i dette specifikke projekt.

For at kunne opfylde de opstillede krav til analysemetoden er der i projektet blevet arbejdet med dels at forbedre prøveoprensningen med henblik på at reducere støjsignaler fra organiske rester i prøven, og dels at fin tune måleudstyret og udvikle en række algoritmer, som kunne forbedre målepræcisionen. Der er i den forbindelse gjort mange overvejelser i forhold til at minimere usikkerheder og samtidig effektivisere hvert enkelt trin i metoden, således at analysemetoden samlet set både leverer et korrekt resultat og samtidig ikke bliver for omkostnings tung.

Formålet med prøveoprensningen forud for selve Raman-målingen er at fjerne organisk og uorganisk restmateriale fra prøven, mens partikler og fibre af plast og gummi forbliver intakte. I dette projekt blev oprensningsprocessen optimeret med henblik på at reducere det samlede tidsforbrug. Oprindeligt tog proceduren i alt 9 døgn, men den optimering af metoden, der er foretaget i dette projekt, har resulteret i, at det samlede tidsforbrug nu er reduceret til 6 døgn, uden at der er gået på kompromis med fjernelsen af organisk materiale.

I dette projekt blev oprensningsprocessen optimeret med henblik på at forkorte varigheden af hele proceduren. Oprindeligt tog proceduren i alt 9 dage, men dette kunne i projektet reduceret til 6 dage uden at kompromittere fjernelsen af organisk materiale. Endvidere blev forskellige oxidationsmidler testet på gummi og fire forskellige plasttyper for at sikre, at den anvendte kemiske behandling ikke nedbrød mikroplast og mikrogummi i prøverne. Det var imidlertid ikke muligt at finde et oxidationsmiddel, som var velegnet til oprensning af både mikroplast og mikrogummi. Derfor blev der udviklet to parallelle oprensningsprocedurer, således at det ift. oprensning for mikrogummi anbefales at benytte kaliumhydroxid, mens det til oprensning af mikroplast anbefales at anvende hydrogenperoxid som kemisk oxidationsmiddel.

Det er i projektet lykkedes at udvikle en markant forbedret metode til måling af mikroplast og mikrogummi, som kan måle partikler helt ned til 15-20 µm i størrelse. Med denne målemetode er det muligt at bestemme både type og masse for et stort antal partikler - typisk mellem 10.000 og 30.000 partikler i én prøve. Metoden er i stand til at identificere alle de almindelige typer brugsplast samt dæk gummi og samtidig frasortere andre uvedkommende materialer såsom sand og asfalt. Desuden kan den optimerede målemetode omsætte disse målingerne til et estimat af den samlede masse af gummi- og plasttyperne i en given prøve.

3.2 Udviklingen af en decentral renseløsning til vaskerispildevand

Udviklingen af en decentral renseløsning målrettet fjernelse af mikroplast og organisk stof i vaskerispildevand tog udgangspunkt i AL-2 Tekniks velafprøvede separationsteknologi. De primære succeskriterier for den udviklede renseløsning var, at den skulle kunne tilbageholde 50% af det organiske stof og 80% af mikroplastpartikler og fibre > 10 µm i vaskerispildevandet. Med henblik på at videreudvikle AL-2 Tekniks separationsteknologi til at kunne imødekomme disse krav, blev der i projektet gennemført en række omfattende laboratorie- og pilotforsøg.

Laboratorietest er blevet udført for at identificere den mest egnede kombination og dosering af koagulant og polymer i forhold til at opnå en tilfredsstillende fjernelse af både organisk stof og mikroplast over båndfilteret. Herefter blev der baseret på separeringsteknologien udviklet et pilotanlæg, og der blev udført pilotforsøg hos Berendsens måttevaskeri i Karup i Midtjylland.

Testresultaterne fra et spikingforsøg viste, at 99,99 % af ca. 1 mio. 100 µm mikroplastpartikler blev fjernet i separationsanlægget. Endvidere var pilotanlægget i stand til at fjerne 98% af mikroplast og mikrogummi (partikelstørrelse > 10 µm) i vaskerispildevandet, mens 66-82% af det organiske materiale i spildevandet blev tilbageholdt. I forhold til at reducere udledningen af mikroplast fra måttevaskeriet er der således et stort potentiale i at implementere en tilsvarende løsning i fuld skala.

Ved at benytte den udviklede teknologi er det muligt at kombinere fjernelsen af mikroplast og organisk materiale i én renseløsning. Dette resulterer ikke kun i en mindre belastning til forsyningsvirksomhedernes rensningsanlæg, men giver samtidig mulighed for at udnytte det organiske materiale til energi gennem biogasproduktion. Teknologien giver således mulighed for at implementere en decentral renseløsning, som både er bæredygtig og til gavn for miljøet ift. at mindske udledningen af mikroplast. Ydermere er AL-2 Tekniks separationsanlæg et relativt simpelt anlæg, som kun kræver et minimum af tilsyn og vedligeholdelse. I sammenligning med lignende teknologier er separationsanlægget yderst konkurrencedygtigt, hvad angår både indkøb, implementering og drift af anlægget.

4. Introduktion

4.1 Baggrunden for projektet

Der har de seneste været stor bevågenhed på udledningen af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger og udløb fra rensningsanlæg til vandmiljøet. Fokus har ofte været på at begrænse eller kontrollere udledningen fra disse kilder, mens der har været mindre fokus på decentrale renseløsninger målrettet fjernelse af mikroplast direkte ved punktkilder som eksempelvis måttevaskerier. Netop måttevaskerier forventes at være en væsentlig kilde til mikroplast (Miljøstyrelsen 2015), da spildevandet her både kan indeholde mikroplast fra vejstøv, som efterlades på måtterne ved aftørring af fodtøj, samt mikroplastfibre fra tøj og fra slid på måtterne under måtternes brug og vask.

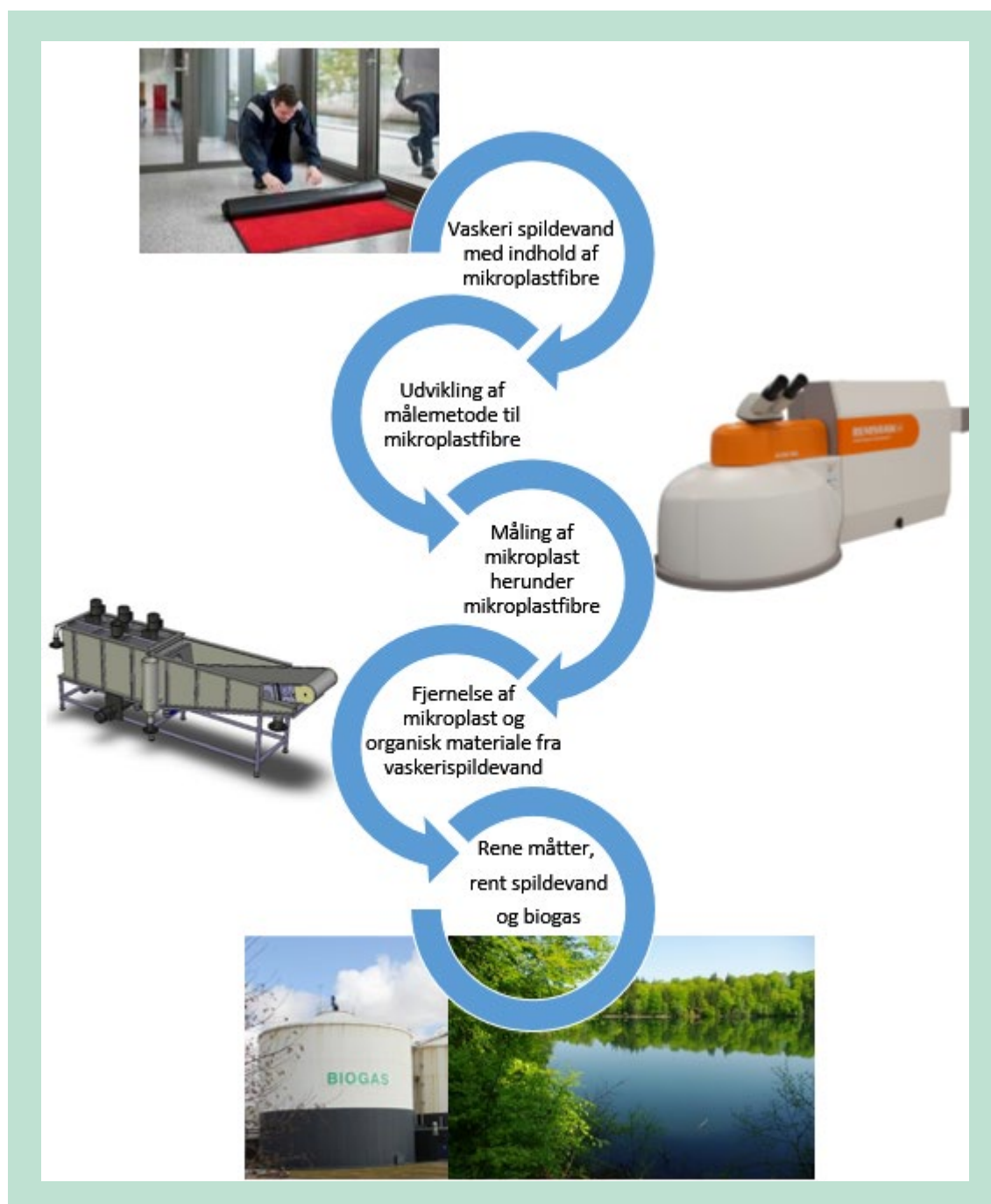
Berendsen, som er en del af Elis, tilbyder leje, vask og levering af kvalitetstekstiler og hygiejneartikler til erhverv og private. På tværs af seks forretningsområder samarbejder Berendsen med tusindvis af virksomheder og organisationer over hele Europa. Ved at medvirke i projektet ønsker Berendsen at bidrage til mere viden om omfanget af mikroplast i industrielle vandspildevandsstrømme og håndteringen heraf. I nærværende projekt har Berendsen stillet sit måttevaskeri i Karup til rådighed for måling af mikroplast i spildevandet og for afprøvning af AL-2 Tekniks separationsanlæg, der er målrettet fjernelse af mikroplast og mikrogummi.

I MUDP-projektet *"Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærdel"* (MUDP, 2015) testede AL-2 Teknik deres båndfilterteknologi som primærrensning af kommunalt spildevand. Projektet viste, hvordan båndfilterteknologien kunne kombinere høj hydraulisk kapacitet med opbygningen af en filterkage på båndfilteret, som muliggjorde tilbageholdelse af organisk stof og mikroplast. Med udgangspunkt i disse erfaringer var formålet med dette projekt at udvikle en bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand, som kombinerede fjernelse af organisk stof med rensning for mikroplast. Herved kan en stor del af mikroplasten fjernes decentralt, inden vaskerispildevandet blandes med husholdningsspildevand og efterfølgende ledes til forsyningsvirksomhedens rensningsanlæg. Spildevandet fra vaskerierne vil således udgøre en mindre belastning på forsyningsvirksomhedernes rensningsanlæg, og samtidig vil det organiske materiale, som tilbageholdes med mikroplasten, kunne udnyttes til biogasproduktion.

I dag findes der ikke en valid og standardiseret metode til måling af mikroplast, hvorfor der i dette projekt også blev fokuseret på udvikling af en analysemetode, som kan måle og kvantificere fibre og partikler bestående af forskellige plastmaterialer og af gummi. Især målingen af fibre er en meget aktuell udfordring, når det kommer til måling af mikroplast i vaskerispildevand, idet fibre kræver en nænsom prøveforberedelse og også måleteknisk kan være vanskelige at håndtere.

Mere viden om muligheder og potentialer for decentral rensning af vaskerispildevand kan skabe grundlag for en mere kvalificeret dialog omkring behov for og krav til implementeringen af renseløsninger hos industrier, hvor spildevandet potentielt kan indeholde betydelige mængder mikroplast. Med en veludviklet separationsteknologi målrettet fjernelsen af mikroplast og organisk stof kan denne type renseløsning blive en vigtig byggesten i den strategiske satsning hen imod fokusering på decentral rensning af vaskerispildevand på både nationalt og internationalt niveau. Det anslås, at der er behov for ca. 50 filtreringsenheder til vaskerier og lignende virksomheder alene i Danmark over de næste 5 år, såfremt der kommer et krav til fjernelse af mikroplast fra spildevand.

Projektets delelementer er illustreret i FIGUR 1.



FIGUR 1. Projektets delelementer og output.

4.2 Formål

Formålet med dette projekt var at udvikle en filterteknologi til fjernelse af organisk materiale og mikroplast i vaskerispildevand. Projektet havde desuden til formål at videreudvikle eksisterende analysemetoder med henblik på at bestemme koncentrationen af forskellige typer mikroplast og mikrogummi i hhv. ubehandlet og behandlet spildevand fra Berendsens måttevaskeri i Karup.

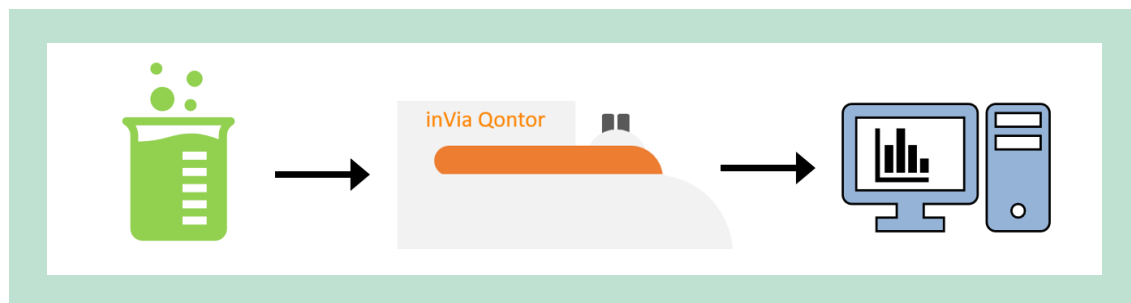
Del 1: Analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi

5. Udvikling af analysemetoden

5.1 Analysemetoden ved projektets start

Udviklingen af en analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi tog i projektet udgangspunkt i eksisterende analysemetoder baseret på Ramanspektroskopi til måling af mikroplast og i den metode, der blev udviklet i VTUF-projektet "*Udvikling af valide analysemetoder og screening af mikroplast i spildevandsanlæg*" (2015), samt i MUDP-projektet "*Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærdele*" (2015).

Analysemetoden til måling af mikroplast og mikrogummi i vandprøver kan overordnet set opdeles i tre faser som illustreret i FIGUR 2: Først oprenses prøven, således at mikroplasten isoleres fra "resten" af prøveindholdet (fase 1). Herefter lokaliseres og karakteriseres hver enkelt plastpartikel ved brug af Ramanspektroskopi (fase 2), som i samspil med digitale værktøjer (fase 3) dels giver information om den enkelte partikel, og dels beregner mikroplastindholdet i den oprindelige prøve.



FIGUR 2. Den udviklede metode til måling af mikroplast og mikrogummi kan overordnet opdeles i tre faser: Prøveoprensning, Ramanspektroskopimåling og kompleks databehandling.

Metoden var ved projektets start i langt overvejende grad ikke automatiseret. Dette betød i praksis, at en operatør først skulle finde en partikel, placere denne under spektroskopets laser og indsamle data for derefter at finde en ny partikel og gentage processen. Med denne tilgang var det muligt at måle omkring 30 partikler i timen eller omkring 240 partikler på en arbejdsdag. Taget i betragtning hvor mange partikler der må forventes at forekomme i en repræsentativ prøve af spildevand, er dette antal alt for lavt til at sikre valide målinger af mikroplast.

De målte data blev efterfølgende sammenlignet med referencedatabaser for at identificere, hvilket materiale hver enkelt partikel bestod af, dog uden at være i stand til samtidig at bestemme den individuelle partikels størrelse. En partikel med en diameter på 200 μm blev således talt på lige fod med en partikel med en diameter på 20 μm , selvom den store partikel indeholder 1000 gange så meget plast som den lille. I forhold til at vurdere miljøeffekter var dette

ekstremt uhensigtsmæssigt, da store partikler må forventes at blive nedbrudt til mindre partikler over tid og dermed blive til mange små partikler. De potentielle miljøeffekter bør derfor også vurderes i forhold til massen (volumen) af plastpartikler og ikke nødvendigvis i forhold til antallet af partikler.

Den eksisterende metode var ved projektets start udelukkende i stand til at identificere almindelige plasttyper, som fx polyethylen eller polyester, men kunne ikke påvise gummi fra dæk og måtter eller skelne entydigt mellem asfalt og (dæk)gummi.

5.2 Krav til den udviklede analysemetode

Der er i dette projekt primært lagt vægt på metodens anvendelighed i forhold til at karakterisere mikroplast generelt, og mikrofibre i særdeleshed. Et af hovedmålene var, at metoden skulle være i stand til at detektere alle typer partikler, der kunne tænkes afsat i dørmåtter ved almindelig brug, samt materiale fra selve måtterne. Da et stort antal måtter ved indgangspartier befinder sig tæt på veje og parkeringspladser, var det væsentligt, at metoden også kunne finde partikler af dækgummi. Partikler af denne type indeholder store mængder carbon black, som absorberer det lys, der benyttes ved spektroskopiske analysemetoder. Carbon black er også et meget udbredt fyldstof i sorte gummibaser på måtter, hvor det bruges til at justere de mekaniske egenskaber.

I dette projekt er analysemetoden derfor blevet videreudviklet med henblik på a) entydigt at kunne detektere, måle og karakterisere forskellige typer mikroplast, herunder også gummipartikler fra dæk og måtter, indeholdende carbon black, b) at kunne karakterisere enkeltpartikler helt ned til 10 µm og baseret på partiklens størrelse beregne dens individuelle masse, og c) at kunne anvendes til at bestemme koncentrationer af mikroplast og mikrogummi samt mikrofibre i vaskerispildevand.

I forhold til at kunne opfylde de opstillede krav til analysemetoden er der i projektet blevet arbejdet med dels at forbedre prøveoprensningen med henblik på at reducere støjsignaler fra organiske rester i prøven, og dels at finjustere måleudstyret og udvikle en række algoritmer, som kunne forbedre målepræcisionen. Der er i den forbindelse gjort mange overvejelser i forhold til at minimere usikkerheder og samtidig effektivisere hvert enkelt trin i metoden, således at analysemetoden samlet set både leverer et korrekt resultat, og samtidig ikke bliver for omkostningstung.

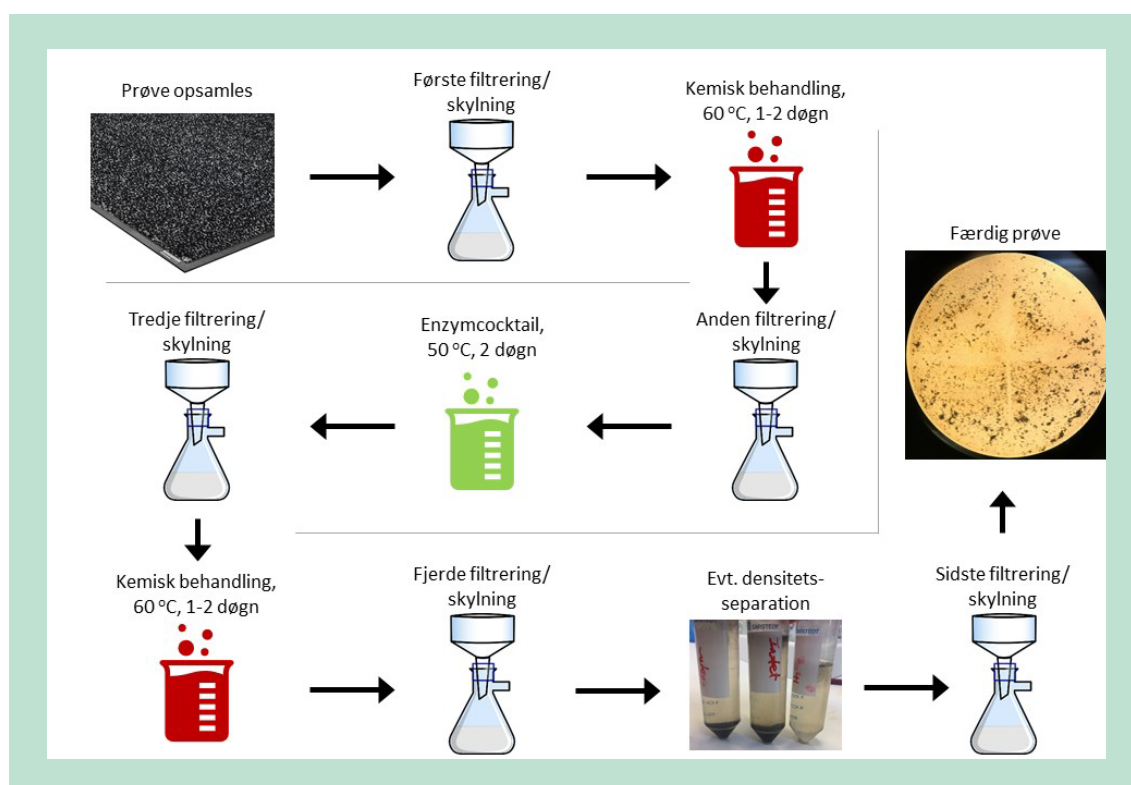
Parallelt med dette projekt har Teknologisk Institut deltaget i MUDP-projektet *"Udvikling af teknologi til fjernelse af mikroplast fra regnvandsbetingede udledninger"* (2016-2019). Dette søsterprojekt har i langt overvejende grad haft de samme metodebehov, hvilket har medført, at metodeforbedringer udført i det ene projekt med det samme er kommet det andet til gavn og omvendt. Af samme årsag giver det ikke mening at foretage en kunstig opdeling, der skelner mellem, hvilke metodeforbedringer der er fremkommet i hvilket projekt. Derfor vil metodekapitlerne i udgangspunktet være næsten ens for begge projektrapporter, men med små forskelle, der relaterer sig til de to projekters fokusområder. I de følgende kapitler beskrives udviklingsarbejdet for metoden således som én sammenhængende proces.

6. Prøveoprensning

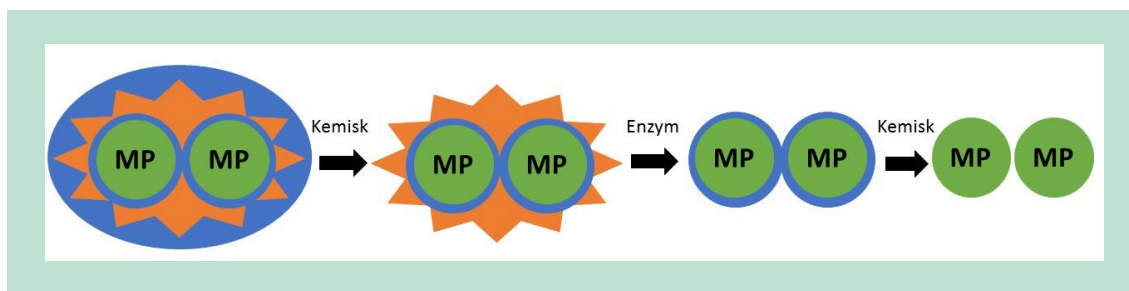
En effektiv oprensning af prøven forud for selve analysen skal sikre, at organiske og uorganiske restmaterialer fjernes fra prøven, mens mikroplastpartiklerne bliver tilbage. Oprensningen skal samtidig være så skånsom, at plastpartiklerne ikke risikerer at blive ødelagt. Der findes dog ikke en standardiseret oprensningsmetode til behandling af vandprøver med henblik på analyse for mikroplast og mikrogummi (Nielsen, M. et al., 2018). I dette projekt er der derfor taget udgangspunkt i og videreudviklet på en oprensningsprocedure anvendt på spildevandsprøver. Der er på baggrund heraf blevet udviklet en oprensningsprocedure, som består af kemiske og enzymatiske behandlinger efterfulgt af densitetsseparation.

6.1 Oprensningsproceduren trin for trin

Oprensningsproceduren foregår i flere trin, som er illustreret i den skematiske oversigt i FIGUR 3. Først udtages en repræsentativ delmængde af prøven, som overføres til et 10 µm stålfilter. Herefter følger den første kemiske behandling, efterfulgt af enzymbehandling og dernæst endnu en kemisk behandling (FIGUR 4). Om nødvendigt afsluttes oprensningsproceduren med en densitetsseparation af de tilbageværende partikler. Mellem hvert oprensningstrin tilbageholdes prøvematerialet på et 10 µm stålfilter, og til slut overføres det oprensede prøvemateriale til et 5 µm sølvfilter, som benyttes til den efterfølgende Ramananalyse.



FIGUR 3. Oprensningsproceduren trin for trin.



FIGUR 4. Kemisk og enzymatisk oprensning af mikroplast (MP) i vandprøver. Den kemiske behandling (trin 1) har til formål at oxidere let nedbrydeligt organisk materiale (illustreret med blåt), mens enzymerne (trin 2) kløver en række specifikke kemiske bindinger i organiske materialer, som er svært nedbrydelige, fx stivelse (illustreret med orange). Når de kemiske bindinger er brudt, kan den afsluttende kemiske behandling (trin 3) færdiggøre arbejdet med at oxidere det tilbageværende, let nedbrydelige organiske materiale.

6.1.1 Kemisk oxidation

Formålet med den kemiske behandling er, at den skal nedbryde organisk materiale, men samtidig være så skånsom som muligt over for de forskellige plasttyper, som findes i prøven. Den oprensningsprocedure, der tages udgangspunkt i i projektet, anvender hydrogenperoxid til den kemiske behandling. Men da hydrogenperoxid potentielt kan nedbryde gummipartikler, er det ikke hensigtsmæssigt at benytte dette oxidationsmiddel til oprensning af prøver, som forventeligt kan indeholde denne type partikler. I forhold til at optimere på oprensningsproceduren var det primære fokus i projektet derfor at undersøge alternative oxidationsmidler, som kunne sikre en effektiv fjernelse af organiske restmaterialer uden at nedbryde gummipartiklerne i prøven. I projektet blev tre reagenser testet og evalueret i forhold til nedbrydningen af udvalgte plasttyper, hvilket fremgår af afsnit 6.2.2.

6.1.2 Enzymatisk behandling

Til den enzymatiske behandling af prøven blev der anvendt en enzymblanding fra Novozymes bestående af lipase, protease, cellulase, mannanase og alfaamylase. Enzymerne blev udvalgt med henblik på til at nedbryde rester af organisk materiale, som kunne forventes at være til stede i spildevand. Protease, lipase og cellulase nedbryder hhv. proteiner (cellerester), lipider (fedtstoffer) og cellulose (fx rester af toiletpapir), mens amylase og mannanase nedbryder stivelses- og sukkerstoffer.

6.1.3 Densitetsseparation

I spildevandet fra et måttevaskeri er det forventeligt, at en stor del af de suspenderede stoffer udgøres af sand, småsten og asfalt. Mens de største partikler kan fjernes ved filtrering af prøven forud for selve oprensningen, kan en densitetsseparation af det oprensede prøvemateriale adskille de tilbageværende mindste uorganiske partikler fra mikroplast og mikrogummi. Til dette formål benyttes en opløsning af zinkchlorid, der med en densitet på $1,6 \text{ g/cm}^3$ gør det muligt at adskille de to fraktioner. Prøvematerialet suspenderes i opløsningen, som centrifugeres, og derved opdeles partiklerne i en tydelig top- og bundfraktion af hhv. mikroplast/mikrogummi og sand.

6.2 Udvikling af oprensningsmetoden

Med henblik på at videreudvikle oprensningsmetoden og optimere den ift. dens anvendelse på vaskerivandsprøver blev der i projektet primært fokuseret på dels at reducere det samlede tidsforbrug for hele oprensningsproceduren, og dels at finde alternative oxidationsmidler, som sammenlignet med hydrogenperoxid er mere skånsomme over for gummipartikler, og som heller ikke nedbryder måttefibre.

6.2.1 Optimering af reaktionstid med oxidationsmiddel

Oprensningsproceduren, som der i dette projekt blev taget udgangspunkt i, tager samlet set ni døgn at gennemføre, hvilket primært skyldes, at både den kemiske oxidation og den enzymatiske behandling er særdeles tidskrævende. I projektet blev det derfor undersøgt, om det var muligt at afkorte varigheden af disse trin uden at kompromittere fjernelsesgraden af organisk materiale. Hvert enkelt trin tog i udgangspunktet tre døgn, dvs. ni døgn i alt for hhv. to kemiske behandlinger og en enkelt enzymatisk behandling. I projektet blev effekten af at afkorte behandlingstiden til hhv. to og et enkelt døgn pr. behandlingstrin undersøgt.

Ved testen blev hydrogenperoxid benyttet som oxidationsmiddel i de kemiske oprensningstrin, og fjernelsen af organisk materiale blev vurderet på baggrund af målinger af det kemiske iltforbrug i prøven (COD), hvilket svarer til organisk materiale. Resultaterne fremgår af TABEL 1.

TABEL 1. Fjernelsesgraden af organisk materiale i vandprøver ved forskellige behandlingstider.

Reagens	Reaktionstid [døgn]	Fjernelse af organisk materiale [%]
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	3 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 3	96 $\pm$ 3
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	2 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 2	94 $\pm$ 1
$H_2O_2 \rightarrow$ Enzymcocktail $\rightarrow H_2O_2$	1 $\rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 1	90 $\pm$ 1

Af resultaterne i TABEL 1 fremgår det, at der ved en oprensningsprocedure baseret på kun et enkelt døgn pr. trin blev fjernet 90 % af det organiske materiale. Ved i stedet at benytte to døgn pr. trin kunne der opnås en fjernelsesgrad på 94 %, mens tre døgn varighed pr. trin ikke gav anledning til en nævneværdig forbedring af fjernelsesgraden (96 %). Baseret på disse tal kunne den samlede varighed af oprensningsproceduren altså reduceres fra ni til seks døgn, uden at dette havde nogen synderlig indvirkning på fjernelsen af det organiske materiale.

6.2.2 Alternative oxidationsmidler

Da det er erfaret, at hydrogenperoxid kan nedbryde mikrogummi, blev kaliumhydroxid og fentonreagens undersøgt ift. deres anvendelse som alternative oxidationsmidler. Kaliumhydroxid (KOH) benyttes allerede til oprensning af plastik i havmiljøprøver (Kühn, S. et al., 2017), hvorfor dette oxidationsmiddel også kunne være et godt bud som oxidationsmiddel til oprensning af spildevandsprøver. Fentonreagens blev udvalgt som et muligt alternativ til hydrogenperoxid, da den forkorter oprensningstiden uden at gå på kompromis med en høj fjernelsesgrad af organisk materiale. Fentonreagens består af en blanding af hydrogenperoxid og jernioner, som virker som katalysator og dermed får oxidation af organisk materiale til at ske hurtigere (Babunusami og Muthukumar, 2014). Fordelen ved at tilføje jernionerne er en hurtig reaktionstid, hvorved man muligvis undgår nedbrydning af plastpartikler ved lang kontaktid. Dog er reaktionen eksotermisk, dvs. varmedannende, og kræver derfor konstant køling for at sikre, at temperaturen ikke overstiger 60 °C, da nogle plasttyper risikerer at smelte over denne temperatur.

Med henblik på at optimere den kemiske oprensning blev det undersøgt, om de tre oxidationsmidler helt eller delvis ville nedbryde forskellige plasttyper. Reagenserne blev testet på kunstige vandprøver med gummi og fire plasttyper udvalgt på baggrund af deres forskelligartede kemiske sammensætning og struktur. De testede plasttyper er listet i TABEL 2. Effekten af den kemiske oprensning blev vurderet ud fra massetabet på gummi og de fire plasttyper.

Kunstige prøver med kendt indhold af gummi og de fire typer plast blev oprenset som foreskrevet med de tre forskellige oxidationsmidler og enzymcocktailen. De samlede masser af de

forskellige plasttyper hhv. før og efter oprensningen blev bestemt, og massetabet blev beregnet. Af resultaterne, som er vist i TABEL 3, fremgår det, at oprensningen med Fentonreagens førte til meget høje massetab, hvorfor det blev vurderet, at dette reagens ikke var velegnet som oxidationsmiddel i den pågældende anvendelse. Hydrogenperoxid var det mest skånsomme oxidationsmiddel over for de fire plasttyper, hvorimod gummi blev kraftigt nedbrudt. Oprensning med kaliumhydroxid var derimod den mest skånsomme over for gummipartiklerne, men dog ikke så skånsom over for plasttypen polyester.

TABEL 2. De fire udvalgte plasttyper og gummi anvendt til test af oxidationsmiddel.

Kemiske navn	Struktur	Densitet	Eksempel på anvendelse
Isopren(2-methyl-1,3-butadien) (gummi)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{---}_n$ (naturgummi)	1,06 g/cm ³ (estimat for bildæk)	Dæk, skosåler samt elastiske materialer
Polyester/polyethylen terephthalat (PET)	$\left[\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$	1,2 g/cm ³	Termoplast, som bruges til pakkematerialer, plastflasker og tekstilfibre
Polyethylen (PE)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{---C} & \text{---C---} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	0,95 g/cm ³	Emballage
Polystyren (PS)	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH---} \right]_n$ 	1,04 g/cm ³	Isoleringsmateriale, flamingo, engangskrus
Polyamid (nylon)	$\left[\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---} \right]_n$ (struktur for nylon 6)	1,15 g/cm ³	Tekstilfibre

TABEL 3. Genfindingsgraden af gummi og de fire testede plasttyper for de tre oxidationsmidler. Genfindingsgraden er baseret på målt masse hhv. før og efter oprensning.

Metode	Genfundet gummi [%]	Genfundet polyester [%]	Genfundet polyethylen [%]	Genfundet polystyren [%]	Genfundet nylon [%]
H ₂ O ₂ →Enzym→H ₂ O ₂	49 ± 2	87 ± 3	93 ± 4	91 ± 3	82 ± 4
KOH→Enzym→KOH	92 ± 2	73 ± 2	93 ± 1	89 ± 2	82 ± 2
Enzym→Fenton	63 ± 13	5 ± 1	22 ± 8	54 ± 13	44 ± 5

Baseret på resultaterne blev det besluttet at benytte kaliumhydroxid som oxidationsmiddel til oprensningen af vaskerispildevandsprøverne i dette projekt. Dette skyldes en forventning om, at spildevand fra et måttevaskeri i sagens natur forventes at indeholde betydelige mængder mikrogummi sammenlignet med indholdet af polyester.

Med henblik på at teste oxidationsmidlets effekt ift. at nedbryde det organiske materiale i vaskerispildevandet blev der foretaget supplerende oprensningsforsøg målrettet nedbrydningen af måttefibre.

Berendsens måtter er baseret på fibre af hhv. bomuld og/eller nylon. Det var derfor forventet, at disse tekstilfibre kunne forekomme i spildevandet fra måttevaskeriet i Karup. Med henblik på at kunne genfinde nylonfibre ved en mikroplastmåling skulle oprensningsmetoden, hvor kaliumhydroxid benyttes som oxidationsmiddel, altså kunne nedbryde bomuldsfibre uden samtidig at påvirke nylonfibre.

For at teste nedbrydningsgraden af de to fibertyper blev bomuldsfibre og mikrofibre af nylon behandlet med den optimerede oprensningsmetode, dvs. to døgns kemisk behandling efterfuldt af to døgns enzymatisk behandling og afslutningsvis to døgns kemisk behandling. Masse-
tabet af bomulds- og nylonfibre under oprensningen blev bestemt ved at tørre og afveje fibre hhv. før og efter oprensningen. Masse-
tabet for de to materialer, som fremgår af TABEL 4, viste som forventet, at massen af bomuldsfibre i prøven blev næsten halveret, mens kun en meget lille del af nylonfibre blev nedbrudt under oprensningen.

TABEL 4. Masse-
tab af nylon og bomuld efter oprensning.

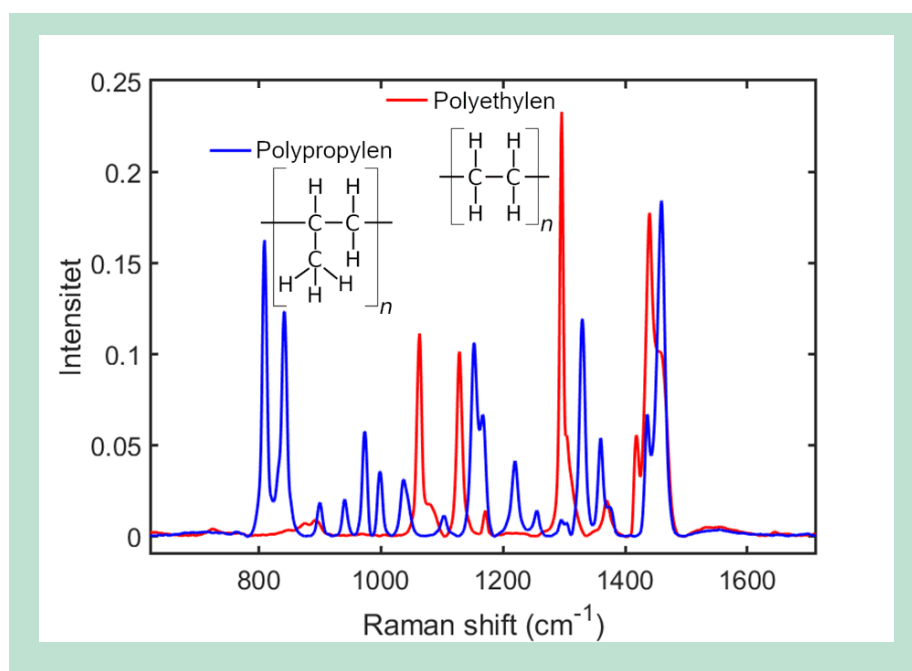
Materiale	Masse- tab [%]
Nylon	6,7
Bomuld	45,1

7. Analyse af mikroplast og mikrogummi med Raman-spektroskopi

7.1 Ramanspektroskopi til materialebestemmelse

Den udviklede metode til bestemmelse af mikroplast og mikrogummi benytter Ramanspektroskopi som sit centrale værktøj. Denne teknik kan overordnet set bruges til at opnå information om de kemiske bindinger, der er til stede i det materiale, der måles på. Der måles således på de molekulære vibrationer, der forekommer i overfladen. I praksis fungerer metoden ved, at prøven belyses med en laser, hvorefter spektrometeret måler de meget små farveændringer i det reflekterede (spredte) lys. Det er disse små farveændringer, som kan relateres til de molekulære vibrationer i overfladen, som lyset ramte.

Idet de molekulære vibrationer er specifikke for, hvilke atomer der indgår i de kemiske bindinger, og hvordan disse er arrangeret rumligt, giver metoden en form for kemisk fingeraftryk for molekyler. Dette fingeraftryk kan være meget forskelligt for polymerer, der i deres struktur ellers minder meget om hinanden, hvilket er illustreret i FIGUR 5, hvor dette fingeraftryk (Ramanspektrum) sammenlignes for polyethylen og polypropylen.



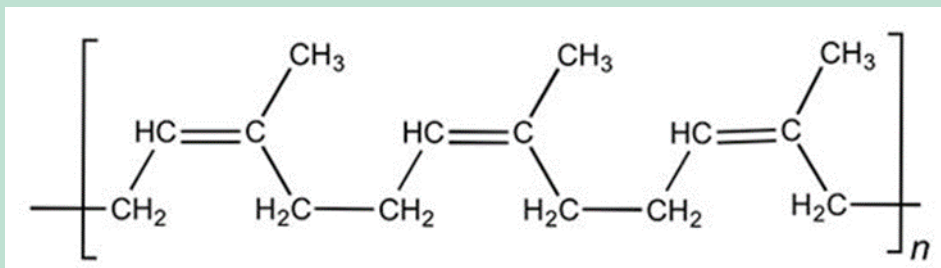
FIGUR 5. Sammenligning af Ramanspektre for polyethylen (rød linje) og polypropylen (blå linje). Den molekulære "rygrad", der gentages tusindvis af gange i de to polymerer, er vist under deres respektive navne. Selvom deres struktur ligner hinanden, så er deres kemiske fingeraftryk, målt med denne teknik, meget forskellige.

Det er denne forskel i kemisk fingeraftryk, som i dette projekt benyttes til dels at skelne mellem forskellige typer (mikro)plast, og dels at skelne disse typer plast fra andre materialer, der forekommer i spildevand (fx sand og andre mineraler). Denne tilgang er især velegnet til at skelne

mellem de mest almindelige plasttyper, fordi de på det molekulære niveau forekommer meget ensartede.

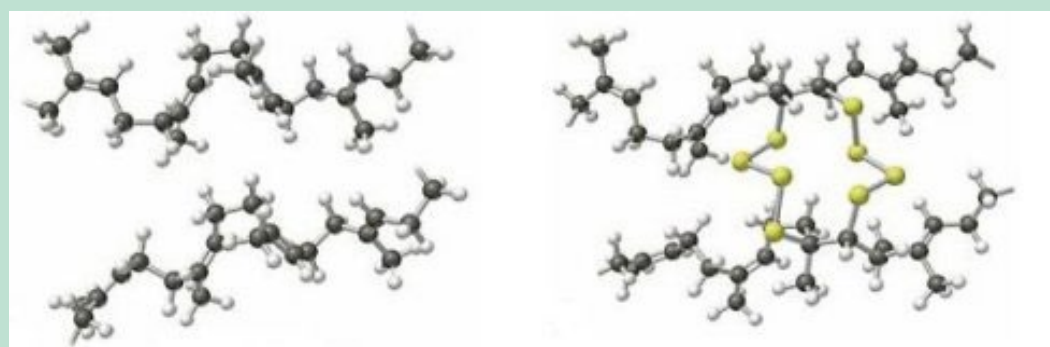
7.1.1 Ramanspektroskopi til karakterisering af gummi indeholdende carbon black

Når det kommer til sort gummi fra fx dæk, er det signal, der opnås med Ramanspektroskopi noget mindre specifikt, hvilket skyldes, at den kemiske opbygning af gummi er mere kompleks: På det kemiske niveau består dækgummi primært af en polymer af molekylet isopren, hvilket betyder, at dets hovedbestanddel er lange kæder med en molekylær struktur som vist i FIGUR 6.



FIGUR 6. En del af en polymerkæde af isopren indeholdende tre isoprenenheder. I typisk naturlig gummi vil værdien af n være et sted mellem 1000 og 10000.

Før gummi benyttes i dæk og andre materialer, udsættes det for en kemisk proces, hvor polymerkæderne krydsbindes med svovl. Ved denne proces, som kaldes vulkanisering, agerer svovl som molekylært bindeled mellem polyisoprenkæderne som vist i FIGUR 7, og hermed opnås en større sammenhængskraft og dermed større styrke af gummiet.

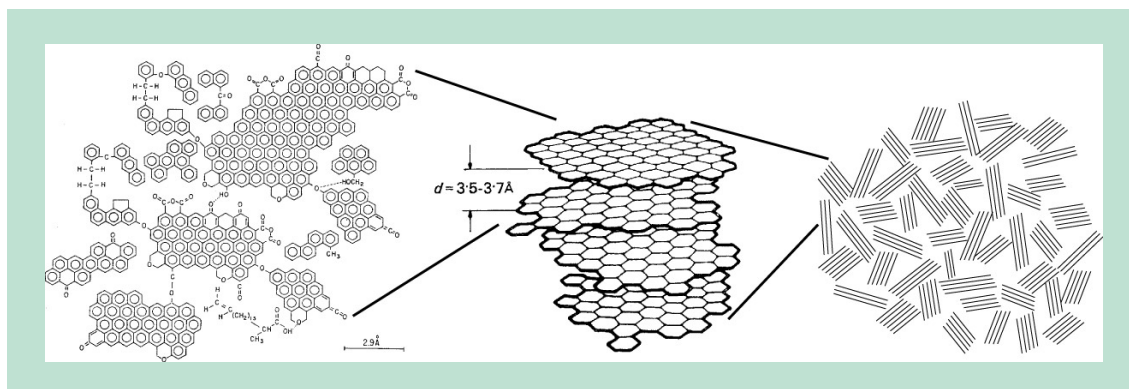


FIGUR 7. Til venstre i figuren ses den molekulære struktur for gummi før vulkanisering, hvor det består af individuelle kæder af polyisopren. Til højre ses den molekulære struktur for gummi efter vulkanisering, hvor kæderne af polyisopren er bundet sammen med svovlbindinger på kryds og tværs tilfældige steder langs molekylerne (Brown, T. et al., 2010).

Under vulkaniseringen binder svovl på tilfældige steder langs polymerkæderne, hvilket medfører, at den molekulære struktur herefter kan opfattes som værende mere "tilfældig". Konse-

kvensen af dette er, at der med Ramanspektroskopi ikke kan opnås et simpelt kemisk fingeraftryk fra dæk. I stedet udsender dækgummi et bredt fluorescenssignal, der ligger som en bred baggrund i spektrene.

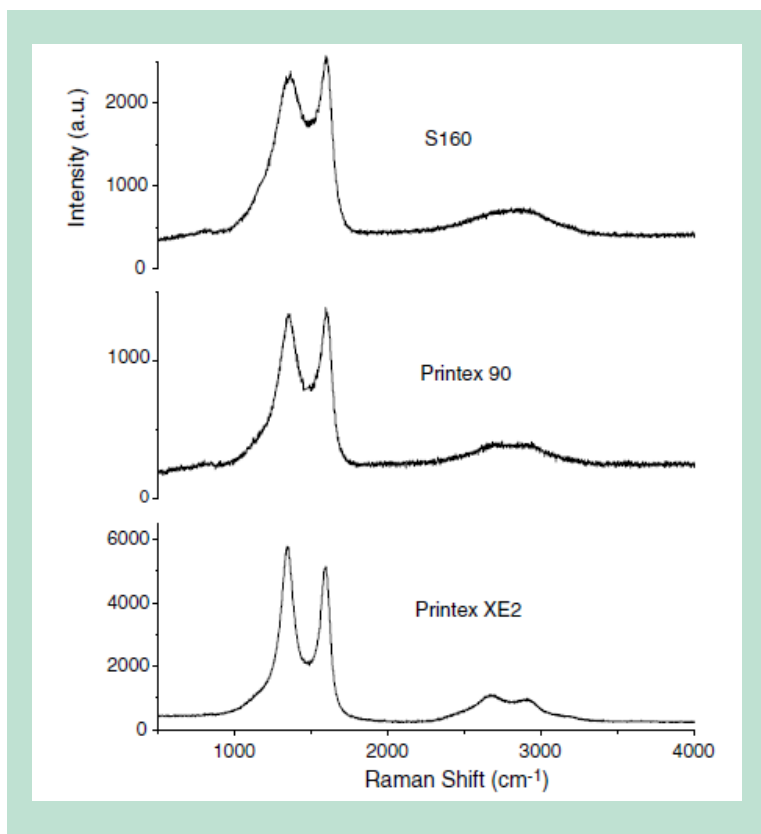
En anden vigtig hovedkomponent i sort gummi er fyldstoffet carbon black, der i bildæks tilfælde udgør 25-35 procent af den samlede masse. Den molekylære struktur af carbon black er illustreret i FIGUR 8. Carbon black består af relativt små flager af grafit (den bikubelignende struktur til venstre og midt i figuren) med forskellige kemiske, funktionelle grupper siddende fast langs kanterne. Flagerne vil have en tendens til at stable sig oven på hinanden (illustreret i midten og til højre i figuren).



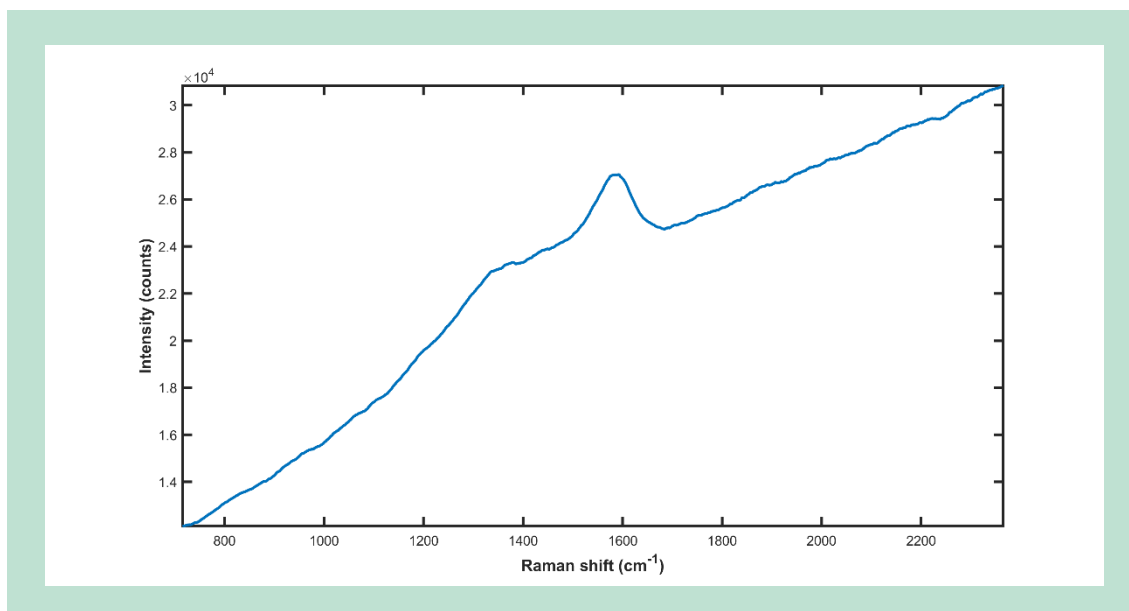
FIGUR 8. Illustration af opbygningen af carbon black. Venstre: Eksempler på mulig molekylær struktur af individuelle flager. Størstedelen består af et hexagonalt net af kulstofatomer, mens der langs kanten af flagerne sidder forskellige funktionelle grupper, typisk indeholdende ilt og brint. Flagerne er ofte krydsbundet til hinanden på forskellig vis. Midten: Illustration af pakningen af individuelle flager, der resulterer i en karakteristisk afstand på 3,5 til 3,7 Å mellem dem. Højre: Mens flagerne har en tendens til at stables i små sandwichstrukturer, er der ikke nogen orden mellem de individuelle stakke. Uddrag af figur fra (Schmidt og Noack, 2000).

Det hexagonale net af kulstofatomer i carbon black forekommer tilpas hyppigt til, at et simpelt Ramansignal fra denne struktur kan træde frem over det brede baggrundssignal fra den vulkaniserede polyisopren. Ramansignaler fra en række forskellige typer af carbon black kan ses i FIGUR 9. De to toppe omkring hhv. 1350 og 1600 cm^{-1} på x-aksen skyldes det hexagonale netværk. Forskellene i intensitetsforholdet og bredden af de to toppe kan i princippet benyttes til at opnå information om størrelsen og regulariteten af de stablede grafitflager (for meget rene prøver af carbon black).

Et eksempel på et Ramanspektrum målt på gummidelen fra en dørmåtte er vist i FIGUR 10. Her ses et højt baggrundssignal, der stiger fra lave til høje Ramanskift på x-aksen, samt et carbon black-signal i form af to brede toppe centreret ved hhv. 1300 og 1600 cm^{-1} .

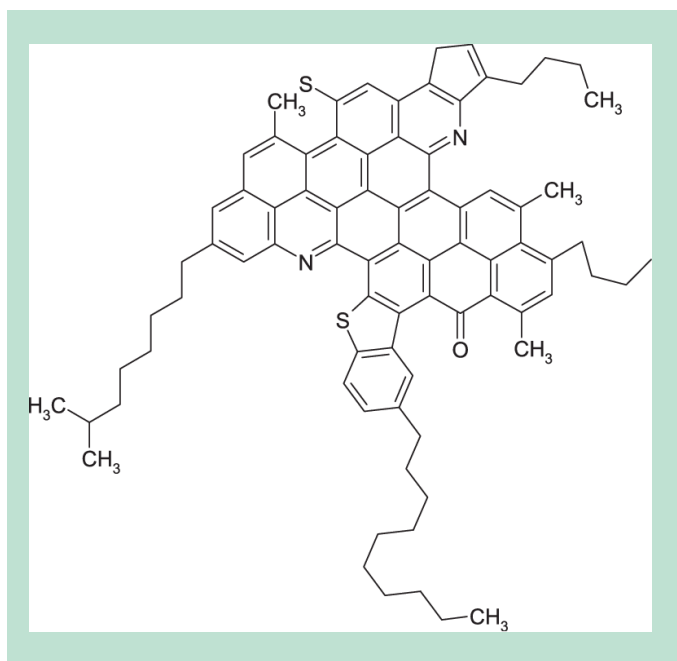


FIGUR 9. Ramanspektre fra en række forskellige carbon black-prøver målt ved en bølglængde på 514 nm. Det primære signal er de to toppe ved hhv. ~ 1350 og 1600 cm^{-1} , mens toppene mellem 2500 og 3000 cm^{-1} er overtoner af de to første toppe. Uddrag af figur fra (Sadezky et al., 2005).



FIGUR 10. Ramanspektrum fra gummidelen af en dørmatte. Der ses et carbon black-signal med to toppe centreret ved hhv. 1300 og 1600 cm^{-1} oven på en kraftig fluorescensbaggrund.

Forekomsten af et carbon black-signal er dog ikke nok til at konkludere, at den pågældende partikel består af sort gummi. Årsagen til dette er, at asfalt også indeholder en stor mængde molekyler, hvis struktur minder meget om carbon black, og som derfor vil give signaler, der minder om dem, der er vist i FIGUR 9. Et eksempel på en af mange mulige modeller for den kemiske struktur af asfalt er vist i FIGUR 11, hvor det ses, at denne type molekyle også indeholder store områder med den samme hexagonale struktur, som er hyppigt forekommende i carbon black. Da asfalt og dækgummi af gode grunde vil være at finde i det samme miljø, må det forventes, at de carbon black-signaler, der observeres, både kan skyldes dækgummi og asfalt. Det var derfor ved projektets start et åbent spørgsmål, om det ville være muligt at benytte små forskelle i det kemiske fingeraftryk målt med Ramanspektroskopi til at skelne korrekt mellem de to materialer.



FIGUR 11. En foreslået molekylær struktur af asphaltene, (udrag fra López-Chávez, E. et al., 2007). Bemærk de mange sekskantede ringe i den centrale del af molekylet.

7.2 Den udviklede målemetode trin for trin

Der er i projektet udviklet en markant forbedret metode til måling af mikroplast og mikrogummi, hvor både type og størrelse (og derigennem masse) bestemmes for et stort antal partikler (typisk 10-30.000) i én prøve. Metoden er i stand til 1) at identificere alle de almindelige typer brugsplast samt (dæk)gummi, 2) frasortere andre uvedkommende materialer (fx sand og asfalt) og 3) omsætte målingerne til et estimat af den samlede masse plast og gummi i en given prøve.

Den nye målemetode består af en meget lang række analytiske trin, hver med sine unikke udfordringer, der har skullet håndteres og/eller tages stilling til i udviklingsarbejdet. I dette afsnit præsenteres metodens overordnede linjer fra start til slut, hvorefter der i næste afsnit redegøres for de problematikker, antagelser og potentielle fejl, de enkelte trin gav ophav til.

Med udgangspunkt i en fuldt oprenset prøve overført til sølvfilter består den nyudviklede måle-metode overordnet set af 10 trin, som er illustreret af den skematiske oversigt i FIGUR 12 og oplistet herunder:

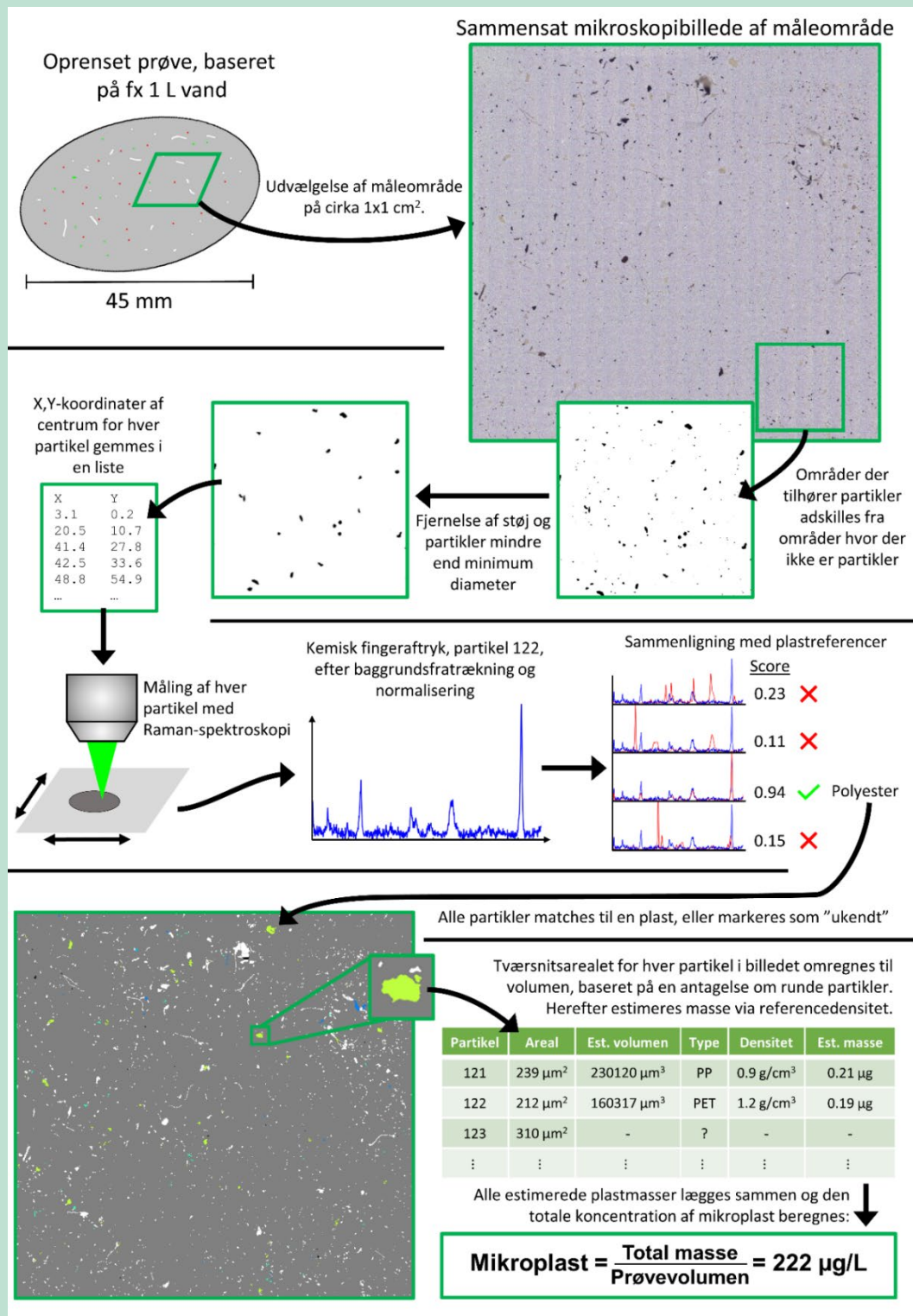
1. Udvalgelse af repræsentativt måleområde på filteret
2. Fotografering og billedbehandling af det udvalgte område
3. Identifikation af centrum af hver partikel, som definerer, hvor der måles med Ramanspektroskopi
4. Måling af et Ramanspektrum for hver partikel (dataindsamling)
5. Korrektion af de målte data
6. Materialebestemmelse af enkeltpartikler
 - a) Mikroplast - Sammenligning af data med referencebibliotek over kendte polymerer
 - b) Mikrogummi - identifikation af gummipartikler
7. Beregning af tværsnitsareal for hver partikel
8. Omregning fra tværsnitsareal til volumenestimat for hver partikel
9. Beregning af samlet masse i prøven for hver materialetype
10. Beregning af samlet koncentration af mikroplast og mikrogummi i den oprindelige prøve.

Hver måling starter med fuldt oprenset prøvemateriale overført til et fintmasket (5 μm) sølvfilter. Filteret er 45 mm i diameter, og første trin består i at udvælge et repræsentativt område på cirka 1x1 cm^2 , som der måles inden for. Herefter benyttes det indbyggede mikroskop i Ramanspektrometeret til at danne et billede af hele det valgte område i høj opløsning. Billedet gemmes og køres herefter igennem en digital billedbehandling, der fremhæver alle partikler på en konsistent måde. Når der måles for mikrogummi, er det kun de mørke partikler der udvælges, mens det både er lyse og mørke partikler, der fremhæves, når der skal måles for mikroplast. En algoritme finder derefter centrum af hver partikel og gemmer deres positioner i en fil, der efterfølgende bruges til at automatisere udførelsen af én Ramanmåling i hver partikel.

Når Ramanspektrometeret har udført disse målinger, er resultatet et datasæt, der indeholder et kemisk fingeraftryk for hver af de mellem 1000 og 30000 partikler, der typisk befinder sig inden for et 1x1 cm^2 område. Disse data korrigeres for baggrundssignaler, kosmisk stråling og andre faktorer, der kan gøre målingerne ugyldige. Herefter sammenlignes data fra hver partikel med et referencebibliotek indeholdende samme type kemiske fingeraftryk, så datasættet for en partikel opnår en score på mellem 0 og 1, afhængigt af hvor godt det matcher en given reference. De 11 vigtigste referencer, der er benyttet i dette projekt, er listet i TABEL 5 sammen med deres tilsvarende kemiske fingeraftryk i FIGUR 13. Når match mellem et datasæt og en reference når over et bestemt niveau, konkluderes det, at den pågældende partikel består af denne type plast. Hvis der ikke opnås et tilstrækkeligt match med nogen referencer, klassificeres partiklen som værende "andet" og ignoreres i de efterfølgende trin.

Efter klassificeringen af alle de målte partikler udnyttes det, at man undervejs i processen har affotograferet hver enkelt partikels silhuet og nu også ved, hvilket materiale den består af (såfremt det er plast). Tværsnitsarealet af partiklen måles ved at optælle det antal af pixels, den fylder i billedet, og gange dette antal med størrelsen af hver pixel. I det næste trin omregnes dette areal til et estimat for volumen af partiklen, og dette gøres via den meget simple approksimation, at alle partikler er perfekt sfæriske. Endelig beregnes massen af den pågældende partikel ved at gange den estimerede volumen med en referencedensitet for det relevante materiale.

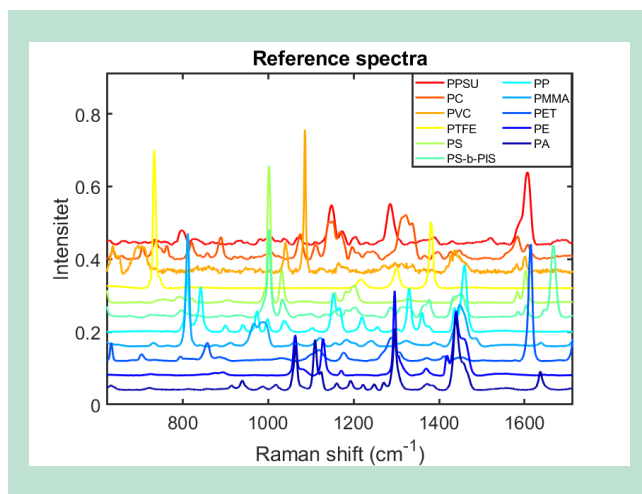
Slutteligt kan der beregnes en samlet koncentration af mikroplast i den oprindelige prøve ved at dele den samlede masse på tværs af alle plasttyperne med volumen af den oprindelige vandprøve. Dette tal er typisk relevant at rapportere i enheden $\mu\text{g/L}$ og er det tal, der først og fremmest bør refereres til, når man taler om forekomst, niveau eller mængde af mikroplast i miljøet.



FIGUR 12. Skematisk oversigt over de mange trin i den udviklede målemetode til mikroplast og mikrogummi. Sammenligningen med referencer er mere kompliceret for mikrogummi og er ikke illustreret her, men bortset herfra er metoden ens for de to typer partikler.

TABEL 5. De 11 vigtigste plastreferencematerialer, der er undersøgt for i dette projekt, samt deres individuelle Ramanspektre (kemiske fingeraftryk).

Materiale	Forkortelse
Polyamid (fx nylon)	PA
Polyethylen	PE
Polyethylen terephthalat (polyester)	PET
Poly(metylmethakrylat)	PMMA
Polypropylen	PP
Polystyren- <i>block</i> -polyisopren (vejstriber)	PS-b-PIS
Polystyren	PS
Polytetrafluoroethylen (teflon)	PTFE
Polyvinyl chlorid	PVC
Polykarbonat	PC
Polyphenylsulfon	PPSU



FIGUR 13. Ramanreferencespektrum for de 11 plastreferencematerialer.

I de følgende afsnit gennemgås analysemetoden trin for trin med det formål at give læseren et bedre indblik i de praktiske overvejelser, der følger med hvert trin, og hvilken indflydelse disse har på de samlede resultater. Præsentationen følger den samme opbygning for hvert trin: Først beskrives formålet med det enkelte trin, herefter beskrives udfordringer og mulige konsekvenser af forkerte/dårlige valg eller fejl, og til sidst følger en beskrivelse af, hvordan og i hvilket omfang problematikkerne har kunnet håndteres.

7.2.1 Valg af måleområde og fotografering under mikroskop (Trin 1-2)

Formål

At finde de partikler, der skal måles. At finde et passende kompromis mellem antal målte partikler og den mindste størrelse partikel, der kan måles. At sikre repræsentativ sampling af partiklerne i prøven.

Udfordringer

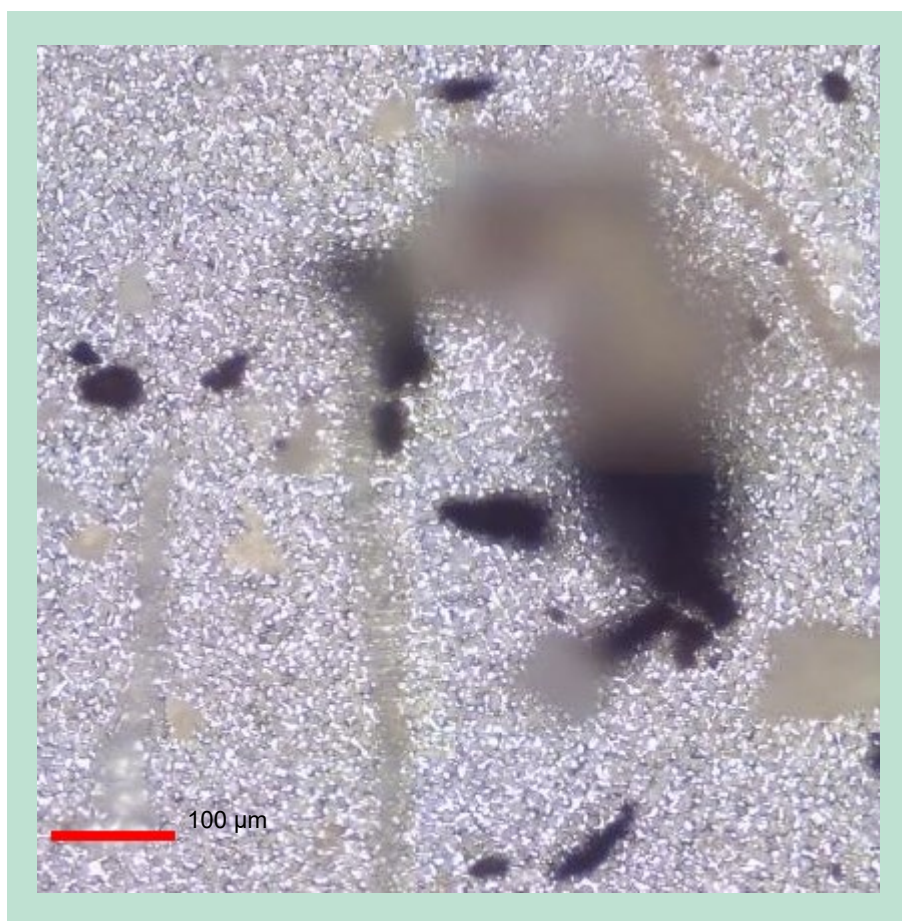
1. Den valgte tilgang til karakteriseringen med Ramanspektroskopi baserer sig på, at man først finder alle de individuelle partikler og derefter udfører én måling af det kemiske fingeraftryk i hver partikel. Dette kræver, at man er i stand til visuelt at *finde* de partikler, der skal måles, uanset om de har en diameter på 500 μm (den halve bredde af et "n" i denne tekst) eller 10 μm (svarende til en tiendedel bredden af et hårstrå). Partiklerne skal kunne skelnes fra filteret uanset farve, hvilket kan være særlig svært for lyse partikler, se FIGUR 14. Hvis partikler eller fibre bliver overset, vil de ikke blive målt og derfor heller ikke talt med i det endelige estimat for mængden af mikroplast. Dette vil medføre, at den samlede mikroplasmængde undervurderes.

2. For at kunne identificere objekter i billeder (og måle deres størrelse) kræver det tydelig kontrast i minimum 4-5 pixels på tværs af objektet. Med et ønske om at finde partikler ned til 10 μm i diameter må pixelstørrelsen i billedet derfor ikke være større end 2-3 μm . Dette kan opnås ved at bruge høj forstørrelse, men medfører at dybdefokus i billedet bliver markant mindre med det resultat, at kanterne på store partikler kommer ud af fokus og derfor bliver slørede.

Dette problem er illustreret i FIGUR 14, hvor det ses, at små partikler fremstår med tydelige afgrænsninger, mens det er svært at bestemme afgrænsningen af store partikler, da de ikke er i fokus. Idet fibre ofte bugter sig op og ned ift. overfladen, kan det ligeledes være en udfordring at få den enkelte fiber i fokus, hvilket bl.a. ses for den fiber, der befinder sig lige til venstre for midten af figuren.

Uskarpe kanter på de største partikler vil medføre, at deres målte størrelser vil blive mindre præcis, men det forventes ikke at lede til en systematisk påvirkning af nøjagtigheden af deres størrelser. Vi benytter her begreberne *præcision* og *nøjagtighed* i den forstand, at en mere præcis måling resulterer i tal, der ligger tæt på hinanden, når målingen gentages (fx 100, 101, 97, 99), mens en nøjagtig måling giver værdier, der fordeler sig ligeligt over og under den *sande værdi* (i modsætning til fx at have en tendens til kun at give værdier højere end den korrekte).

For fibre medfører de meget kraftige variationer i højden over overfladen ofte, at store dele af en fiber ikke bliver identificeret af billedbehandlingsalgoritmerne. Dette vil medføre, at den samlede mikroplastmængde, som stammer fra fibre, undervurderes.

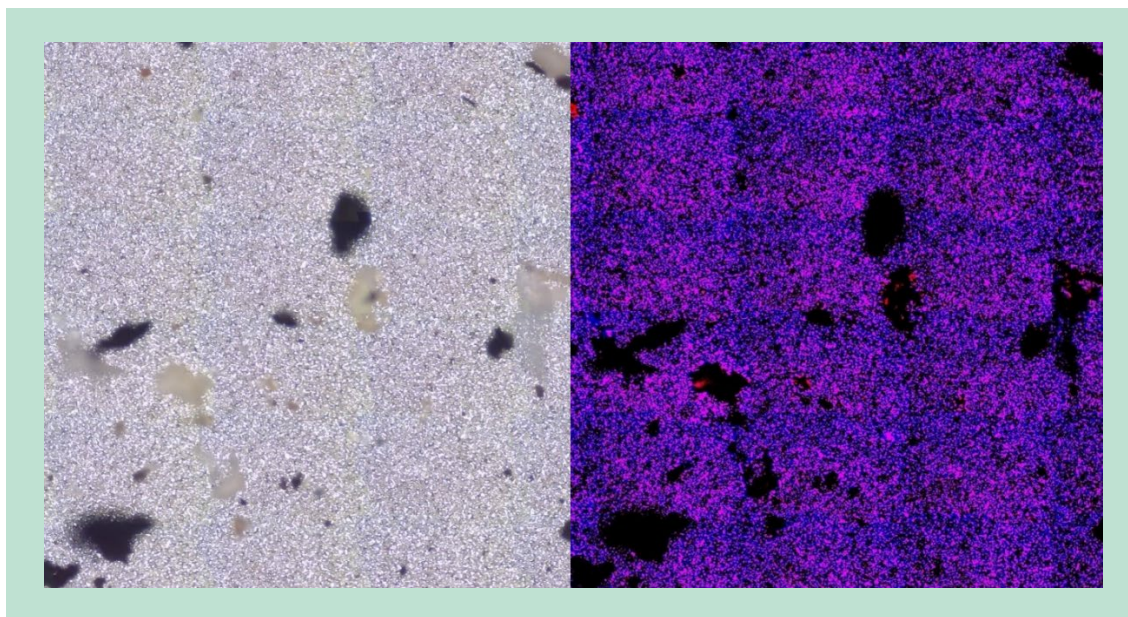


FIGUR 14. Eksempel på udfordringen med at finde lyse partikler på filteret samt effekten af lav dybdefokus ved høj forstørrelse. De små mørke partikler har tydelige kanter, mens kanten af den store partikel i den centrale del af billedet fremstår uskarpt.

3. Det kræver mellem 10 og 30 sekunders måling per partikel at opnå data, der er gode nok til at identificere og skelne mellem plasttyper. Hvis der således måles tre partikler i minuttet, kan der på 24 timer måles 4320 partikler. Da det ikke er realistisk at køre målinger, der varer mere end 3 døgn (hen over en weekend), opnås der en øvre grænse på cirka 12000 partikler per måling.

Udviklede løsninger

1. Undervejs i projektet er der eksperimenteret med en række forskellige finmaskede filtre for at finde det, der giver den bedste visuelle kontrast mellem filteret (den baggrund vi ikke er interesserede i) og partiklerne (som vi er interesserede i). Det blev fundet, at vævede stålfiltre var meget dårligt egnede til formålet, da deres meget blanke og periodiske struktur gav for store udfordringer under billedgenkendelsen af partiklerne. Det blev fundet, at et filter baseret på sintret sølvpulver giver en baggrund i mikroskopibillederne, der gør det muligt at identificere både lyse og mørke partikler. Der blev desuden arbejdet med at opsætte lysforhold og kameraindstillinger i mikroskopet på en sådan måde, at de lyse partikler står i mere tydelig kontrast til filterbaggrunden. En sammenligning af et område med partikler under almindelige og optimerede kameraindstillinger er vist i FIGUR 15.



FIGUR 15. Sammenligning af det samme område af en mikroplastprøve, som det optræder ved almindelige indstillinger af mikroskopet (venstre) og ved de optimerede indstillinger til bedre detektion af lyse partikler (højre).

2. For at opnå tilstrækkelig opløsning til at finde partikler ned til 10 μm i diameter er mikroskopibillederne på prøverne kørt ved minimum 20 gange forstørrelse. Det blev her vurderet, at den reducerede dybdefokus er en acceptabel konsekvens af den høje forstørrelse, idet den ikke forventes at lede til en systematisk over- eller undervurdering af partikelstørrelsen af de største partikler.

Der blev i projektet udført en lang række eksperimenter for at forsøge at tvinge fibre ned til overfladen af filteret og derved bringe dem ind i mikroskopets fokusområde. Dette blev i første omgang forsøgt med mikroskopislides af glas, kombineret med magneter til at presse glasset ned over filteret. Denne tilgang virkede imidlertid ikke tilfredsstillende, idet glasset gav et så kraftigt Ramansignal, at det helt overskyggede signalet fra partiklerne. Der blev af denne årsag indkøbt specielle mikroskopislides i CaF_2 (der er gennemsigtige for Ramansignalerne), hvorefter samme tilgang blev forsøgt. De blanke overflader på dette specielle mikroskopislides medførte dog så store udfordringer for mikroskoperingen, at det ikke var muligt at opnå billeder af tilstrækkelig kvalitet til at finde partikler og fibre. Der er således ved projektets afslutning *ikke* identificeret en måde at automatisere identifikation og måling på mikrofibre i denne type prøve. Det eneste alternativ er derfor p.t. at udsortere fibre manuelt (under et mikroskop) efterfulgt af punktmålinger på hver isoleret fiber.

3. Det er i udgangspunktet ikke muligt at vide, hvor mange partikler der vil være på filteret, da dette afhænger af den faktiske koncentration og størrelse af partiklerne, som er det, man ønsker at bestemme. I dette projekt er der fundet meget høje partikelkoncentrationer i de oprensede prøver, og det har derfor været nødvendigt at måle på et delområde af filteret for at begrænse antallet af målte partikler til ca. 15.000. Det er fundet, at et område på cirka $1 \times 1 \text{ cm}^2$ har ramt dette niveau for indløbsprøver, og det har således ikke været muligt at måle på hele filteret, da dette har et areal på lidt over 10 cm^2 .

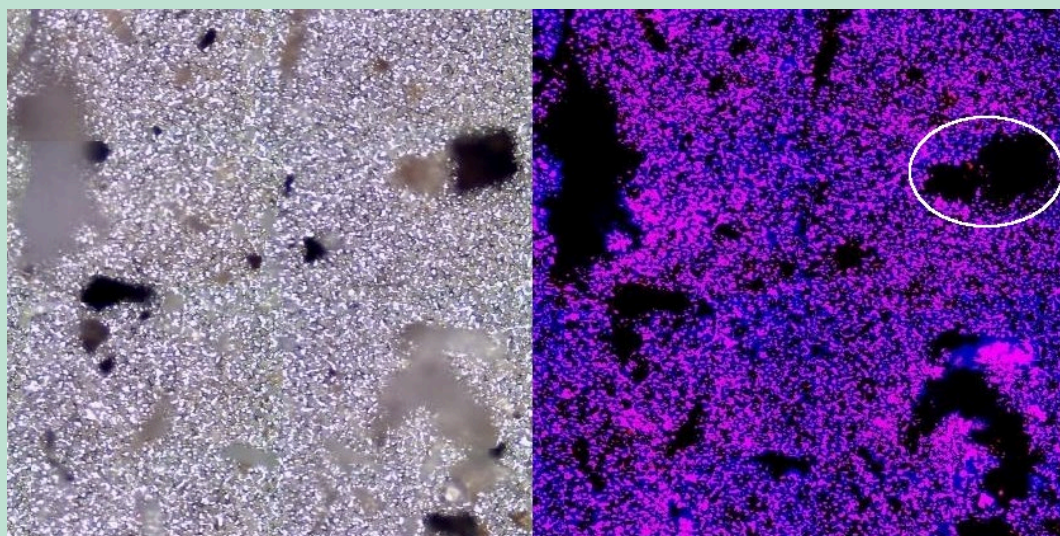
7.2.2 Billedbehandling for at fastlægge centrum af partiklerne (Trin 3)

Formål

At finde det bedste sted at foretage den ene punktmåling, der skal repræsentere hver partikel. At gemme disse positioner i en liste, der kan læses af Ramanspektrometeret, så målingen kan automatiseres. At frasortere de mindste partikler, som der ikke ønskes målt på.

Udfordringer

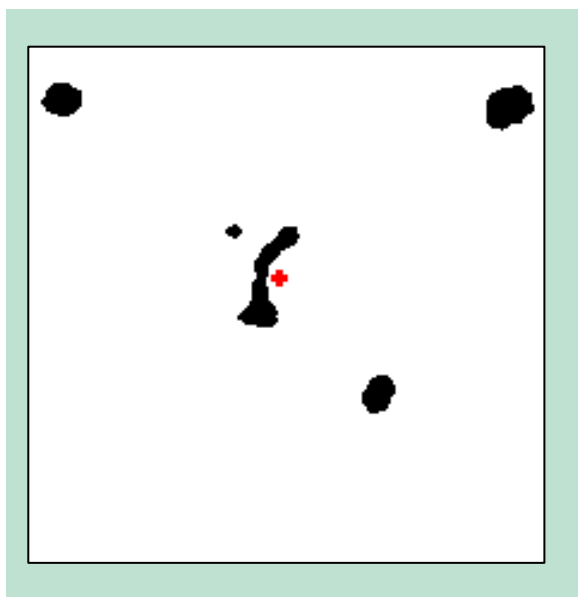
1. Når partikler er tilfældigt fordelt på en overflade, vil der altid være nogle, der er i fysisk kontakt med hinanden. Hvis disse partikler har samme farve, er det en udfordring at skelne mellem dem på en konsistent måde, hvilket kan ses i FIGUR 16. Hvis partiklerne ikke skilles korrekt ad, vil de blive klassificeret som én sammenhængende partikel bestående af det materiale, der måles i centrum af det sammenhængende område. Dette kan i så tilfælde lede til, at nogle mikroplastpartikler ikke bliver talt med, mens det i andre tilfælde vil lede til, at en mikroplastpartikel bliver estimeret til at være større, end den i virkeligheden er.



FIGUR 16. Sammenligning af mikroskopibilleder af det samme område af en prøve under almindelige indstillinger (venstre) og de indstillinger, der fremhæver lyse partikler (højre). Bemærk, hvorledes de to partikler i øverste højre side af området, fremhævet med cirklen, er i kontakt med hinanden og kan være svære at skelne som individuelle partikler.

2. Den udviklede billedbehandlingsalgoritme finder selv centroiden (tyngdepunktet) af hver partikel i billedet og gemmer disse koordinater i en lang liste. Ramanspektrometeret er efterfølgende selv i stand til at flytte prøven rundt, så der kan måles på hver partikel særskilt. Denne tilgang giver dog problemer, hvis partiklerne ikke er runde som illustreret i FIGUR 17, hvor det ses, at den fundne centroide for en lille bøjet fiber (det røde punkt) ligger uden for fiberen. Da

Ramanmålingen vil blive udført i det røde punkt, vil data, der ellers skulle repræsentere denne partikel, ikke være korrekt.

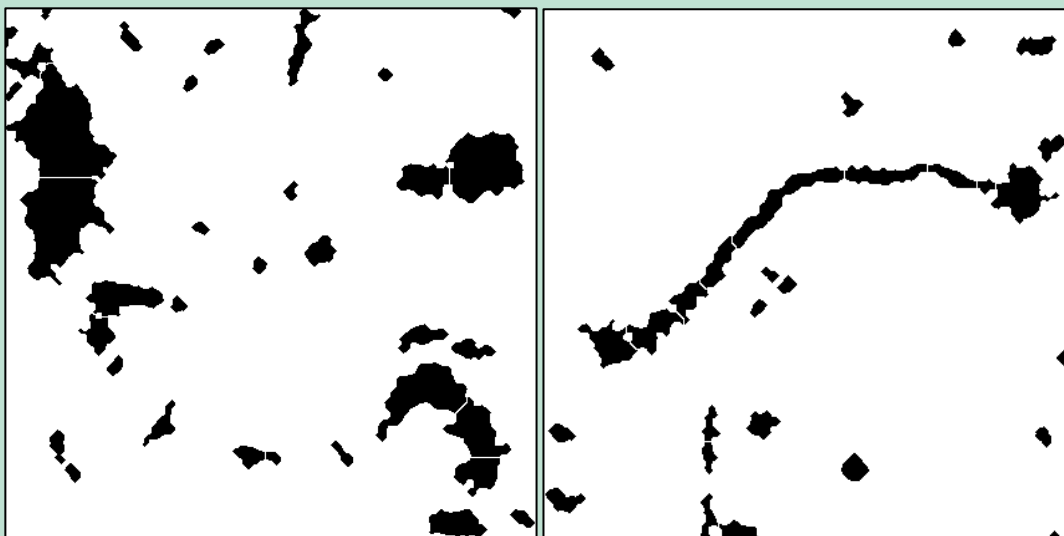


FIGUR 17. Eksempel på at centroiden (det røde punkt) af en partikel kan befinde sig uden for partiklen selv. Når Ramanspektrometeret måler i dette punkt, vil der derfor opnås en forkert bestemmelse af det materiale, som partiklen består af.

Udviklede løsninger

1. Der findes en række standardalgoritmer til at adskille sammenhængende partikler i billeder under navnet watershed-algoritmer. Denne tilgang er også implementeret i billedbehandlingen, der bruges til at finde partikler, der skal måles med Ramanspektrometeret. I FIGUR 18, til venstre, vises resultatet af denne opdeling for det samme område, der blev vist i FIGUR 16. Bemærk, hvordan algoritmen har opdelt de to partikler øverst til højre, men samtidig også har delt to af de større lyse partikler i mindre stykker. Det er prioriteret, at algoritmen deler partikler forholdsvis "aggressivt" i den forstand, at den i tvivlstilfælde hælder til at dele partikler frem for at bevare dem hele. Dette kan lede til, at store partikler deles unødigt, hvilket vil føre til en underestimering af partiklernes samlede masse. Samtidig vil det dog reducere risikoen for helt at overse mikroplastpartikler, hvilket blev vurderet som værende en mere alvorlig fejl.

2. Problematikken med at finde en korrekt position at måle på for fibre er ikke fuldstændig løst i dette projekt, først og fremmest fordi den primære udfordring for metoden er at kunne danne tilstrækkeligt gode billeder af fibrene. Problemet er dog delvist håndteret ved den opdeling af partikler, som blev implementeret med watershed-algoritmen. Et eksempel på dette er vist i FIGUR 18 til højre: Her er en fiber blevet opdelt i mindst otte stykker, og denne opdeling har medført, at centroiden af hver sektion i langt de fleste tilfælde vil ligge inden for fiberen.



FIGUR 18. Venstre: De fundne partikler i området fra FIGUR 16 efter opdeling via en watershed-algoritme. Højre: En fiber, der er blevet opdelt af watershed-algoritmen, og hvor de fleste stykker derfor vil have en centroide, der ligger inden for fiberen.

7.2.3 Ramanmåling af alle partikler (Trin 4-5)

Formål

At opnå data af en kvalitet, der gør det muligt at bestemme det materiale, hver enkelt partikel består af. At bruge så kort tid som muligt på at måle disse data.

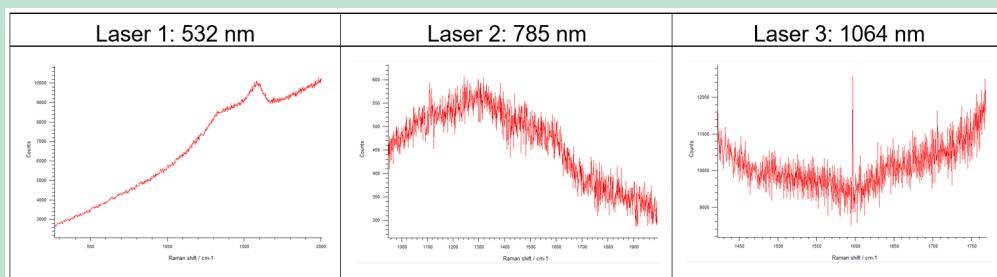
Udfordringer

1. Det er muligt at udføre Ramanmålinger med forskellige lasere. Forskellige bølgelængder af laseren (farver af lyset) resulterer i forskellige mængder baggrundssignal afhængigt af prøven. En bølgelængde på 785 nm (orange) fungerer typisk meget godt på plastmaterialer, men det var ikke på forhånd klart, om denne bølgelængde også ville give brugbare data for gummi.

2. Siden styrken af det signal, der opnås i Ramanspektroskopi er proportionalt med intensiteten af den laser, der benyttes, er det let at forestille sig, at de bedste data opnås ved at bruge så høj laserintensitet som muligt. Denne tilgang medfører dog problemer ved mørke partikler, da disse i sagens natur absorberer lys ganske kraftigt, og energien fra laseren derfor risikerer at smelte og/eller brænde prøven i stykker. Når polymerer brænder, har de en tendens til at danne en sod, som indeholder store mængder carbon black, og siden det netop ønskes at bruge carbon black-signalet til at påvise tilstedeværelsen af dæk, risikerer man at overvurdere mængden af disse partikler.

Udviklede løsninger

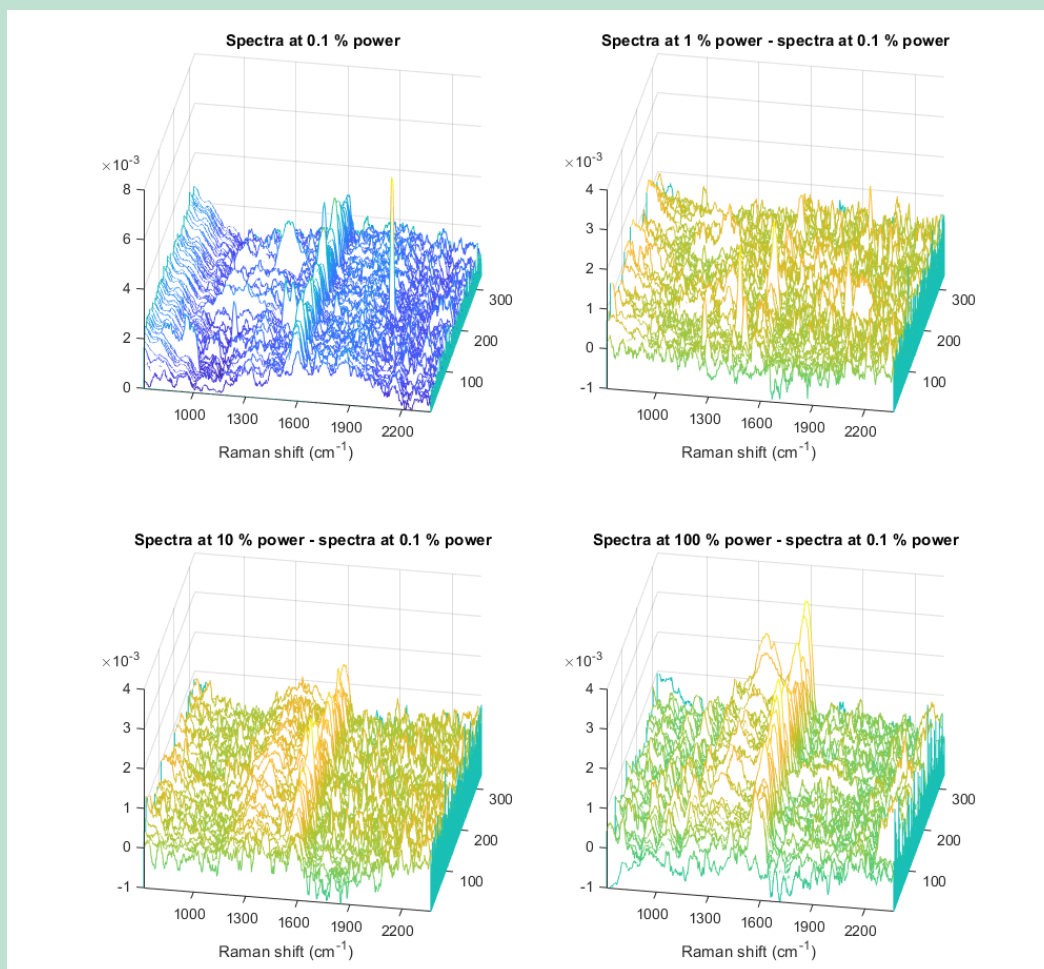
1. Der er udført målinger med de tre forskellige lasere, der er til rådighed på Teknologisk Institut. For at sikre at laseren virkede tilfredsstillende ved måling på gummi, blev der til forsøgene med alle tre lasere målt på et stykke grovkornet gummigranulat fra virksomheden Genan. Dette gummigranulat består af en blanding af både lastvogns- og personbildek og har en kornstørrelse på et par millimeter. Resultater fra disse testmålinger på en prøve med gummigranulat med laserne ses i FIGUR 19. Der ses et klart og tydeligt carbon black-signal fra gummiprøven, når der benyttes laserlys med en bølgelængde på 532 nm (grøn), mens de to andre lasere ikke resulterer i et brugbart signal. På baggrund af disse eksperimenter blev det konkluderet, at det kun var laseren med en bølgelængde på 532 nm, der var egnet til at opnå signal fra carbon black.



FIGUR 19. Ramanspektre målt på gummi med tre forskellige lasere. Kun med laseren med en bølgelængde på 532 nm ses et tydeligt signal fra carbon black.

2. For at undgå at afbrænde partikler og derefter tolke data fra disse som dæk, blev det undersøgt, hvor høj laserintensitet der skal til, før afbrænding begynder at indtræffe. Dette er gjort ved at udføre gentagne målinger på 360 dækparker i en prøve: Først ved meget lav intensitet (0,1 %) efterfulgt af en ny måling i de samme punkter, men ved 1 % intensitet; dernæst en måling igen ved 10 % intensitet og endelig en måling ved 100 % intensitet. Eksponeringstiderne blev løbende reduceret, så prøven modtog den samme totale effekt (altså kortere eksponeringstider ved fx 100 %). En sammenligning af Ramansignalerne kan ses i FIGUR 20, hvor det første plot viser signalet ved 0,1 % intensitet, mens resten af panelerne viser forskellen mellem signalet ved højere intensitet og det oprindelige (0,1 %) signal.

Hvis dette differensplot er fladt, betyder det, at der ikke er forskel i formen af Ramansignalet ved 0,1 % laserintensitet og den intensitet, der er testet. Det betyder med andre ord, at prøven ikke er afbrændt. Omvendt betyder systematiske toppe i differenssignalerne (de toppe, der kan ses i 3. og 4. panel af FIGUR 20), at der er sket ændringer i prøven, set i forhold til målingen ved 0,1 % intensitet. Det blev således konkluderet, at en laserintensitet på 1 % er passende for at undgå afbrænding af prøverne og tilhørende falsk positive carbon black-signaler, selvom dette øger den tid, der skal måles for at opnå tilstrækkelig god datakvalitet.



FIGUR 20. Øverst til venstre ses Ramansignal i 360 forskellige partikler, målt ved 0,1 % laserintensitet. Der ses primært signal ved $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. I de øvrige tre paneler er vist differensplots for signalet ved hhv. 1 %, 10 % og 100 % intensitet i forhold til det oprindelige signal. Der ses systematiske ændringer med et carbon black-lignende signal for 10 % og 100 % intensitet.

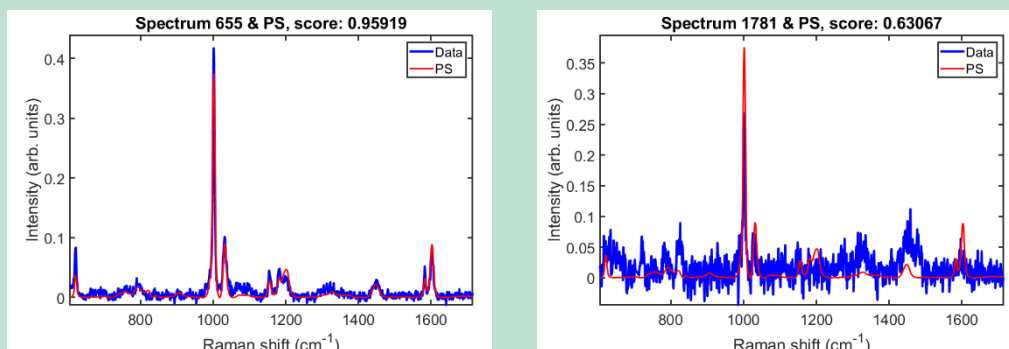
7.2.4 Bestemmelse af plasttype ud fra målte Ramandata (Trin 6a)

Formål

At bestemme, hvilket (plast)materiale hver enkel partikel eller fiber består af.

Udfordringer

1. Alle typer måling er behæftet med usikkerhed og støj i signalet, og Ramanspektre er ingen undtagelse. Siden det er en væsentlig parameter i metodens performance, at hver individuel partikelmåling foregår så hurtigt som muligt, vil der aldrig være et perfekt match mellem det kemiske fingeraftryk af en reference og en partikel af det samme materiale. Dette efterlader et åbent spørgsmål om, hvor god en overensstemmelse mellem et målt spektrum og en reference der skal til, før man kategoriserer en partikel som bestående af et givent materiale. Som eksempel er der i FIGUR 21 vist to spektre fra forskellige partikler i en spildevandsprøve fra Berendsens måttevaskeri Karup. Begge partikler bør klassificeres som polystyren, selvom der er tydelig forskel i kvaliteten af matchet, hvilket også er reflekteret i den score, der gives til hvert match øverst i de to plot.



FIGUR 21. Eksempler på Ramanspektre (blå linjer) målt på to forskellige partikler i en spildevandsprøve fra Berendsens måttevaskeri Karup og referencespektret for polystyren (røde linjer). Scoren for hvert datasæt er angivet over de respektive plot og viser, at der er bedre overlap for det venstre datasæt end for det højre. Begge datasæt bør stadig klassificeres som værende polystyren.

Undervejs i databehandlingen udregnes der for hvert enkelt datasæt et tal mellem 0 og 1, der repræsenterer, hvor godt et overlap der er mellem datasættet og hver reference. Dette tal vil være 1, når der er perfekt overlap, og 0, når der slet ikke er overlap. Undervejs i projektet er det erfaret, at det ikke giver gode resultater at fastsætte en konstant værdi for, hvor godt et match der skal være for at acceptere det uden at inspicere data. Der er en række årsager, der bidrager til dette; nogle har med instrumentet at gøre, andre skyldes kemien i prøverne.

På det rent måletekniske kan der fx være forskel på, hvor godt instrumentets autofokusering kører, eller der kan være kosmisk stråling, som ikke er fjernet lige godt i hvert datasæt. I andre tilfælde kan der i nogle prøver forekomme større mængder af copolymerer, hvor det kemiske fingeraftryk bliver en blanding af de to komponenter. Dette giver ophav til et mindre antal ekstra toppe i fingeraftrykket og dermed en lavere score, da disse ikke kommer fra hovedpolymeren. Ikke desto mindre er det typisk let for en erfaren operatør at genkende denne problemstilling og acceptere data af denne type.

Udviklede løsninger

1. Som løsning på denne problematik er der i databehandlingen indbygget et trin, hvor match mod hver type mulig polymer gennemgås, startende fra det bedste match. Som eksempel for polystyren rangordnes alle de målte data efter deres match til denne reference, hvorefter det bedste match vises i et plot. Operatøren skal derefter tage stilling til, om det viste match er godt nok til, at det kan accepteres. Hvis svaret er ja, leder programmet efter et match, der har ca. 1 % lavere score, og gentager spørgsmålet. Hvis operatøren svarer nej, vises i stedet det næste match med lavere score, og det samme spørgsmål stilles igen for at sikre, at en enkelt fejlmåling ikke resulterer i frasortering af mange rigtige partikler. Når der er fem datasæt, der ikke er accepteret, stopper programmet med at spørge og forkaster alle match dårligere end det laveste, der er accepteret.

Det forventes at der på sigt vil blive indført faste grænser for hvornår en måling accepteres som et match, men hvor dette tal afhænger af prøvetypen. Dette kræver dog et større erfaringsgrundlag over en lang række forskellige prøver, hvad der ikke foreligger endnu for denne metode.

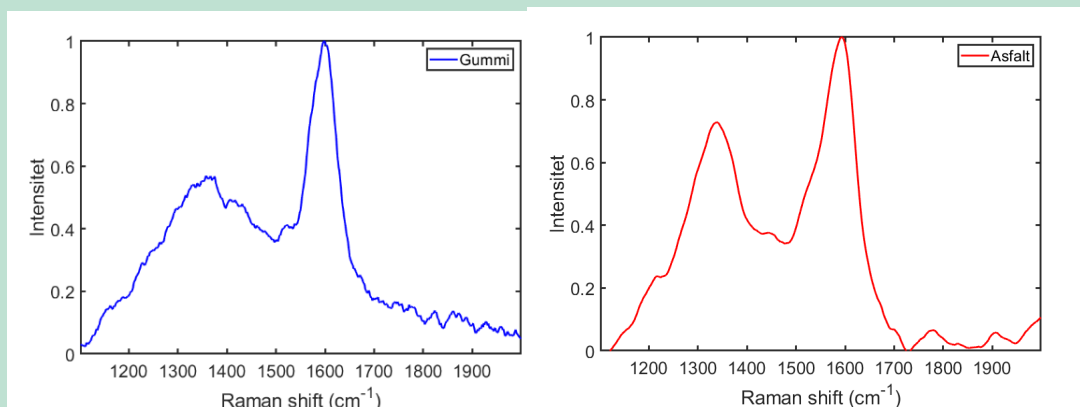
7.2.5 Identifikation af dækgummi ud fra målte Ramandata (Trin 6b)

Formål

At bestemme, om de mørke partikler består af gummi og at undgå, at asfaltpartikler måles som gummi.

Udfordringer

1. Som nævnt indledningsvis forventes det, at sort gummi vil give et Ramansignal bestående af to brede toppe ved 1300 og 1600 cm^{-1} . Dette kan ses i FIGUR 22, hvor der til venstre er målt et Ramanspektrum på en partikel fra et dækgummigranulat leveret af virksomheden Genan og til højre er målt på en partikel fra asfaltgranulat leveret af virksomheden Arkil. Da disse spektre minder meget om hinanden i deres generelle udformning, var det ved projektets start uklart, om det ville være muligt at skelne mellem dem.



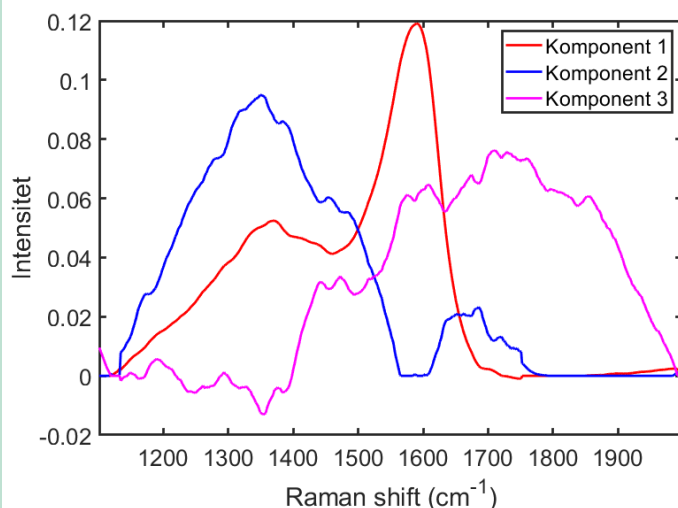
FIGUR 22. Venstre: Eksempel på et Ramanspektrum målt på dækgummigranulat. Højre: Eksempel på et Ramanspektrum målt på asfaltgranulat.

Udviklede løsninger

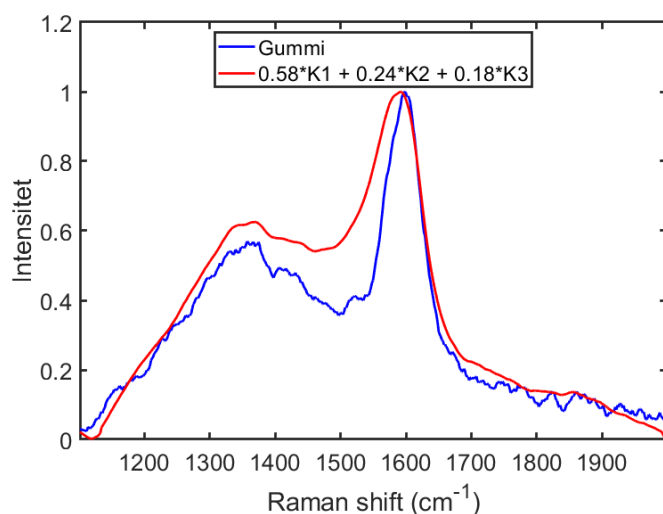
1. Problemet med at skelne asfalt fra gummi er løst ved en mere detaljeret analyse af den præcise form af signalet i de målte spektre. Dette er gjort med metoden MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares), som er en velkendt teknik fra det kemometriske område, der er særdeles effektiv til at adskille blandinger af signaler, der forekommer meget ens set med det blotte øje. Metoden bliver mere effektiv, jo flere spektre man benytter, og fungerer i korte træk ved, at man giver algoritmen alle de målte data på én gang og beder den om at beskrive signalerne som blandinger af nogle få enkeltkomponenter.

Som input til algoritmen er der benyttet et datasæt med målinger på 3625 partikler i dækgummigranulat fra Genan og 7763 partikler i asfaltgranulat fra Arkil. MCR-ALS-algoritmen er derefter benyttet til at beregne tre komponenter (FIGUR 23) på en sådan måde, at det fulde datasæt kan beskrives bedst muligt via positive linearkombinationer af komponenterne.

Som eksempel på hvad dette betyder i praksis, er der i FIGUR 24 vist et af de målte datasæt fra gummipartiklerne samt den bedste rekonstruktion (efterligning) af dette datasæt, der kan opnås ved at blande de tre komponenter ovenfor. Den bedste beskrivelse opnås ved en kombination bestående af 58 % af komponent 1, 24 % af komponent 2 og 18 % af komponent 3.



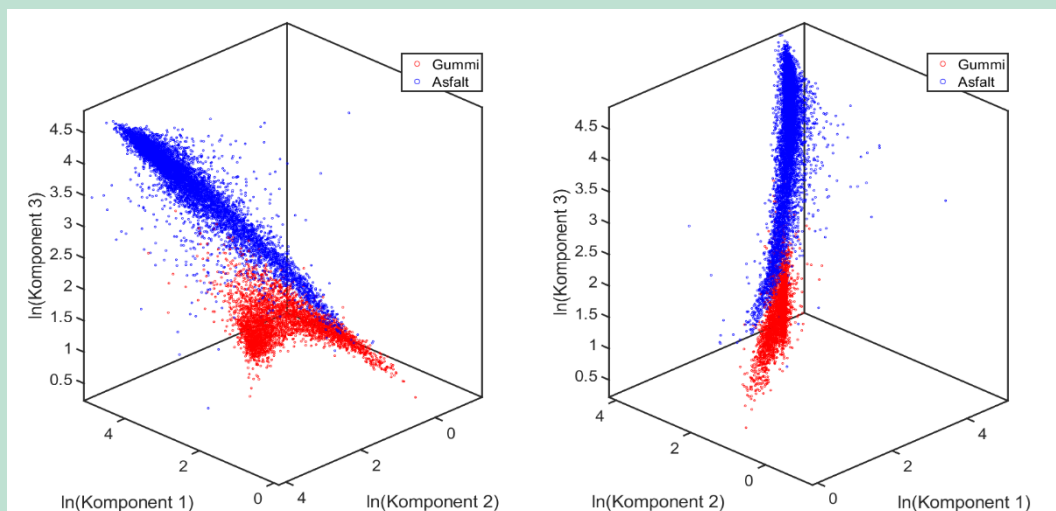
FIGUR 23. De tre komponenter, der er fremkommet ved MCR-ALS-analyse på et referencedatasæt med 3625 dækgummipartikler og 7763 asfaltpartikler. De tre komponenter udvælges af algoritmen på en måde, der sikrer, at de målte spektre kan beskrives bedst muligt som positive linearkombinationer af de tre.



FIGUR 24. Ramanspektrum af en gummipartikel (blå linje) sammen med det spektrum, der fremkommer ved en kombination af 58 % af komponent 1, 24 % komponent 2 og 18 % komponent 3 fra FIGUR 23. Disse tre tal, 0,58, 0,24 og 0,18, beskriver således det oprindelige datasæt på en kompakt måde.

En anden måde at opfatte dette resultat på er, at kombinationen (0,58, 0,24, 0,18) repræsenterer *hele det målte Ramanspektrum* og kan opfattes som et *punkt* i et 3D-koordinatsystem, hvor den første akse repræsenterer mængden af komponent 1, den anden akse mængden af komponent 2 og den tredje akse mængden af komponent 3. Formålet med denne tolkning bliver mere tydelig, når disse punkter, der repræsenterer kombinationen af de tre komponenter, plottes sammen for alle de målte data for gummi- og asfaltpartiklerne. Dette er vist i Figur 25, fra to forskellige vinkler. Her ses det, at de to materialetyper fordeler sig i hver sit område, hvilket betyder, at selvom målinger på asfalt og gummi ligner hinanden til forveksling, så kan de

adskilles, når deres spektre beskrives som linearkombinationer af tre simple spektrale komponenter.



FIGUR 25. 3D-visualisering af de sammensætninger af komponenter fra FIGUR 23, der beskriver Ramansignalerne fra gummipartikler (røde punkter) og asfaltpartikler (blå punkter). De to figurer viser de samme data fra to forskellige perspektiver. Bemærk, at enhederne på de tre akser er logaritmen til mængden af hver komponent.

Denne klare opdeling i to områder for hhv. gummi og asfalt danner udgangspunktet for identifikationen af gummi og frasorteringen af asfalt i nye prøver med ukendte partikler. Når der måles en ny prøve, udregnes der for hver målt partikel en sammensætning af de tre komponenter fra FIGUR 23, som beskriver det målte Ramanspektrum bedst muligt, og de tre tal, der fremkommer ved denne beregning, sammenlignes med målingerne på ren dækgummi og asfalt. Hvis den nye måling falder inden for det område, der udspændes af de målte gummipartikler i FIGUR 25, bliver den klassificeret som dækgummi. Hvis den falder inden for det område, der udspændes af de målte asfaltpartikler, bliver den klassificeret som asfalt, og hvis målingen falder uden for begge områder, konkluderes det blot, at partiklen efter al sandsynlighed ikke består af hverken asfalt eller sort gummi.

Med ovenstående tilgang er det antaget, at kemien i dækgummigranulatet er generelt repræsentativ for sort gummi. Årsagen til denne approksimation er, at denne tilgang kræver, at der kan måles på et stort antal referencepartikler, hvis type er kendt, og at det ikke har været muligt at finde en kilde til finkornet gummigranulat af andre typer end baseret på dæk.

7.2.6 Bestemmelse af partikelstørrelse (Trin 7)

Formål

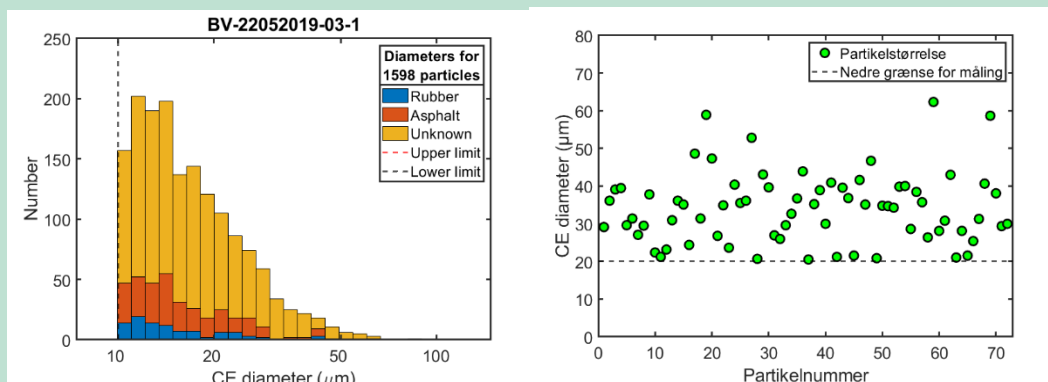
At bestemme størrelsen på alle partikler i prøven generelt og størrelsen af mikroplast- og mikrogummipartikler i særdeleshed.

Udfordringer

1. Størrelsen af mikroplastpartikler er, sammen med mængden de forekommer i, en vigtig parameter i forhold til at vurdere miljøeffekter og risici. Det er derfor vigtigt, at metoden kan måle dette, men lige så væsentligt er det at være meget specifik omkring, hvad der overhovedet menes med begrebet "størrelse", og hvordan denne måles eller beregnes.

Udviklede løsninger

1. Som det blev vist under trin 1 og 2, bliver alle partiklerne på prøvefilteret afbilledet under mikroskop, inden der måles på dem individuelt med Ramanspektroskopi. I dette trin udnyttes den digitale billedbehandling, der allerede har fundet sted, til at beregne direkte estimater for partiklernes størrelse. For at få ét konsistent tal at omtale som "størrelsen" af partiklerne omregnes de individuelle arealer af partiklerne i billedet til cirkulær-ækvivalente diametre (CE-diameter). Denne diameter er den, som en cirkel vil have, hvis den har samme totale areal som partiklen. Da der for hver partikel enten er udført en måling af, hvad den består af (asfalt vs. gummi eller match til plastreferencer), kan størrelsesfordelingen også opdeles herefter. To eksempler på dette er vist i FIGUR 26, som tager udgangspunkt i målinger for mikroplast og -gummi i spildevand fra Berendsens vaskeri i Karup: Til venstre vises størrelsesfordelingen af alle partiklerne i prøven samt størrelsesfordelingen af hhv. asfalt- og gummipartikler, mens diagrammet til højre viser CE-diameteren af de polystyrenpartikler, der blev fundet i prøven.



FIGUR 26. Til venstre ses størrelsesfordelingen af partikler, opdelt efter type, målt i en spildevandsprøve fra Berendsens vaskeri i Karup. Til højre ses CE-diameteren af de 72 polystyrenpartikler fundet i samme prøve.

7.2.7 Estimat af masser og total mikroplastkoncentration (Trin 8-10)

Formål

At estimere den samlede koncentration af mikroplast i prøven baseret på estimerede masser af enkeltpartikler.

Udfordringer

1. Efter trin 5 opnås en liste med CE-diametrene på alle de partikler, der er fundet for hver type referenceplastik samt for gummi. Disse størrelser skal benyttes til at estimere først den samlede masse mikroplast og mikrogummi og derefter koncentrationen (i $\mu\text{g/L}$) af mikroplast i den oprindelige prøve. Målingen med Ramanspektroskopi giver dog ikke direkte information om volumen eller højden af hver partikel, så denne parameter skal estimeres på en konsistent måde. Afhængigt af hvordan dette valg træffes, kan fejl i dette trin lede til enten over- eller underestimer af den faktiske volumen af partiklerne.

2. Når der er opnået estimater for volumen af de individuelle partikler, skal disse konverteres til estimater for masser ved at gange volumen med densiteten af den givne partikel. Dette måles heller ikke særskilt, men skal i lighed med volumen i stedet estimeres på en konsistent måde. Visse plasttyper optræder næsten altid med den samme densitet, fx polystyren, som primært forekommer med densiteter mellem $1,03$ og $1,1 \text{ g/cm}^3$ (Matweb.com, polystyren), og valget af referencedensitet i dette område forventes derfor ikke at ville give anledning til større fejl. For

andre plasttyper afhænger deres densitet meget af, hvilken applikation de benyttes i. Det gælder fx for polyester, som forekommer med densiteter i et bredt spænd mellem 1,0 og 1,43 g/cm³ (Matweb.com, polyester). Her vil den fejl, der begås ved at antage en given densitet, snarere afhænge af, hvor repræsentativt den valgte gennemsnitsværdi er for udledninger af denne type plast.

Udviklede løsninger

1. Det er i dette projekt besluttet at foretage den simple approksimation, at alle partikler er sfæriske med den diameter, der fremkommer ved omregning til cirkulære ækvivalente arealer (beskrevet i trin 5). Det forventes, at effekten af denne approksimation er en mindre overestimering af den samlede volumen af partiklerne.

2. Det er i dette projekt besluttet at benytte gennemsnitsværdier fra materialedatabasen MatWeb.com, hvor disse har været tilgængelige. En oversigt over de benyttede densiteter for plastreferencerne er angivet i TABEL 6. For polyethylen (PE) er der benyttet en gennemsnitsværdi for medium density-typen (MDPE). For gummi repræsenterer densiteten den værdi, der er angivet i databladet for dækgranulat fra Genan.

TABEL 6. Antaget densitet af referencematerialer.

Materiale	Forkortelse	Antaget densitet
Polyamid (fx nylon)	PA	1,15 g/cm ³
Polyethylen (medium density)	PE	0,95 g/cm ³
Polyethylen terephthalat (polyester)	PET	1,20 g/cm ³
Poly(metylmethakrylat)	PMMA	1,19 g/cm ³
Polypropylen	PP	0,91 g/cm ³
Polystyren- <i>block</i> -polyisopren (vejstriber)	PS-b-PIS	1,04 g/cm ³
Polystyren	PS	1,04 g/cm ³
Polytetrafluoroethylen (teflon)	PTFE	2,15 g/cm ³
Polyvinyl chlorid	PVC	1,38 g/cm ³
Polykarbonat	PC	1,20 g/cm ³
Polyphenylsulfon	PPSU	1,33 g/cm ³
Gummi	-	1,16 g/cm ³

Del 2: Separationsanlæg til decentral rensning af vaskeri-spildevand

8. Udvikling af decentral renseløsning målrettet fjernelse af mikroplast og mikrogummi

8.1 Separationsteknologiens anvendelse og funktion

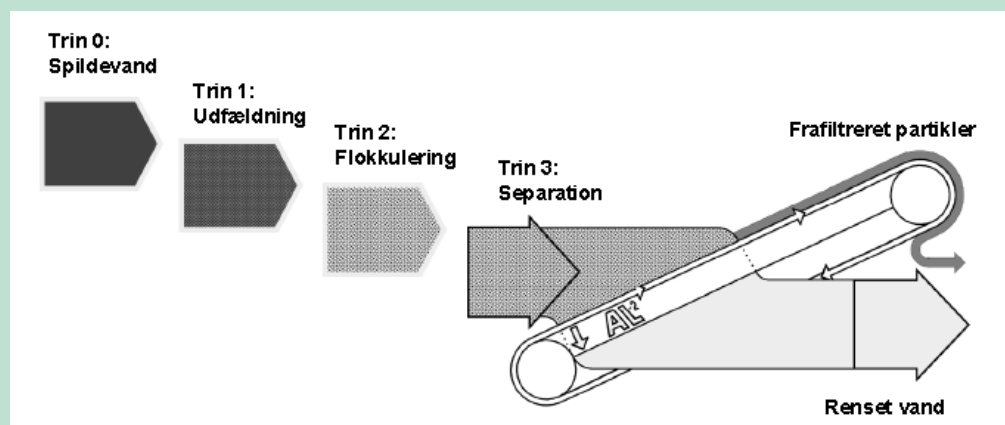
Separationsanlæg fra AL-2 Teknik er baseret på en kombination af kemisk udfældning, flokkulering og mekanisk filtrering med et AL-2-båndfilter – illustreret i FIGUR 27.



FIGUR 27. 3D-tegning af separationsanlæg fra AL-2 Teknik.

FIGUR 28. viser skematisk trinene igennem anlægget. Indløbet er typisk forskellige typer af ubehandlet proces- eller spildevand (Trin 0), og udløbet er rensset vand plus frafilterede partikler i form af en slamkage. I anlægget foretages en indblanding af fældningskemikalie og pH-regulerende middel, som får kolloide partikler til at udfælde (Trin 1). Ved efterfølgende tilsætning af polymer samles partiklerne i slamflokke (Trin 2), som kan frafilteres med et AL-2-båndfilter (Trin 3). Teknologien kan anvendes til udskilning af partikler og urenheder i procesvand,

spildevand og kondensat, fx tørstof, fedt, olie, maling, tungmetaller, reduktion af organisk materiale eller lignende.



FIGUR 28. Skematisk tegning over delprocesserne i separationsanlægget. Spildevandet ledes ind i separationsanlægget (trin 0) hvorefter der foretages en kemisk udfældning (trin 1) og flokkulering (trin 2). Flokkene tilbageholdes af et båndfilter (trin 3), så de frafilterede partikler kan opsamles og rensat vand ledes væk.

8.1.1 Kemisk fældning

Fældningen foregår normalt gennem en eller flere blandekar alt efter anlæggets funktion og anvendelsesområde. Hvert kar kan have sin egen funktion mht. udformning, tilsætning, omrøringen og lignende. På karrets overside er monteret motorkonsol til bæring af motorer for omrører samt et fastskruet sikkerhedsgitter. Der kan til gitteret eller motorkonsollen være monteret diverse udstyr som fx kemikaliedoseringsudstyr, niveausensorer og pH-føler.

Spildevand pumpes ind i det første kar, hvor der i indløbet tilsættes fældningsmiddel, fx FeCl. Doseringen er afbalanceret efter den ønskede udfældning af stoffer, fx tungmetaller. Udfældningen sker under omrøring og har en virkningstid på minimum 2 min, inden vandet via et overløb ledes videre til det næste kar, hvor der tilsættes pH-regulerende kemi, fx NaOH. Efter yderligere minimum 2 min virkningstid ledes vandet via et overløb til det sidste kar i fældningsenheden, hvor der tilsættes en polymeropløsning.

8.1.2 Flokkulering ved polymertilsætning

Polymeropløsning tilsættes for at skabe større flokke i vandet, inden det filtreres over et AL-2 båndfilter. Den polymeropløsning, som tilsættes ved indpiskeren, er en forblandet aktiv opløsning af polymer og vand. En typisk polymeropløsning dannes i et AL-2-polymersystem, hvor højt koncentreret flydende polymer doseres i en blanderenhed. Her tilsættes også vand gennem et automatisk flowregulerende vandarmatur. Blanderen har et indbygget modningskammer som giver opløsningen den nødvendige opholdstid for optimal virkning. Denne løsning giver præcis dosering af polymer og vand, så den ønskede promilleblanding kan tilpasses og doseres med henblik på at opnå optimal flokkulering. For at undgå, at viskositeten af polymeropløsningen bliver for høj og dermed kan tilstoppe polymerblanderen, må blandingsforholdet mellem vand og polymer dog ikke overstige 0,5 % (fx 100 L/t vand til 500 ml/t polymer).

Før tilsætningen af polymer ledes spildevandet fra fældningsenheden via et overløb ind i en indpisker, som ved høj hastighed blander polymeropløsningen sammen med spildevandet. Derefter ledes vandet videre til en flokkuleringstank, hvor omrøring med justerbar hastighed,

som er tilpasset typen af spildevand og den ønskede flokdannelse, tilfører den nødvendige energi og opholdstid med henblik på optimal flokkulering via endnu et overløb føres vandet videre til filtrering på båndfilteret.

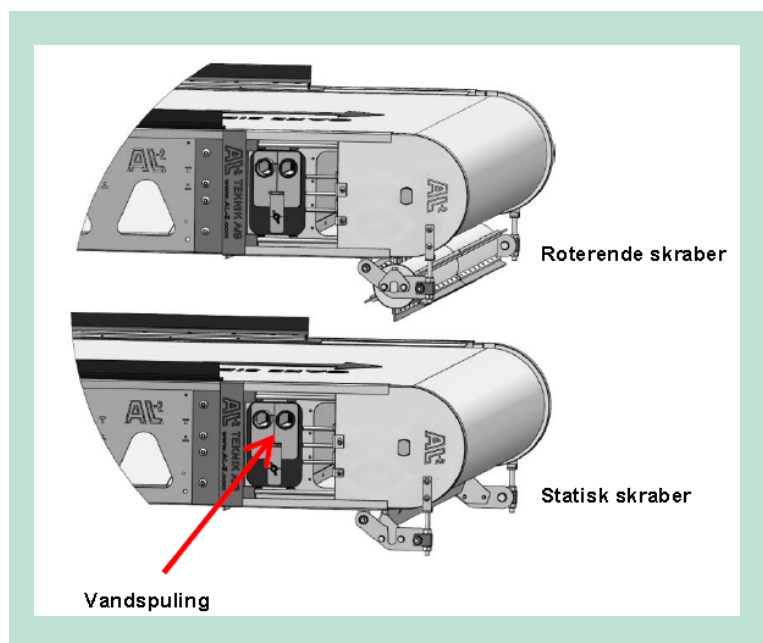
Valget af polymer er helt afgørende for at opnå den ønskede flokdannelse. Der findes et utal af typer, fx anioniske eller kationiske polymerer, som bør udvælges på baggrund af forsøg og indkøring på det pågældende proces-/spildevand.

8.1.3 Filtrering over båndfilter

Et AL-2-båndfilter er en kompakt filtreringsenhed. Den drives af en indvendig tromlemotor, som giver effektiv og pålidelig mekanisk filtrering af proces- og spildevand. Når vandet passerer gennem den endeløse filterdug i et kontinuerligt flow, frafiltreres partiklerne skånsomt. Ved intervaldrift med start/stop af filteret opbygges en filtermåtte, som giver en endnu bedre tilbageholdelse af partikler.

Spildevandet ledes fra flokkuleringstanken hen over båndfilterdugen, hvor vandfasen strømmer gennem dugen, og flokkene tilbageholdes på filterdugen. Efterhånden som slamflokke og partikler gradvist blokerer filterdugen, stiger vandstanden over filterdugen, og en niveausensor giver signal til båndfilteret om at køre frem. Herved fremkommer rensed filterdug i bunden og vandet kan igen passere, således at vandstanden falder og niveausensoren giver signal til at stoppe båndfilteret, indtil vandstanden stiger igen. Dette kaldes start/stop-drift af båndfilteret.

Når båndfilteret køres frem, transporteres slamflokke og partikler op af vandfasen og ud over båndfilterets topvalse, hvor dugen skrubes med enten en statisk eller en roterende skraber kombineret med spuling med vand fra bagsiden. Slammet opsamles fx med en tragt med tilhørende pumpe eller afvandingssække. Spulevandet opsamles oftest separat, hvorefter det ledes retur til en udligningstank eller tilbage til indløbet på fældningsdelen.



FIGUR 29. Renholdelse af filterdugen foregår med vandspuling på bagsiden i kombination med en statisk eller en roterende skraber.

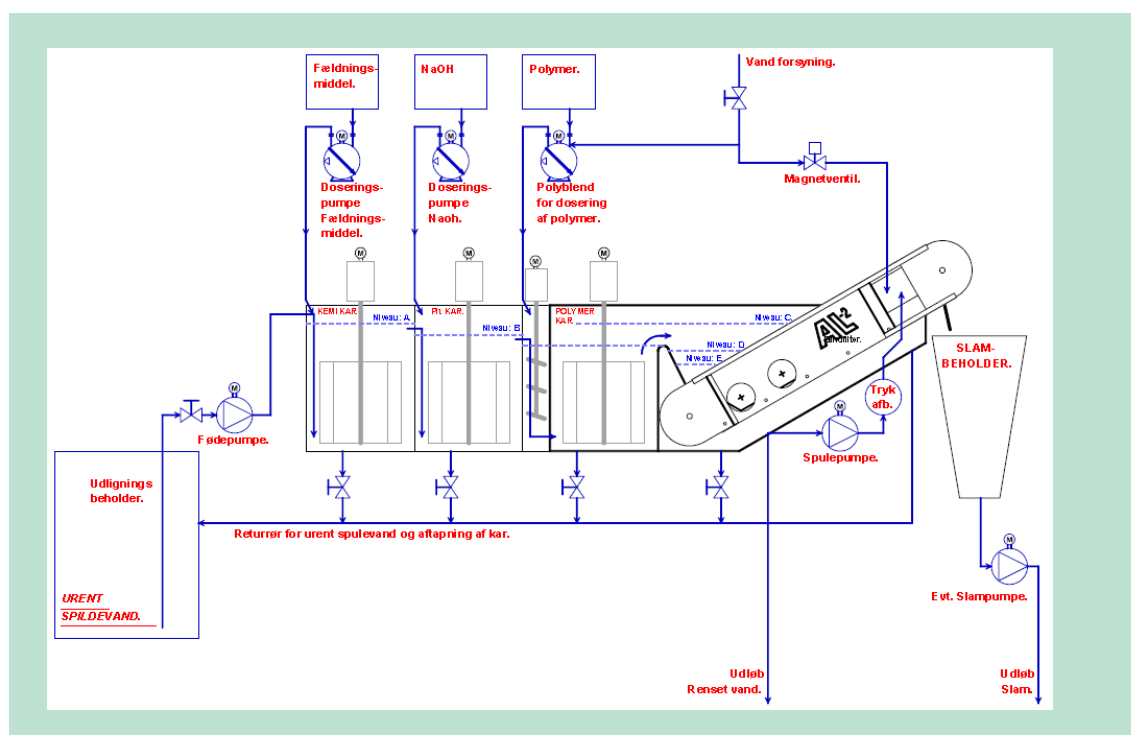
Spuling af båndfilteret kan ske med postevand, rensed spildevand fra filtreringsprocessen eller andet teknisk vand. Det er dog en forudsætning, at vandet er af en rimelig ren beskaffenhed for at opnå optimal renholdelse af filterdugen og undgå driftsproblemer.

Det filtrerede vand samles i bunden af filterkarret under båndfilteret, hvorfra det ledes videre til det dertil indrettede afløb. Dette sker via et niveaureguleret overløb, således at vandniveauet kan justeres ift. vandniveauet før filtreringen.

8.1.4 Anlægsopbygning

AL-2 Separationsanlæg leveres til alle flowmængder helt ned fra 0,5 m³/time. De senere år er der etableret flere anlæg med kapacitet over 40 m³/time for at kunne håndtere skærpede udledningskrav. Spildevandsmængderne varierer ofte over tid, hvilket anlæggenes styring kan tage højde for bl.a. med automatisk start/stop af det ellers kontinuerlige vand flow gennem anlægget.

AL-2 leverer oftest separationsanlæggene som kundetilpassede løsninger, der er sammensat af standardelementer. Anlæggene er derfor opbygget omkring det samme designgrundlag men med variationer i størrelse og udformning. Et flowdiagram over et AL-2-separationsanlæg fremgår af FIGUR 30.



FIGUR 30. Flowdiagram over et AL-2-separationsanlæg.

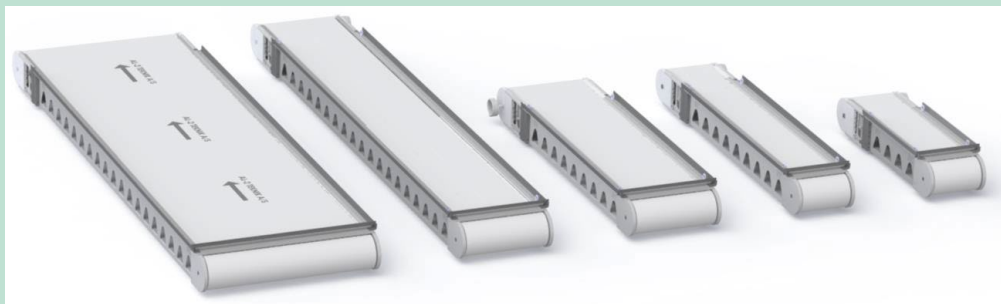
Blandekarrene i separationsanlægget er udført i plast (PE eller PP) eller rustfrit stål og er udstyret med omrører, indpisker, doseringstilslutninger og sikkerhedsgitter. I hvert af karrets rum er der placeret en omrører, som dels indblender tilsatte kemikalier og holder den senere partikeldannelse i suspension, før vandet ledes over båndfilteret. Ved overløb til flokkuleringskarret tilsættes polymer under kraftig omrøring af indpiskeren, som sikrer en god indblanding.

Fældningskemikalier og pH-regulerende middel tilsættes i blandekarrene med doseringspumpe, som udvælges på baggrund af fx type af kemikalier og doseringsmængder.

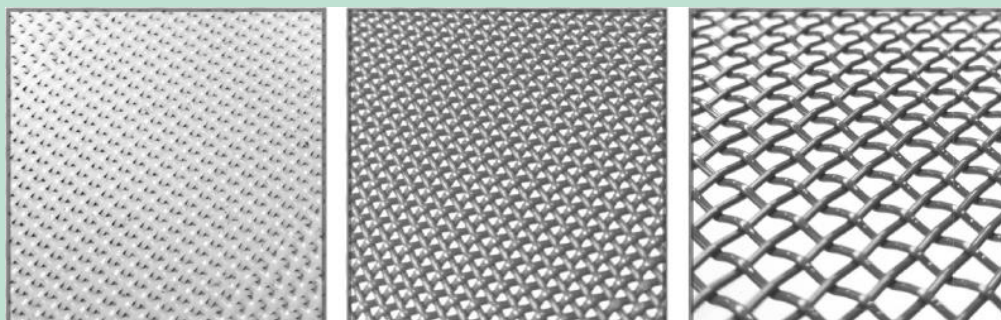
Polymeropløsningen forberedes i en blanderenhed (AL-2-polymersystem), hvor den flydende polymer doseres med en doseringspumpe, og den rette vandvolumen tilføres for at opnå det

ønskede blandingsforhold. Polymeropløsningen modnes herefter i et modningskar inden den doseres i ved indpiskeren i separationsanlægget.

Båndfilteret er installeret i et filterkar, som sikrer, at flokkene efter flokkuleringskarret ledes forsigtigt ud på filterdugen. Filterkarret er tilpasset båndfiltermodellen og processen. Ud over størrelsen kan designet variere, hvad angår fx hældning, udløb og opsamlingsbakke til spulevand. AL-2-båndfilter kan leveres med filterduge, der giver filtreringsgrader fra 40 µm til 5000 µm, og standardmodeller leveres i forskellige størrelser med filterdugbredde fra 300 mm til 1000 mm (se FIGUR 31 og FIGUR 32). Valg af båndfiltermodel og filterdug vurderes for hvert projekt og applikation, da mange parametre har indflydelse på det bedste valg.



FIGUR 31. Eksempler på AL-2-båndfiltre.



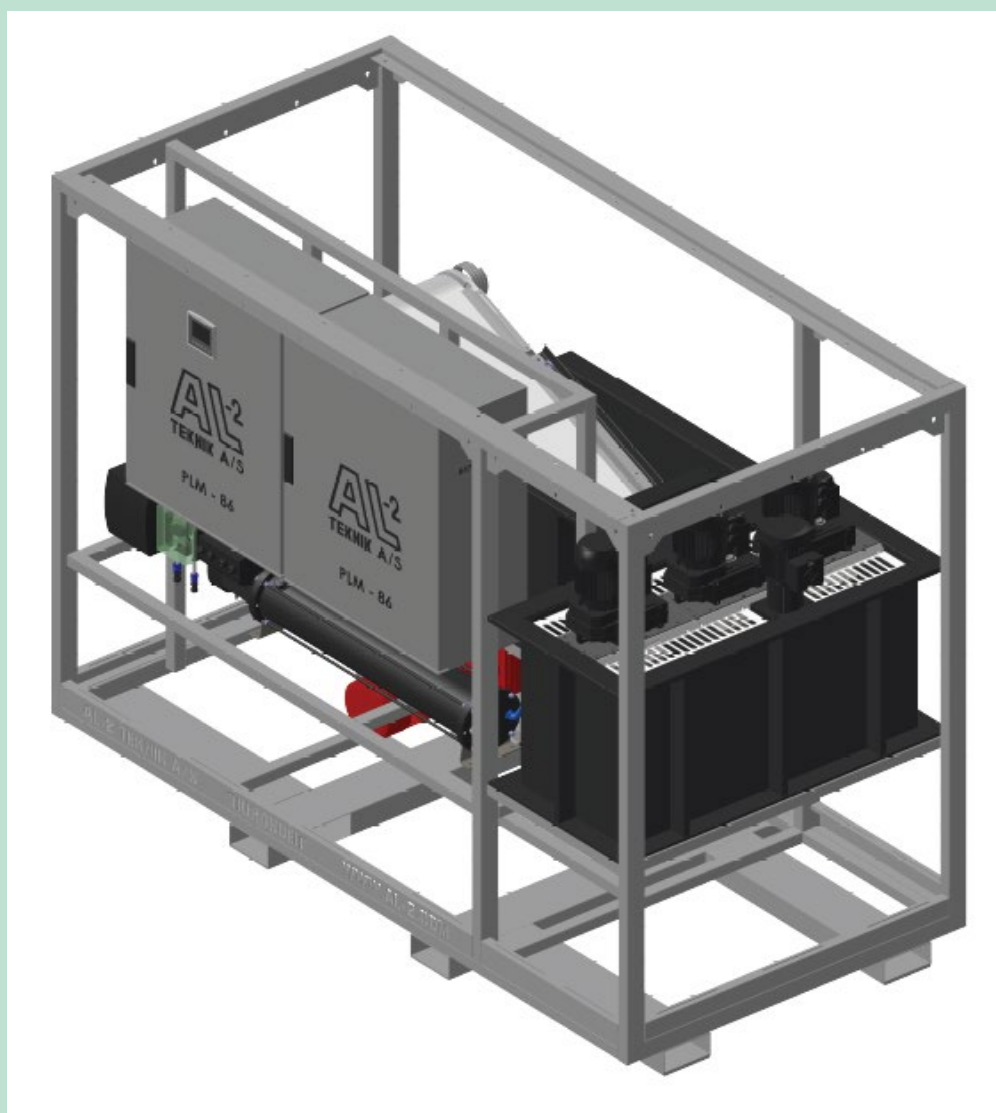
FIGUR 32. Eksempler på forskellige typer af filterdug med varierende maskestørrelse.

8.2 Det udviklede pilotanlæg

Pilotanlægget, som blev udviklet og testet i projektet, var baseret på et AL-2 Separationsanlæg model 1,3C med en kapacitet på maksimum 0,5-1,0 m³/time ved kemisk-mekanisk rensning afhængigt af spildevandstype. Den anvendte filterdug havde maskeåbning på 150 µm. Anlægget, som er den mindste type der produceres af AL-2 Teknik, leverer de samme rensegrader som større anlæg. Dermed giver pilotforsøgene et realistisk billede af rensegrader og driftsparametre, og herved kan de opnåede resultater direkte anvendes til projektering af anlæg til håndtering af de totale spildevandsmængder. Anlægsdimensioner og 3D-tegning af anlægget fremgår af hhv. TABEL 7 og FIGUR 33.

TABEL 7. Pilotanlæggets dimensioner.

AL-2 båndfiltermodel 1.3C		
Chassislængde	[mm]	1300
Chassisbredde	[mm]	370
Indbygningsbredde	[mm]	410
Filterdug, bredde	[mm]	300
Vægt (tørvægt)	[kg]	75
Filterdug, maskeåbning	[μm]	150
Maks. kapacitet ved mekanisk filtrering	[m ³ /h]	2-35
Maks. kapacitet ved kemisk/ mekanisk filtrering	[m ³ /h]	0,5-1,0



FIGUR 33. 3D-tegning over det pilotanlæg, som blev testet i projektet.

9. Pilotforsøg med separationsanlæg på Berendsens måttevaskeri i Karup

Pilotanlægget blev opstillet og testet af to omgange hos Berendsens måttevaskeri i Karup: Indledende forsøg blev gennemført i februar 2019 og det primære pilotforsøg fandt sted i maj i 2019. Pilotforsøgene beskrives nærmere i de følgende afsnit.

9.1 Indledende pilotforsøg: Indstilling af driftsparametre

Det overordnede formål med det indledende pilotforsøg i februar 2019 var at teste de forskellige procesenheder i pilotanlægget og dermed verificere, at det indledende laboratoriearbejde ift. bl.a. valg af polymer og filterdug fungerede i praksis. Der blev således først udført en supplerende laboratorietest af Dankalk, hvor den valgte polymer under kraftig omrøring blev tilsat en prøve med spildevand fra måttevaskeriet med henblik på at undersøge flokdannelsen ved varierende dosering (FIGUR 34). Testen gav således en god indikation om, hvilken dosering der skulle benyttes for at opnå den ønskede flokdannelse ved det efterfølgende pilotforsøg.



FIGUR 34. Flokkuleringstest på Berendsens måttevaskeri i Karup i februar 2019.

Efter laboratorietesten blev separationsanlægget koblet på udløbet fra vaskeriet og pilotforsøget sat i gang. Under forsøget blev der benyttet polyaluminiumklorid som fældningskemikalie og den mest egnede polymer baseret på laboratorietests. Dette gav tilsammen en rigtig god

flokkulering, som resulterede i stærke flokke, der blev effektivt tilbageholdt på båndfilteret. Doseringen af fældningsmiddel og polymer blev optimeret med henblik på at opnå flokke på ca. 0,1 mm i diameter og en filterkage på båndfilteret med en tykkelse på ca. 1 cm.

Doseringen af polyaluminiumchlorid blev sat til ca. 200 mL opløsning/m³, og doseringen af polymer var 15 mL/m³. Yderligere blev der justeret på omrøringen af polymertanken, og opholdstiden i blandingstanken blev øget for at give mere faste flokke, inden filtrering på båndfilteret (FIGUR 35).



FIGUR 35. Ved pilotforsøg på Berendsens måttevaskeri i Karup viste separationsanlægget rigtig gode resultater ift. at danne og efterfølgende tilbageholde slamflokke på båndfilteret.

Med henblik på at vurdere separationsanlæggets renseevne ift. partikulært materiale generelt blev fjernelsesgraden af suspenderet materiale undersøgt. Analyseresultaterne (TABEL 8) viste, at hele 97 % af alt suspenderet stof blev tilbageholdt over båndfilteret. Af fotoet i FIGUR 36 fremgår det også tydeligt, hvordan udløbet fra separationsanlægget fremstår væsentligt renere end det ubehandlede vaskerispildevand.

TABEL 8. Fjernelse af suspenderet stof, målt i hhv. indløb og udløb målt ved pilotforsøget i februar 2019.

Pilotforsøg i februar 2019		
Indløb	mg/L	579 ± 94
Udløb	mg/L	20 ± 7
Reduktion	%	97



FIGUR 36. Sammenligning af udløbsvand efter separationsanlægget (venstre) og det ubehandlede vaskerispildevand (højre).

9.2 Primære pilotforsøg: Dokumentation af rensegrad

Ved pilotforsøget i maj 2019 var det primære fokus at dokumentere separationsanlæggets evne til at tilbageholde mikroplast i spildevandet fra måttevaskeriet. Baseret på en visuel bedømmelse af kvaliteten af både udløbsvandet og den dannede filterkage på båndfilteret blev doseringen af fædningsskemikalie, pH-regulering og polymer optimeret, indtil driften af anlægget syntes tilfredsstillende. Ved pilotforsøget blev der således benyttet følgende driftsindstillinger:

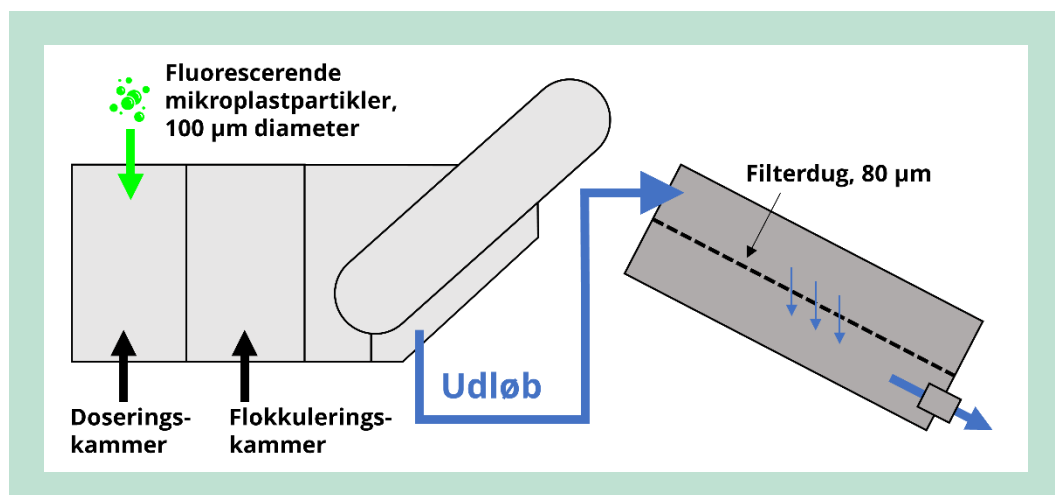
- Indløbsflow af spildevand = 1,0 m³/time
- Dosering af fædningsskemikalie (polyaluminiumklorid) = 0,2 L produkt/m³
- Dynamisk pH-justering med NaOH fra 6,4 til 7,0
- Dosering af polymer = 22 mL produkt/m³ (de 22 mL produkt blev opblandet med 25-27 L vand inden dosering).

Efter en periode med stabil drift blev der udtaget vandprøver hhv. før og efter separationsanlægget til analyse for mikroplast og mikrogummi samt organisk materiale.

9.2.1 Spikingforsøg med fluorescerende mikroplastpartikler

Som supplement til målinger af mikroplast og mikrogummi foretaget med den udviklede målemetode, blev der ved pilotforsøget i maj 2019 udført et spikingforsøg, hvor en kendt mængde (ca. 0,5 g, svarende til ca. 1 mio. partikler) fluorescerende (grønne) mikroplastpartikler blev tilført spildevandet og efterfølgende forsøgt genfundet i udløbsvandet. Disse grønne partikler, som havde en diameter på 100 µm, blev tilsat spildevandet i doseringskammeret før tilsætningen af polymer. Under forsøget blev udløbsvandet filtreret i en større filteranordning med en filterdug, der tilbageholdt partikler >80 µm. Herved var det muligt at kvantificere de fluorescerende mikroplastpartikler, der formåede at passere gennem hele separationsanlægget og på denne baggrund vurdere rensegraden ift. mikroplastpartikler af tilsvarende størrelse eller

større. En skitse af forsøgsopstillingen er vist i **FIGUR 37**, mens selve filteranordningen, som den blev anvendt under forsøget, er vist til højre i **FIGUR 38**.



FIGUR 37. Forsøgsopstilling under spikingforsøg. En kendt mængde (ca. 0,5 g) grønne mikroplastpartikler blev tilsat spildevandet i doseringskammeret før tilsætningen af polymer. Udløbsvandet blev ført over på en filteranordning med en 80 µm filterdug, som derved kunne tilbageholde de fluorescerende partikler.

I **FIGUR 38** ses til venstre et foto af filterdugen, der blev benyttet til opsamling af de partikler, der formåede at passere gennem separationsanlægget og videre til udløbet. Dette filter var designet baseret på erfaringer fra det første pilotforsøg i februar 2019, hvor det blev observeret, at det var nødvendigt med en høj hydraulisk kapacitet, således at alt udløbsvand (ca. 16 L/min) kunne filtreres over en længere periode. I en periode på 20 minutter fra tilsætningen af de fluorescerende partikler blev udløbsvandet fra separationsanlægget først igennem filteranordningen - dette svarer til fem gange opholdstiden i flokkuleringstanken. Herefter blev selve filterdugen i filteranordningen taget ud, pakket ind i klare plastposer og transporteret til Teknologisk Institut. Her blev overfladen systematisk affotograferet under UV-lys, som fik partiklerne til at fluorescere med en klar grøn farve, hvilket gjorde det muligt at tælle alle partikler enkeltvis og på baggrund heraf bestemme rensegraden.



FIGUR 38. Til venstre: Filterdugen som udløbsvandet fra separationsanlægget passerede over under spikingforsøget. Til højre: Filteranordningen, som den blev anvendt under forsøget.

9.3 Dokumenteret renseevne

Der blev i begge forsøgsrunder udtaget prøver af hhv. indløbsvand og udløbsvand fra pilotanlægget med henblik på at undersøge reduktionen af organisk stof. Ved forsøget i maj 2019 blev der desuden udtaget prøver til analyse for indhold af mikroplast og mikrogummi baseret på den udviklede analysemetode. Ydermere blev der i forbindelse med pilotforsøget i maj gennemført et spikingforsøg med fluorescerende mikroplastpartikler med henblik at foretage en supplerende vurdering af separationsanlæggets renseevne overfor mikroplast.

9.3.1 Organisk stof

Separationsanlæggets evne til at tilbageholde organisk materiale blev undersøgt ved at måle det kemiske iltforbrug (COD) i ind- og udløbsvandet fra filteret. Af resultaterne, som ses i TABEL 9, fremgår det, at hhv. 82 % og 66 % af det organiske materiale i vaskerispildevandet blev tilbageholdt i slammet på båndfilteret ved pilotforsøget på Berendsen i februar og maj 2019. Der blev således påvist en rensegrad, som var markant højere end de 50 %, som var målet.

TABEL 9. Fjernelse af organisk materiale målt som COD i ind- og udløbsvandet fra filteret.

		Pilotforsøg i februar 2019	Pilotforsøg i maj 2019
Indløb	mg/L	1120± 55	1064± 42
Udløb	mg/L	203± 3	359± 12
Reduktion	%	82	66

9.3.2 Mikroplast og mikrogummi generelt

Resultaterne for måling af mikroplast og mikrogummi i spildevandet fra Berendsens måttevaskeri i Karup ved pilotforsøget i maj 2019 hhv. før og efter separationsanlægget er angivet i TABEL 10 og TABEL 11.

Indløbsprøve

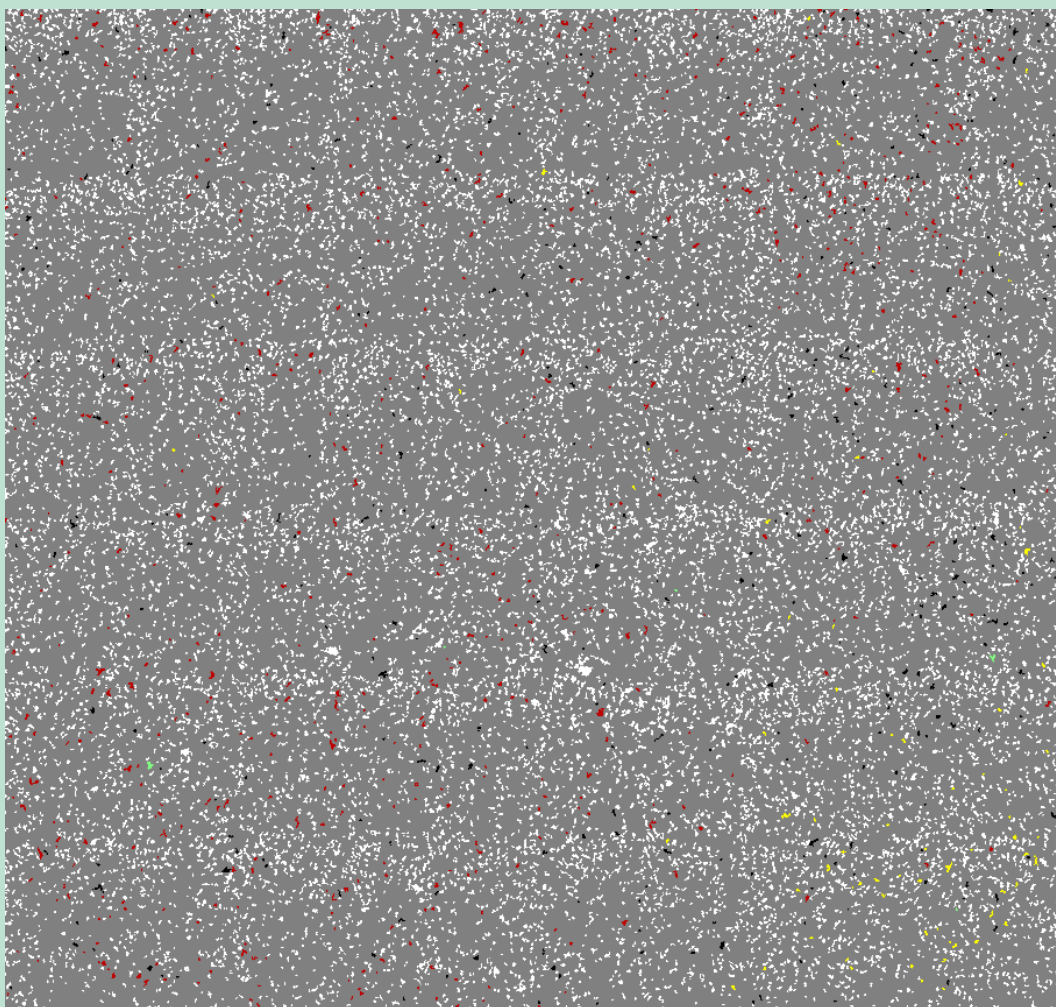
I prøven fra det rå vaskerispildevand (indløbet til separationsenheden) blev der ved mikroplastmålingen undersøgt 14.959 formodede partikler, mens der ved mikrogummimålingen blev undersøgt 1.696 formodede partikler. Til den indledende oprensning blev der benyttet 29,2 mL prøve, men da det efter oprensning blev konstateret, at der stadig var meget store mængder materiale på filteret, blev prøven gensuspenderet i vand, hvorefter en tiendedel volumen blev udtaget til måling. Den målte prøve repræsenterer således indholdet i et volumen på 2,92 mL spildevand. Målingen blev foretaget over 1,0676 cm² for mikroplastmålingen og over 1,0384 cm² for mikrogummimålingen.

På baggrund af resultaterne, som fremgår i TABEL 10, er den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi i det ubehandlede vaskerispildevand (indløb til pilotanlægget) beregnet til 74,2 mg/L, fordelt på 71,7 mg/L mikroplast og 2,5 mg/L mikrogummi. Blandt plastpartiklerne er der identificeret polypropylen, polystyren og meget store mængder polyphenylsulfon.

TABEL 10. Karakterisering og massebestemmelse af indholdet af mikroplast i ubehandlet vaskerispildevand (indløb pilotanlæg) fra Berendsens mättevaske i Karup i maj 2019. Prøvevolumen var 2,92 mL.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	0	-	-	-
PET	0	-	-	-
PMMA	0	-	-	-
PP	5	55,4	0,2	2,3
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	72	43,6	1,9	20
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	0	-	-	-
PPSU	599	55,3	17,6	187
Gummi	97	40,0	0,7	7,4
I alt	773	-	20,4	216,7

I FIGUR 39. ses et oversigtsbillede over det målte område i indløbsprøven, hvor alle 14.959 partikler større end 20 µm er markeret på en grå baggrund. De hvide partikler er klassificeret som ikke-plast, mens alle andre farver (undtagen sort) repræsenterer hver sin plasttype. Fx er polyphenylsulfon markeret med rødt og polystyren med gult. De sorte partikler repræsenterer målinger, hvor der ses tydelige Ramanspektre, men hvor disse ikke matcher nogen af plasttyperne i referencedatabasen. Det kan altså ikke udelukkes, at disse partikler, som her klassificeres som "ukendt", rent faktisk består af en plasttype, der blot ikke indgår i referencedatabasen.



FIGUR 39. Oversigtsbillede af det målte område på filteret (1 x 1 cm) fra mikroplastmålingen på indløbsprøven. Partiklerne vises på en grå baggrund med forskellige farvekoder: Hvid, når de klassificeres som ikke-plast; sort, når de udviser tydelige Ramanspektre, men ikke kan matches til nogen af referenceplasttyperne; andre farver, når de er matchet til en plasttype i referencedatabasen (de mange røde partikler er fx polyphenylsulfon).

Udløbsprøve

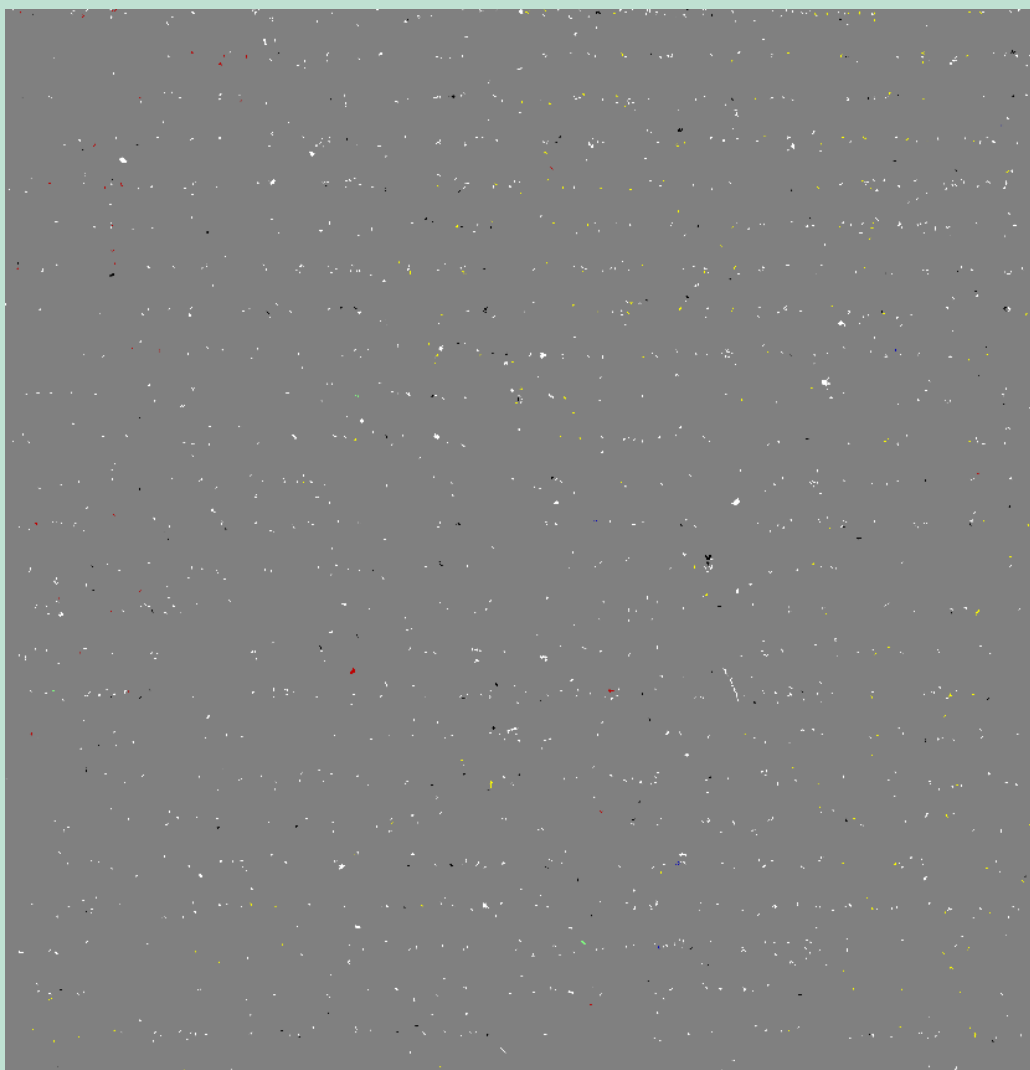
I prøven fra det behandlede vaskerispildevand (udløbet fra separationsenheden) blev der ved mikroplastmålingen undersøgt 1.693 formodede partikler, mens der ved mikrogummimålingen blev undersøgt 39 formodede partikler. Til den indledende oprensning blev der benyttet 29,2 mL prøve, men som for indløbsprøven blev det vurderet, at der var for mange partikler på filteret, og denne prøve blev derfor også fortyndet med en faktor ti på samme vis som indløbsprøven. Den målte prøve repræsenterer således indholdet i et volumen på 2,92 mL udløbsvand. Målingen blev foretaget over 1,0384 cm² for både mikroplastmålingen og mikrogummimålingen.

På baggrund af resultaterne, som fremgår af TABEL 11, er den samlede estimerede koncentration af mikroplast og mikrogummi i det behandlede vaskerispildevand (udløb fra pilotanlægget) beregnet til 1,61 mg/L, fordelt på 1,54 mg/L mikroplast og 0,05 mg/L mikrogummi. Blandt plastpartiklerne er der identificeret de samme materialetyper som i indløbet: polypropylen, polystyren og polyphenylsulfon.

TABEL 11. Karakterisering og massebestemmelse af indholdet af mikroplast i behandlet vaskerispildevand (udløb pilotanlæg) fra Berendsens måttevaskeri i Karup i maj 2019. Prøvevolumen var 2,92 mL.

Materiale	Antal fundne partikler	Størrelse, D[4,3] (µm)	Samlet masse estimat (µg)	Estimat for hele prøven (µg)
PA	0	-	-	-
PE	0	-	-	-
PET	0	-	-	-
PMMA	0	-	-	-
PP	3	28,5	0,03	0,3
PS-b-PIS	0	-	-	-
PS	29	25,6	0,22	2,4
PTFE	0	-	-	-
PVC	0	-	-	-
PC	0	-	-	-
PPSU	9	37,2	0,17	1,8
Gummi	7	17,0	0,02	0,2
I alt	48	-	0,44	4,7

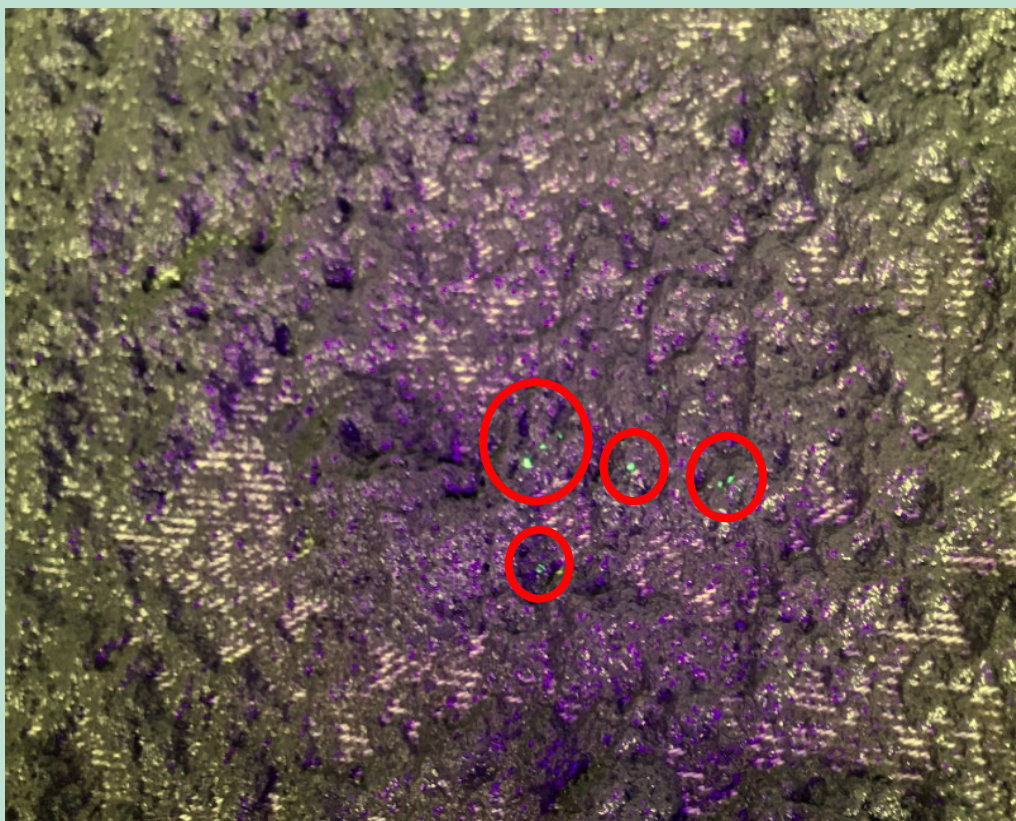
I FIGUR 40 ses et oversigtsbillede over det målte område i udløbsprøven, hvor alle 1.693 partikler større end 15 µm er markeret på en grå baggrund. De hvide partikler er klassificeret som ikke-plast, mens alle andre farver (undtagen sort) repræsenterer hver sin plasttype. Fx er polyphenylsulfon markeret med rødt og polystyren med gult. De sorte partikler repræsenterer målinger, hvor der ses tydelige Ramanspektre, men hvor disse ikke matcher nogen af plasttyperne i referencedatabasen. Det kan altså ikke udelukkes, at disse partikler, som her klassificeres som "ukendt", rent faktisk består af en plasttype, der blot ikke indgår i referencedatabasen.



FIGUR 40. Oversigtsbillede af det målte område på filteret (1 x 1 cm) fra mikroplastmålingen på udløbsprøven. Partiklerne vises på en grå baggrund med forskellige farvekoder: Hvid, når de klassificeres som ikke-plast; sort, når de udviser tydelige Ramanspektre, men ikke kan matches til nogen af referenceplasttyperne; andre farver, når de er matchet til en plasttype i referencedatabasen (de gule partikler er fx polypropylen).

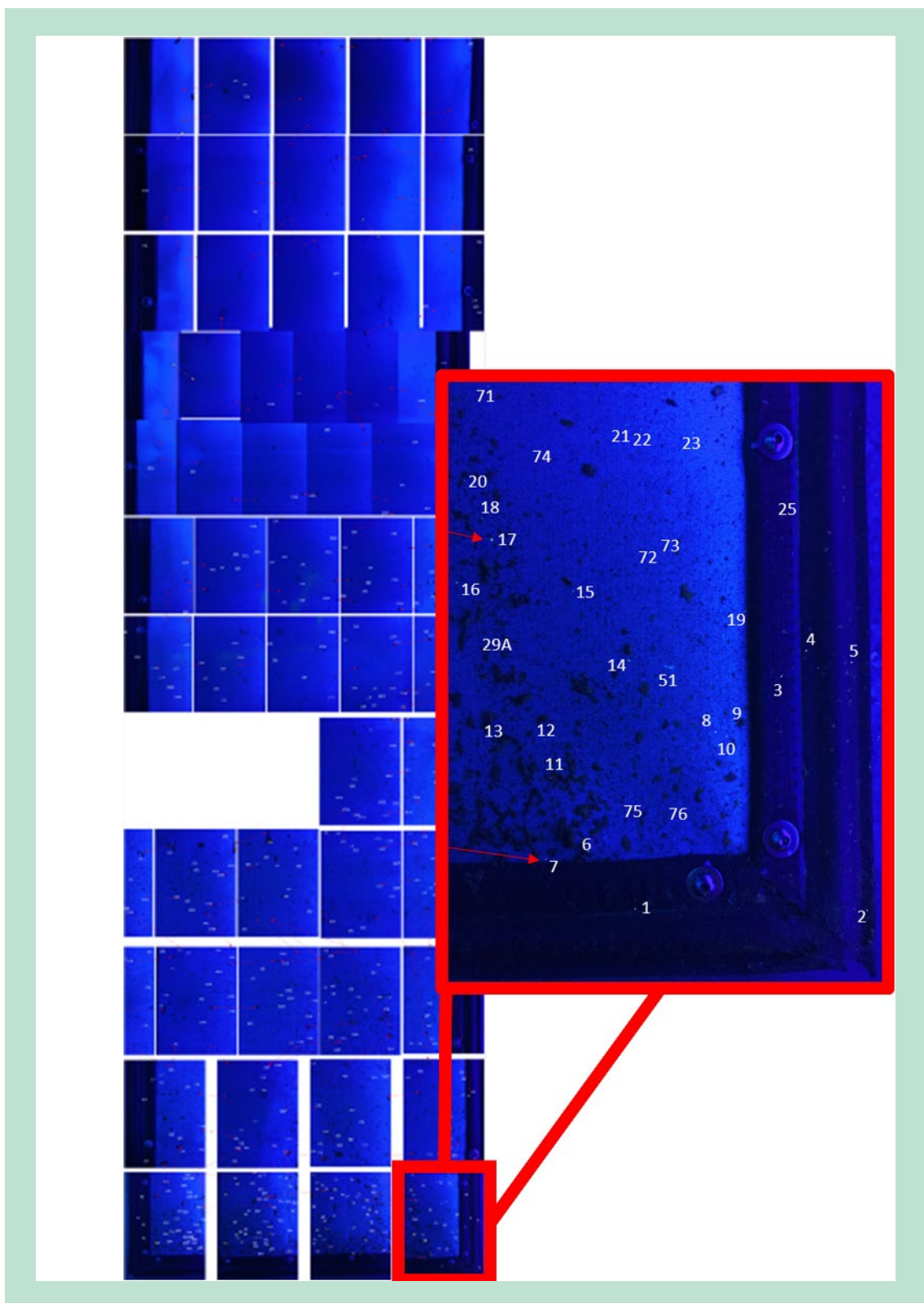
9.3.3 Mikroplastpartikler >100 µm

Ved spikingforsøget i maj 2019 blev det kort tid (ca. 5 min) efter tilsætningen af de fluorescerende partikler observeret, at en meget stor andel af partiklerne blev opfanget i slammet på båndfilteret (se FIGUR 41). Antallet af synlige partikler i slammet var faldet væsentligt allerede ca. 15 minutter efter tilsætningen, og efter ca. 20 minutter var der stort set ingen partikler at se i slammet på båndfilteret.

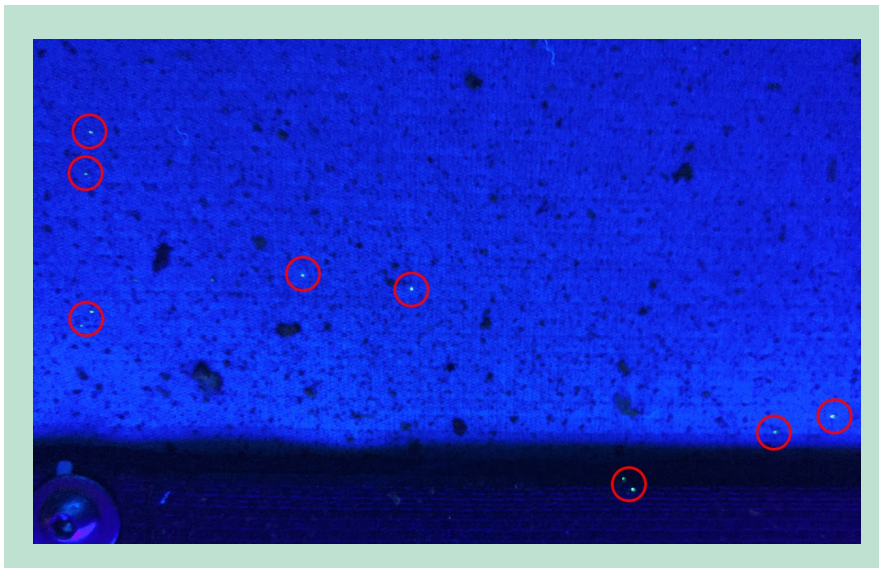


FIGUR 41. Billede af de fluorescerende, grønne 100 µm PE mikroplastpartikler i slammet fra pilotanlægget.

Udløbsvandet fra separationsanlægget blev som beskrevet tidligere filtreret over et 80 µm filter, som efterfølgende blev systematisk affotograferet under UV-lys med henblik på at tælle partiklerne. De digitale billeder blev herefter samlet (vist i FIGUR 42 og FIGUR 43), og alle partikler i billederne blev identificeret med et referencenummer under tællingen, for at sikre at de ikke blev talt dobbelt. Optællingen viste, at af de ca. 1 mio. tilsatte mikroplastpartikler på 100 µm kunne 293 partikler genfindes i udløbsvandet. Dette svarer til en rensegrad på 99,99 %, hvilket anses for meget tilfredsstillende.



FIGUR 42. Den fulde samling af fotos af filteret, taget under UV-lys. På hvert enkelt billede er de individuelle grønne partikler identificeret og markeret med et referencenummer, der sikrer, at partikler, der forekommer på flere billeder, ikke tælles dobbelt.



FIGUR 43. Eksempel på enkeltfoto af opsamlingsfilteret, hvor fluorescerende mikroplastpartikler kunne identificeres vha. UV-lys.

10. Diskussion

10.1 Tilbageholdelse af organisk materiale med henblik på biogasproduktion

Resultaterne fra pilotforsøgene viste, hvordan det med separationsanlægget er muligt at fjerne op mod 82 % af det organiske materiale i spildevandet ved at samle det i slamflokke og tilbageholde det på båndfilteret. Dette kan være relevant ift. at udnytte den opsamlede organiske fraktion som biogassubstrat. Kvaliteten af det organiske materiale har dog stor betydning for biogaspotential, idet en høj biologisk nedbrydelighed samt en lav andel af oxygen i det organiske materiale har en positiv indvirkning på mængden og kvaliteten af biogassen.

En vurdering af, om det er økonomisk rentabelt at anvende den opsamlede organiske fraktion til biogasproduktion, vil således kræve yderligere undersøgelser da den biologiske nedbrydelighed af det organiske materiale ikke er kendt. Hvis en stor del, viser sig at være inert, dvs. svært biologisk omsætteligt, vil biogaspotential være tilsvarende lavt. Hvis det organiske materiale derimod viser sig at være let omsætteligt, vil biogaspotential være tilsvarende højt. Et udrådningforsøg vil kunne estimere både bionedbrydeligheden og biogaspotential i det opsamlede organiske materiale.

Om end det kan være energimæssigt fordelagtigt og bidrage til en bedre ressourceudnyttelse at bruge det tilbageholdte organiske stof til produktion af biogas, kan der være miljømæssige udfordringer forbundet med håndteringen af den resterende slamfraktion efter udrådningen. Typisk bliver udrådnings slam kørt på landbrugsjord, og herved ender den mikroplast, som blev tilbageholdt på båndfilteret alligevel i miljøet. For at undgå denne miljøbelastning med mikroplast bør det udrådnede slam i stedet afbrændes. For så vidt kan det overvejes, om alt det organiske materiale, som tilbageholdes på båndfilteret, skal indgå direkte i affaldsforbrændingen. Herved udnyttes energien i det organiske materiale til produktion af både strøm og fjernvarme. Flere og flere affaldsforbrændingsanlæg kondenserer også røgen, således at en del af energien, der bruges til fordamning af vand i affaldet kan genvindes.

10.2 Tilbageholdelse af mikroplast og mikrogummi

Baseret på de samlede koncentrationer af mikroplast og mikrogummi i hhv. indløb (74,2 mg/L) og udløb (1,61 mg/L) opnås der en samlet rensegrad for mikroplast og mikrogummi på 98 %. Til en simpel sammenligning vejer en 0,5 L sodavandsflaske i dag omkring 20 g, og den estimerede koncentration i vaskerispildevandet før rensning (74,2 mg/L) svarer således til fire sodavandsflasker (i meget små stykker) per kubikmeter spildevand. Det skal dog understreges, at dette tal kun beror på en enkelt måling på en stikprøve. Målingen er således et øjebliksbillede, der ikke tager hensyn til variationer som eksempelvis vedrører måttetyper, hvor måtten har været i brug etc. Dog indikerer datasættet, at der i Berendsens måtter opsamles betydelige mængder mikroplastik i forbindelse med aftørring af sko osv. – mikroplastik, som med stor sandsynlighed ellers ville være endt i miljøet.

Det er i udgangspunktet overraskende, at der ikke observeres nylon i hverken ind- eller udløbsprøverne. Det var ved projektets start forventet, at indholdet af fibre i spildevandet ville være højt, men både ved ren visuel inspektion af spildevandet og under målingerne af de opsensede prøver har det måttet konstateres, at der har været meget få fibre til stede. Hvorvidt dette betyder, at fibre slides af andre steder i processen, fanges i måttevævet og evt. bankes ud under den efterfølgende tørretumbling, vides ikke.

10.2.1 Måleusikkerhed

I indløbsprøven er der fundet et ganske betragteligt antal mikroplast- og mikrogummipartikler (773 partikler i alt), og usikkerheden på den samlede koncentration i denne prøve må derfor forventes at være mindre end for udløbsprøven, hvor der blev fundet væsentligt færre. Det største bidrag til usikkerheden af den estimerede koncentration vurderes at stamme fra omregningen til indhold per liter, hvor den estimerede masse (216,7 µg) deles med et ganske lille volumen (0,00292 liter) – svarende til at gange med en faktor 342. I udløbsprøven er det samlede antal fundne mikroplast- og mikrogummipartikler meget lavt (48 partikler i alt), og den fundne koncentration vurderes derfor at være forbundet med en betragtelig usikkerhed, specielt når det medtages, at den samlede koncentration estimeres ved at dele den estimerede masse (4,7 µg) med et tilsvarende lille volumen (0,00292 liter).

Der har i dette projekt ikke været ressourcer til at foretage kvantitative undersøgelser eller simuleringer af, hvordan måleusikkerheden på de estimerede mikroplastkoncentrationer afhænger af prøvevolumen, partikelstørrelse og andre faktorer. Indtil sådanne undersøgelser foreligger, er det således ikke muligt at sætte præcise tal på, hvor stor usikkerhed, der er forbundet med de beregnede mikroplastkoncentrationer, der er præsenteret her. Men i forhold til de niveauer af suspenderet stof (SS), der blev målt under forsøget i februar, svarer de fundne samlede koncentrationer kun til ca. 10 % af SS i både indløb og udløb. Selvom mikroplastkoncentrationen i det ubehandlede vaskerispildevand er en faktor 370 gange højere end det, der i gennemsnit er fundet i indløbet til danske renseanlæg (Simon, M. et al., 2018), virker tallene ikke urealistiske.

10.3 Vurdering af driftsperformance og markedspotentialer

De reduktionsgrader der blev dokumenteret ved pilotforsøgene hos Berendsen måttevaskeri ligger inden for de normale rensegrader for AL-2 Separationsanlæg. Normalt reduceres suspenderet stof inden for intervallet 80-98 % og COD med 40-90 %. Rensegraderne afhænger af spildevandssammensætningen, hvor eventuelle store variationer kan skabe udfordringer for den automatiserede procesregulering.

AL-2 Tekniks dansk producerede produkter er af høj kvalitet og produceret i robuste og korrosionsfrie materialer, hvilket giver en lang levetid for produkterne. De første AL-2 Separationsanlæg forlod fabrikken for 20 år siden, hvor største delen fortsat renser spildevand ved kunderne. Alt efter industri, belastning og rutiner er det ofte tilstrækkeligt at have et årligt service af anlægget med udskiftning af et begrænset antal sliddele. Der er naturligvis nogle rutiner og mindre vedligehold, som skal overholdes sideløbende med den almindelige drift.

Tilbagebetalingstiden for et anlæg afhænger meget af den specifikke anvendelse. I mange tilfælde er det myndighedernes udledningskrav, som gør det nødvendigt at implementere decentral rensning af spildevandet direkte ved industrierne. I andre tilfælde er der et højt særbidrag, som inden for en kort tidshorisont kan afskrive en AL-2 løsning. I yderste konsekvens kan en forurenende industri ikke opnå en tilslutningstilladelse til forsyningens kloaknet, og i stedet må virksomheden betale en tredje part for bortkørsel og håndtering spildevandet. Investeringen i et decentralt renseanlæg er en miljø- og samfundsmæssig gevinst og som oftest også en økonomisk fordel for industrierne.

Med stigende fokus på miljøet både i Danmark og nu også rundt om i Europa samt resten af Verden, vil der være en stigende efterspørgsel på løsninger til decentral spildevandsrensning direkte ved virksomhederne. Samfundsmæssigt giver det god mening, at industrierne selv håndterer deres spildevand, herunder også fjernelse af mikroplast og mikrogummi, så de ikke er en unødigt stor udgift for forsyningsvirksomhedernes rensningsanlæg.

11. Konklusion

Baseret på de gennemførte pilotforsøg på Berendsens måttevaskeri i Karup og ved at benytte den udviklede analysemetode til måling af mikroplast og mikrogummi er det i projektet blevet eftervist, at AL-2 Tekniks separationsanlæg er i stand til at:

- Tilbageholde 82 % af det organiske materiale i vaskerispildevandet
- Reducere den samlede koncentration af mikroplast og mikrogummi med 98 %
- Reducere antallet af partikler $>100\text{ }\mu\text{m}$ med 99,99 %.

I forhold til at reducere udledningen af mikroplast fra måttevaskeriet er der således et stort potentiale i at implementere en tilsvarende løsning i fuld skala.

Ved at benytte denne teknologi er det muligt at kombinere fjernelsen af mikroplast og organisk materiale i én renseløsning. Dette resulterer ikke kun i en mindre belastning til forsyningsvirksomhedernes rensningsanlæg, men giver samtidig mulighed for at udnytte det organiske materiale til energiproduktion på en miljømæssig forsvarlig måde. Teknologien giver således mulighed for at implementere en decentral renseløsning, som både er bæredygtig og til gavn for miljøet ift. at mindske udledningen af mikroplast. Ydermere er AL-2 Tekniks separationsanlæg et relativt simpelt anlæg, som kun kræver et minimum af tilsyn og vedligeholdelse. I sammenligning med lignende teknologier er separationsanlægget yderst konkurrencedygtigt, hvad angår både indkøb, implementering og drift af anlægget.

12. Perspektivering

Det er i øjeblikket et øget fokus fra miljømyndighedernes side på udledningen af mikroplast til miljøet. Det er således ikke urealistisk, at der i nær fremtid kan blive stillet krav til industrien gennem tilslutningstilladelsen om at nedbringe udledningen af mikroplast. Derfor er det yderst relevant at udvikle, dokumentere og sidenhen implementere decentrale renseløsninger, som er målrettet fjernelse af mikroplast i industrispildevand.

Et veludviklet dansk separationsanlæg, som det testede, der er målrettet fjernelse af mikroplast og organisk stof, kan blive en vigtig byggesten i den strategiske satsning hen imod fokusering på decentral rensning af industrispildevand på både nationalt og internationalt niveau.

Teknologien er robust, driftssikker og økonomisk konkurrencedygtig. Membranteknologier, som også ville kunne fjerne mikroplastpartikler, vil i mange sammenhænge være alt for dyre både i anskaffelse, drift og vedligehold. Derfor vurderes konkurrencesituationen for AL-2 Teknik at være meget gunstig.

Den nyudviklede teknologi har et stort markedspotentiale både nationalt og internationalt. Såfremt der stilles krav til industrien ift. at begrænse udledningen af mikroplast, er der som minimum en potentiel efterspørgsel på 1.000 enheder over de næste 10 år. Hvis AL-2 Teknik som 'first mover' på decentral rensning målrettet mikroplast kan opnå 10 % af markedet, vil det svare til en omsætning på 250 mio. kr. over de næste 10 år. AL-2 Teknik vil således kunne udvide deres forretning betydeligt og vil formentlig skulle ansætte 20-40 personer over de næste 10 år.

Selvom teknologien forventes at være salgsklar straks efter afslutningen af dette projekt, vil vejen til markedet dog være afhængig af de politiske beslutninger. Berendsen er med sine 16 serviceenheder i Danmark markedsledende på vaskeriområdet og derfor en meget interessant og vigtig partner inden for dette område. Et godt samarbejde mellem parterne vil hurtigt kunne føre til, at teknologien udbredes og implementeres på alle relevante vaskerier i Berendsenkongcernen. Berendsen er desuden en del af Elis, som er repræsenteret i mange europæiske lande, hvilket kan give AL-2 Teknik en international salgsplatform og dermed et potentielt forspring på det internationale marked ift. at opnå en førerposition inden for fjernelse af mikroplast fra vaskerispildevand.

13. Referencer

Babuponnusami og Muthukumar, 2014. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". Babu Ponnusami, Karuppan Muthukumar, Journal of Environmental Chemical Engineering 2(1):557–572

Brown, T. et al., 2010. Chemistry: The Central Science. Theodore E. Brown, H. Eugene LeMay, Bruce E. Bursten, Catherine Murphy, Patrick Woodward, Matthew E. Stoltzfus. Pearson Education, 2017. ISBN: 0134554574, 9780134554570

Councell et al., 2004. "Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment". Terry B. Councell, Kea U. Duckenfield, Edward R. Landa and Edward Callender. (2004). Environmental Science and Technology, 38, 4206-4214

López-Chávez, E. et al., 2007. "Methodology for Predicting the Phase Envelope of a Heavy Crude Oil and Its Asphaltene Deposition Onset". López-Chávez, E & Pacheco, J. & Martínez-Magadán, J.-M & De, F & Castillo-Alvarado, F. & Soto-Figueroa, C & García-Cruz, Isidoro. (2007). Petroleum Science and Technology, 25, 67-80. DOI: 10.1080/10916460601054180.

Matweb.com, polystyrene. "Overview of materials for Polystyrene" <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1c41e50c2e324e00b0c4e419ca780304>
Tilgået d. 5 november 2019

Matweb.com, polyester. "Overview of materials for Polyester Thermoplastic Elastomer"
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0619837e5f584a1f8c5e6f692952898a>
Tilgået d. 5 november 2019

Miljøstyrelsen, 2015. "Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark"
Environmental project No. 1793, 2015

MUDP, 2015. MUDP-projekt med titlen "Båndfilterteknologiens potentiale for at fjerne mikroplast i kombination med organisk stof i renseanlægs primærudel". Miljøprojekt nr. 2016. ISBN: 978-87-93710-29-0

Novana, 2015. "Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet - Novana. Tilstand og udvikling 2004-2012. Aarhus Universitet 2015. ISBN: 978-87-7156-129-6

Sadezky et al., 2005. "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information". A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. (2005). Carbon, 43, 1731–1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018

Schmidt og Noack, 2000. "Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges." M.W.I. Schmidt, A.G. Noack. (2000). Global Biogeochemical Cycles, 14, 777-793. DOI: 10.1029/1999GB001208

VTUF, 2015. Udvikling af valide analysemetoder og screening af mikroplast i spildevandsanlæg. Nielsen, P.H., Antonsen, S., Løkkegaard, H., (2015). VTUF-projekt nr. 7820.2015

Nielsen, M. et al., 2018. "No Lego in my Effluent Please - Danish Perspective on Microplastics". M. Nielsen, M. Køcks, S. Frølich, J. Schjøth-Eskesen, P. Nielsen, C. N. Nerea, P. Maribo, H. Løkkegaard. Proceedings of the Water Environment Federation 2018, 3458-3468. DOI: 10.2175/193864718825135874

Bæredygtig og decentral rensning af vaskerispildevand, herunder fjernelse af mikroplast

Både nationalt og internationalt er der stor fokus på udledningen af mikroplast til vores vandmiljøer fra bl.a. afstrømmet regnvand og kommunalt spildevand generelt. Vaskerier såsom måttevaskerierne hos Berendsen forventes at udgøre en væsentlig kilde ift. mikroplast i kommunalt spildevand. I spildevandet fra måttevaskerierne ender fx. mikroplastfibre fra tøj og fra slid på måtterne under brug, samt partikler af plast og gummi, som er blevet afsat i måtterne ved aftørring af fodtøj.

Dette projekt har fokuseret på udviklingen af en decentral renseløsning baseret på en kombination af kemisk fældning, flokkulering og båndfilterteknologi, der er målrettet fjernelsen af mikroplast og organisk stof i vaskerispildevand. Projektet havde samtidig til formål at udvikle en valid målemetode til kvantificering og karakterisering af mikroplast og mikrogummi i vaskerispildevand med særligt fokus på mikrofibre.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk