

Arsen i dansk grundvand og drikkevand

Bind 2: Vandbehandling

Titel: Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 2: Vandbehandling

Forfatter: Loren Ramsay, Alectia A/S

URL: www.blst.dk

Emneord: Arsen, drikkevand, vandrensning, grundvand, råvand

ISBE: 978-87-92548-65-8

ISBN: 978-87-92548-66-5

Rådgiver: Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Udgiver: By- og Landskabsstyrelsen

Udgiverkategori: Statslig

År: 2009

Sprog: Dansk

Copyright© Må citeres med kildeangivelse.
By- og landskabstyrelsen, Miljøministeriet

Forbehold: By- og Landsskabsstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af By- og Landskabsstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for By- og Landskabsstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at By- og Landskabsstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

Indhold

FORORD	VI
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	VII
SUMMARY AND CONCLUSIONS	X
1 INDLEDNING	1
1.1 PROJEKTETS BAGGRUND	1
1.2 PROJEKTETS ORGANISERING	1
1.3 PROJEKTETS FORMÅL, GENNEMFØRELSE OG RAPPORTERING	2
1.4 RAPPORTENS INDHOLD	3
2 EKSPONERINGSANALYSE OG SPØRGESKEMA	4
2.1 EKSPONERINGSANALYSEN	4
2.1.1 <i>Databasen Jupiter</i>	5
2.1.2 <i>Indledende dataanalyse</i>	6
2.1.3 <i>Beskrivelse af de udvalgte data</i>	13
2.2 SPØRGESKEMA	18
2.2.1 <i>Antal indvindingsboringer og tilslutninger</i>	18
2.2.2 <i>Ændringer, som kan have mindsket arsenindholdet</i>	18
2.2.3 <i>Udførte ændringer for at formindske arsen i drikkevand</i>	19
2.2.4 <i>Planlagte ændringer for at formindske arsenindholdet</i>	20
2.3 SKYLLEVAND OG SLAM	22
3 TEORETISK OG ERFARINGSMÆSSIGT UDGANGSPUNKT	24
3.1 METODER TIL RENSNING FOR ARSEN	24
3.2 OXIDATION AF ARSEN	25
3.3 JERNOXIDER	25
3.4 BELÆGNINGER PÅ FILTERMATERIALE	26
3.5 SORPTIONSTEORI	28
3.5.1 <i>Langmuir sorptionsisoterm</i>	29
3.5.2 <i>Udledning af arsenfjernelseskurven</i>	29
3.6 JERNFJERNELSE VED TRADITIONEL VANDBEHANDLING	32
3.7 ARSENFJERNELSE VED TRADITIONEL VANDBEHANDLING	33
3.8 DYNAMISKE SANDFILTRE	34
3.8.1 <i>Baggrund</i>	35
3.8.2 <i>Princip</i>	35
3.8.3 <i>Fordele og ulemper</i>	36
3.8.4 <i>Styreparametre</i>	37
3.9 SKYLLEVAND OG SKYLLEVANDSSLAM	37
3.9.1 <i>Koncentrationsniveauer</i>	37
3.9.2 <i>Akut toksicitet</i>	38
3.9.3 <i>Arbejds miljø</i>	38
3.9.4 <i>Bortskaffelse</i>	38
4 UNDERSØGELSESPROGRAMMER OG METODER	40
4.1 GENERELT	40
4.1.1 <i>Forbehandling af prøver i felten</i>	40
4.1.2 <i>Kemiske analyser</i>	40

4.1.3	<i>BET, porøsitet og densitet målinger</i>	41
4.1.4	<i>Jernprodukter</i>	41
4.2	FILTERMATERIALE	41
4.3	OXIDATION AF ARSEN	42
4.3.1	<i>Fremstilling af As(III) stamopløsning</i>	43
4.3.2	<i>Metode til at danne en belægning på sandkorn</i>	43
4.3.3	<i>Kolonneforsøg</i>	44
4.4	ARSENFJERNELSE PÅ TRADITIONELT FILTER	47
4.4.1	<i>Prøvetagningssonde til vandværksfiltre</i>	47
4.4.2	<i>Slangepumpe</i>	48
4.4.3	<i>Undersøgelserprogram</i>	50
4.5	ARSENFJERNELSE PÅ DYNAMISK SANDFILTER	51
4.5.1	<i>Pilotanlægget</i>	51
4.5.2	<i>Undersøgelserprogram</i>	52
4.5.3	<i>Indkøring</i>	53
5	RESULTATER	54
5.1	FILTERMATERIALE	54
5.1.1	<i>Filtermaterialers overfladeareal (BET)</i>	54
5.1.2	<i>Porøsitet og densitet</i>	55
5.2	OXIDATION AF ARSEN	56
5.2.1	<i>Fremstilling af As(III) stamopløsning</i>	56
5.2.2	<i>Resultater fra kolonneforsøgene</i>	57
5.2.3	<i>Beregning af oxidationskinetik</i>	59
5.3	TRADITIONELT FILTER VED AARUP VANDVÆRK	61
5.3.1	<i>Jern ved traditionelt filter</i>	61
5.3.2	<i>Arsen ved traditionelt filter</i>	70
5.3.3	<i>Ammonium ved traditionelt filter</i>	83
5.4	DYNAMISK SANDFILTER VED NØRRE AABY VANDVÆRK	87
5.4.1	<i>Jern ved dynamisk sandfilter</i>	87
5.4.2	<i>Arsen ved dynamisk sandfilter</i>	94
6	KONKLUSIONER	98
6.1	EKSPONERINGSANALYSEN	98
6.2	SPØRGESKEMA	98
6.3	FILTERMATERIALE	99
6.4	OXIDATION AF ARSEN	100
6.5	ARSENFJERNELSE PÅ TRADITIONELT FILTER	100
6.6	ARSENFJERNELSE PÅ DYNAMISK SANDFILTER	103
7	REFERENCER	105

BILAG

- Bilag 1 VANDVÆRKSRAPPORT AARUP
- Bilag 2 VANDVÆRKSRAPPORT NØRRE AABY
- Bilag 3 UNDERSØGELSE AF ASIII STABILITET I HHV. ILMÆTTET OG ILTFRIT VAND, EUROFINS
- Bilag 4 ANALYSERESULTATER FRA KOLONNEFORSØG
- Bilag 5 ANALYSERESULTATER FRA ET TRADITIONELT FILTER (AARUP)
- Bilag 6 ANALYSERESULTATER FRA ET DYNAMISK SANDFILTER (NØRRE AABY)

Forord

Projektet ”Arsen i dansk grundvand og drikkevand” er finansieret af By- og Landskabsstyrelsens ”Udviklingspuljen til sikring af Danmarks fremtidige vandforsyning” (Vandpuljen). Projektet er udført i perioden primo 2007 til juni 2009. Projektet er udført som et samarbejde mellem De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) og det rådgivende ingeniørfirma ALECTIA.

Projektets overordnede formål har været:

- at udvikle metoder til at reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt. Metoderne skal sikre en bæredygtig udnyttelse af grundvandsressourcen ved anvendelse af den bedst tilgængelige teknologi og samtidig være økonomisk optimale.

Projektet er afrapporteret i følgende publikationer:

- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 1: Arsen i dansk grundvand (Arbejdsrapport)
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 2: Vandbehandling (Arbejdsrapport)
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 3: Manual til reduktion af arsen i dansk drikkevand (Brochure)

Rapporterne kan hentes på By- og Landskabsstyrelsens hjemmeside:

<http://www.blst.dk/Publikationer/2009/>.

Denne rapport: *Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 2: Vandbehandling*, omhandler projektets arbejder og resultater vedrørende den danske befolknings eksponering overfor arsen i drikkevand samt fjernelse af arsen på vandværker.

I forbindelse med gennemførelse af projektet er der etableret et samarbejde med Aarup Vandværk (Jørgen Elmbo), Nørre Åby Vandværk (Morten Rasmussen), Syddansk Universitet (Trine Mehlsen), og VIA University College Horsens (Inga Sørensen, Pavel Spirov, Thomas, Zemansky, Nikolaus Stefan Langegger, og Susanne Petz). En stor tak rettes til de involverede.

ALECTIA, den 26. juni 2009.

Sammenfatning og konklusioner

Denne arbejdsrapport udgør Bind 2 af projektet Arsen i dansk grundvand og drikkevand og omhandler Vandbehandling.

Arbejdet i forbindelse med bind 2 har været opdelt i følgende dele:

1. Eksponeringsanalyse & spørgeskemaundersøgelse
2. Oxidation af arsen - kolonneforsøg
3. Arsenfjernelse på et traditionel filter
4. Arsenfjernelse på et dynamisk filter

Hermed har det ikke været opgaven at beskrive de forskellige muligheder for arsenfjernelse på vandværker, der findes på markedet. I stedet har arbejdet været fokuseret på at belyse udvalgte problemstillinger i forbindelse med arsenfjernelse på vandværker med det formål for øje at kunne reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt.

Eksponeringsanalyse

Undersøgelse af arsenindholdet i dansk drikkevandet har vist, at skærpelse af drikkevandskriteriet for arsen i 2003 medførte at en række vandværker ikke umiddelbart kunne efterleve kriteriet. Omfanget af problemet blev undersøgt på basis af analyseresultater rapporteret ind til den landsdækkende database ”Jupiter” (hovedsagelig fra perioden 2002-2008). Her blev gennemsnitsværdien for arsen i rentvandsprøver for hvert anlæg beregnet. Desuden blev antallet af personer, der er blevet eksponeret for dette drikkevand estimeret på basis af en række antagelser. Resultatet var:

- $>10 \mu\text{g/l}$: 21 anlæg (ca. 9.000 personer)
- $>5 \mu\text{g/l}$: 100 anlæg (ca. 130.000 personer)

Det bemærkes, at tallene for $> 5 \mu\text{g/l}$ inkluderer tallene for $> 10\mu\text{g/l}$. Det bemærkes endvidere, at enkelte af anlæggene opførte på listen fra Jupiter repræsenterer ikke egentlige vandværker. Hovedparten af vandværkerne med overskridelser er små.

I disse år gennemfører et stigende antal vandværker tiltag for at reducere indholdet af arsen i det behandlede vand. Disse tiltag gør, at antallet af vandværker med overskridelser, og dermed befolkningens eksponering, er under konstant forandring. Denne undersøgelse har ikke klarlagt antallet af vandværker, der stadig overskrider grænseværdien ved rapporteringstidspunktet (juni 2009).

Spørgeskema

Spørgeskemaet blev udsendt ultimo 2008 til 111 vandværker, hvoraf 63 eller 57 % besvarede. De indsendte svar viste en stor spredning i vandværks størrelse – i gennemsnit havde værkerne 2,7 borer og producerede $130.000 \text{ m}^3/\text{år}$.

I alt svarede 59 af de 63 vandværker, at de har udført ændringer for at formindske arsenindholdet. De mest benyttede ændringer er dosering af supplerende jern og ændringer i prioritering af borer. Andre løsninger inkluderer udførelse af nye

boringer, sløjfning af reaktionsbassin, rensning med jerngranulat og i enkelte tilfælde, vandværkslukning. En række andre ændringer er også blevet udført. Det vurderes, at flere af disse tiltag har været uden virkning. Denne mistanke understreges af, at 27 vandværker har svaret at de har planlagt fremtidige ændringer for at formindske arsenindholdet i drikkevandet.

Svarene i spørgeskemaet viste, at bortskaffelse af skyllevand og skyllevandslam er meget varieret. Hovedparten af værkerne udleder skyllevand til kloak, men der udledes også til bæk, grøft, sø og nedslivning gennem bunden af bassin. Kun halvdelen af værkerne har en bundfældningstank. Hermed sker udledning (også til andet end kloak) ofte uden foregående bundfældning. Bortskaffelse af bundfældet slam sker ofte til kontrolleret losseplads, men også til rensningsanlæg og en enkelt udspreder på landbrugsareal.

Oxidation af As(III)

Oxidation af As(III) til As(V) er væsentlig, da As(V) generelt adsorberer bedre til jernoxider på vandværksfiltre. Forskellige undersøgelser til belysning af denne oxidation blev udført, både i laboratoriet og i felten. Ved de anvendte metoder var det ikke muligt at skelne mellem oxidation og sorption, hvorfor kinetiske parametre (som halveringstider) ikke kunne bestemmes med stor nøjagtighed.

Under antagelse af første ordens kinetik blev der i laboratoriet fundet en halveringstid på 2-30 minutter, hvor en hel række filtermateriale blev ”fortyndet” ca. 1:9 i nyt kvartssand. Den hurtigste oxidation blev fundet for brugt materiale fra Højballegaardværket. Halveringstiden for arsenoxidation i fuldskala på modent filtermateriale blev på Aarup Vandværk beregnet til 2-10 minutter. På umodent filtermateriale i en dynamiske sandfilter opstillet ved Nørre Aaby Vandværk blev halveringstiden beregnet til > 2,6 minutter. Da oxidation af jern på vandværksfiltre ofte har en kortere halveringstid – og dermed udfælder før arsenoxidation er nået til ende - er arsenoxidation en kritisk parameter i forbindelse med optimering af arsenfjernelse.

Traditionel filter

Der blev udført syv forsøgsrunder med forskellige jern doseringer på et eksisterende modent, 2-medie filter på Aarup Vandværk. Resultaterne, der er baseret hovedsagelig på udtagning af niveaubestemte vandprøver nede igennem filtermediet, viser, at de øverste 25 cm af filtret er meget aktive, mens den nederste del af filtret har begrænset virkning. Som tidligere set, fælder jern og arsen ud i den aktive del. Modsat en udbredt forståelse af filterfunktion, blev ammonium også fjernet i denne del af filtret.

Filtrets gangtid blev undersøgt ved udtagning af prøver hhv. 1 dag efter returskylning og 4 dage efter returskylning. Der blev kun fundet ubetydelige forskelle, hvorfor optimering af arsenfjernelse ved ændring af skylleproceduren vurderes ikke at være farbare på Aarup Vandværk.

Filtermaterialet ved Aarup Vandværk udviste en tydelig hukommelseeffekt. Ved stigende jern dosering opnåede man hermed en ringere arsenfjernelse end forventet ud fra en teoretisk arsenfjernelseskurve, mens man opnåede en bedre arsenfjernelse end forventet ved faldende jern dosering. Det blev vurderet, at hukommelseeffekten forsvinder et par måneder eller 5-10 returskylninger efter en ændring i jern dosering. Dette bevirker helt konkret, at det ikke er fordele (men til gengæld flere ulemper) ved at fjerne ophobet arsen ved at udskift gamle filtermateriale.

Dynamisk sandfilter

Et dynamisk sandfilter er et filter, hvor sandet er i konstant bevægelse og som derfor er meget robust overfor store mængder suspenderet stof, herunder store jernkoncentrationer. Denne egenskab gør filtret interessant i forbindelse med arsenfjernelse med jern dosering. Oplysninger om anvendelse af dynamiske sandfiltre til arsenfjernelse blev ikke fundet i litteraturen.

Der blev udført forsøg på et pilotskala anlæg ved Nørre Aaby Vandværk. Resultaterne viste, at der kunne doseres store mængder jern uden tilstopning. I en forsøgsrunde med As(V) i indløbet blev der opnået en meget høj arsenfjernelse (96 %) ved høj jern dosering. Denne fjernelse svarede til forventningerne ved anvendelse af den samme teoretiske arsenfjernelseskurve, der er blevet anvendt til traditionelle filtre.

I forsøgsrunder med As(III) i indløbet, blev arsenfjernelsen meget ringe. Det blev fastlagt at dette skyldes to forhold. For det første, var filtermaterialet ikke modent, hvorfor der var tale om en langsom oxidationskinetik. Dette vil formentlig kunne overkommes med en længere indkøringsperiode. For det andet, var resultaterne præget af en ufuldstændig jernfjernelse. I ingen af tilfældene kunne anlægget overholde drikkevandskriteriet for jern. I flere af forsøgene var der et stort jernindhold i det behandlede vand, herunder både opløst Fe(II) og partikulært Fe(III). Det vurderes, at metoden er lovende, men at der ligger en del udvikling, før metoden er anvendelig i praksis.

Summary and conclusions

This draft report is Volume 2 of the project Arsenic in Danish groundwater and drinking water. This report is about water treatment.

The work in connection with Volume 2 includes the following subjects:

1. Exposure analysis & questionnaire
2. Oxidation of arsenic - column experiments
3. Arsenic removal on a traditional filter
4. Arsenic removal on a dynamic filter

As these subjects show, this report does not attempt to describe all the various methods available on the market for arsenic removal at waterworks. Instead, the work has focussed on understanding selected questions in connection with arsenic removal at waterworks with the purpose of reducing the concentration of arsenic in drinking water as much as possible.

Exposure analysis

Investigation of the arsenic content in Danish drinking water has shown that lowering the drinking water criteria in 2003 resulted in a number of waterworks that could not live up to the criteria. The extent of the problem was investigated on the basis of chemical analyses reported to the country-wide database "Jupiter" (mainly in the period 2002-2008). Average values for arsenic in drinking water samples for each works were calculated. In addition, the number of persons exposed to this drinking water was estimated on the basis of a number of assumptions. Results show:

- >10 µg/l: 21 works (ca. 9.000 persons)
- >5 µg/l: 100 works (ca. 130.000 persons)

Please note that the number for > 5 µg/l is included in the number for > 10µg/l. In addition, it should be noted that several of the works on the list from Jupiter do not represent actual water works. Most of the waterworks with concentrations that exceed the criteria are small.

At the present time, an increasing number of waterworks carry out alterations to reduce the content of arsenic in the treated water. These changes result in a fewer waterworks with arsenic problems, whereby the exposure of the general population is constantly changing. This investigation has not determined the exact number of waterworks that still exceed the criteria at the time of publication (June 2009).

Questionnaire

A questionnaire was sent at the end of 2008 to 111 waterworks. A total of 63 waterworks or 57 % replied. The replies showed a great variation in the size of the waterworks. On the average, the waterworks had 2.7 wells and produced 130,000 m³/year.

In total, 59 of the 63 waterworks replied that they had carried out changes to reduce the arsenic content. The most used methods are dosing supplements iron and changing the priority of the production wells. Other solutions include drilling new

wells, discontinue use of a reaction basin, water treatment using granular iron oxide and in one case, closure of the waterworks. A number of other changes were also carried out. It is presumed, however, that some of these changes would not be likely to have an effect. This is supported by the fact that 27 of the waterworks replied that they have future plans for additional changes to reduce the amount of arsenic in the waterworks.

The replies of the questionnaire show that discharge and disposal of backwash water and slug is varied. The majority of the waterworks discharges backwash water to sewer lines, but discharge to creeks, ditches, lakes and leaching through the bottom of a basin is also practiced. Only half of the waterworks have sedimentation basins. Therefore, discharge (including discharge to recipients other than sewer lines) often takes place with no prior sedimentation. Sludge is often disposed of to controlled waste disposal areas, but may also be disposed of at a waste water treatment plant. One waterworks replied that the sludge is spread on an agricultural area.

Oxidation of As(III)

Oxidation of As(III) to As(V) is important since As(V) generally adsorbs better to iron oxides in the waterworks filter. Several investigations regarding oxidation were carried out, both in the laboratory and in the field. With the methods used, it was not possible to distinguish between oxidation and sorption. Kinetic parameters (such as half-lives) could not be determined with great precision.

Assuming first-order kinetics, a half life of 2-30 minutes was determined in the laboratory. Here, a number of different filter materials were "diluted" approximately 1:9 in new quartz sand. The most rapid oxidation was found for used filter material from the waterworks Højballegaardværket. The half life for arsenic oxidation in full-scale on mature filter material was calculated to 2-10 minutes for the waterworks Aarup Vandværk. The half life for immature filter material in a dynamic sand filter at the waterworks Nørre Aaby Vandværk was calculated to > 2.6 minutes. Since oxidation of iron on waterworks filters often has a shorter half life - and thereby precipitates before arsenic oxidation is complete - arsenic oxidation is a critical parameter in connection with optimizing the removal of arsenic.

Traditional filter

Seven rounds of experiments in which various levels of supplemental iron were dosed were carried out on an existing, mature, 2-media filter at the waterworks Aarup Vandværk. Results were based mainly on water samples collected at specific depths throughout the sand filter. The results showed that the top 25 cm of the filter is very active, while the deepest part of the filter has limited function. As seen in previous investigations, iron and arsenic are removed in the active portion. Contrary to popular understanding, ammonium was also removed at this depth.

The influence of backwashing was investigated by collecting samples on the first and fourth day after backwashing. Insignificant concentration differences were observed. Therefore, optimizing arsenic removal by changing the backwash procedure was judged not to be plausible at the waterworks Aarup Vandværk.

The filter material at the waterworks Aarup Vandværk clearly showed a memory effect. When the dosage of iron was increased, arsenic removal was poorer than expected, when comparing to the theoretical removal. When the dosage of iron was decreased, arsenic removal was greater than expected. It is suggested that the memory effect will disappear with a few months or 5-10 backwashes following a change in the iron dosage. Specifically, this means that no advantage is gained by replacing

old filter material (and the bound arsenic) with new. There are, however, several disadvantages.

Dynamic sand filter

A dynamic sand filter is a filter in which the sand is constantly moving and which is therefore very robust with respect to large amounts of suspended matter including large concentrations of iron. This property makes the filter interesting in connection with removal of arsenic by dosing supplemental iron. No information on the use of dynamic sand filters for arsenic removal was found in the literature.

A pilot scale experiment was carried out at waterworks Nørre Aaby Vandværk. The results showed that large amounts of iron could be dosed without clogging of the filter. In an experimental round with As(V) in the water to be treated showed a very high arsenic removal (96 %) with a high iron dosage. This removal fit well with an extrapolation to high iron dosages of the theoretical removal expectations found on traditional filters.

In an experimental round with As(III) in the water to be treated, arsenic removal was poor. It was discovered that this was due to two factors. Firstly, the filter material was immature, causing slow oxidation kinetics. This could likely be overcome by allowing for a longer run-in period. Secondly, the results showed incomplete iron removal. In all cases, the discharge from the dynamic filter exceeded the drinking water criteria for iron. In several of the experimental rounds, a large amount of iron was found in the treated water, including both dissolved Fe(II) and particulate Fe(III). It was concluded that the method has potential, but that considerable development must take place before practical utilization can take place.

1 Indledning

1.1 Projektets baggrund

På baggrund af kommunernes indberetninger af råvandsanalyser fra vandindvindingsboringer til GEUS er det blevet påvist, at der i områder af Danmark forekommer naturligt betinget forhøjede koncentrationer af arsen i grundvandet. Grænseværdien for arsen i drikkevand blev i år 2001 nedsat fra 50 $\mu\text{g/l}$ til 5 $\mu\text{g/l}$ ved afgang fra vandværker og til 10 $\mu\text{g/l}$ ved forbrugernes taphaner. Disse skærpede krav til drikkevandets indhold af arsen skulle ifølge lovgivningen implementeres med virkning fra december 2003, men indberetninger af vandkvaliteten i drikkevand til GEUS viste først de efterfølgende år, at især en del mindre vandværker i landet havde problemer med at overholde dette nye skærpede, kvalitetskrav til drikkevandet.

Som følge heraf iværksatte Miljøstyrelsen i 2004 to udredningsprojekter, der begge havde det overordnede formål at opnå forbedrede rensningsmetoder til fjernelse af arsen fra råvandet på danske vandværker; med særlig fokus på mindre vandværker der benytter en traditionel vandbehandling med iltning af råvandet (Jessen et al., 2005; Ramsay, 2005). Resultaterne fra disse undersøgelser har bl.a. vist, at det er muligt med relativt få midler at optimere fjernelsen af arsen fra råvand ved at regulere fjernelsen af jern og mangan i vandbehandlingen.

Problemet med forhøjede koncentrationer af arsen i drikkevand kan mange steder således helt eller delvist løses ved at introducere en optimeret vandbehandling. En anden mulighed er dog, at der er tilfælde, hvor det er muligt at tilrettelægge grundvandsindvindingen så råvandets indhold af arsen reduceres i en sådan grad, at drikkevandet efter den eksisterende vandbehandling opfylder kvalitetskravet til drikkevand.

Mulighederne for at ændre indvindingsstrategier med det formål at reducere råvandets indhold af arsen kræver en forbedret viden om de geologiske, hydrogeologiske og grundvandskemiske processer, der kontrollerer den naturlige forekomst af arsen i grundvandet. Et af formålene med dette projekt er at undersøge disse forhold. Et andet formål har været at fremskaffe yderligere oplysninger vedrørende nye metoder til at behandle råvandet for dets indhold af arsen.

1.2 Projektets organisering

Projektet ”Arsen i dansk grundvand og drikkevand” har været finansieret af By- og Landskabsstyrelsens ”Udviklingspuljen til sikring af Danmarks fremtidige vandforsyning” (Vandpuljen). Projektet er udført i perioden primo 2007 til juni 2009.

Projektet er blevet fulgt af en Styregruppe, hvor følgende personer har indgået:

- Martin Skriver, formand til 1. maj 2009 (Miljøstyrelsen, senere By- og Landskabsstyrelsen)
- Gunver Heidemann, formand fra 1. maj 2009 (By- og Landskabsstyrelsen)
- Solveg Nilsson (Repræsentant for FVD)
- Claus Vanggård/Charlotte Frambøl (Repræsentant fra DANVA)
- Gunnar Larsen (Miljøcenter Odense)
- Lærke Thorling Sørensen (GEUS Vest)
- Gert Laursen (Odense Kommune)
- Troels Kærgaard Bjerre (Odense Vandselskab)
- Henrik Andersen (Guldborgsund Kommune)
- Charlotte Greve (Miljøcenter Odense)
- Anitha Sharma (Spildevandscenter Avedøre)
- Flemming Larsen, projektleder (GEUS)
- Claus Kjøller (GEUS)
- Loren Ramsay (ALECTIA)

Der har været afholdt tre møder i Styregruppen, et opstartsmøde i april 2007, et midtvejsmøde i december 2008 og et afsluttende møde i maj 2009.

Projektet blev påbegyndt som et samarbejde mellem Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Miljø og Ressourcer, og Watertech a/s. På grund af projektlederens overflytning til De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) per 1. oktober 2007, blev projektledelsen herfra overflyttet til GEUS. I forbindelse med et opkøb blev Watertech a/s navn ændret til ALECTIA. Projektet startede under Miljøstyrelsens ledelse, men er overflyttet til By- og Landskabsstyrelsen under Miljøministeriet.

1.3 Projektets formål, gennemførelse og rapportering

Projektets overordnede formål har været:

- at udvikle metoder til at reducere koncentrationen af arsen i drikkevand mest muligt. Metoderne skal sikre en bæredygtig udnyttelse af grundvandsressourcen ved anvendelse af den bedst tilgængelige teknologi og samtidig være økonomisk optimale.

Projektets specifikke formål har været:

- forbedre den generelle viden om de hydrogeologiske og geokemiske processer som betinger forekomsten af arsen i dansk grundvand, til brug i udvikling af indvindingsstrategier som sikrer råvand med de lavest mulige koncentrationer af arsen.
- Eksponering – at skabe overblik over den danske befolknings eksponering til arsen via drikkevand i perioden inden vandværkerne begyndte at løse problemet.
- Oxidation – at belyse oxidation af As(III) til As(V) i forbindelse med forskellige belægninger på filtermaterialer ved kolonneforsøg i laboratoriet.

- Traditionel filter – at belyse fjernelse og afsmitning af arsen ved vandbehandling på et fuldskala traditionelt sandfilter ved hjælp af koncentrationsprofiler ned gennem filtret ved udtagning af vandprøver med speciel prøvetagningssonde.
- Dynamisk filter – at belyse fjernelse af arsen ved vandbehandling på et dynamisk sandfilter i pilotskala.

De sidste tre formål ovenfor omhandler rensning af vand for arsen. Som det ses, har denne rapport ikke haft til formål at gennemgå alle potentielle rensemetoder (for en gennemgang, se /2/) men i stedet har til formål at belyse udvalgte hulle i vores viden om rensning af vand for arsen.

Projektets gennemførelse har været organiseret således, at GEUS har været den overordnede ansvarlige organisation for ledelse af projektet samt for ressourceundersøgelsen vedrørende forekomsten af arsen i det danske grundvand. ALECTIA har været ansvarlig for gennemførelse af undersøgelserne vedrørende rensning af råvand for arsen. Resultaterne af disse delprojekter er samlet i en ”Manual til reduktion af arsen i dansk drikkevand”, der er udarbejdet i et samarbejde mellem GEUS og ALECTIA.

Projektet er afrapporteret separat i følgende publikationer:

- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 1: Arsen i dansk grund vand (Arbejdsrapport)
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 2: Vandbehandling (Arbejdsrapport)
- Arsen i dansk grundvand og drikkevand
Bind 3: Manual til reduktion af arsen i dansk drikkevand (Brochure)

1.4 Rapportens indhold

I denne arbejdsrapport (Bind 2) beskrives resultater af undersøgelse af følgende delemner:

1. Eksponeringsanalyse & spørgeskemaundersøgelse
2. Oxidation af arsen - kolonneforsøg
3. Arsenfjernelse på et traditionel filter
4. Arsenfjernelse på et dynamisk filter

Kapitel 2 beskriver resultater af en landsdækkende eksponeringsanalyse samt resultater af en spørgeskemaundersøgelse, hvor godt 100 vandværker med de højeste koncentrationer af arsen i drikkevandet blev kontaktet. På basis af en gennemgang af litteraturen og tidligere rapporter giver Kapitel 3 den teoretiske og erfaringsmæssig udgangspunkt for forståelse af arsenfjernelse på vandværker. De anvendte undersøgelsesmetoder er dokumenteret i Kapitel 4, hvor der også gives et overblik over de forskellige undersøgelsesprogrammer. Resultater af undersøgelserne gives i Kapitel 5, mens konklusioner findes i Kapitel 6.

2 Eksponeringsanalyse og spørgeskema

I dette kapitel omtales følgende emner:

- Eksponeringsanalyse: en undersøgelse af danskernes eksponering overfor arsen via drikkevand i perioden inden de enkelte vandværker påbegyndte formindskelse af arsenindholdet i drikkevand
- Spørgeskema: resultater af en spørgeundersøgelse af vandværkerne der har tidligere produceret eller stadig producere drikkevand, der overskrider drikkevandskriteriet

Man har først undersøgt helbredseffekter i forbindelse med drikkevand med forhøjet arsenindhold i Taiwan, hvor undersøgelser begyndte sidst i 1950'erne /15/, /16/. Omkring samme tidspunkt, undersøgte man effekter i forbindelse med høje koncentrationer af arsen i drikkevand i Chile /23/. I 1980'erne blev høje arsenkoncentrationer i grundvand i Bengal, Indien og Bangladesh observeret, og international opmærksomhed omkring problemet eksploderede i 1990'erne bl.a. på basis af en artikel i 1995 /17/ i *The Analyst*, en velanset tidsskrift for presserende ny forskning i analytisk kemi. En grundig beskrivelse af den nuværende viden om sundhedsrisiko og helbredseffekter blev trykt i "Arsenic in Drinking Water, 2001 update" udarbejdet af National Research Council /25/.

Regelmæssig måling af arsen i forbindelse med kontrol af dansk drikkevand blev først indført i 2001 i forbindelse med den daværende tilsynsbekendtgørelse /13/, som var baseret på EU lovgivning. Den samme bekendtgørelse sænkede kvalitetskravet for arsen i drikkevand fra 50 µg/l til 10 µg/l ved forbrugerens taphane og 5 µg/l ved indgang til ejendom. De nye kriterier trådte i kraft i december 2003. Et landsdækkende overblik over antallet af vandværker, der på dette tidspunkt overskred det nye kvalitetskrav samt antallet af forbrugere, der er eksponeret i Danmark er dog først opgjort i forbindelse med denne rapport, se afsnit 2.1. Den seneste udgave af tilsynsbekendtgørelsen er fra 2007 /53/.

Da grænseværdien for arsen i drikkevand yder ikke den samme niveau af beskyttelse som de fleste grænseværdier er det ønskeligt at producere drikkevand med så lavt et indhold som muligt.

2.1 Eksponeringsanalysen

Formålet med eksponeringsundersøgelse er at estimere omfanget af danskernes indtagelse af arsen via drikkevandet. I disse år gennemfører et stigende antal vandværker tiltag for at reducere indholdet af arsen i det behandlede vand. Blandt disse tiltag er etablering af udvidet vandbehandling, ændring i pumpeprioritering blandt vandværkernes indvindingsboringer og sammenlægning med andre vandværker. Disse tiltag gør, at befolkningens eksponering er under konstant forandring. Derfor er der behov for, at perioden, hvormed eksponeringsanalysen er gældende skal defineres nøjagtig.

Det blev valgt at benytte gennemsnitskoncentrationer for hvert vandværk af alle tilgængelige arsenmålinger i Jupiter databasen op til 22. september 2008, hvor dataudtrækket fandt sted. Hermed er der tale om resultater, der stammer hovedsagelig fra 2002-2008, se opgørelsen i et senere afsnit.

Denne beslutning medfører en slags "worst case" eksponering, hvor evt. forbedringer udført for nylig ikke har noget stor indflydelse (typisk vil et vandværk, der har løst arsenproblemet i løbet af undersøgelsesperioden have flere målinger fra før løsningen og få målinger fra efter løsningen, hvorfor gennemsnitskoncentrationen vil være i den høje ende).

Denne periode er anvendt, da det er her, der forefindes arsenmålinger i drikkevand og da arsens toksikologiske virkning har en indbygget forsinkelse. Som så mange kræftfremkaldende stoffer har arsen en såkaldt "latensperiode" /25/, dvs. en periode mellem eksponeringen indledes og kræften konstateres. For arsen er denne latensperiode fra få år til mere end 40 år. Det er ikke fastlagt, om uønskede effekter relaterer bedst til samlet eksponering, gennemsnits eksponering eller spidseksponering. /25/

Uønskede effekter kan godt optræde efter en latensperiode, selv om eksponeringen er faldet eller helt fjernet i mellemtiden. På denne baggrund, er eksponeringsanalysen baseret på en faglig begrundede worst case og bagudrettet eksponering og IKKE en up-to-date status over hvilke arsenkoncentrationer findes i danskernes vandhaner i dag. En drøftelse af diverse usikkerheder i forbindelse med eksponeringsanalysen findes i afsnit 2.1.3.5.

2.1.1 Databasen Jupiter

Eksponeringsanalysen er baseret på data fra Danmarks geologiske og hydrogeologiske database "Jupiter", en fællesoffentlig, landsdækkende database for grundvands-, drikkevands-, råstof-, miljø- og geotekniske data. Databasen er oprettet og vedligeholdt af De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS). Databasen findes på internettet under <http://jupiter.geus.dk/>.

Til den aktuelle eksponeringsanalyse er der anvendt rentvandsanalyser (og ikke grundvandsanalyser). Analyser indlæses løbende i databasen af kommercielle analyselaboratorier, hvorefter analyserne godkendes af kommuner, der er tilsynsmyndigheder for landets vandværker. Først herefter er resultaterne offentlig tilgængelige på nettet. Det bemærkes, at der er en væsentlig træghed i indlæsnings/godkendelses-proceduren, hvorfor mange nyere analyser ikke er tilgængelige i databasen.

De mest centrale tabeller i databasen til eksponeringsanalysen ses nedenfor (bemærk at DRW står for drinking water).

- DRWPLANT – oplysninger om vandindvindingsanlæg (desuden om vandingsanlæg, industrianlæg, m.fl.)
- DRWCHEMSAMPLE – oplysninger om de enkelte prøver
- DRWCHEMANALYSIS – oplysninger om de enkelte analyseresultater (råvandsanalyser findes i en anden tabel).

Data fra Jupiter for hele landet blev overført til ALECTIA d. 22. september 2008. I det overførte data findes i alt 58.004 anlæg i tabellen DRWPLANT og 11.329 arsenmålinger i tabellen DRWCHEMANALYSIS. Den højeste arsenmåling i database er 140 µg/l.

Eksponeringsanalysen er derfor baseret på et øjebliksbillede af data, der var offentlig tilgængelig i Jupiter databasen på denne dato.

2.1.2 Indledende dataanalyse

Ved overførsel fra Jupiter d. 22. september 2008 blev dataene placeret på en SQL server hos ALECTIA. En række forespørgsler blev udarbejdet og anvendt indledningsvist til at danne et overblik over datamængden og datakvaliteten. Senere blev forespørgslerne kombineret til at udvælge de relevante data til eksponeringsanalysen, m.m. Det understreges, at dette afsnit anvender forespørgslerne udelukkende hver for sig og ikke i kombination.

En oversigt over beslutningerne i forbindelse med forespørgslerne ses i Tabel 2.1. Resultatet af disse udvalg findes i de følgende afsnit.

Tabel 2.1 Udvalgelse af rentvandsdata

Emne (ALECTIAs forespørgsel navn i parentes)	Medtaget i dataudvælgelsen (Jupiter kode angivet i parentes)
anlægskategori (Qsel_plant_vrrpurpose_1_2_null)	almene vandforsyningsanlæg (1) mindre ikke-almene vandforsyningsanlæg (2) null (NULL)
Aktiv (ingen forespørgsel)	alle kategorier
Formål (Qsel_samples_purpose_1_2_5_6_7)	Drikkevandskontrol (1) drikkevandskontrol-andet (2) drikkevandskontrol, vandværk (5) drikkevandskontrol, ledningsnet (6) drikkevandskontrol hos forbruger (7)
parameterkoder (Qsel_analysis_1511_1512_1513)	arsen (1511) arsen filtreret (1512) arsen suspenderet (1513)
filtrering (Qsel_analysis_filtrering_0_1_2_4_null)	ikke oplyst (0) ikke filtreret (1) filtreret i felten (2) filtreret (4) null (NULL)
analysemetode (ingen forespørgsel)	alle kategorier
detektionsgrænse/attribut (Q_sel Use test)	Detektionsgrænsen (null, 0 og $\leq 1 \mu\text{g/l}$) Attribut (Null eller $<$)

I tabellen nedenfor ses det antal arsenmålinger, der udelukkes, hvor forespørgslerne tages hver for sig. Som det ses af tabellen, udelukkes ikke mange arsenanalyser. Da nogle af arsenanalyserne kan være udelukket af flere årsager, kan man ikke sammenlægge de udelukkede analyser for at få et total.

Tabel 2.2 Oversigt over udelukkede arsenmålinger.

Kriterie	Jupiter term	antal arsenanalyser udelukket	procent arsenanalyser udelukket
Anlægskategori	VRRPURPOSE	276	2,4
Aktive anlæg	ACTIVE	0	0,0
Prøveformål	PURPOSE	123	1,1
Parameter	STANDATKODE	0	0,0
Filtrering	FILTERING	135	1,2
Analysemetode	METHOD	0	0,0
Detektionsgrænse	DETECTIONLIMIT	57	0,5
Mindre end værdier	ATTRIBUT	2	0,0

2.1.2.1 Anlægskategori

Hovedparten af anlæggene i Jupiter har ikke noget med drikkevand at gøre, men omhandler i stedet vanding, industrielformål, osv. Disse anlæg er ikke relevante for eksponeringsanalysen og skal udelades af analysen. Der blev udarbejdet en forespørgsel, der udvælger anlæg i relevante kategorier.

Anlæggene er opdelt i kategorier, der angives i Jupiter tabellen CODE. Til orientering viser Tabel 2.3 en oversigt over anlægskategorier og samtidig en angivelse af hvor mange anlæg, der er i hver kategori. I den videre analyse indgår

anlæg med følgende kategorier. ”alment vandforsyningsanlæg”, ”mindre ikke-alment vandforsyningsanlæg” og anlæg uden kategori (NULL). Disse kategorier er markeret med blå kursiv i tabellen. I alt indgår der således 39.350 anlæg i undersøgelsen ud af 58.004.

Tabel 2.3 Oversigt over antal anlæg i hver anlægskategori (ALECTIA forespørgsel: Qsel_plant_vrr_purpose_text).

VRRPURPOSE	Anlægskategori	Antal anlæg
0	Ikke oplyst	623
1	<i>Alment vandforsyningsanlæg</i>	<i>2516</i>
2	<i>Mindre ikke-alment vandforsyningsanlæg</i>	<i>6349</i>
3	Nødforsyningsanlæg, drikkevandskvalitet	47
4	Nødforsyningsanlæg, ikke drikkevandskvalitet	5
5	Industri, drikkevandskvalitet	462
6	Industri, ikke drikkevandskvalitet	708
7	Vanding, drikkevandskvalitet	986
8	Vanding, ikke drikkevandskvalitet	13689
9	Varmepumpe med reinjektion	94
10	Varmepumpe uden reinjektion	137
99	Andet	1903
	<i>Null</i>	<i>30485</i>
	IALT	58004

Næste del af analysen er en sammentælling af antallet af analyser indeholdende arsen indenfor hver gruppe af anlægskategorier. Således viser Tabel 2.4 det antal arsenanalyser, der findes i hver anlægskategori. Som det ses af tabellen findes der i alt 11.329 arsenanalyser for drikkevand i Jupiter. Kriterier for anlægskategori betyder, at undersøgelsen udelukker 276 arsenanalyser, svarende til 2 %. Markeret med blå kursiv er arsenanalyser indenfor en af de udvalgte anlægskategorier.

Tabel 2.4 Oversigt over antal arsenanalyser i hver anlægskategori (ALECTIA forespørgsel: Qsel_analysis_vrr_purpose_text).

VRRPURPOSE	Anlægskategori	Antal analyser
0	Ikke oplyst	5
1	<i>Alment vandforsyningsanlæg</i>	<i>7202</i>
2	<i>Mindre ikke-alment vandforsyningsanlæg</i>	<i>174</i>
3	Nødforsyningsanlæg, drikkevandskvalitet	4
5	Industri, drikkevandskvalitet	127
6	Industri, ikke drikkevandskvalitet	35
7	Vanding, drikkevandskvalitet	37
8	Vanding, ikke drikkevandskvalitet	17
99	Andet	51
	<i>Null</i>	<i>3677</i>
	IALT	11329

2.1.2.2 Aktive anlæg

Jupiter indeholder en angivelse af anlæggets status (aktiv, m.m.). Som det ses at Tabel 2.5 er hovedparten af analyserne fra aktive anlæg (96 %). Det er dog interessant at notere, at 315 arsenanalyser er fra anlæg, der er angivet som inaktiv.

Tabel 2.5 Arsenanalyser fordelt efter anlægs status (ALECTIA forespørgsel Qsel_active_plant_with_arsen_text).

ACTIVE	LONGTEXT	Antal analyser
	<i>Null</i>	3
0	<i>Ikke oplyst</i>	76
1	<i>Aktiv</i>	10927
2	<i>Inaktiv</i>	315
99	<i>Andet</i>	8
	IALT	11329

Det formodes, at nogle arsenanalyser er udført på anlæg, der først for nylig er blevet inaktive. For at få et retvisende billede af arseneksponeringen over tiden er der valgt ikke at udelukke nogen af disse analyser. Hertil kommer, at risikoen for helbredsproblemer, i forbindelse med indtagelse af vand forurennet med arsen gennem mange år, ikke forsvinder ved at stoppe med at indtage drikkevand med arsen. Alle kategorier i tabellen vist i kursiv er benyttet i det videre arbejde.

2.1.2.3 Prøveformål

Prøver i Jupiter tabellen DRWCHEMSAMPLE er tilknyttet et formål (i databasen kaldes dette "PURPOSE"). Flere af formålene er ikke relevante for en eksponeringsanalyse, fx prøver udtaget i forbindelse med råvandskontrol og driftskontrol. Derfor er der behov for at udvælge de relevante formål.

Tabel 2.6 viser antallet af arsenanalyser fordelt på prøvens formål.

Tabel 2.6 Antal arsenanalyser fordelt på formålet med prøven (ALECTIA forespørgsel: Qsel_sample_arsen_text)

PURPOSE	Prøvens formål	Antal analyser
0	Ikke oplyst	60
1	<i>Drikkevandskontrol</i>	559
2	<i>Drikkevandskontrol - andet</i>	26
3	Råvandskontrol	4
5	<i>Drikkevandskontrol, vandværk</i>	1955
6	<i>Drikkevandskontrol, ledningsnet</i>	7470
7	<i>Drikkevandskontrol hos forbruger</i>	1196
8	Grundvandskontrol, råvand ublandet	9
9	Grundvandskontrol, andet	2
10	Overfladevandskontrol, råvand ublan	1
11	Overfladevandskontrol, andet	6
12	Boringskontrol, drikvandsindvinding	22
19	Grundvandsundersøg, boring, husholdn	1
27	Driftskontrol, vandbehandling	2
99	Andet	4
	Null	12
	IALT	11329

Af tabellen fremgår, at der er forholdsvis få analyser, hvor formålet ikke er oplyst (60), NULL (12) eller andet (4). Disse blev udeladt, da der er risiko for, at de repræsenterer fx råvand og dermed ikke er relevante for eksponeringsanalysen. Af de resterende formål (PURPOSE) blev det valgt at anvende de 5 formål, der er angivet med blå kursiv i tabellen. Hermed er der tale om at 11.206 arsenanalyser blev medtaget og at 123 analyser (svarende til 1,1 %) blev fravalgt.

2.1.2.4 Parametre

Hver analyseparameter i Jupiter har sin egen Standatkode (i databasen kaldes koden ”COMPOUNDNO”). Tabel 2.7 viser de 3 parametre, der har med arsen at gøre. Som det ses af tabellen, er der ingen arsenanalyser for parametrene ”arsen filtreret” og ”arsen suspenderet”.

Tabel 2.7. Fordeling af arsenanalyser på standatkode (ALECTIA forespørgsel: Otot_compound).

Standatkode	Beskrivelse	Antal arsenanalyser
<i>1511</i>	<i>arsen</i>	<i>11329</i>
<i>1512</i>	<i>arsen filtreret</i>	<i>0</i>
<i>1513</i>	<i>arsen suspenderet</i>	<i>0</i>
	I alt	11329

Med blå kursiv er markeret de analyser der indgår i den videre analyse.

2.1.2.5 Filtrering

Jupiter angiver flere koder for prøvens filtrering. Det forholder sig sådan, at arsen kan udfælde sammen med jern i en prøveflaske efter udtagning. Dette medfører en risiko for falsk negative arsenresultater forbundet med filtrering af prøver i laboratoriet. Derfor er der behov for kun at udvælge prøver med den relevante filtrering.

Tabel 2.8 viser at ca. 66 % af prøverne er ”ikke filtreret”, mens oplysningerne mangler (NULL og ikke oplyst) for hhv. $1.261+2.079 = 3.339$ (29 %).

Tabel 2.8 Arsenanalyser fordelt på filtrerings status. (ALECTIA forespørgsel: Qsel_filtrering_text).

FILTERING	Filtrerings status	Antal analyser
	<i>Null</i>	<i>1261</i>
<i>0</i>	<i>Ikke oplyst</i>	<i>2079</i>
<i>1</i>	<i>Ikke filtreret</i>	<i>7484</i>
<i>2</i>	<i>Filtreret i felten</i>	<i>173</i>
3	Filtreret i laboratoriet	135
<i>4</i>	<i>Filtreret</i>	<i>197</i>
	I ALT	11329

På basis af tabellen er det valgt ikke at medtage prøver, der er angivet som filtreret i laboratoriet. Prøver uden oplysninger er medtaget, da de udgør en væsentlig del af datagrundlaget. De medtagne filtreringskategorier er angivet med blå kursiv i tabellen. Kriterier for filtrering betyder, at undersøgelsen udelukker 135 arsenanalyser, svarende til 1 % .

2.1.2.6 Analysemetode

Jupiter indeholder et felt, der fortæller om den anvendte analysemetode. Tabel 2.9 viser at der hovedsagelig blev anvendt ICP/MS (70 %), men at også AA (grafit), AA (hydrid), spektrofotometrisk (sølvdiethyldithiocarbamat), og ICP blev anvendt. Mange analysemetoder er ikke beskrevet tilstrækkelig til at afgøre, hvilken metode, der er tale om.

Tabel 2.9 Arsenanalyser fordelt efter analysemetode (ALECTIA forespørgsel Qsel_Arsen_Method_text).

METHOD	Analysemetode	Antal analyser
---------------	----------------------	-----------------------

METHOD	Analysemetode	Antal analyser
	<i>Null</i>	<i>1</i>
<i>0</i>	<i>Ikke oplyst</i>	<i>212</i>
<i>1</i>	<i>DS</i>	<i>333</i>
<i>40</i>	<i>DS 264</i>	<i>5</i>
<i>75</i>	<i>DS2211</i>	<i>2</i>
<i>82</i>	<i>DS 285</i>	<i>97</i>
<i>134</i>	<i>ICP-MS</i>	<i>7933</i>
<i>200</i>	<i>SM</i>	<i>1834</i>
<i>206</i>	<i>SM 304</i>	<i>1</i>
<i>230</i>	<i>DIN</i>	<i>4</i>
<i>812</i>	<i>SM, 16 307B</i>	<i>2</i>
<i>890</i>	<i>ICP</i>	<i>8</i>
<i>911</i>	<i>AAS,Grafitovn</i>	<i>447</i>
<i>912</i>	<i>AAS,Hybrid</i>	<i>376</i>
<i>999</i>	<i>Anden</i>	<i>66</i>
<i>9999</i>		<i>8</i>
	IALT	11329

Der er ikke udeladt nogen arsenanalyser fra eksponeringsanalysen på basis af analysemetoden. Med blå kursiv er vist hvilke analyser, der indgår i eksponeringsanalysen.

2.1.2.7 Detektionsgrænse

Arsenanalyser i Jupiter tabellen DRWANALYSIS er tilknyttet en detektionsgrænse for analysemetoden (i databasen kaldes dette "DETECTIONLIMIT"). Denne detektionsgrænse for analysen varierer fra 0,001 µg/l (der er så lav, at der kan være tale om fejl) til 10 µg/l. Mest udbredt er detektionsgrænsen på 0,03 µg/l.

Tabel 2.10 viser, at 28 % ikke har angivet en detektionsgrænse samt at 46 analyser er angivet som "0" (som er en ukorrekte angivelse).

Det bemærkes, at der er et signifikant antal (51) med detektionsgrænse på 7 µg/l. Disse analyser er foretaget i Nordjylland og detektionsgrænsen er så høj, at der kan være tale om overskridelser af drikkevandskriteriet ved indgang til ejendom, selv om resultatet er under detektionsgrænsen. En høj detektionsgrænse medfører også alvorlige problemer i forbindelse med beregning af middelværdier, hvis det fundne arsenindhold er mindre end detektionsgrænsen, dvs. "<"-resultater. Derfor er der behov for at udelukke "<" analyser, hvor detektionsgrænsen er høj.

Tabel 2.10 Arsenanalyser fordel på detektionsgrænsen af analysemetoden. (ALECTIA forespørgsel Qsel_Detection_limit).

DETECTIONLIMIT	Antal analyser
<i>Null</i>	<i>3116</i>
<i>0</i>	<i>46</i>
<i>0,001</i>	<i>31</i>
<i>0,003</i>	<i>223</i>
<i>0,01</i>	<i>154</i>
<i>0,03</i>	<i>5789</i>
<i>0,05</i>	<i>232</i>
<i>0,06</i>	<i>559</i>
<i>0,1</i>	<i>288</i>
<i>0,3</i>	<i>412</i>
<i>0,4</i>	<i>3</i>
<i>1</i>	<i>419</i>
2	3
3	1
5	1
7	51
10	1
IALT	11329

Analyseresultater, der viser et ”<”-resultat, og hvor detektionsgrænser er over 1 µg/l, blev udelukket. Analyser markeret med blå kursiv indgår i den videre eksponeringsberegning. I beregning af gennemsnitsværdier indgår de resterende <-resultater med detektionsgrænsens værdi. Kriterier for detektionsgrænsen betyder, at undersøgelsen udelukker 57 arsenanalyser, svarende til 1 %.

2.1.2.8 *Attribut*

Fordelingen af arsenanalyser mht. attribut fremgår af Tabel 2.11. Hovedparten af analyserne har ingen attribut svarende til, at værdien er bestemt. I alt har 1.221 analyser (11 %) et ”<” attribut.

Tabel 2.11 Arsenanalyser fordelt på attribut (ALECTIA forespørgsel: Qsel_arsen_attribut).

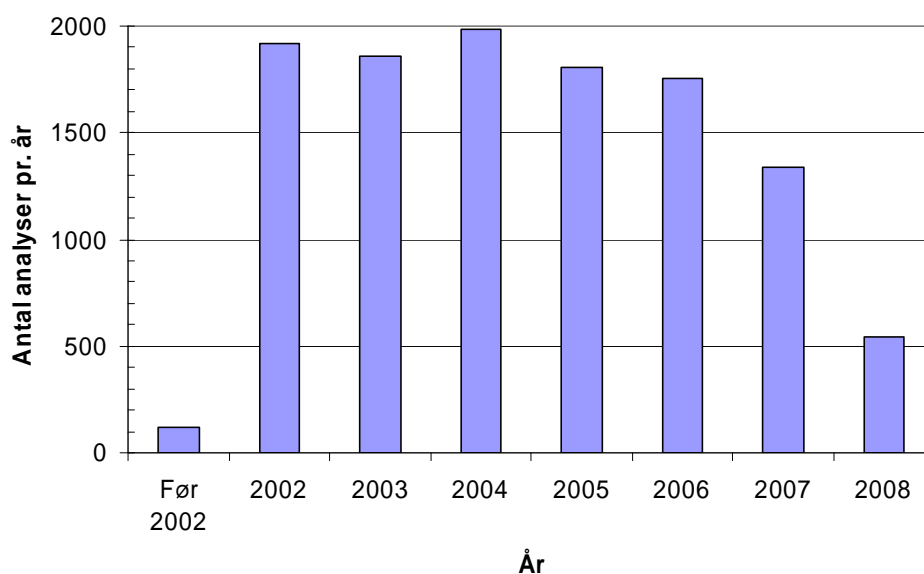
ATTRIBUTE	AntalOfATTRIBUTE
<i>Null</i>	<i>10106</i>
!	2
<	<i>1221</i>
IALT	11329

Det blev valgt at udelukke de 2 analyser, hvor attribut er ”!”. De resterende analyser med de brugbare attributter er angivet med blå kursiv i tabellen. Som nævnt i det foregående afsnit blev det valgt at udelukke høje detektionsgrænser for ”mindre end” værdier.

2.1.2.9 *Antal arsenmålinger som funktion af tid*

En oversigt over alle arsenmålinger i rentvandsprøver i Jupiter fordelt på år vises i figuren nedenfor. Som det ses af figuren, kom der først rigtig gang i arsenmåling i 2002, dvs. umiddelbart efter kravet om arsenmåling i tilsynsbekendtgørelsen fra 2001. Der ses færre indberettede analyser i 2008. Dette kan skyldes formentlig at nogle målinger endnu ikke var indberettet og godkendt ved dataudtræksdato, men

også at vandværkerne har lov til at nedsætte målefrekvensen, hvis de ved flere målinger har vist, at arsenindholdet er lavt og stabilt.



Figur 2-1: Antal arsenanalyser pr. år. (alle arsen analyser indgår)

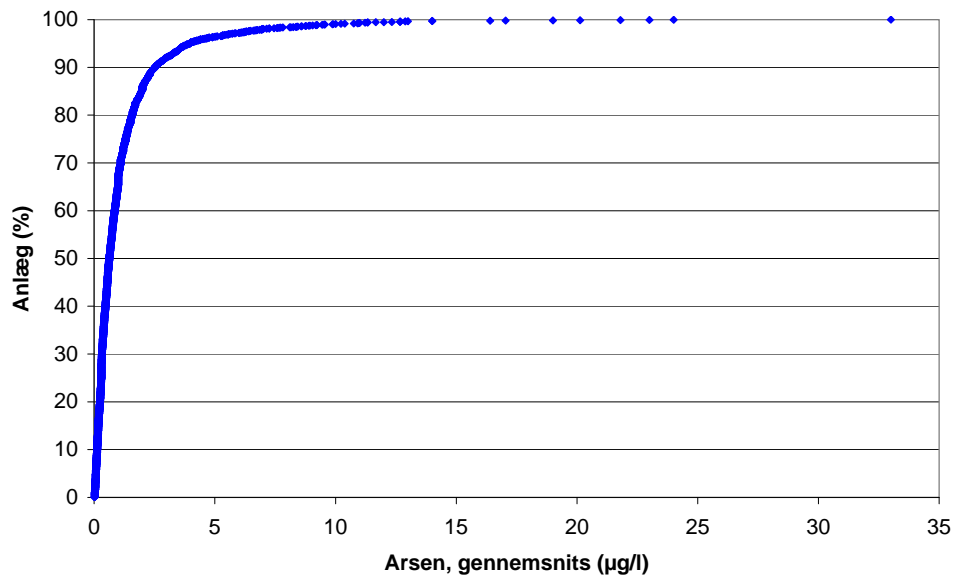
2.1.3 Beskrivelse af de udvalgte data

De enkelte forespørgsler, der er angivet i den indledende dataanalyse (se afsnit 2.1.2) blev kombineret (ALECTIA forespørgsel Qsel_eksponering) til at specificere det endelige udtræk, der indgår i eksponeringsanalysen. Dette afsnit angiver resultater baseret på denne kombinationsforespørgsel. Ved kombination af forespørgslerne blev der fundet følgende:

	I alt i Jupiter databasen	Efter udvalg af relevant data ved kombinationsforespørgslen
anlæg	58.004	3.036
arsenanalyser	11.329	10.572

2.1.3.1 Frekvensplot

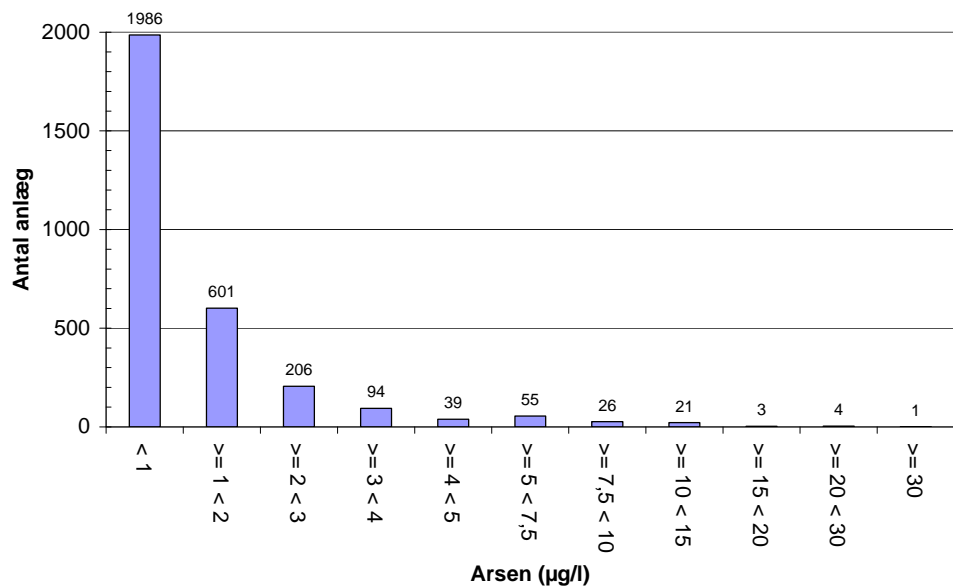
Figuren nedenfor viser et frekvensplot over de udvalgte arsenanalyser i Jupiter databasen, der fremkommer ved kombinationsforespørgslen. Der vises gennemsnitsværdier for hvert vandværk.



2.1.3.2 Anlæg fordelt efter arsenkoncentration

Antallet af de udvalgte vandværker (udvalgt ved kombinationsforespørgslen) er afbildet i figuren nedenfor som funktion af anlæggenes gennemsnitskoncentration for arsen i rentvandsprøver. Som det ses af figuren er der 110 anlæg, hvor gennemsnitskoncentrationen for arsen i rentvandet overskrider 5 µg/l, og 29 anlæg, hvor gennemsnitskoncentrationen samtidig overskrider 10 µg/l. Langt hovedparten af anlæggene indeholder dog et gennemsnitskoncentration på < 1 µg/l arsen.

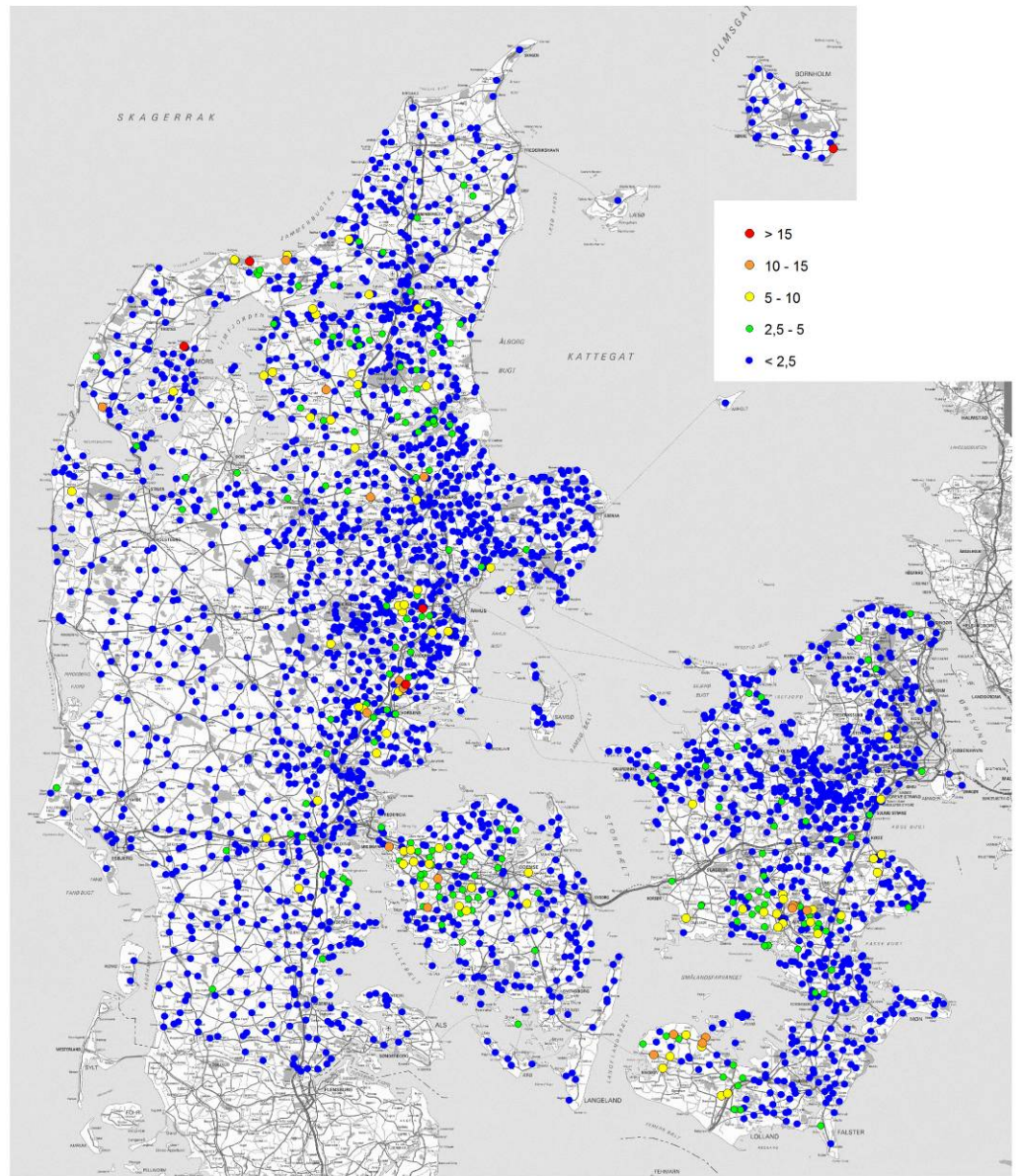
Det vurderes, at enkelte af de 110 anlæg med et gennemsnits arsenindhold på > 5 µg/l må opfattes som fejlagtig anført. For eksempel findes enkelte anlæg, der er anført på listen men som ikke er egentlig vandforsyningsanlæg.



Figur 2-2: Antal udvalgte anlæg som funktion af gennemsnits arsen koncentrationen.

2.1.3.3 Geografisk fordeling af de udvalgte anlæg

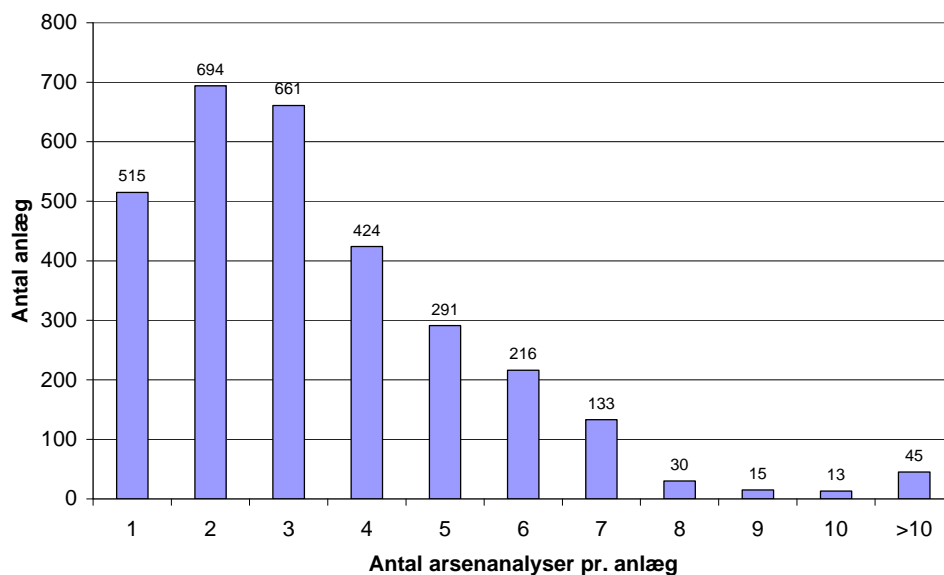
Den geografiske fordeling af anlæg forskellige arsenindhold vises i figuren nedenfor. Det skal pointeres, at 304 ud af de 3036 udvalgte anlæg (svarende til 10 %) er ikke i Jupiter forsynede med geografiske koordinater. Derfor fremgår disse anlæg ikke på kortet:



Figur 2-3 gennemsnitskoncentration af arsen ($\mu\text{g/l}$) i drikkevand i perioden 2002-08. Prikkerne viser placering af de enkelte anlæg. (Det understreges, at en del af disse anlæg har i eller efter perioden indført ændringer således at der nu produceres drikkevand med et væsentlig mindre indhold af arsen.)

2.1.3.4 Antal målinger pr. anlæg

Der er stor variation i antal gange, de udvalgte anlæg har målt for arsen. De fleste anlæg har målt nogle få gange, mens enkelte anlæg har målt over 10 gange, se nedenfor.



Figur 2-4 Antal arsenanalyser pr. anlæg (ALECTIA forespørgsel Osel_eksponering).

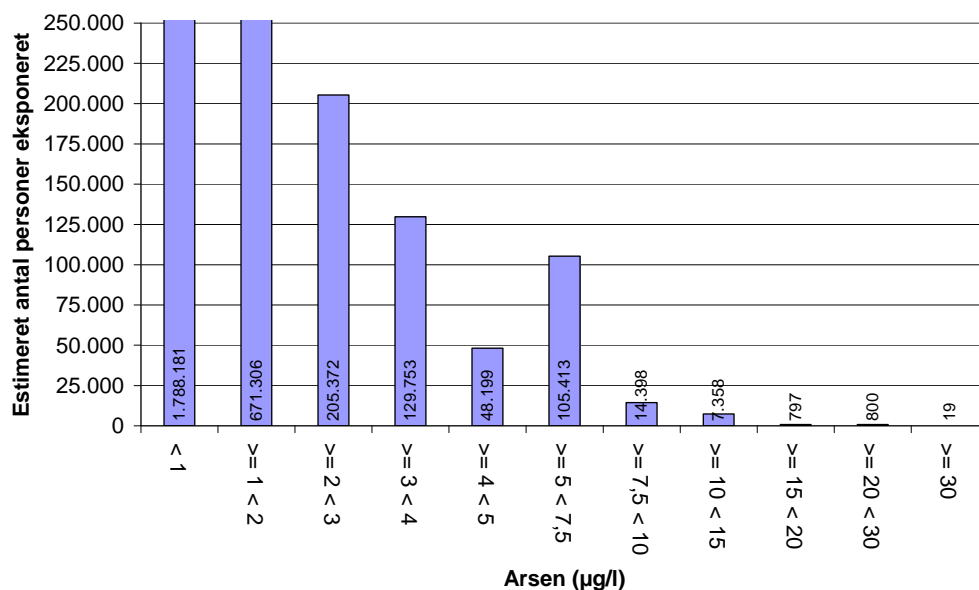
2.1.3.5 Antal eksponerede personer

Antallet af eksponerede personer er en central parameter i eksponeringsanalysen. Antal forbrugere og leverede vandmængder i Jupiter er dog stærkt mangelfuld. Derfor blev det valgt, at beregne antal eksponerede personer ud fra oplysninger om oppumpet råvandsmængde. Forudsætninger for beregningen af antal personer var således /54/:

- Oppumpet råvand i 2005 (seneste år med næsten komplet data)
- 5 % af det oppumpede vand anvendes til filterskyl
- 54 % af det oppumpede vand anvendes af husholdninger
- Hver person anvender 123 liter pr. dag ($45 \text{ m}^3/\text{år}$)

Det bemærkes, at der også er mangler i angivelse af oppumpet råvandsmængde. Der var således 562 af de 3036 anlæg, hvor angivelsen af mængden af oppumpet råvand ikke var udfyldt eller > 0 , svarende til 19 %.

De resterende 81 % af anlæggene medfører, at ca. 130.000 og 9.000 forbrugere blev eksponeret for drikkevand med arsen over hhv. 5 og $10 \mu\text{g/l}$. Hvis der fandtes oplysninger om oppumpningsmængde for alle vandværker, vil tallet være lidt højere. Fordeling af forbrugere som funktion af gennemsnitskoncentration af arsen i drikkevandet ses i figuren nedenfor.



Figur 2-5 Antal personer eksponeret fordelt efter gennemsnits arsenindhold i perioden 2002-08.

Ovenstående figur over eksponering af den danske befolkning overfor arsen i drikkevandet indebærer naturligvis en række usikkerheder. Nedenfor gives en kvalitativ vurdering af nogle af disse usikkerheder.

- Ved at lægge alle tallene sammen i figuren ovenfor fås knap tre millioner mennesker, eller godt halvdelen af Danmarks befolkning. Hermed er der tydeligvis personer, der ikke indgår i statistikken. Disse personer kan få deres drikkevand fx fra anlæg, hvor der ikke var opgivet en indvindingsmængde, fra enkeltindvindingsanlæg (ca. 400.000 personer på landsplan ifølge /55/), fra anlæg, hvor der ikke foreligger arsenanalyser i Jupiter, eller fra anlæg, der af andre grunde blev sorteret fra i opgørelsen. Derfor må de angivne antal personer må opfattes som et absolut minimum.
- Eksponeringsanalysen giver et øjebliksbillede og er i sagens natur kun et estimat af den bagudrettede eksponering. Man kan forestille sig, at der gennem de sidste 30 år har været en tendens til at udføre dybere borer for bl.a. at undgå nitrat- og pesticidforurening. Det kan betyde, at eksponering overfor arsen var knap så stor før i tiden, da en større andel af indvindingsboringerne har formentlig været filtersat over nitratfronten, hvor arsenindholdet generelt er lavere.
- Eksponeringsanalysen tager ikke højde for, at folk flytter og dermed drikke vand fra forskellige vandværker gennem deres levetid. Hvis man antager, at der generelt har været en tendens til at folk flytter til storbyer, herunder København (hvor arsenindholdet er lavt) vil det betyde at arseneksponering er blevet lidt mindre med årene.
- Nyfødt i dag har en mindre risiko for at udvikle problemer som følge af indtagelse af arsen i drikkevand end ældre børn og voksne. Det er fordi mange vandværker har reduceret indholdet af arsen i drikkevandet over de sidste fem år. Da risikoen for sygdom ikke forsvinder ved at holde op med at drikke vand med arsen er det dog relevant med denne undersøgelse, der er bagudrettet.

2.2 Spørgeskema

I efteråret 2008 blev et spørgeskema sendt ud til vandværker med arsenproblemer med henblik på at belyse flere aspekter af problemstillingen. Dette afsnit angiver resultaterne fra dette arbejde.

Ifølge de udvalgte data havde 156 anlæg mindst ét arsenmåling $> 5 \mu\text{g/l}$ eller højere i drikkevandet. Bemærk, at dette er et lidt andet udgangspunkt end eksponeringsanalysen. Ved en indledende gennemgang blev flere af vandværkerne frasorteret af følgende årsager:

- anlæg ikke et vandværk
- anlæg nedlagt før 2001
- anlæg uden egne boringer
- anlæg med antal af tilslutninger er under 9
- anlæg, hvor vandet ikke bliver anvendt til drikkevand (gartnerier, fåreavl)

Spørgeskemaet blev sendt til 111 vandværker, heraf responderede 63 vandværker, dvs. undersøgelsen har en svarprocent på 57 %.

Af de 63 vandværker, der deltog i undersøgelsen, var 3 blevet nedlagt efter år 2001. For de nedlagte vandværker, er data om solgt vandmængde m.m. angivet for det sidste år, vandværket var i brug.

Her skal man holde i minde, at resultaterne kun giver et øjebliksbilledet for det aktuelle svartidspunkt, samt at der ikke var tale om en svarprocent på 100 %. Derfor kan resultaterne kun anvendes til at vise tendenser. Svarene fra spørgeskemaet gennemgås i det følgende.

2.2.1 Antal indvindingsboringer og tilslutninger

De 63 vandværker, der indsendte svar, henter vand fra i alt 170 boringer, dvs. 2,7 boringer pr. anlæg. I 2007 blev fra disse vandværker solgt cirka $8.068.386 \text{ m}^3$ vand, svarende til ca. $130.000 \text{ m}^3/\text{år}$ i gennemsnit.

De samme vandværker oplyste, at der i alt er tale om 44.857 tilslutninger (ved ét vandværk var der ingen oplysninger om antal tilslutninger). Det største antal tilslutninger var 14.000. De øvrige vandværker har et gennemsnit på ca. 400 tilslutninger pr. vandværk, dvs. forholdsvis små vandværker. I alt oplyser 17 vandværker, at antal tilslutninger var under 100. Det skal bemærkes, at der i undersøgelsen indgår to vandværker, der ud over at forsyne få husstande forsyner en campingplads. Campingpladser er medregnet som én tilslutning.

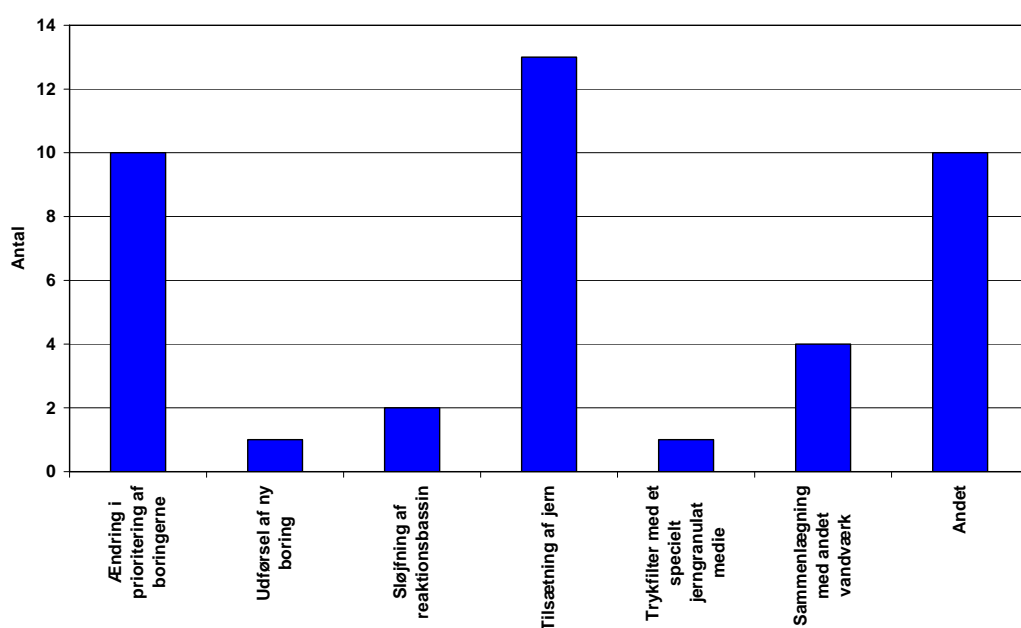
2.2.2 Ændringer, som kan have mindsket arsenindholdet

Der er undersøgt, om vandværkerne har foretaget nogle ændringer i driften, fx sløjftet boringer, opført nye boringer eller andet, som kan have været medvirkende til at mindske arsenindholdet i drikkevandet efter år 2001. Det var ikke formålet at undersøge ændringer, som specifikt har haft til hensigt at afhjælpe arsenproblematikken, men ændringer som kan forklare, at arsenindholdet har ændret sig. I alt oplyst 20 vandværker, at de havde foretaget ændringer siden 2001.

En del vandværker har nedlagt eller opført borer. Tre vandværker var blevet nedlagt. To vandværker får nu en del af deres vand fra et andet vandværk, og to vandværker har fået renoveret gamle borer. Disse oplysninger tydeliggør, at forsyningerne er i konstant forandring, hvorfor opgørelse af arseneksponering kun kan estimeres.

2.2.3 Udførte ændringer for at formindske arsen i drikkevand

På 59 ud af de 63 vandværker, der deltog i undersøgelsen oplyser, at de har udført ændringer for at formindske arsenindholdet. Det skal understreges, at udførelse af ændringer er ikke det samme som at problemet bliver løst. De mest anvendte ændringer er tilførsel af jern samt omprioritering af borerne (se Histogrammet). Tre af vandværkerne har, udover omprioritering af borerne, gjort 1-2 andre tiltag, bl.a. tilsætning af jern og sammenlægning med andet vandværk.



Figur 2-6 Ændringer udført for at formindske arsen i drikkevand.

Vandværker, der har fjernet arsen på anden vis, end de nævnte metoder, har skrevet følgende andre benyttede metoder:

- Regulering af ilt og filtermateriale
- Nyt filtergranulat
- Omløb + længere procestid
- Lukning af boring
- Ændret fra enkelt til dobbeltfiltrering
- Ændret til harmonisk indvinding
- Udskiftning af filtermateriale
- Nedsat pumpehastighed
- Indvinding over 14-16 timer/døgn frem for 10-12 timer/døgn

Det bemærkes, at tidligere undersøgelser (/1/,/2/,/22/ m.fl.) har vist, at flere af tiltagene nævnt ovenfor ingen effekt har på arsenfjernelse.

To vandværker skriver desuden, at der er udført forsøg. Resultater af forsøgene er ikke angivet, men det ene vandværk skriver, at området undersøges for placering af nye borer.

Et vandværk har angivet, at de har mindsket arsenindholdet ved omprioritering af boringerne eller ændring af pumpestrategi, da de kun indvinder en time dagligt fra de mest arsenholdige boringer.

Generelt er ændringerne udført mellem 2004 og 2009, enkelte steder pågik ændringerne på tidspunktet for undersøgelsen.

Omkostningerne i forbindelse med ændringerne for at formindske arsenindholdet afhænger af den valgte metode og er meget varierende (se Tabel). Den billigste løsning er ændring af prioritering af boringerne.

Tabel 2.12 Oplyste anlægsomkostninger i forbindelse med ændringer for at formindske arsen i drikkevand.

Metode	Antal svar	Årstal	Pris (kr)
Ændring i prioritering af boringer	9	2004-2009	0-20.000
Udførsel af ny boring	1	2008	ikke oplyst
Sløjfning af reaktionsbassin	2	2006 og 2008/2009	120.000
Tilsætning af jern	13	2005-2008	30-500.000 (gns. ca. 90.000)
Trykfilter med specielt jerngranulat medie	1	2008	425.000
Sammenlægning med andet vandværk	4	2006-2008	ikke oplyst*
Andet	10	2005-2008	1.000-100.000

*Dog svarer et vandværk, at der er brugt 25.000 kr. til lukning af boringer

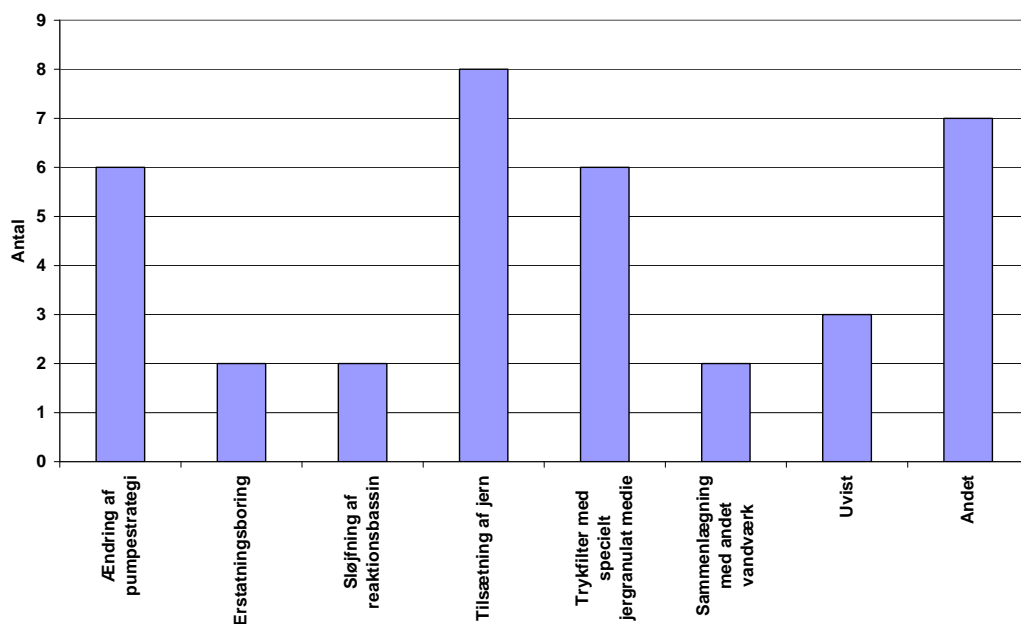
Et enkelt vandværk falder udenfor kategori, da der er anvendt flere metoder i forbindelse med omlægning til harmonisk indvinding. Den samlede pris ved dette vandværk var omkring 6 mio. kr.

2.2.4 Planlagte ændringer for at formindske arsenindholdet

Fra 57 vandværker er der givet svar på, om de har planer om at udføre ændringer for at formindske arsenindholdet. Heraf svarer 27 positivt, at de har planer om at udføre ændringer. Dette understreger sandsynligheden for, at en del af de udførte ændringer ikke var tilstrækkelige.

Ud af de 30 vandværker, som angiver, at de ikke har planer om at udføre ændringer, svarer tre vandværker dog, at de muligvis vil anvende følgende metoder: andet/uspecificeret metode, ansøge om dispensation, og sløjfning af en boring.

Af de 27 vandværker, som har planer om at udføre ændringer, forventer 7 vandværker at anvende 2-3 forskellige metoder til fjernelse af arsen. Fordelingen mellem de planlagte metoder ses i histogrammet nedenfor, som viser antal svar og ikke antal vandværker.



Figur 2-7 Planlagte ændringer for at formindske arsenindholdet i drikkevand. Bemærk, at nogle vandværker planlægger flere ændringer.

Planerne er sat til at skulle udføres i 2008-2010, det betyder at nogle af planer formentlig allerede er iværksat. Kun 9 vandværker har angivet en cirkapris for det planlagte arbejde, se nedenfor.

Tabel 2.13 Oplyste planlagte omkostninger i forbindelse med ændringer for at formindske arsen i drikkevand.

Metode	Antal svar	Pris (kr)
Ændring af pumpestrategi	6	ikke oplyst*
Erstatningsboring	2	200.000
Sløjfning af reaktionsbassin	2	ikke oplyst
Tilsætning af jern	8	10-300.000**
Trykfilter med specielt jerngranulat medie	6	120-500.000
Sammenlægning med andet vandværk	2	ikke oplyst
Uvist	4	ikke oplyst
Andet:	6	
1. Ny kildeplads og vandværk		ad1: 3-4 mio. kr.
2. Nyt vandværk		ad2: 7 mio. kr.
3. Nye borer		ad3: 1-1,5 mio. kr.
4. Vandværk lukkes		øvrige ikke oplyst
5. Nyt vandværk eller sammenlægning med andet vandværk		
6. evt. ændring af filtersammensætning		

* Dog svarer Nakskov Vandværk, at de forventer at bruge 10 mio. kr. på omlægning til harmonisk indvinding, herunder ændring i pumpestrategi og opførelse af erstatningsboringer.

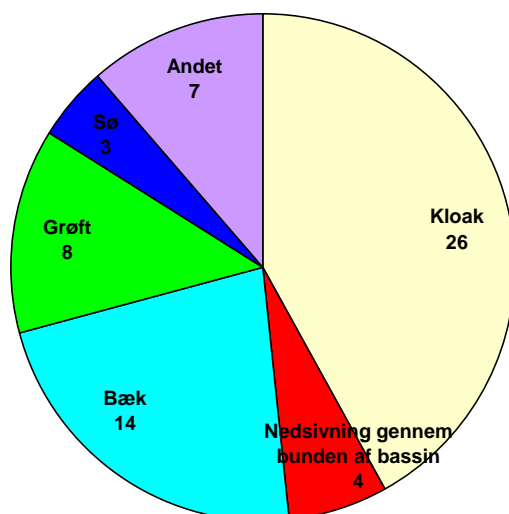
** De 300.000 dækker over arsenfjernelse og omlægning til dobbeltfiltrering, som en mindre del af 1,8 mio. kr. der forventes at blive brugt til totalrenovation af vandværket.

Omkostningerne i forbindelse med ændringerne for at formindske arsenindholdet afhænger i høj grad af den planlagte metode. Der er ikke sammenhæng mellem vandværkets størrelse (solgt vandmængde, antal tilslutninger) og størrelsen af den investering, vandværket foretager for at fjerne arsen.

2.3 Skyllvand og slam

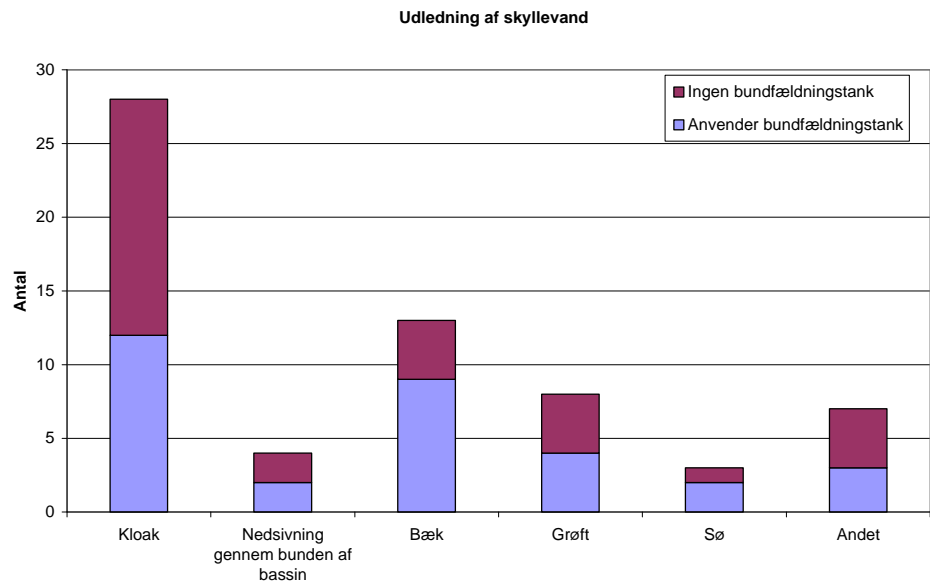
Tidligere undersøgelser har vist at det arsen, der fjernes på vandværker, havner i filtermaterialet og i skyllvandsslammet, mens kun en meget lille del ender i skyllvandet. For at vurdere, om det fjernede arsen håndteres korrekt, er det derfor vigtigt at se om der sker bundfældning af slammet på vandværkerne, og hvor specielt ikke-bundfældet skyllvand udledes. Resultaterne i dette afsnit stammer fra spørgeskemaundersøgelsen (se afsnit 2.2) men angives her som separat afsnit, da problematikken er anderledes end de øvrige emner. Det bemærkes, at DANVA er i gang med udarbejdelse af en vejledning vedrørende håndtering og deponering af skyllvandsslam /56/.

Cirkeldiagrammet nedenfor viser, hvor vandværkerne udleder deres skyllvand (antal besvarelser angivet på figuren). Bemærk, at denne figur ikke viser, om der sker bundfældning inden udledning. I alt 47 % af vandværkerne, der svarede på spørgeskemaet, udleder deres skyllvand til kloak. Ellers udledes skyllvand hovedsagelig til bæk og grøft. Enkelte vandværker har oplyst, at de udleder skyllvand til flere steder: Et vandværk udleder både til kloak, bæk og grøft, et vandværk udleder til kloak og andet, og et vandværk udleder til bæk og grøft. Kun et vandværk ud af 58 genbruger skyllvandet.



Figur 2-8 Oversigt over vandværkernes udledning af skyllvand.

Undersøgelsen viste endvidere, at 50 % af vandværkerne har en bundfældningstank til skyllvand, inden det udledes. Der er ingen sammenhæng mellem tilstedeværelsen af en bundfældningstank, og hvor skyllvandet udledes til. Figuren nedenfor viser, dels at flere rensningsanlæg modtager skyllvandsslam med højt indhold af arsen samt at arsenholdigt slam udledes også direkte til naturen til fx bæk og grøft.



Figur 2-9 Fordeling mellem skyllevandsudledning med og uden forudgående bundfældning.

I alt svarede 50 vandværker på, hvordan de bortskaffer skyllevandsslammet. Ud af disse svarede 54 % af vandværkerne, at de ingen bundfældning har og 16 % bortskaffer skylleslammet til en kontrolleret losseplads. De resterende 30 %, svarende til 15 vandværker, bortskaffer skyllevandsslammet på anden vis: Tre vandværker svarer, at de anvender en slamsuger, fire anvender rensningsanlæg, to benytter et kloakfirma, et vandværk får slammet fjernet af kommunekemi, et får det hentet af NKI, og et spreder det på et landbrugsareal.

3 Teoretisk og erfaringsmæssigt udgangspunkt

Den teoretiske og erfaringsmæssigt udgangspunkt for det arbejde, der er beskrevet i de efterfølgende kapitler angives nedenfor.

3.1 Metoder til rensning for arsen

Metoder til fjernelse af arsen fra drikkevand har været angivet i litteraturen gennem mange år. For eksempel har Bushwell i 1943 /21/ rapporteret om arsenfjernelse ved fældning med alum og jernsalte, mens Bellack i 1971 /20/ noterede arsenadsorption på aktiveret alumina. Men praktisk anvendelse af behandlingsmetoder rettet mod arsenfjernelse i drikkevand tog først fart sidst i 1990'erne.

I 1990'erne begyndte metoder baseret på adsorption af arsen på jernoxider at blive anvendt i Bangladesh. I Bangladesh er disse metoder ofte baseret på adsorptionsmateriale placeret i billige beholdere, fx plastik spande eller krukker, der kan opstilles i det enkelte hjem. I Tyskland, blev et jernoxidgranulat til rensning for arsen introduceret til markedet i 1997 /18/. Denne metode er forholdsvis dyr, da brugt arsen-mættet materiale skal erstattes med nyt, når arsenfjernelsen ikke længere er tilstrækkelig. Metoden er dog blevet forholdsvis udbredt, og der findes en række producenter af granulat i dag. En milepæl i rensning kom i april 2004 i USA, hvor et 13 mio. m³/år stort anlæg i Fallon, Nevada påbegyndt rensning af grundvand med 100 µg/l arsen /2/. Dette anlæg er baseret på pH justering, dosering af opløst jern og en organisk polymer efterfulgt med filtrering på 3-medie filter.

Det første vandværk, der iværksatte supplerende vandbehandling med henblik på arsenfjernelse i Danmark var Galten Vestermark i Østjylland /19/. Fuldskala arsenfjernelse blev påbegyndt i december 2004, baseret på dosering af supplerende jern på et eksisterende trykfilter.

Metodeudvikling fortsætter på højtryk. For eksempel er arsenfjernelse ved hjælp af et dynamisk sandfilter afprøvet i forbindelse med denne rapport, se afsnit 4.5. De metoder, der vurderes at få størst udbredelse i industrialiserede lande, er /2/:

1. tilsætning af jernsalte, flokkulering, og efterfølgende filtrering
2. tilsætning af jernsalte og efterfølgende filtrering, men uden forudgående flokkulering
3. filtrering på sorptionsmedie bestående af jernoxid granulat

Andre metoder, som adsorption på aktiveret alumina, ionbytning, lime softening og omvendt osmose, kan også anvendes, men vurderes at være mindre egnet end de 3 nævnte metoder /2/. Den danske opfindelse, Microdrop, blev fundet uegnet i en uafhængig undersøgelse i 2006 /22/. Der er dog siden sket en række forbedringer af denne metode.

3.2 Oxidation af arsen

Tidligere resultater fra en dansk undersøgelse /2/ har vist, at arsen i dansk grundvand typisk består hovedsagelig af As(III) med kun lidt eller ingen As(V). Dette er uheldigt i forhold til vandrensning, da As(V) fjernes betydelig lettere på et sandfilter end As(III) /7/, /8/. Derfor ses ofte et præoxiderings trin inden filtrering i udlandet. Mange ser præoxidering med et oxidationsmiddel (klor, permanganat, ozon, chlordioxid, monokloramin, manganoxid, eller UV-lys) som et nødvendigt krav for arsenfjernelse /9/.

Oxidation af As(III) til As(V) ved hjælp af opløst ilt (fra beluftning af vandet) alene er en meget langsommelig proces /52/, der næppe har nogen indflydelse på vandkvaliteten ved de korte opholdstider, der er relevante ved vandbehandling.

Til trods for det, viser danske undersøgelser /2/ & /6/, at hovedparten af det arsen, der ikke tilbageholdes af filtret er blevet oxideret til As(V). En anden dansk undersøgelse /1/ viser, hvordan indholdet af As(V) i vandet stiger ned i gennem filtermaterialet samtidig med at indholdet af As(III) falder.

Tidligere /6/ har man antaget, at denne oxidation sker på overfladen af de manganoxider, der udfælder som en belægning på sandkornene. Denne antagelse er baseret på et væld af dokumentation for, at manganoxider kan oxidere As(III) til As(V) /3/, /4/, /5/. Der er dog ikke danske resultater, der viser at det alene er manganoxider og ikke andre katalysatorer, der forestår oxidation i vandværksfiltre.

Der findes også indikationer for, at oxidation af As(III) kan katalyseres af et mellemprodukt, der dannes under reaktion af Fe(II) og ilt /30/, /58/. Andre /51/ har vist at As(III) oxideres ved sorption til frisk udfældet Fe(OH)₃.

3.3 Jernoxider

Jernoxider har en central rolle i flere arsenfjernelsesmetoder. Derfor er det vigtigt at have en god forståelse for jernoxider. Denne forståelse vanskeliggøres imidlertid af det faktum, at der kan dannes 15 forskellige jernoxider /28/. Blandt de vigtigste af disse til vores formål er ferrihydrit, goethit, hematit og lepidocrocit, der findes overalt i de øverste jordlag /28/. Det bemærkes, at jernoxider bruges her som et kollektivt navn for jernoxider, jernhydroxider og jern oxyhydroxider.

De termodynamisk mest stabile jernoxider under aerobe forhold er den gulbrune goethit og den røde hematit, som er derfor meget udbredt i jord og sedimenter. Generelt mener man at goethit udfælder direkte fra opløsning, mens hematit stammer fra en langsom omdannelse af ferrihydrit.

Ferrihydrit dannes fortrinsvis hvor opløst Fe(II) iltes hurtigt, fx i forbindelse med beluftning og filtrering af jernholdigt råvand på et vandværk. Dermed er ferrihydrit afgørende for arsenfjernelse i sandfiltre på danske vandværker. Ferrihydrit har en meget lille partikelstørrelse og dermed et overfladeareal > 200 m²/g. Ferrihydrit omdannes til goethit og hematit over en periode på måneder/år. Omkrystallisering af ferrihydrit kan også ske over en kortere tidsskala, fx ved en katalytisk reaktion med Fe(II) i vandfasen /34/. Teoretisk set kan disse omkrystalliseringer have betydning for afsmitning fra arsenholdigt filtersand.

Bestemmelse af overfladearealet af fx vandværkernes filtermaterialer kan ske med Brunauer-Emmet-Teller (BET) metoden /29/. Her tørres prøven under vakuum til at fjerne adsorberet vand og luftmolekyler. Herefter udsættes prøven for N₂ gas og

der måles mængden af gassen, der adsorberes. Jo større sorption, jo større overfladeareal.

Røntgen diffraktion (XRD) kan anvendes til at identificere hvilken type jernoxid, der er tale om. Ferrihydrit kan opdeles efter hvor mange toppe, der findes på spektret. Generelt er der tale om 2-linie (dårlig krystalliseret) og 6-linie (velkrystalliseret) ferrihydrit.

3.4 Belægninger på filtermateriale

Nye sandfiltre består som regel af rent kvarts korn uden belægning (i visse tilfælde anvendes andre filtermaterialer). Denne overflade formodes at være stort set uden katalytisk virkning i forhold til oxidation af As(III). Under indkøring af et nyt filter opstår der imidlertid en belægning på sandkornene over en periode på op til flere måneder. Filtret siges at ”møde” under denne indkøringsproces. Det formodes, at belægningen består først af jernoxider for senere også at bestå af manganoxider og en biofilm, der fx indeholder de bakteriekulturer, der forestår omdannelse af ammonium til nitrat. Som omtalt i afsnit 3.2, er et modent vandværks filter meget effektivt i katalytisk oxidation af As(III).

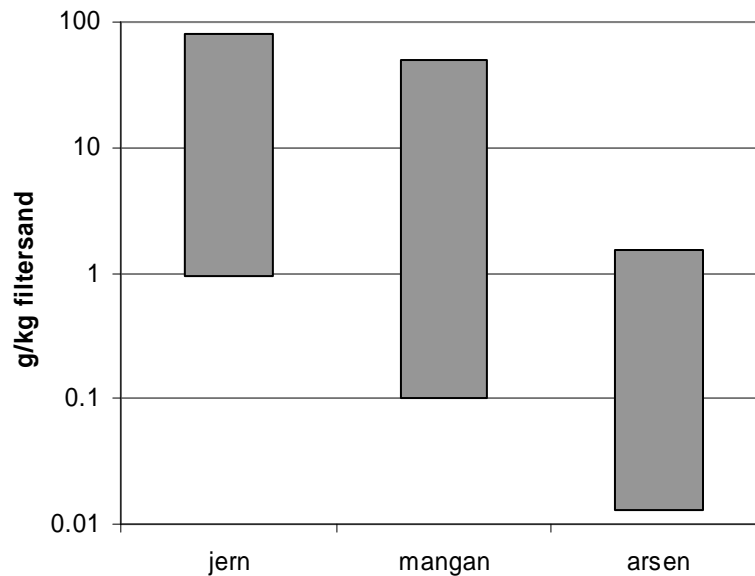
Undersøgelser af modne sandkorn fra danske vandværker /10/ har vist en belægning, der består af en jernoxid, nemlig ferrihydrit (røntgen diffraktion viste 2 brede toppe som er tegn på dårligt krystalliseret ferrihydrit, se afsnit 3.3) men også med betydelig koncentrationer af silicium og calcium. Indholdet af arsen, fosfor, m.fl. var på lavere niveau. Ældre undersøgelser har vist lignende resultater /11/. Belægningerne på sandkornene på et modent vandværksfilter er dermed meget kompleks, og det er vanskeligt at identificere, hvilken del af belægningen er påkrævet for at opnå en hurtig katalytisk oxidation af As(III) til As(V).

Undersøgelse af belægningernes indhold af arsen kan ske ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler, evt. i en sekventiel fremgangsmåde /36/ & /37/. For eksempel kan der skelnes mellem følgende trin:

1. ekstraktion med 1 M NaH_2PO_4 ved $\text{pH}=5$, hvor adsorberet arsen opløses
2. ekstraktion med hydroxylammoniumchlorid i eddikesyre, hvor en del manganoxider og evt. medudfældet arsen opløses
3. ekstraktion med 1 M HCl, hvor dårlig krystallinsk jern- og manganoxider sammen med medudfældet arsen opløses
4. ekstraktion med 6 M HCl, hvor stort set alle belægninger på sandkornene, inklusiv krystallinske jernoxider og medudfældet arsen opløses.

Arsen i forbindelse med filtermateriale har vist sig primært at blive ekstraheret enten af fosfatopløsningen eller af 1 M HCl /1/. Dette indikerer, at arsen enten er stærkt adsorberet til belægningerne eller er indbygget i dårlige krystallinske jernoxider. Til gengæld er arsen ikke i navneværdig grad bundet til manganoxider eller krystallinske jernoxider.

Resultater fra 2 danske undersøgelser /1/ og /2/ viser, at den totale mængde af jern, mangan på arsen i filtermaterialet varierer kraftigt fra vandværk til vandværk, se Figur 3-1.



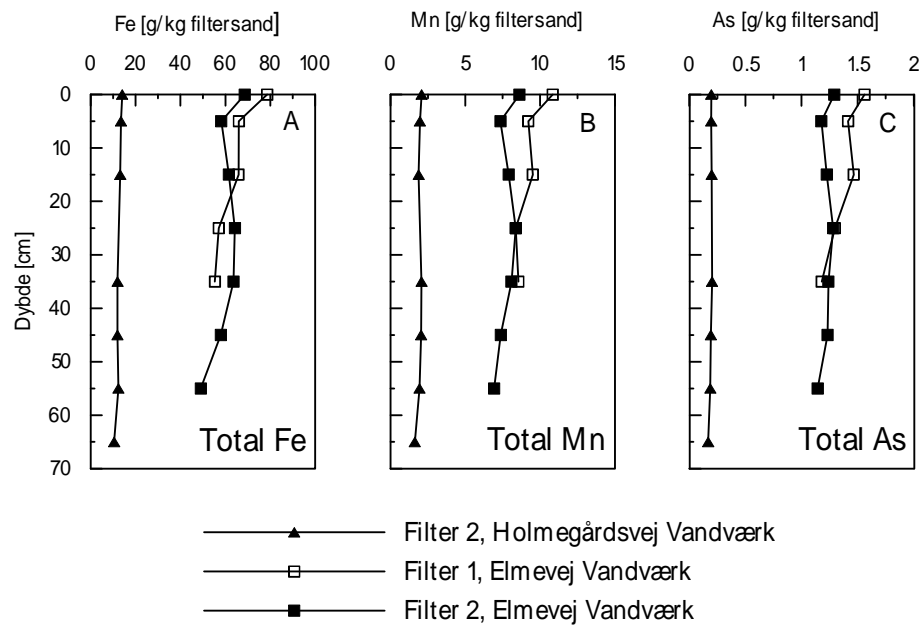
Figur 3-1 Filtersands indhold af jern, mangan og arsen i /1/ og /2/.

Man må formode, at et filtersands belægninger med tiden akkumulerer større mængder jern, mangan og arsen, således at et 20 år gammelt filtersand vil indeholde mere jern, mangan og arsen end filtersand, der blev udskiftet året før. Resultater viser, at dette specielt er tilfældet for mangan /2/. Her blev der fundet en god korrelation mellem mængden af mangan på sandkornene og den mængde mangan, der er tilført vandværket via råvandet siden sidste udskiftning af filtermateriale. Langt hovedparten af mangan ser ud til at blive tilbageholdt på sandkornene, mens kun få procent af den tilførte mængde skylles ud med skyllevandet.

Omvendt er der set en ringe korrelation mellem den råvandstilførte mængde jern og arsen og indholdet af disse stoffer på sandkornene. Mængden af jern og arsen på sandkornenes belægninger ser ud til i højere grad at afhænge af skylningens effektivitet, som typisk medfører, at 10-50 % af jern og arsen afsat siden sidste skylning tilbageholdes på filtermaterialet, mens resten skylles ud som skyllevandsslam.

Forholdet mellem jern og arsen (begge målt i g/kg filtersand) er et nøgletal i undersøgelse af filtersand og skyllevandsslam. I /2/ er der oftest set et jern/arsen-forhold mellem 100 og 200. Dette svarer nogenlunde til jern/arsen-forholdet i råvandet (begge stoffer målt i µg/l).

Et meget interessant resultat fra /1/ er måling af sandprøver udtaget i forskellige dybder ned i gennem sandfiltrene. Som det ses af Figur 3-2, er der en forholdsvis lille vertikal variation til trods for, at hovedparten af specielt jern og arsen udfælder fra vandfasen i de øverste 30 cm af filtret. Årsagen til den manglende vertikale variation er formodentlig, at returskylning medfører en vertikal opblanding af sandkornene.



Figur 3-2 Vertikal variation af jern, mangan og arsen i filtersandsprøver fra forskellige dybder (figur fra /1/).

Belægningernes overfladeareal er et vigtigt parameter i forbindelse med arsenfjernelse. Måling af overfladeareal udføres generelt med BET-metoden, der er vurderet i forbindelse med måling af aquifermateriale i /29/. Enkelte målinger af filtersand er blevet udført i en dansk undersøgelse /1/. Ved omregning til overfladearealet af jernoxid (dvs. uden vægten af selve sandkornet) fandt man 200-350 m²/g jernoxid. Dette er i god overensstemmelse med værdier bestemt for prøver af filtersand fra finske vandbehandlinger /38/ og laboratorieværdier for ferrihydrit /28/ og svarer til en ækvivalent diameter af en sfærisk partikel på ca. 5 nm. Da filtersandkorn ofte har en diameter i størrelsesorden 1 mm, ses at en belægning af ferrihydrit på sandkorn har en enorm overfladeareal.

3.5 Sorptionsteori

På den molekulære plan er der en del undersøgelser af mekanismen i arsens binding til jernoxider. Der er beskrevet både en medudfældningsproces (coprecipitation), hvor arsen fanges i de dannede jernoxider (incorporation) i forbindelse med at opløst jern udfælder og en sorptionsproces, hvor arsen adsorberes til allerede udfældede jernoxider. Hvilken proces, der dominerer, afhænger blandt andet af, om der er opløst jern tilstede, der kan udfælde.

Sorptionsprocessen kan videreinddeles i en specifik "inner sphere" binding, hvor fx. arsenat binder kovalent til jernoxidoverflade og en ikke-specifik "outer sphere" binding, hvor der er vandmolekyler mellem fx arsenat og jernoxidoverfladen /27/. Sorptionstypen afhænger bl.a. af koncentrationen af arsen i vandet, pH og arsens oxidationstrin.

I den øverste del af filtret (hvor jern udfælder) er det nærliggende, at både medudfældning og sorption vil bidrage til at fjerne arsen. I den dybere del af filtret (hvor der ikke forekommer nævneværdige koncentrationer af opløst jern) vil det hovedsagelig være sorption, der finder sted.

3.5.1 Langmuir sorptionsisoterm

For næsten hundrede år siden, lancerede Langmuir en sorptionsisoterm for sorption af gasser på faststof /45/. Typisk udtrykkes denne isoterm som en relation mellem dækningsgraden θ af de tilgængelige sorptions pladser som funktion af koncentrationen (eller tryk) af gassen, se nedenstående ligning. Størrelsen "b" er en sorptionskonstant, der er uafhængig af dækningsgraden.

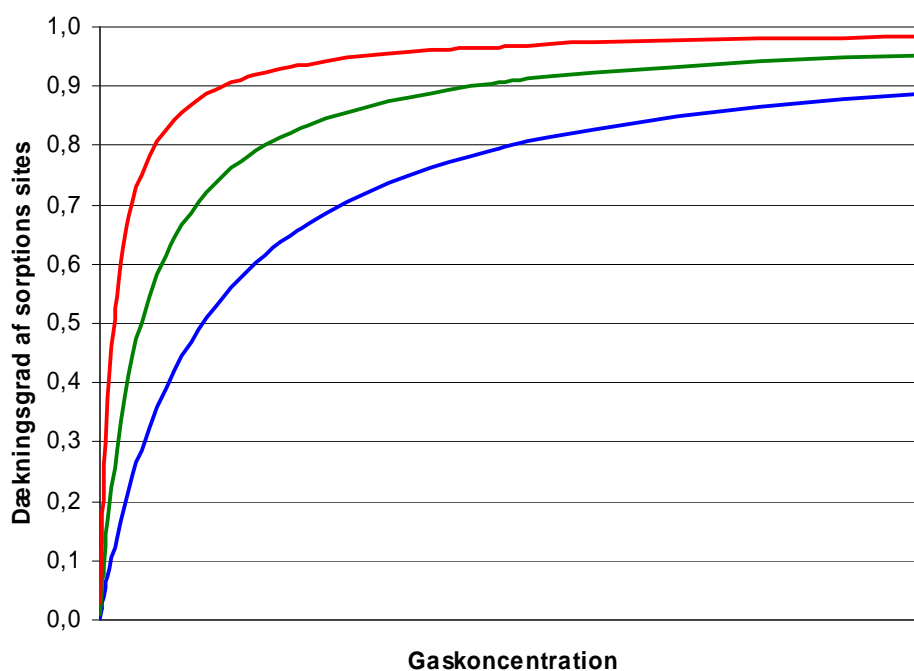
$$\theta = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

Ligning 3-1 Langmuir sorptionsisoterm

Ved lave koncentrationer af gassen er $1 \gg b \cdot C$ og ligningen reduceres til $\theta = b \cdot C$, dvs. en lineær relation mellem koncentration og dækningsgrad. Ved høje koncentrationer af gassen er $b \cdot C \gg 1$ og ligningen reduceres til $\theta = 1$, dvs. at dækningsgraden er uafhængig af koncentrationen fordi den faste stof er mættet af gassen.

Figur 3-3 er en afbildning af Langmuir sorptionsisoterm ved forskellige sorptionskonstanter. Denne isoterm indebærer to vigtige antagelser, nemlig:

1. der er et fast, begrænset antal sorptions pladser
2. sorptions pladser er uafhængige af hinanden



Figur 3-3 Grafisk afbildning af Langmuir sorptionsisoterner ved forskellige sorptionskonstanter

3.5.2 Udledning af arsenfjernelseskurven

Et udtryk for arsenfjernelse på vandværker baseret på Langmuir sorptionsisoterm blev beskrevet i litteraturen i 1996 /7/ samt i 1997 /14/. Udtrykket er så centralt for dette projekt, at det er udledt nedenfor. Der anvendes følgende forkortelser:

$[As_{tot}]$ = den total arsenkoncentration
 $[As_{opl}]$ = koncentrationen af arsen, der er opløst ved ligevægt (dvs. ved filtrets udløb)
 $[As \equiv SS]$ = koncentrationen af arsen, der er bundet til sorption sites
 $[SS_{tot}]$ = den totale koncentrationen af sorption sites
 $[SS_{frie}]$ = koncentrationen af frie sorption sites (uden bundet arsen)
 $[Fe]$ = koncentrationen af jern i råvandet

1) Indledningsvist kan man opstille to simple massebalancer, se nedenfor. For det første, gælder det, at den totale arsenkoncentration er summen af det opløste og det bundne arsen. For det andet, gælder det, at de totale antal sites er summen af de frie og fyldte pladser. Den sidste massebalance antager at ingen sorption pladser optages af konkurrerende ioner.

Ligning 3-2 Simple massebalancer

$$\begin{aligned}
 [As_{tot}] &= [As_{opl}] + [As \equiv SS] \\
 [SS_{tot}] &= [SS_{frie}] + [As \equiv SS]
 \end{aligned}$$

2) Hernæst kan man definere den fraktion af vandets arsen, der fjernes på et vandværksfilter som det bundne arsen i forhold til summen af det bundne arsen og det opløste arsen. Til senere brug kan man dele ligningens tæller og nævner med $[As_{opl}]$:

Ligning 3-3 Definition af arsenfjernelsesfraktion

$$\begin{aligned}
 \text{Arsenfjernelsesfraktion} &= \frac{[As \equiv SS]}{[As_{opl}] + [As \equiv SS]} \\
 \text{Arsenfjernelsesfraktion} &= \frac{\frac{[As \equiv SS]}{[As_{opl}]}}{1 + \frac{[As \equiv SS]}{[As_{opl}]}}
 \end{aligned}$$

3) Næste trin er at antage, at opløst arsen (As) binder reversibelt til de frie sorptions sites (SS) på jernoxiderne til at danne $As \equiv SS$, se reaktionsligningen nedenfor. Ved ligevægt kan forholdet beskrives matematisk af den almindelige massevirkningslov, se Ligning 3-4 nedenfor:

Ligning 3-4 Massevirkningsloven

$$\begin{aligned}
 As_{opl} + SS_{frie} &\Leftrightarrow As \equiv SS \\
 k_{eq} &= \frac{[As \equiv SS]}{[As_{opl}] \cdot [SS]} \\
 \Updownarrow \\
 \frac{[As \equiv SS]}{[As_{opl}]} &= k_{eq} \cdot [SS_{frie}]
 \end{aligned}$$

4) Ligning 3-3 og Ligning 3-4 kombineres til:

Ligning 3-5 Kombineret ligning

$$\text{Arsenfjernelsesfraktion} = \frac{k_{eq} \cdot [SS_{frie}]}{1 + k_{eq} \cdot [SS_{frie}]}$$

5) Nu foretages en tredje antagelse:

Koncentrationen af frie sorption pladser er proportional til koncentrationen af jern i råvand.

Ligning 3-6 Sammenhæng mellem jern i vandet og sorption pladser

$$[Fe] = k_2 \cdot [SS_{frie}]$$

⇕

$$[SS_{frie}] = \frac{[Fe]}{k_2}$$

6) Man kan kombinere konstanterne og lade jerns mol vægt indgå. Ved at indsætte Ligning 3-6 i Ligning 3-5 kan man udtrykke arsenfjernelse som en fraktion eller procent:

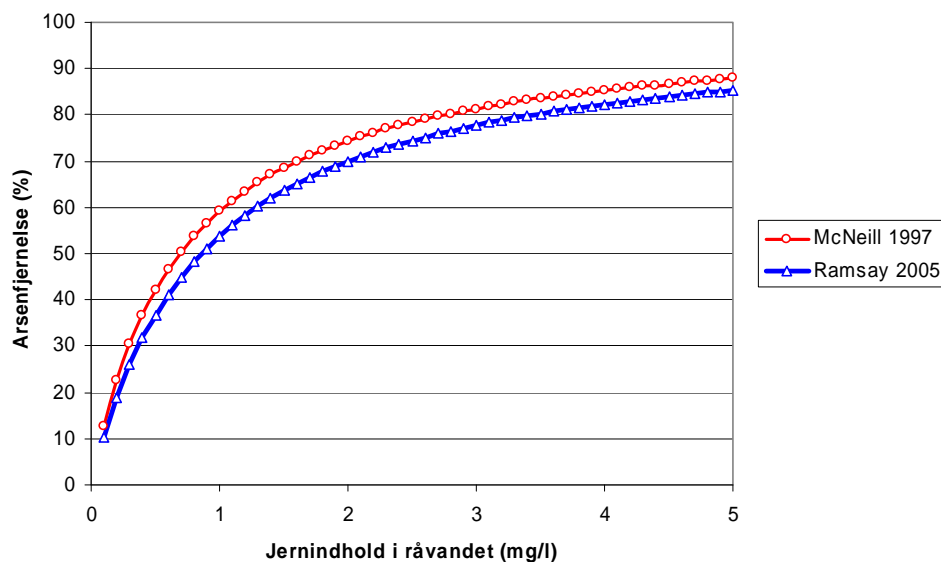
Ligning 3-7 Arsenfjernelses ligning

$$\text{Arsenfjernelsesfraktion} = \frac{K \cdot [Fe]}{1 + K \cdot [Fe]}$$

$$\text{Arsenfjernelsesprocent} = \frac{K \cdot [Fe]}{1 + K \cdot [Fe]} \cdot 100\%$$

hvor [Fe] angives i mg/l

I den tidligere omtalt artikel /14/ blev K bestemt til 1,45. Her var arsen på den oxiderede As(V)-form. Under danske forhold – hvor arsen findes hovedsagelig i den reducerede As(III)-form - blev K bestemt til 1,1/2/. Arsenfjernelsen som beregnet i Ligning 3-7 vises i Figur 3-4. Det er disse kurver, der giver anledning til tommelfingerreglerne at 1 mg/l jern i råvandet fjerner 50 % af råvandets arsen, mens 2 mg/l jern fjerner 70 %.



Figur 3-4 Sammenhæng mellem jernindhold i råvandet og arsenfjernelse.

3.6 Jernfjernelse ved traditionel vandbehandling

For at et sandfilter på et vandværk skal fungere tilfredsstillende i forbindelse med arsenfjernelse, også under en høj jernbelastning, skal både kinetikken for oxidation af Fe(II) og kapaciteten af filtret for udfældet jern være i orden.

Kinetik: Der er behov for, at vandet skal have en tilstrækkelig opholdstid i filtret for at jernfjernelsesreaktionerne kan foregå. Hvis der er tale om såkaldt katalytisk jernfjernelse, hvor opløst jern iltes og udfældes først ved kontakt til filtermaterialet, er reaktionshastigheden for oxidation af Fe(II) vigtig. Denne hastighed afhænger bl.a. af vandets iltindhold, vandets pH-værdi (jo højere, jo hurtigere udfældning), filtermaterialets overfladeareal samt belægningens beskaffenhed. Ofte er den nødvendige opholdstid til katalytisk jernfjernelse meget begrænset da reaktionen er meget hurtig. Typisk udfælder jern indenfor de øverste 30-40 cm af sandfiltret.

Kapacitet: Kapaciteten af et filter varierer afhængig af der er tale om den føromtalt katalytiske jernfjernelse eller den såkaldte fysisk/kemisk jernfjernelse, hvor allerede formede jernpartikler fanges i filtermaterialet. Med hensyn til partikler er faktorer som partiklernes ladning (og hermed pH-værdien samt typen og koncentrationen af evt. flokkuleringsmiddel), mængden af allerede fangede partikler i filtret, og filtermaterialets kornstørrelse væsentlige faktorer. Der formodes, at gennembrud af jern i rentvandet ofte skyldes genmobilisering af tidligere fangede jernpartikler /43/. En matematisk beskrivelse af fjernelse af partikulært jern er ret vanskelig, og der kan være behov for anvendelse af fænomenologiske modeller /44/. Ofte er fjernelse af partikulært jern mere kritisk end katalytisk jernfjernelse.

I Danmark er det standard praksis at fastlægge filterkapacitet ved at anvende en tommelfingerregel, fx at filterkapaciteten ofte svarer til at der kan afsættes ½-1 kilogram jern pr. kvadratmeter filterareal, før der er behov for returskyllning.

For god ordens skyld skal det understreges, at gennembrud af jern i rentvandet ikke skyldes at filtrets porevolumen bliver fyldt op med udfældet jern. Hvis man antager en porøsitet på 40 %, vil der være 400 liter porevolumen pr. kvadratmeter

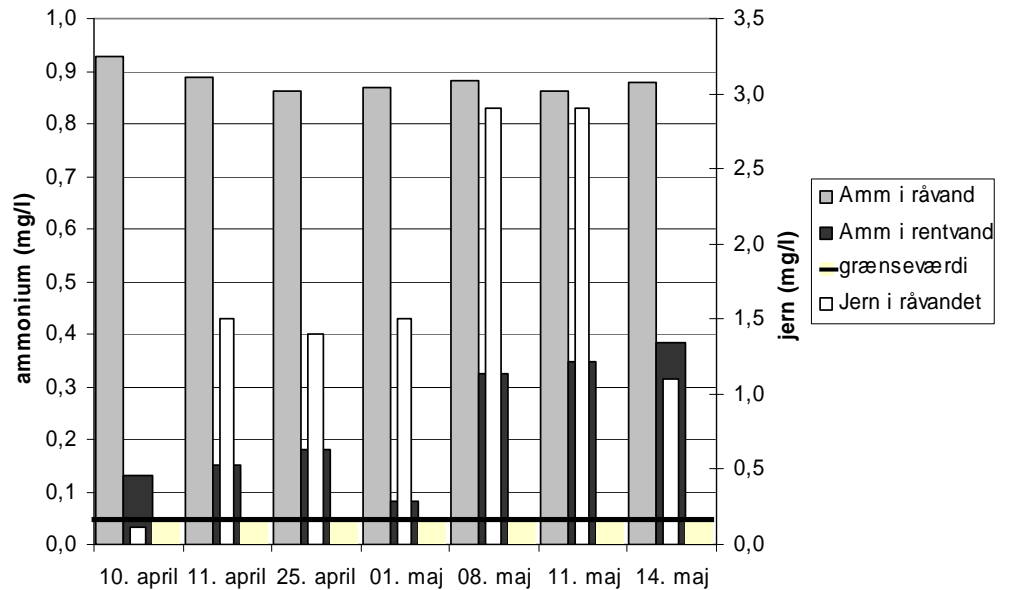
filterareal, såfremt filtret er 1 m dyb. Hvis man antager at der udfældes 1 kg jern i løbet af en gangtid (samt at det udfældede jernoxider vejer 3 gange så meget som jern alene samt har en vægtfylde på 2,6 kg/liter), vil udfældninger fylde ca. 1 liter, dvs. under 1 % af porevoluminet.

3.7 Arsenfjernelse ved traditionel vandbehandling

En dansk rapport fra 1999 /12/ undersøgte fjernelse af 9 spormetaller på vandværker med traditionelle vandbehandling. Resultaterne viste, at den største fjernelse blandt disse spormetaller sker for stoffet arsen. Her blev der set fjernelse på 15 ud af 18 vandværker, med en gennemsnitsjernelse på de 15 vandværker på 57 %. Det blev yderligere bemærket, at der var en korrelation mellem fjernelse af jern og fjernelse af arsen samt at arsenfjernelse stiger med råvandets indhold af jern. På dette tidspunkt var der ikke noget forsøg at beskrive hvilken form, arsenfjernelseskurven har.

Dosering af supplerende jern i kombination med sandfiltrering har vist sig at være en god metode på nogle vandværker med arsenproblemer. En af metodens store fordele er, at virkningen af den tilsatte jern overfor arsen er meget forudseelig. En anden af metodens fordele er, at den er meget driftsbillig. Ved anvendelse af et passende jernprodukt vil dosering af 1 mg/l supplerende jern koste ca. 1½ øre/m³ produceret drikkevand i kemikalieudgifter.

Jerndosering har dog også en række potentielle ulemper. For det første medfører jerndosering en øget filterbelastning (såfremt doseringen foregår på eksisterende filtre frem for på et nyt efterpoleringsfilter). Undersøgelser /22/ har vist, at doseringen i visse tilfælde kan medføre forringet ammoniumfjernelse, se Figur 3-5. Resultaterne fra prøver udtaget d. 14. maj 2006 i Figur 3-5 viser, at den forringede ammoniumfjernelse forbedres ikke straks til udgangspunktet, når råvandets jernindhold sænkes igen. Dette er ikke overraskende, da ammoniumfjernelse er baseret på nitrificerende bakterier, der har en langsom vækst. Et andet vandværk (ikke vist), med mere robust ammoniumfjernelse inden projektets start, viste, at jerndosering har en meget begrænset effekt på ammoniumfjernelse. Hermed vurderes, at jerndosering kan forværre ammoniumfjernelse, specielt hvis ammoniumfjernelse i forvejen er problematisk.



Figur 3-5 Ammoniumfjernelse på et filter med jerndosering, Gødstrup Vandværk /22/.

En anden ulempe med jerndosering er risikoen for tilførsel af uønskede urenheder i form af tungmetaller i det tilsatte jernprodukt. En undersøgelse af syv udvalgte jernprodukter på markedet /24/ viste, at et enkelt produkt som følgestof indeholdt problematiske mængder af mangan. Dette produkt er nu taget af markedet. Øvrige produkter indeholder så lave koncentrationer af tungmetaller, at dette anses som uproblematisk. Ved dosering af 2 mg/l jern vil forøgelsen i tungmetaller være mindre end 10 % af drikkevandskriteriet for aluminium, arsen, krom, kobber, kviksølv, nikkel og zink (under en worst-case forudsætning, at metallet slet ikke binder til vandværkets sandfiltre). Enkelte produkter indeholdt mere mangan, men ikke så meget, at kvalitetskriteriet vil blive overskredet.

En tredje mulig ulempe med dosering af supplerende jern falder ind under kategorien sikkerhed. I forbindelse med drikkevandssikkerhed kan man sige, at vandbehandlingens kompleksitet stiger generelt, når dosering af supplerende jern introduceres på et vandværk. Den øgede kompleksitet er specielt i form af en beholder til jernproduktet, behov for rettidig bestilling af det rigtige jernprodukt, drift og vedligeholdelse af en doseringspumpe og behov for styring af pumpe. Herudover er der naturligvis risiko for fejll levering af jernproduktet eller fejldosering. I forbindelse med arbejdsmiljø, er der altid en sikkerhedsrisiko, når jernprodukter, der er stærke syrer, omgås. Her er der specielt risiko for stænk i øjnene. Med professionel håndtering kan disse risici minimeres.

3.8 Dynamiske sandfiltre

I 1979 blev en ny opfindelse indenfor filtertyper (benævnt her som ”dynamisk sandfilter”) afprøvet. Filtret blev opfundet i Sverige og der er blevet produceret mere end 16.000 enheder på verdens basis. Filtret har en række fordele som gør, at det kan være relevant at anvende på vandværker, hvor løsning af arsenproblemet indebærer en stor jerndosering. I det følgende vil forskellige aspekter af et dynamisk sandfilter blive gennemgået.

3.8.1 Baggrund

Et traditionelt vandværksfilter behandler vand i en periode (filtrets såkaldte gangtid), hvorefter driften – og hermed produktion af rentvand - afbrydes og filtret returskylles. Herefter genoptages vandbehandlingen. Sandet i et traditionelt filter er i bevægelse under normal returskylning (hvor der anvendes luft og vand), men er statisk under normal drift. Normalt sker tilløbet til filtrets top og afløb fra filtrets bund (nedadgående flow) – dog findes der eksempler på det omvendte (opadgående flow). Traditionelle filtre kan enten være åbne (gravitationsfiltre) eller trykfiltre.

Et dynamisk sandfilter afviger fra et traditionelt vandværksfilter på afgørende punkter. Som navnet antyder, er sandet i bevægelse under normal drift. Der sker en kontinuerlig skylning af en delmængde af filtersandet, hvorfor der ikke er behov for at afbryde driften på noget tidspunkt – filtret har en kontinuert drift. Hermed er det ikke relevant at tale om gangtider og heller ikke om forringet rentvandskvalitet i starten og til sidst i en gangtid, som er et velkendt problem ved normal filtrering. I et dynamisk sandfilter sker tilløbet ofte til filtrets bund og afløb fra filtrets top (opadgående flow), dvs. modsat et traditionelt filter. Dynamiske sandfiltre er åbne, selv om strømmingen egentlig skabes af en pumpe og ikke af gravitation.

Dynamiske sandfiltre anvendes i dag til forskellige formål. Fælles for mange af anvendelserne er, at der i vandet er tale om et højt indhold af suspenderet stof. Suspenderet stof kan forvolde problemer for traditionelle filtre ved tilstopning som resultatet af sining af partikler, udfældninger eller voksende biofilm. Et dynamisk sandfilter er mere robust overfor disse tilstopninger, da sandet er i konstant bevægelse.

Nedenfor angives typiske anvendelser af dynamiske sandfiltre:

- drikkevandsbehandling af overfladevand med højt indhold af suspenderet stof
- spildevandsrensning for fosfor
- rensning af metalholdigt industrispildevand
- nitrifikation/denitrifikation ved spildevandsrensning

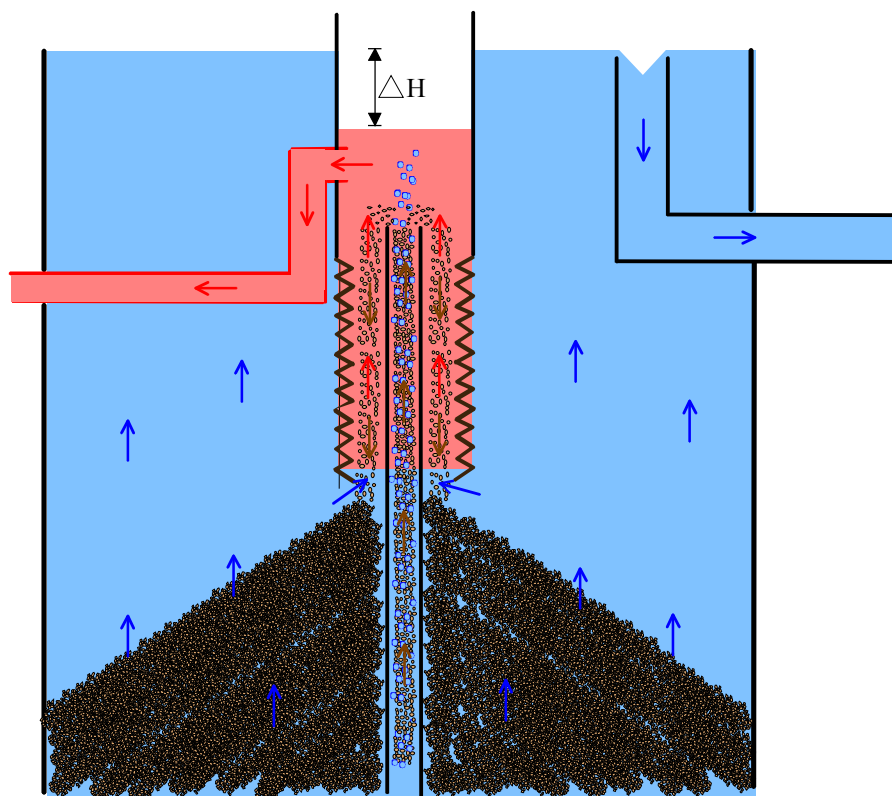
I forbindelse med dette projekt er der ikke fundet oplysninger om tidligere anvendelse af dynamiske sandfiltre til arsenfjernelse i drikkevand.

3.8.2 Princip

Råvand ledes til et dynamisk sandfilter i bunden. Der er behov for, at vandet fordeles jævnt over hele filtrets tværsnitsareal. Forskellige design af fordelingsanordninger findes og består ofte af radiale arme med dyser på undersiden. Udledning fra filtret af det behandlede vand sker fra et overløb i toppen af filtret.

Dynamiske sandfiltre er kendetegnet ved at have en konisk spids i bunden, hvortil sandet til stadighed ledes af dets langsomme nedadgående bevægelse. Når sandkornene når spidsen, bliver de transporteret til toppen af filtret via et rør til formålet med lille diameter, placeret midt i filtret. Sandet transporteres ved hjælp af luftbobler, der leveres af en kompressor. Denne anordning – med den opadgående transport - betegnes en mammutpumpe. Sandets bevægelse inde i filtret, fra toppen til bunden, tager timer, mens den opadgående transport af en delstrøm af sand i mammutrøret (dvs. ved hjælp af mammutpumpen) tager sekunder.

Når sandet når toppen af filtret, kan der ske forskellige ting afhængig af filtrets design. Pilotanlægget anvendt til dette projekt anvender et kort rørstykke (vaskerøret) uden om mammutrøret, se Figur 3-6.



Figur 3-6 Toppen af et dynamisk sandfilter med produktion af rentvand (blå), skylning af sand (brun) og dannelse af skyllevand (rød).

Som det ses af Figur 3-6, kommer sandet op i mammutrøret og falder ned i vaskerøret, hvor sandet møder en modstrøm af vand. Modstrømmen drives af vandspejlsforskellen mellem rentvandets overløb og skyllevandets overløb (ΔH). Denne modstrøm danner den kontinuerlige skyllevandsstrøm, da partikulært materiale, der er blevet rensat fra sandkornene under transport i mammutrøret og vaskerøret rives med. Det rensede sand drysser ned på toppen af filtret og danner en forhøjning i midten af filtret med en stejl skrænt ned mod den yderste del af filtret.

På grund af pladskrav til vandspejlsforskellen mellem skyllevand og rentvand, sandfaldet i vaskerøret, filtermaterialets stejle skrænter, filtermaterialets lagtykkelse samt den koniske spids i bunden af filtret er der tale om et forholdsvist højt filter. Ofte er der tale om en 4-5 m højt filter.

3.8.3 Fordele og ulemper

Fordele ved det dynamiske filter i forbindelse med behandling for arsen i drikkevand:

- et højt jernindhold kan filtreres uden tilstopning
- konstant rentvandskvalitet opnås, da man undgår den dårlige vandkvalitet, der kan forekomme umiddelbart efter eller før skyl i traditionelle filtre
- der anvendes ingen skyllevandspumpe
- skyllevandet produceres i en mindre jævn strøm frem for i en stor batch, der kræver en stor skyllevandstank

- vedligeholdelse er begrænset, da anlægget ikke indeholder bevægelige dele

Ulemper ved det dynamiske filter:

- store skyllevandsmængder produceres, fx 15 % af det rensede vand – og der kræves ekstra udstyr, hvis dette vand skal genbruges
- anskaffelse af filtret er dyrere end et traditionelt sandfilter
- Iltning af vandet og evt. afstripping af methan og svovlbrinte er vanskeligere at foretage end ved traditionelle åbne filtre (svarer til forhold ved traditionelle trykfiltre)
- stor loftshøjde i vandværksbygningen kræves
- energiforbrug til kompressor

3.8.4 Styreparametre

Der er 3 centrale styreparametre, der skal indstilles og monitoreres ved indkøring og drift af et dynamisk sandfilter. Disse er:

- filterhastighed
- sandets bevægelseshastighed
- flow af skyllevand

Filterhastigheden bestemmes i hovedsagen af råvandspumpens ydelse, filtrets diameter samt filtrets modstand. Den hastighed, der sigtes mod ved dimensionering, afhænger af råvandets sammensætning. I mange applikationer anvendes en filterhastighed på 5-10 m/t, dvs. i underkanten af hastigheden ved et traditionelle trykfilter, men mere end et typisk åbent filter.

Sandets bevægelseshastighed bestemmes af luftstrømmen i mammutpumpen. Som tommelfingerregel sigter man mod, at filtermaterialet i selve filtret synker med en hastighed på 6-9 mm/min. Hvis man antager en tykkelse af filtermaterialet på 0,9 meter, ”vender” sandet ca. én gang hver anden time.

Skyllevandets flow bestemmes af forskellen i vandspejlet mellem skyllevandet og rentvandet og kan ændres ved fysisk at ændre placeringen af overløbsrøret. Skyllevandsforbruget vil afhænge af råvandets indhold af jern og skal påregnes relativt højt ved højt jernindhold og ligeledes ved høj sandcirkulation i filtret. Skyllevandets flow er ofte i størrelsesorden 15 % af råvandets flow. Der er umiddelbart ikke noget til hinder for, at dette vand genbruges ved recirkulering efter en bundfældning. Genbrug øger dog naturligvis kompleksiteten af processen.

3.9 Skyllevand og skyllevandsslam

Det er vigtigt at pointere, at enhver metode til arsenfjernelse resulterer i et restprodukt, der skal håndteres korrekt. Arsen er et grundstof og kan dermed ikke forgå. De former for arsen, der findes på et vandværk er heller ikke flygtige, og vil derfor ikke forsvinde til luftfasen. Resultatet af arsenfjernelse er typisk en opkoncentrering, hvormed restproduktet i form af skyllevandsslam eller jernoxidgranulat er langt mere koncentreret end udgangspunktet (råvandet).

3.9.1 Koncentrationsniveauer

Danske undersøgelser /2/, /11/, /12/, /24/ af skyllevand og skyllevandsslam på vandværker, hvor der findes arsen i råvandet, og hvor arsen fjernes sammen med råvandets jernindhold, har vist at arsenindholdet i skyllevandet er meget lavt

(såfremt der foregår tilstrækkelig bundfældning af slam), mens arsenindholdet i skyllevandsslammets er ekstremt højt.

Arsenkoncentrationen i skyllevand vil variere, afhængig af vandets indhold af små jernpartikler, der holdes svævende i vandet. Hermed er det væsentligt, at skyllevandet har en tilstrækkelig bundfældningstid, samt at en evt. pumpe ikke hvirvler sediment op igen ved bortledning. Nyere undersøgelser /50/ har vist, at tilsætning af flokkuleringsmidler kan hjælpe vandværker med at overholde strenge udledningskrav på 4 eller 5 µg/l arsen.

Arsenkoncentrationer på 500-2.500 mg/kg tørstof i skyllevandsslam er set i /24/. Arsenindholdet i brugt jernoxidgranulat er også meget højt, ofte i størrelsesorden 200-5.000 mg/kg tørstof /35/. Til sammenligning er kvalitetskriteriet for arsen i forurenede jord 20 mg/kg tørstof /49/.

3.9.2 Akut toksicitet

Disse høje koncentrationer medfører en potentiel risiko for akut toksicitet. Den dødelige dosis for arsen anses ofte for at være i størrelsesorden 2 mg/kg legemsvægt /39/. Hvis man antager et arsenindhold i slammet på 2.000 mg/kg tørstof, vil den dødelige dosis svare til en indtagelse på 70 g tørstof for en voksen på 70 kg og 10 g tørstof for et barn på 10 kg.

Til sammenligning, kan man antage at den dødelige dosis for jern er 60 mg/kg legemsvægt /47/. Hvis skyllevandsslammets tørstof antages at bestå af 50 % jern, vil den dødelige dosis for jern svare til en indtagelse af ca. 7 g tørstof for en voksen. Hermed er akutgiftigheden af jern i slammet større end akutgiftigheden af arsen.

På baggrund af disse beregninger, må den største risiko med hensyn til arsen derfor formodes at være forbundet med kroniske effekter via gentagende eksponering af mindre mængder. Hermed bliver arbejdsmiljøforhold væsentlig, se næste afsnit.

3.9.3 Arbejdsmiljø

De mest oplagte eksponeringsveje i forbindelse med arbejde på et vandværk er indtagelse via utilstrækkelig hygiejne og indånding af støv eller aerosoler. Kontakt kan forekomme ved almindelig færdsel på vandværker, slamhåndtering og rengøringsaktiviteter. I denne forbindelse skal det pointeres, at arbejdskraften på mange vandværker består af ulønnet personale, der ikke kan forventes at have en professionel tilgang til eksponeringsrisici. Hertil kommer, at bortskaffelse af skyllevandsslam kan medføre, at en tredje part uden specielt kendskab til de aktuelle risici involveres.

Århus Vand og Spildevand har udarbejdet en intern vejledning til håndtering af skyllevandsslam. Herudover forventes en anbefaling vedrørende håndtering af skyllevandsslam fra vandværksorganisationen DANVA færdigt i 2009 /48/.

3.9.4 Bortskaffelse

I følge affaldsbekendtgørelsen /46/, er arsenholdigt affald (Bilag 2, EAK-kode 060403) klassificeret som farligt affald, hvis koncentrationer overstiger 0,1 %, dvs. 1.000 mg/kg tørstof. Kommunen har pligt til at anvise bortskaffelse af farligt affald.

Dette projekt inkluderer en kortlægning af den nuværende praksis for bortskaffelse af skyllevandsslam blandt vandværkerne med høje koncentrationer i drikkevandet, se 2.3.

4 Undersøgellesprogrammer og metoder

4.1 Generelt

I dette afsnit beskrives en række generelle metoder vedrørende forbehandling af prøver i felten, kemiske analyser og de anvendte jernprodukter.

4.1.1 Forbehandling af prøver i felten

Sprøjter: Der blev anvendt plasticsprøjter i forbindelse med partikelfiltrering og tilbageholdelse af As(V), se nedenfor. Sprøjterne var 60 ml med tætningsring af 100% silikone og en han luer for enden til samling med filter eller cartridge. Sprøjtefabrikanten er Once og sprøjterne var indkøbte hos Mikrolab Aarhus.

Filtrering af partikler: Til bestemmelse af opløst arsen og opløst jern blev prøver filtreret for partikler straks ved udtagning gennem en 25 mm diameter skiveformet cellulose sprøjtefilter med 0,2 µm porestørrelsen. Filterskiven har en hun luer til samling med en sprøjte. Filtrene er af mærke La-pha-pack og blev indkøbt fra Mikrolab Aarhus.

Tilbageholdelse af arsen (V): Til bestemmelse af As(III) blev prøver filtreret gennem et aluminiumsilikat cartridge, der tilbageholder As(V) og lader As(III) passere. Herefter kan de filtrerede prøver analyseres med den sædvanlige metode. De anvendte cartridges er af Fabrikat Metal Soft Center, Highland Park, New Jersey /33/.

Prøveflasker: Til de kommercielle kemiske analyser blev der anvendt rengjort 250 ml PE flasker med skruelåg fra Miljølaboratoriet I/S. Flaskerne indeholdt ikke syre. Syre blev først tilsat ved flaskernes ankomst til Miljølaboratoriet. Til de kemiske analyser, der blev udført på Syddansk Universitet, blev der anvendt 20 ml PE vials fra Perkin Elmer.

4.1.2 Kemiske analyser

Arsen: På Miljølaboratoriet blev vandprøverne til bestemmelse af arsen målt ved analysemetoden EPA 200.8, der er baseret på måling med ICP/MS. På Syddansk Universitet blev der udført målinger ved Hydrid-AAS.

Arsen (V): Denne parameter blev beregnet som forskellen mellem prøver filtreret med 0,2 µm filter (alternativ ufiltrerede prøver, hvis der ikke blev udtaget en filtreret prøve) og prøver filtreret med en cartridge, dvs. As-filtreret minus As(III).

Jern: På Miljølaboratoriet blev vandprøverne til bestemmelse af jern målt ved analysemetoden ISO 11885, der er baseret på måling med ICP-AES. På Syddansk Universitet blev der anvendt en visuel spektrofotoskopisk metode baseret på ferrozin reagens. Herudover blev der udført spektrofotoskopiske målinger i felten med feltkittet Dr. Lange.

Partikulært jern: Denne parameter blev beregnet som forskellen mellem ufiltreret jern og filtreret jern.

Ammonium: Prøverne til bestemmelse af ammonium blev ikke filtreret. På Miljølaboratoriet blev vandprøverne til bestemmelse af ammonium målt ved den spektrofotometriske analysemetoden DS 224. Her anvendes phenol og nitroferricyanid (nitroprussid), hvormed farvestoffet indophenolblåt dannes. På Syddansk Universitet blev der anvendt en lignende metode, dog hvor phenol var erstattet af salicylat.

4.1.3 BET, porøsitet og densitet målinger

BET-målingerne blev udført af Sinh Nguyen, Laboratoriet for Miljø og Ressourcer, DTU. Våde prøver blev frysetørret. Herefter blev alle prøver afgasset ved stuetemperatur i 24 timer.

Målinger blev udført med et Micromeritics Gemini 2375 instrument med helium gas til freespace og kvælstof gas som sorbent. Der blev udført både single-point og mult-point målinger. Flere oplysninger findes i /29/.

Porøsitet: Porøsitet af udvalgte filtermaterialer blev bestemt volumetrisk. Filtermateriale blev indledningsvist tørret i en ovn ved 60 °C natten over. Derefter blev der afmålt 1.000 ml tørt filtermateriale i et måleglas. Til sidst blev vand fra et andet måleglas hældt i filtermaterialet indtil vandspejlet nåede toppen af filtermaterialet. Dette kaldes ”tørt porøsitet”. Som supplement, blev vådt filtermateriale drænet på køkkenrulle, hvorefter der blev afmålt 1.000 ml i et måleglas og vand blev hældt på. Dette kaldes ”våd porøsitet”.

Densitet: Densitet blev bestemt gravimetrisk. 1.000 ml tørt filtermateriale blev afmålt og vejet.

4.1.4 Jernprodukter

Til jerdoseringsforsøg blev der normalt anvendt PIX-211, et jern(II)chlorid produkt fra Kemira-Miljø. Til et enkelt forsøg blev der anvendt PIX-111, et jern(III)chlorid produkt. Flere oplysninger om de anvendte produkter ses i tabellen.

Tabel 4.1 Jernprodukter anvendt til doseringsforsøg.

Produkt navn	PIX-211	PIX-111
Firma	Kemira Miljø	Kemira Miljø
Formel	Fe(II)Cl ₂	Fe(III)Cl ₃
Jernindhold (g/l)	139	200
Densitet (kg/l)	1,26	1,43

4.2 Filtermateriale

Formålet med dette trin var at belyse forhold omkring filtermateriale, herunder overfladeareal og sammensætning.

Udvalgte filtermaterialer blev indsamlet og undersøgt. Følgende nye materialer blev indsamlet:

- kvarts

- brændt flint
- anthracit
- manganoxid
- kaolin

Herudover blev der indsamlet brugt filtermaterialer fra udvalgte vandværker. Generelt blev der udtaget prøver umiddelbart under toppen af filtret.

- Nørre Aaby Vandværk
- Dynamisk sandfilter v. Nørre Aaby
- Aarup Vandværk
- Ejby Vandværk
- Kerte om Omegns Vandværk
- Harlev-Framlev Vandværk

Diverse oplysninger om filtermaterialerne er opsummeret i Tabel 4.2 nedenfor.

Tabel 4.2 Oversigt over prøver af filtermaterialer og de udførte undersøgelser

Type	Navn	Kornstørrelse (mm)	Prøvedato	BET
Kvarts	Sand 2	0,7-1,2	-	✓
Kvarts	Sand 3	0,9-1,6	-	✓
Kvarts	Sand 4	1,0-2,0	-	✓
Kvarts	Sand 5	1,4-2,5	-	✓
Kvarts	Sand 6	2,0-3,6	-	✓
Anthracit	Hydroanthracit H-I	0,6-1,6	-	✓
Anthracit	Hydroanthracit H-II	1,4-2,5	-	✓
Brændt flint	Luxovit	1,0-1,5	-	✓
Brændt flint	Luxovit	1,6-2,5	-	✓
Brændt flint	Luxovit	2,0-3,0	-	✓
Brændt flint	Luxovit	2,0-5,0	-	✓
Manganoxid	Hydrolit-Mn	1,0-3,0	-	✓
Kvarts	Nørre Aaby	Filter 1	09/10-2007	✓
Kvarts	Nørre Aaby	Dynamisk sandfilter	09/10-2007	✓
Anthracit	Aarup	Filter 1	09/10-2007	✓
Anthracit	Ejby	Forfilter A	09/10-2007	✓
Anthracit	Ejby	Forfilter B	09/10-2007	✓
Kvarts	Ejby	Efterfilter A	09/10-2007	✓
Kvarts	Harlev-Framlev	Filter 1	01/11-2007	✓
Kvarts	Harlev-Framlev	Filter 3	01/11-2007	✓
Kaolin			-	✓

4.3 Oxidation af arsen

Formålet med dette trin var at belyse årsagen til, at arsen normalt oxideres på vandværksfiltre. Undersøgelserne blev udført på Vitus Bering, Horsens, med deltagelse af ingeniørstuderende. Undersøgelserne skete ved at pumpe As(III)-beriget vand gennem kolonner med forskellige typer filtermaterialer, og ved at analysere udtagne prøver for bl.a. for fordelingen mellem As(III) og As(V).

4.3.1 Fremstilling af As(III) stamopløsning

Oprindeligt var det planen at købe en As(III) standard fra et kemikaliefirma til at tilsætte vandet med. Det viste sig ikke muligt af fremskaffe. Den manglende tilgængelighed af As(III) opløsning kan skyldes, at en sådan opløsning har begrænset holdbarhed, og bliver langsom oxideret af luftens ilt.

Efter kontakt til flere af de normalt anvendte kemikaliefirmaer og laboratorier, blev der lavet aftale med Eurofins om at fremstille en stamopløsning på ca. 4.000 µg/l As(III), som skulle kontrolmåles over 14 dage for at belyse holdbarheden. Der blev både lavet en iltmættet opløsning (der blev opbevaret i almindelig laboratoriebelysning) og en iltfri opløsning (der blev opbevaret mørkt). Opløsningerne blev fremstillede ud fra deioniseret vand med pH ca. 5, gennembobling med hhv. atmosfærisk luft og kvælstof, og opløsning af faststoffet arsenik (As_2O_3). Opløsningerne blev opbevaret i rengjort plastemballage. Eurofins rapport ses som Bilag 3.

4.3.2 Metode til at danne en belægning på sandkorn

For at fremstille en kunstig belægning af jernoxider på kvartssand, blev der anvendt opstillingen vist i billedet nedenfor. Nyt kvartssand blev placeret i trykfiltret (Silhorko NS 20, Ø 300mm) og iltmættet hanevand blev cirkuleret med en Grundfos MP-1 pumpe.

Der blev tilsat jern(II)chlorid til vandet. Da det ikke lykkedes at danne en belægning på sandkornene, blev der tilsat natriumhydroxid (NaOH) for at hæve pH for at fremskynde udfældningen. Endelig blev der tilsat natriumcarbonat (Na_2CO_3) for evt. at påbegynde en udfældning med calcium og/eller jerncarbonat. Selv efter knap 100 timers recirkulering af vandet gennem kolonnen lykkedes det ikke at danne en belægning og metoden blev droppet.



Figur 4-1 Opstilling med recirkulering til at danne en belægning på filtermateriale.

4.3.3 Kolonneforsøg

4.3.3.1 Kolonner

Til kolonneforsøgene er der af firmaet Rotek bygget et stativ med 4 kolonner, se billedet nedenfor. Filtrene er Ø160 mm indre diameter, dvs. et filterareal på 0,020 m².

Kolonnerne er forberedt til prøveudtagning ved haner i 2 forskellige filterdybder (udover prøver fra indløb og udløb).



Figur 4-2 Forsøgskolonner

4.3.3.2 Blanding af filtermaterialer

For at gennemføre kolonneforsøgene blev der fremstillet sandprøver bestående generelt af 18 kg nyt sand 2 og 2 kg af det materiale, der skulle undersøges. Blandingen af de to filtermaterialer foregik manuelt, se fotos. Hermed blev det sikret, at hver kolonne havde ca. den samme porøsitet uanset hvilket filtermateriale skulle undersøges. Efter blanding blev filtermaterialet hældt i kolonnen.

Det bemærkes, at filtersand 2 er en typisk størrelse anvendt i filtre på vandværker (diameter: 0,7-1,25 mm).

I alle tilfælde blev der fyldt ca. 12,8 liter blandingsmateriale i kolonnen.



Figur 4-3 Blanding af filtermaterialer

4.3.3.3 Slangepumpe

Der blev indkøbt en slangepumpe fra Buch & Holm A/S, model Masterflex L/S Variable-Speed Digital Drive (economy) med 4 stk. pumpehoveder, model Easy-load 3, se foto. Denne opstilling forøgede fleksibiliteten, da man kunne benytte pumpehovederne til at pumpe vand til flere kolonner på én gang eller til at samle flere kanaler på en enkelt kolonne og på den måde forøge ydelsen.

Der blev anvendt Tygon (består af PVC med blødgører) slanger i størrelse L/S 14 (1,6 mm indre diameter) og L/S 17 (6,4 mm indre diameter).

Pumpens ydelse blev kalibreret ved at opsamle det vand, som pumpen leverede over en periode på få minutter og ved at veje det opsamlede vand. Slangepumpen sørgede for gennemstrømning af kolonnen med ca. 100 liter inden udtagning af prøver til analyse.



Figur 4-4 Slangepumpen

4.3.3.4 Arsen

Det vand, der skulle løbe igennem kolonnerne, blev opbevaret i en 120 liter plast tønne. Der blev tilsat As(III) i tønden. Mængden var generelt 1 liter stamopløsning (der indeholdte 5.000 $\mu\text{g/l}$ arsen) i 100 liter vand, svarende til 50 $\mu\text{g/l}$.

Det blev antaget, at der findes 4 $\mu\text{g/l}$ As(V) i det hanevand, der blev anvendt.

4.3.3.5 Forsøgsbetingelser for kolonneforsøg

Udvalgte forsøgsbetingelser ses i tabellen nedenfor:

Tabel 4.3 undersøgelsesprogrammet til oxidationsforsøg.

Forsøg	Dato	Filtermateriale	Sand 2 (kg)	Blandingsmateriale (kg)	Flow (ml/min)
1	07/11/2007	Hydrolit	18	2	288
2	08/11/2007	Blind (sand 2)	19,9	0	288
3	09/11/2007	Nørre Aaby, dynasandfilter	17,9	2,1	
4	11/11/2007	Aarup, filter 1	17,9	1,3	288
5	30/11/2007	Hydrolit	14,9	5,4	288
6	01/12/2007	Højballegaard, forfilter	14,9	4,3	216
7	02/12/2007	Højballegaard, efterfilter	14,9	3,2	216
8	03/12/2007	Harlev, filter 1	17,9	1,7	216
9	04/12/2007	Harlev, filter 1	17,9	1,7	216

4.4 Arsenfjernelse på traditionelt filter

Formålet med denne del af undersøgelsen er at belyse arsenfjernelse under dosering af forskellige koncentrationer af supplerende jern på et vandværksfilter i fuldskala. Der er anvendt en specialfremstillet prøvesonde til udtagning af niveaubestemte vandprøver fra et filter.

4.4.1 Prøvetagningssonde til vandværksfiltre

Funktionen af et vandværksfilter i drift undersøges typisk ved at måle indløbs- og udløbskoncentration af forskellige parametre. En bedre forståelse af filterfunktion kan imidlertid opnås ved at måle detaljerede koncentrationsprofiler over et filters dybde. Dette kan opnås ved anvendelse af en specialfremstillet prøvetagningssonde. Optegning af koncentrationsprofiler åbner mange nye muligheder for forståelse af processerne i et vandværksfilter /26/. I forbindelse med fjernelse af arsen, er der bl.a. mulighed for at undersøge:

1. i hvilken dybde, arsenfjernelse foregår
2. om fx arsen, jern og mangan fjernes samtidig eller om fx arsen og mangan fjernes successiv
3. om jern trænger dybere ned i filtre lige inden returskylning i forhold til lige efter skylning
4. om der er variation i filtrets funktion i det vandrette plan (kræver flere sonde)
5. om filterhastighed har betydning for arsenfjernelse
6. om anvendelse af forskellige boringer i kildepladsen har betydning for arsenfjernelse
7. hastigheden, hvormed oxidation af As(III) til As(V) sker
8. om der er væsentlige forskelle i profilerne i forbindelse med arsenfjernelse fra vandværk til vandværk.

En prøvetagningssonde blev fremstillet af Rotek, se Figur 4-5. Som det ses af figuren er der 9 vandrette 15 cm lange ”fingre” med 10 cm interval. Der er kun slidser i de yderste 5 cm af hver finger. På den måde, udgås vandindtagelse ved hovedstammen, hvor der kan være risiko at trække vand ind fra forskellige dybder som følge af ”skorstenseffekten”.

Bemærk at fingrenes retninger er forskudte i en spiral rund om hovedstammen således at filtret ovenfor ikke ”skygger” for filtret umiddelbart nedenunder.



Figur 4-5 Specieffremstillet prøvetagningssonde

For at udelukke krydskontaminering mellem de enkelte prøver har hvert filter har sin egen slange, der føres indvendigt i hovedstammen op til en slangepumpe til udtagning af vandprøver i sandfiltret. For at minimere det døde volumen, og dermed behovet for en lang forpumpning, er den indre slangediameter kun 4 mm (yterdiameter 6 mm). Med denne diameter indeholder 5 meter slange ca. 63 ml, se beregningen nedenfor:

$$\pi \cdot 0,002^2 m^2 \cdot 5m \cdot \frac{10^6 ml}{m^3} = 63ml$$

Prøvetageren blev uden problemer nedsænket og fastgjort i et sandfilter på Aarup Vandværk under en returskylning af filtret.

4.4.2 Slangepumpe

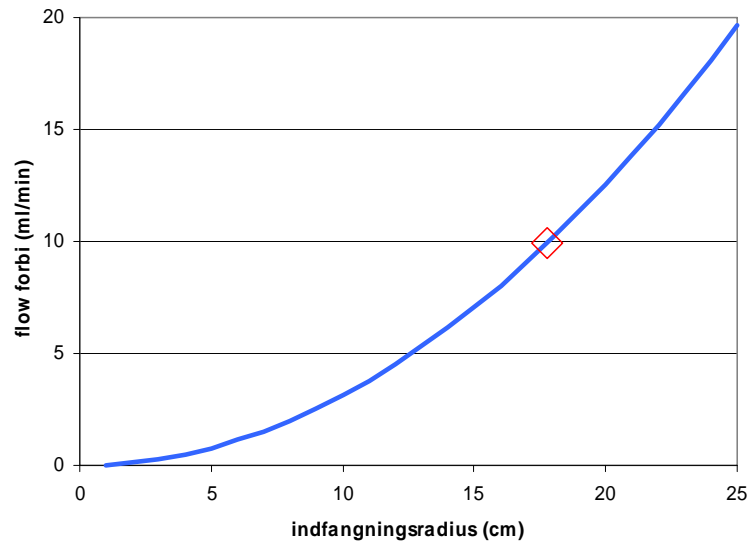
Der blev indkøbt en slangepumpe fra Buch & Holm A/S, model Masterflex L/S Variable-Speed Digital Drive (economy) med 4 stk. pumpehoveder, model Easy-load 3, se figuren. Denne opstilling gjorde det muligt at udtage prøver fra 4 af filtrene i prøvesonden ad gangen.

Der blev anvendt Tygon (består af PVC med blødgører) slanger i størrelse L/S 14 (1,6 mm indre diameter) og L/S 17 (6,4 mm indre diameter).

For at sikre en udtagning af prøve i dybden omkring det aktuelle filter, var det nødvendigt at indstille slangepumpen til en langsom flow. Ellers er der risiko for, at der vil trækkes vand til filtret fra andre dybder. Hvis man antager at vandværket behandler $40 m^3/t$ og at vandværket har et filterareal på $20 m^2$, fås en filterhastighed på $2 m/t$. Hvis man tillader at prøvesonden indfanger vand, der passerer hver finger i et cirkulært areal med 15 cm radius (dvs. at der ikke trækkes vand ind fra sondens stamme eller fra området ved filtret ovenfor eller nedenunder) og at porevoluminet er 30 %, vil der kunne oppumpes godt 7 ml/min i følge nedenstående ligning:

$$\pi \cdot 0,015^2 m^2 \cdot 0,30 \cdot \frac{2m}{t} \cdot \frac{1t}{60 \text{ min}} \cdot \frac{10^6 ml}{m^3} = \frac{7,1ml}{\text{min}}$$

Med denne strømningshastighed vil det kræve små 10 minutter at tømme et dødvolumen ud af slangerne. For at undgå alt for langt ventetid ved prøvetagning af de mange filtre blev det typisk valgt at forpumpe 10 minutter med et flow på 10 ml/min., se Figur 4-6.



Figur 4-6 Forholdet mellem den radius omkring filtret, hvorfra vandprøven udtages og slangepumpens ydelse (rød diamant = typisk anvendt ydelse).

4.4.3 Undersøgelserprogram

Der blev udtaget niveaubestemte prøver fra Aarup Vandværk gennem 7 undersøgelserunder. Mellem hver runde blev der ændret på jern doseringsmængden.

Generelt blev der udtaget to sæt prøver fra hver runde. Det første sæt blev normalt udtaget af ALECTIA og analyseret på et kommercielt laboratorium (Miljølaboratoriet I/S – en fusion af Miljølaboratoriet Storkøbenhavn I/S og Rovesta Miljø I/S). Prøverne blev udtaget 1 dag efter et skyl og ændring af jern doseringsmængden. Disse prøver omtales som ALECTIA-prøver. Det andet sæt prøver blev udtaget i forbindelse med et eksamensprojekt på Syddansk Universitet, udført af Trine Mehlsen /42/. Her blev der udtaget prøver både 1 dag og 4 dage efter et skyl og ændring af jern doseringsmængden. Disse prøver omtales som Mehlsen-prøver.

Undersøgelserprogrammet er opsummeret i tabellen.

Tabel 4.4 undersøgelserprogrammet til jern dosering på traditionelt filter (det rødt tal er estimeret, ikke målt).

Dato	Prøver unde *	Boringe r i drift	Dosering (til filter 1) ml/t	Råvandsydelse (begge filtre) m3/t	Jern dosering mg/l	Slange-pumpe ydelse ml/min	Prøvetager	Bemærkning
			aflæst		beregnet			
20 Apr 07	0	1,2,6	0	35	0,0	20	LMR & TM	
30 Apr 07	1.1	2,3,5	0	35.1	0,0	10	LMR & TM	få dybder
03 May 07	1.4	2,3,5,6	0	35	0,0	10	TM	
25 Jun 07			0	34.8	0,0	-	-	
02 Jul 07			122	32	-	-	-	skylning
03 Jul 07	2.1	1,2,3	122	42	0,8	10	LMR & TM	
06 Jul 07	2.4	1,2,3	122	43	0,8	10	TM	
09 Jul 07			244		-	-	-	skylning
10 Jul 07	3.1	1,2,3	244	41.5	1,6	10	LMR & TM	
13 Jul 07	3.4	1,2,3	244	42	1,6	10	TM	
16 Jul 07			122		-	-	-	skylning
17 Jul 07	4.1	1,2,3	122	42.5	0,8	10	LMR & TM	
20 Jul 07	4.4	1,2,3	122	42.8	0,8	10	TM	
23 Jul 07			0	43.3	-	-	-	skylning
24 Jul 07	5.1	1,2,3	0	44.3	0,0	10	TM	
27 Jul 07	5.4	1,2,3	0	42	0,0	10	TM	
14 Aug 07	6.1	1,2,3	0	46	0,0	10	LMR	få dybder

*tal efter decimal står for antal dage efter skyl.

Som det ses af tabellen, blev der i starten vekslet mellem indvindingsboringer i drift. Efter den første periode blev der anvendt et fast sæt af tre indvindingsboringer for at sikre en ensartet sammensætning af råvand.

Generelt blev der skyllet dagen før prøvetagning. Ændring i jern doseringen blev foretaget i umiddelbart forlængelse af skylning.

Et eksempel på beregning af jern dosering vises nedenfor. Bemærk at dosering kun er foregået på den ene af to filtre, hvorfor råvandsydelsen er delt med to:

$$\frac{122 \text{ mlPIX}}{t} \cdot \frac{t}{42 \text{ m}^3 / 2} \cdot \frac{139 \text{ mgFe}}{\text{mlPIX}} \cdot \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{ l}} = \frac{0,8 \text{ mgFe}}{\text{l}}$$

4.5 Arsenfjernelse på dynamisk sandfilter

Formålet med denne del af undersøgelsen er at belyse arsenfjernelse under dosering af forskellige koncentrationer jern til et dynamisk sandfilter i pilotskala. Ved hver runde blev der udtaget en række vandprøver fra indløbet og udløbet af filtret, og der er udtaget filtersandsprøver.

4.5.1 Pilotanlægget

Et dynamisk sandfilter blev opstillet den 12. juni 2007 ved Nørre Aaby Vandværk, se foto nedenfor.



Figur 4-7 Påfyldning af sand i pilotanlægget ved Nørre Aaby.

Filtret har en diameter på 95 cm og dermed et tværsnitsareal på 0,71 m². Filtret blev fyldt med knap 2½ tons sand 16 (kornstørrelse på 1,2 – 2,0 mm) fra Dansk Kvarts Industri. Ved at antage en tørdensitet på 2,5 t/m³, svarer dette til en gennemsnits filterhøjde på 140 cm. Bemærk at filtertoppen skråner og at indløbet sker et stykke over den koniske bund, hvorfor lagtykkelsen – specielt i den yderste del af filtret - er mindre.

Rørforbindelser til tilløb og afløb fra filtret blev hugget ud gennem vandværkets ydermur. Tilløbsvand blev taget enten fra vandet umiddelbart over sandfiltrene (dvs. iltet råvand) eller fra rentvandstanken (behandlet vand). Afløbet af både

behandlet vand og skyllevand fra pilotanlægget blev ført til vandværkets skyllevandsledning, der uden bundfældning ledes videre til rensningsanlæg.

Udstyr i forbindelse med anlægget bestod af to dykpumper, en kompressor, en doseringspumpe, plus diverse andet. Flere oplysninger ses i Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Oversigt over udstyr til pilotanlægget ved Nørre Aaby Vandværk

Udstyrstype	Model	Detaljer
Dykpumper	Grundfos Unilift AP12.40.04.1	yder 14 m ³ /t ved 10 meters løftehøjde
Kompressor	Reno 245/24	Slagvolumen 245 liter, 10 bar, 2,0 HK
Doseringspumpe	Prominent 1,0 l/t gamma 4	tænder kun ved dykpumpen
Jernopløsning	Kemira PIX-211	139 g Fe/liter
Vandur	Invensys	Qn 6

4.5.2 Undersøgelserprogram

Der blev udført 4 forskellige runder af undersøgelser med det dynamiske sandfilter på Nørre Aaby Vandværk, se Tabel 4.6 nedenfor:

Tabel 4.6 Undersøgelserunder ved Nørre Aaby

Runde	Indløb	Flow	Doseringskemikalie
1	iltet råvand	lav	Fe(II)
2	rentvand	lav	Fe(II)
3	iltet råvand	høj	Fe(II)
4	iltet råvand	høj	Fe(III)

Til den første runde af undersøgelser blev der anvendt iltet råvand med udtagning umiddelbart over vandværkets eksisterende sandfiltre. Det medførte, at pilotanlæggets indløbsvand indeholdt råvandets naturlige jernindhold ud over den doserede mængde jern. Arsen i indløbsvandet forekommer hovedsageligt på As(III) form, da det er denne form, der findes i råvandet.

Til den anden runde blev der anvendt behandlet vand fra vandværkets rentvandstank. Det medførte, at pilotanlæggets indløbsvand udelukkende indeholdt den doserede mængde jern (da rentvandet er praktisk taget fri for jern), samt at arsen i vandet hovedsageligt forekommer på As(V) form, da råvandets As(III) oxideres over vandværkets filtre. Det totale arsenindhold ved denne runde var også mindre end ved den første runde, da vandværkets filtre fjerner en del arsen.

Til den tredje runde blev der igen anvendt iltet råvand som indløbsvand. Denne gang blev der brugt to dykpumper umiddelbart over vandværkets eksisterende sandfiltre for at give et højere flow igennem pilotfiltret for at finde grænsen for, hvor stort et flow, det dynamiske sandfilter kan dimensioneres med.

Den sidste, og dermed fjerde runde, lignede den tredje runde, blot ved anvendelse af jern(III)chlorid til dosering frem for den sædvanlige Fe(II)chlorid. Det bemærkes, at Fe(III)-produktet (PIX-111) indeholder en mere koncentreret opløsning af jern end Fe(II)-produktet (PIX-211), se Tabel 4.1.

Forholdene for de enkelte forsøg angives i Tabel 4.7 sammen med eksempler på de udførte beregninger.

Tabel 4.7 Undersøgellesprogrammet til forsøg med dynamisk sandfilter

Prøve- runde	Dato for prøvetagning	Ydelse aflest l/min	Ydelse beregnet m ³ /t	Filter- hastighed beregnet ¹ m/t	Sandets bevægelse målt mm/min	Jern dosering aflest slag/min	Jern dosering beregnet ² mg Fe/l	Skyllevand målt l/min	Skyllevand beregnet ³ %
1.1	20/06/2007	84	5.0	7.1	7	4	1.3	ikke målt	-
1.2	25/06/2007	64	3.8	5.4	7	12	5.2	13	19
1.3	05/07/2007	56	3.4	4.7	7	10	5.0	9	16
1.4	06/07/2007	60	3.6	5.1	8.6	15	7.0	9	15
1.5	11/07/2007	64	3.8	5.4	7	15	6.5	9	14
1.6	13/07/2007	64	3.8	5.4	ikke målt	20	8.7	10	16
2.1	14/08/2007	56	3.4	4.7	7	0	0.0	ikke målt	-
2.2	14/08/2007	56	3.4	4.7	7	8	4.0	ikke målt	-
2.3	16/08/2007	56	3.4	4.7	6.3	16	7.9	ikke målt	-
2.4	17/08/2007	52	3.1	4.4	5.7	24	12.8	ikke målt	-
3.1	20/09/2007	135	8.1	11.4	ikke målt	0	0.0	7	-
3.2	21/09/2007	135	8.1	11.4	ikke målt	16	3.3	5	-
3.3	24/09/2007	135	8.1	11.4	ikke målt	32	6.6	ikke målt	-
3.4	25/09/2007	135	8.1	11.4	ikke målt	48	9.9	ikke målt	-
4.1	26/09/2007	135	8.1	11.4	ikke målt	32	9.5	ikke målt	-

¹ Filterhastighed - eksempel beregning:

$$\frac{5,04m^3}{t} \cdot \frac{1}{0,71m^2} = \frac{7,0m}{t}$$

² Jerndosering - eksempel beregning:

$$\frac{4slag}{min} \cdot \frac{0,2mlPIX}{slag} \cdot \frac{139mgFe}{mlPIX} \cdot \frac{1t}{5,0m^3} \cdot \frac{1m^3}{10^3l} \cdot \frac{60min}{t} = \frac{1,3mlFe}{l}$$

³ Skyllevandsprocent - eksempel beregning:

$$\frac{13l}{min} \cdot \frac{1t}{5m^3} \cdot \frac{1m^3}{10^3l} \cdot \frac{60min}{t} \cdot 100\% = 15,6\%$$

Resultater fra de fire prøverunder findes i afsnit 5.4.

4.5.3 Indkøring

Under filtrets indkøring var der forskellige udfordringer. For god ordens skyld er disse synliggjort nedenfor:

- Driftsstop, på grund af manglende råvand, som følge af en nødvendig udførelse af logging i én af indvindingsboringerne
- tilstopning af tilløb da dykpumpen sugede sand ind fra vandværkets sandfilter
- termofejl på kompressor
- fastklemt flyder i et skueglas til flowmåling
- gennemtæring af stålfitings i forbindelse med dosering af jernchlorid til filtret.

5 Resultater

5.1 Filtermateriale

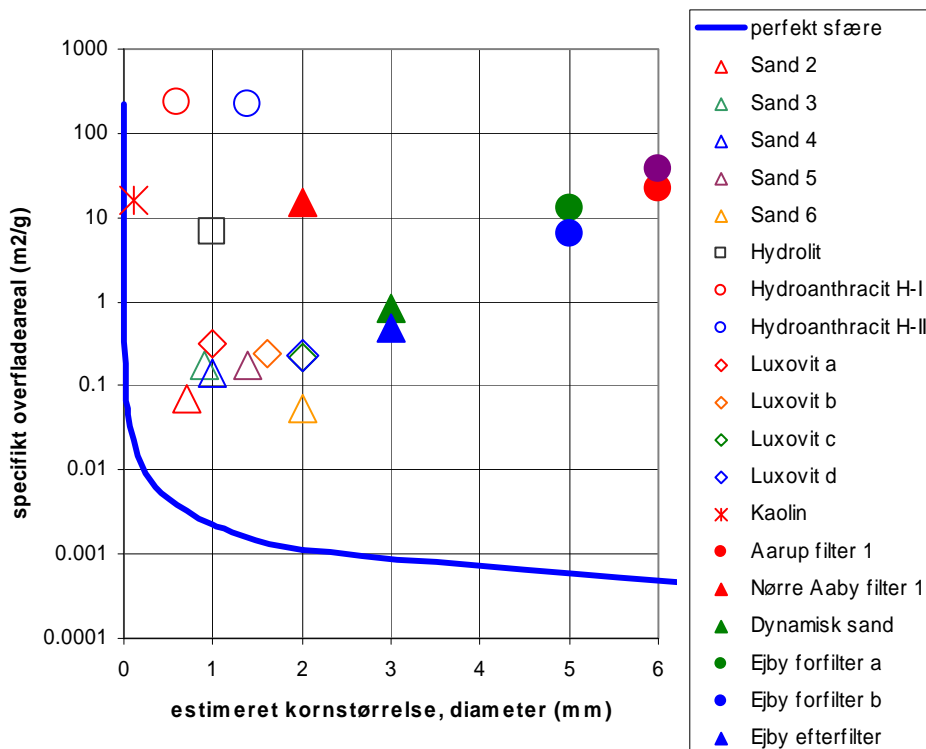
Til belysning af udvalgte egenskaber af diverse filtermaterialer blev overfladeareal og porositeten undersøgt. Resultater af disse undersøgelser ses nedenfor.

5.1.1 Filtermaterialers overfladeareal (BET)

Filtermaterialers overfladeareal formodes at have stor betydning for sorption af arsen. Generelt antages, at der er en lineær sammenhæng mellem antal sorptionsites og overfladeareal. En tidobling af overfladearealet kan derfor som udgangspunkt betyde en tidobling af fjernelseskapacitet overfor arsen.

Figur 5-1 viser på y-aksen den specifikke overfladeareal (SSA) af diverse filtermaterialer, målt med BET-metoden, se afsnit 4.1.3. Kornstørrelsen på x-aksen blev angivet ud fra leverandørplysninger, hvor der blev brugt det mindste tal i størrelsesintervallet (fx har Luxol – leverandøren til Luxovit – oplyst et kornstørrelsesinterval på 1,0-1,5 mm, hvor der blev valgt at afbilde 1,0 mm på grafen). Kornstørrelsen ved brugt filtermateriale blev estimeret visuelt ved sammenligning med nyt filtermateriale.

Grafen viser også en beregnet overfladeareal for en perfekt sfære (den blå kurve). Her blev der antaget en densitet på 2,65 kg/l, svarende til kvarts. Det bemærkes, at den logaritmiske skala på y-aksen medfører, at den blå kurve er ikke særlig følsom overfor densitet (selvom densiteten af anthracit er noget mindre end kvarts).



Figur 5-1 Den specifikke overfladeareal af diverse filtermaterialer.

Bemærk at de udfyldte symboler i grafen repræsenterer brugt filtermateriale mens de åbne symboler repræsenterer nye materialer.

Som det ses af grafen, er alle de målte overfladearealer større end det teoretiske overfladeareal af en perfekt sfære. Dette kan skyldes, at den del af kornene med en mindre diameter har betydning for overfladearealet, og/eller at ujævnheder i kornenes sfæricitet er væsentlige. Hvis sfæricitet defineres som forholdet mellem den perfekte sfæres specifikke overfladeareal og de aktuelle korns specifikke overfladeareal (se ligning nedenfor, hvor ρ er densitet) fås typiske sfæriciteter på 10^{-2} eller mindre.

$$Sfæricitet = \frac{\frac{A}{V \cdot \rho}}{SSA_{korn}} = \frac{\frac{\pi \cdot d^2}{\frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot \rho}}{SSA_{korn}} = \frac{6}{d \cdot \rho \cdot SSA_{korn}}$$

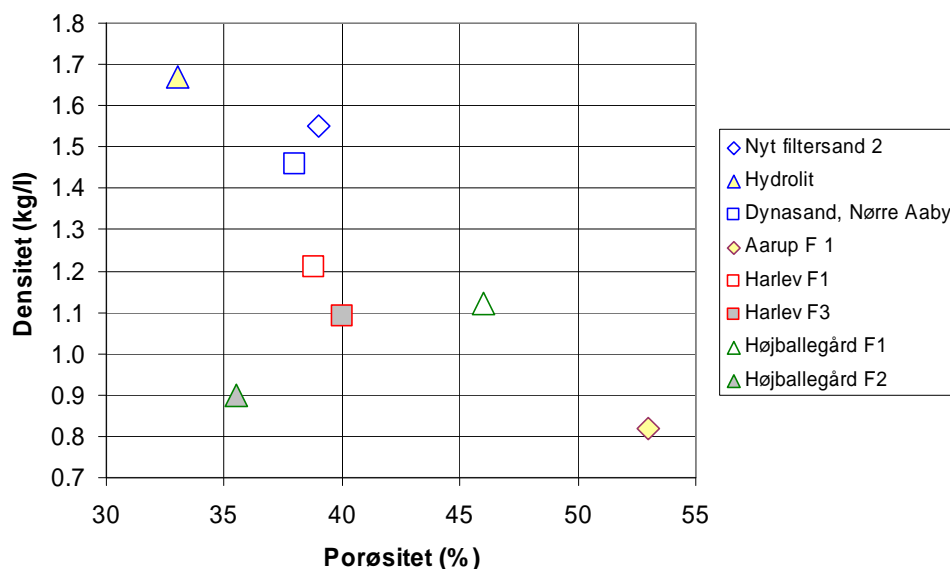
Ligning 5-1 Beregning af sfæricitet.

De runde symboler på grafen repræsenterer anthracit. De største overfladearealer ses for nyt hydroanthracit materiale. Dette er ikke overraskende, da kendetegnet ved hydroanthracit er dets ekstrem porøsitet, der bevirker et stort overfladeareal. Efter brug af dette materiale, må man forvente at nogle af porerne tilklogges af udfældet oxider/karbonater. Dette ses også for Aarup filter 1 og Ejby forfilter, der har et stort overfladeareal, men ikke så stort som nyt materiale.

De fleste kvarts og luxovit prøver har et overfladeareal på 0,1-1,0 m²/g. Brugt filtermaterialer for kvarts og luxovit har generelt et større overfladeareal end de tilsvarende nye materialer. Dette tilskrives den afsatte belægning af jernoxider på kornene. Det bemærkes, at belægningen her forøger overfladearealet, mens det modsatte var tilfældet med anthracit.

5.1.2 Porøsitet og densitet

Figuren nedenunder viser de målte porøsiteter og densiteter for de filtermaterialer, der indgik i kolonneforsøgene. Det bemærkes, at to af prøverne består af anthracit (symbolet udfyldt med gul: Hydrolit-Mn og Aarup, filter 1).



Figur 5-2 Porøsitet og densitet af filtermaterialer anvendt til kolonneforsøg.

Som det ses, har anthracit materialet som forventet en meget lav densitet som forventet. Hydrolit-Mn har en højere densitet pga. dets belægning. Generelt har de nye og forholdsvis nye materialer (vist i blå) højere densitet end de brugte materialer. Dette kunne tyde på, at jernoxider og andre udfældninger og biofilm på brugt filtermateriale har en lavere densitet.

For at beregne partikeldensiteten (ovenstående er tale om bulkdensitet) kan nedenstående ligning anvendes (hvor ε er tørporøsiteten i procent). Hermed findes partikeldensiteter fra 1,4 kg/l for filtermateriale fra Højballegaard F2 til 2,5 kg/l for nyt sand (som er tæt på den teoretiske værdi for kvarts på 2,65). Partikeldensitet har bl.a. betydning for risikoen for at miste filtermaterialet under returskyllning.

$$\rho_{partikel} = \frac{\rho_{bulk}}{1 - \varepsilon / 100}$$

Ligning 5-2 Beregning af partikeldensitet.

Porøsiteten af flere af materialerne ligger i størrelsesorden 35-40 %. De groveste kornstørrelser (Aarup, filter 1 og Højballegaard, forfilter) har også de største porøsiteter.

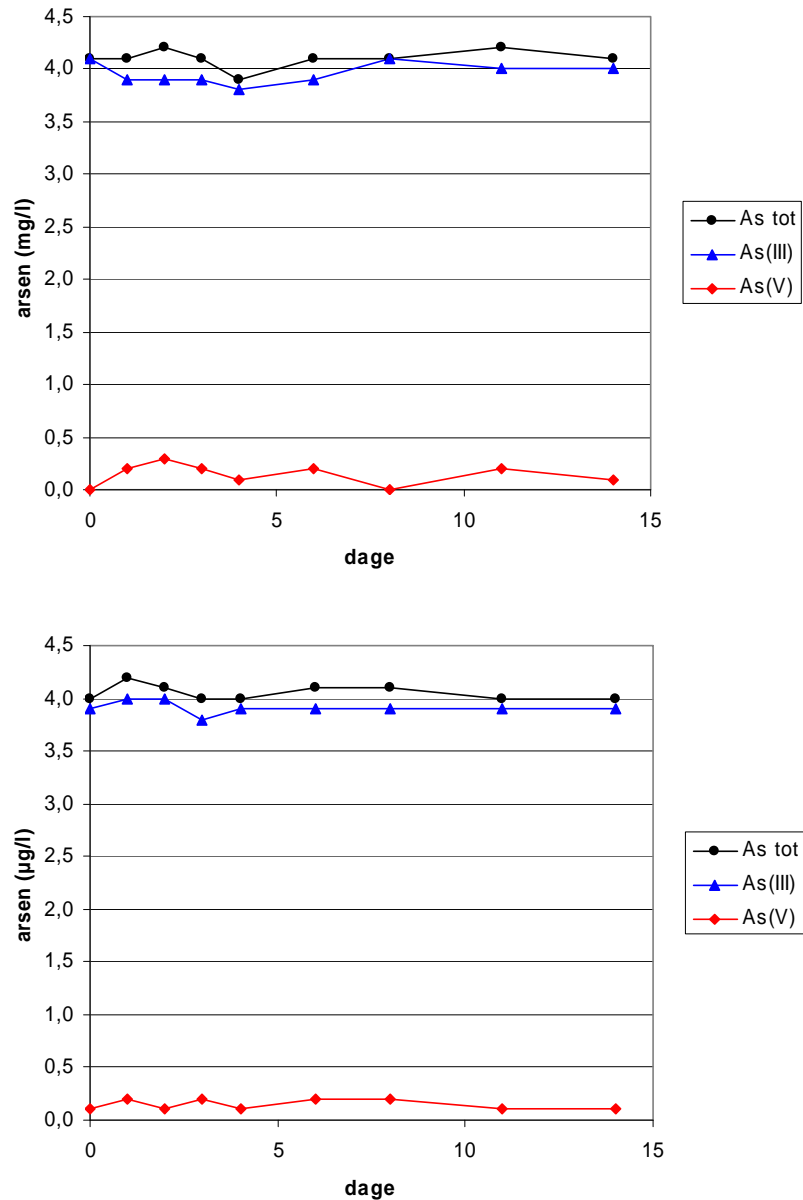
5.2 Oxidation af arsen

5.2.1 Fremstilling af As(III) stamopløsning

Analyseresultaterne fra forsøget om holdbarheden af As(III) opløsning vises i graferne vist nedenfor. Som det ses, er der som forventet tale om en god holdbarhed, således at opløsningerne er stort set uforandret selv efter 14 dage, uanset om der var ilt tilstede eller ej. Hermed er det godtgjort, at en As(III) standard fremstillet på laboratoriet kan anvendes til kolonneforsøgene uden problemer.

Resultaterne fra holdbarhedsforsøgene er interessante, da de viser, at arsenoxidation forårsaget alene af luften iltindhold foregår meget langsomt. En

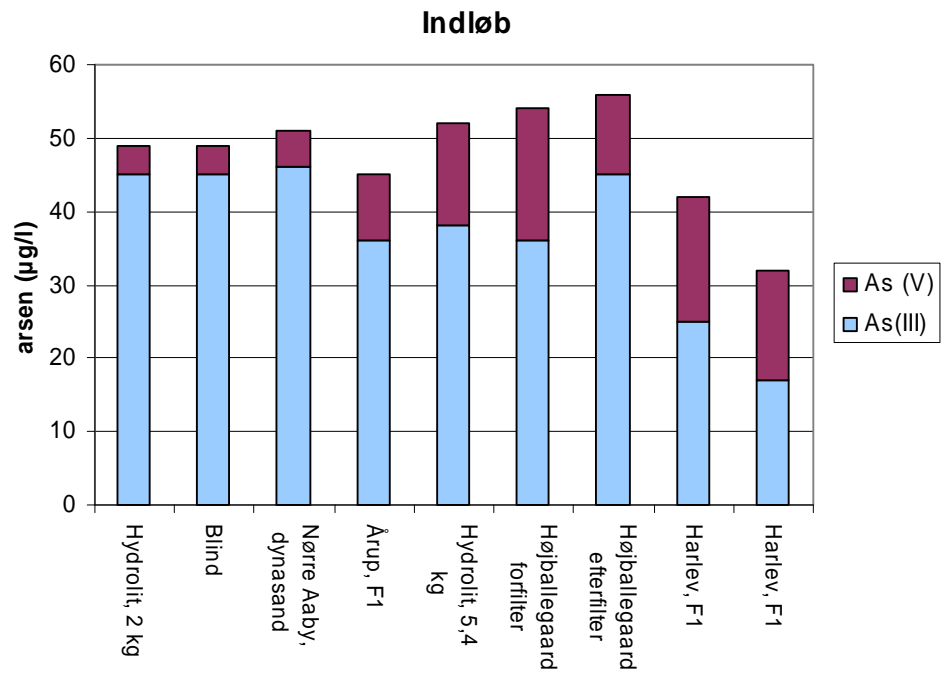
hurtigere oxidation af As(III) til As(V) med ilt kræver tilstedeværelse af reaktive overflader (fx jern- og manganoxider) til at katalysere reaktionen. På det grundlag, er en standard opløsning af arsen fremstillet ud fra deioniseret vand meget holdbare. Flere oplysninger omkring oxidation af As(III) findes i /30/ og /58/.



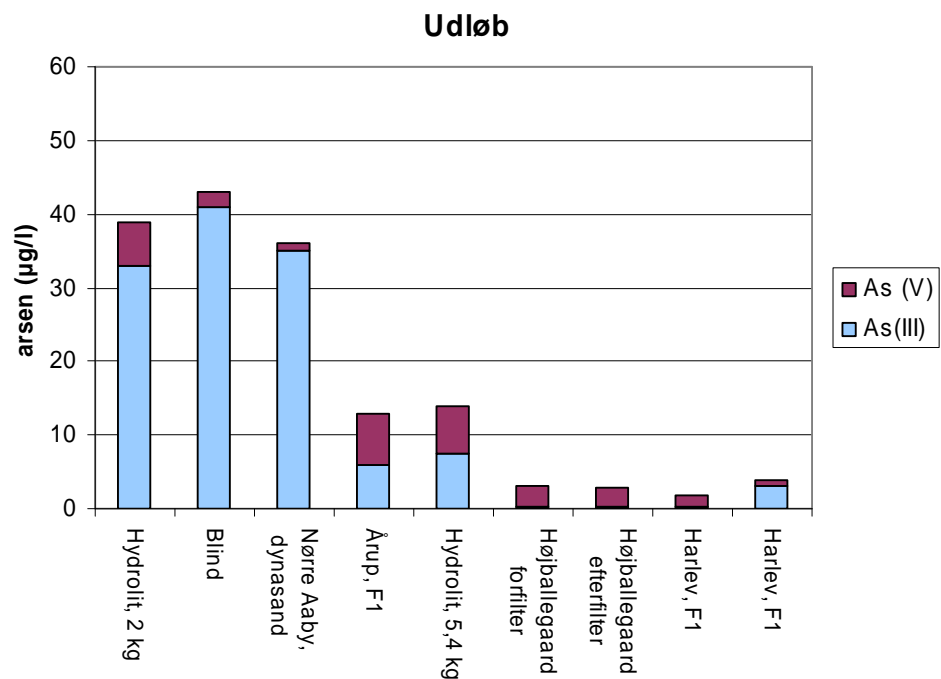
Figur 5-3 Resultater af holdbarhedsforsøget (iltmættet vand øverste, iltfrit vand nederst).

5.2.2 Resultater fra kolonneforsøgene

Resultaterne fra kolonneforsøgene, hvor nyt kvarts sand blev blandet med andre filtermaterialer vises i graferne nedenfor for arsen i indløb og udløb. Forsøgsbetingelser ses i afsnit 4.3.3.5.



Figur 5-4 Arsenindholdet (specieret) i indløbet ved kolonnetest.



Figur 5-5 Arsenindholdet (specieret) i udløbet ved kolonnetest.

Som det ses af graferne, er arsenindholdet i udløbet generelt langt mindre end arsenindholdet i indløbet. Hermed er der tale om en forholdsvis stor sorption af arsen på de fleste filtermaterialer. Undtaget herfra er blindprøven, der består af 20 kg nyt kvartssand. Her er der kun adsorberet $7/49 \mu\text{g/l} \cdot 100 \% = 14 \%$.

Som det ses af grafen, sker der ikke arsenoxidation på blindprøven. Dette viser, at det rene kvartssand, der anvendes i vandværksfiltre, som forventet ikke er aktivt i sig selv i forhold til arsenoxidation.

For de øvrige prøver, hvor andre filtermaterialer blev opblandet med det rene kvartssand, er andelen af As(III) faldet fra 74 % (i indløbet) til 49 % (i udløbet). Hermed er der sket en vis oxidation. Specielt prøverne fra Højballegaard ser ud til at være god til at oxidere arsen.

En svaghed i forsøgene er, at den adsorberede arsens tilstandsform ikke er belyses. Hvis man antager, at al adsorberet arsen forekommer som As(V), er der tale om en stor grad af oxidation for mange materialer.

Kolonneforsøgene viste, at arsenoxidation på vandværker katalyseres af filtermaterialers belægning, og kun i mindre grad af materialets overflade i sig selv.

5.2.3 Beregning af oxidationskinetik

Hvis man antager 1. ordens kinetik for oxidation af As(III) til As(V) fås følgende:

$$\frac{-dC}{dt} = k \cdot C$$

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

$$\log C_t = \frac{-kt}{2,30} + \log C_0$$

$$k = -2,30 \cdot \log \frac{C_t}{C_0} \cdot \frac{1}{t}$$

Halveringstiden angives ved:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

På denne baggrund er første ordens hastighedskonstanter for oxidation af As(III) til As(V) beregnet. Beregning er foretaget både for dannelse af As(V) over kolonnen samt fjernelse af As(III) over kolonnen. Der antages, at kolonnens rumfang er 12,8 liter.

Tabel 5.1 Oversigt over parametre til beregning af oxidationskinetik.

Forsøg	Filtermateriale	flow ml/min	porøsitet %	opholdstid min	As(V) ud/ind	k(V) min ⁻¹	As(III) ud/ind	k(III) min ⁻¹
1	Hydrolit	288	31	14	1.50	-0.03	0.73	0.02
2	Blind (sand 2)	288	31	14	0.50	0.05	0.91	0.01
3	Dynasandfilter	288	33	15	0.20	0.11	0.76	0.02
4	Aarup, filter 1	288	22	10	0.80	0.02	0.16	0.19
5	Hydrolit	288	26	12	0.47	0.07	0.19	0.14
6	Højballegaard, F1	216	27	16	0.17	0.11	0.00	0.33
7	Højballegaard, F2	216	20	12	0.23	0.12	0.01	0.43
8	Harlev, filter 1	216	28	17	0.09	0.15	0.01	0.26
9	Harlev, filter 1	216	37	22	0.05	0.14	0.19	0.08

Som det ses af tabellen varierer hastighedskonstanten op til ca. 0,4 min⁻¹. Den højeste konstant blev fundet for efterfiltret ved Højballegaard. De fundne hastighedskonstanter svarer til en halveringstid for oxidation af As(III) til As(V) på

2 – 30 minutter. Ved vurdering af disse halveringstider skal det huskes, at de er gældende for ”fortyndet” filtermateriale, der er opblandet i nyt kvartssand.

5.3 Traditionelt filter ved Aarup Vandværk

Dette afsnit angiver resultater fra Aarup Vandværk, hvor der blev udtaget niveaubestemte vandprøver nede i gennem et filter med en specialfremstillet prøvesonde. Undersøgelingsprogrammet findes i afsnit 4.4.3 og detaljer omkring vandværket findes i Bilag 1.

Som tidligere nævnt består filtret ved Aarup Vandværk af et to-medie filter (anthracit i de øverste 30 cm og kvartssand derunder). Dette afsnit omtaler jern, arsen og ammonium, i den rækkefølge.

5.3.1 Jern ved traditionelt filter

Der blev udført 7 prøverunder (benævnt Runde 0 til Runde 6), hvor der som udgangspunkt blev målt i alle 9 filterdybder. Ved hver runde (undtagen runde 0 og runde 6) blev der udtaget prøver både på dag 1 og på dag 4 efter et returskylning af filtret fandt sted. På dag 1 efter et skyl blev der udtaget et dobbelt sæt prøver. Den ene sæt blev analyseret på et kommercielt laboratorium ved analysemetoden ”induktiv koblet plasma, atom emission spektroskopi” (ICP/AES) mens den andet sæt blev analyseret af Trine Mehlsen på Syddansk Universitet ved analysemetoden ”visuel spektroskopi” (VIS). Prøver analyseret på det kommercielle laboratorium benævnes ”a” mens prøver analyseret på SU benævnes ”b”.

Tabel 5.2 viser en oversigt over alle de jernprøver, der blev udtaget på Aarup Vandværk i forbindelse med dette projekt. De ses af tabellen at enkelte prøver udgik.

Tabel 5.2 Oversigt over udtagne prøver til jernanalyser

Prøverunde	Prøvetagningsdato	Analysemetode	Jern-dosering (mg/l)	Antal prøver (ufiltreret)	Antal prøver (filtreret)	Bemærkning
0a	20. apr. 07		0,0	5	5	test af prøvesonden – prøver blev ikke udtaget fra 55, 65, 75 og 105 cm's dybde
1.1a	30. apr. 07	ICP/AES	0,0	9	9	
1.1b	30. apr. 07	VIS	0,0	9	9	
1.4b	03. maj 07	VIS	0,0	9	9	
2.1a	03. jul 07	ICP/AES	0,8	9	9	
2.1b	03. jul 07	VIS	0,8	9	9	
2.4b	06. jul 07	VIS	0,8	9	9	
3.1a	10. jul 07	ICP/AES	1,6	9	9	
3.1b	10. jul 07	VIS	1,6	9	9	
3.4b	13. jul 07	VIS	1,6	9	9	
4.1a	17. jul 07	ICP/AES	0,8	9	9	
4.1b	17. jul 07	VIS	0,8	9	9	
4.4b	20. jul 07	VIS	0,8	9	9	
5.1a	24. jul 07	ICP/AES	0,0	9	9	
5.1b	24. jul 07	VIS	0,0	9	9	
5.4b	27. jul 07	VIS	0,0	9	9	
6.1a	14. aug. 07	ICP/AES	0,0	5	6	på grund af tilstopning blev prøver ikke udtaget fra 35, 65, 75 og 105 cm's dybde
IALT				145	146	

Det vurderes, at nogle ufiltrerede prøver udviste for høje værdier (dvs. ikke repræsentative), formentlig pga. medrivning af større jernpartikler under prøvetagning. Disse prøver er vist med lilla baggrund i Bilag 5 og drejer sig specielt om følgende:

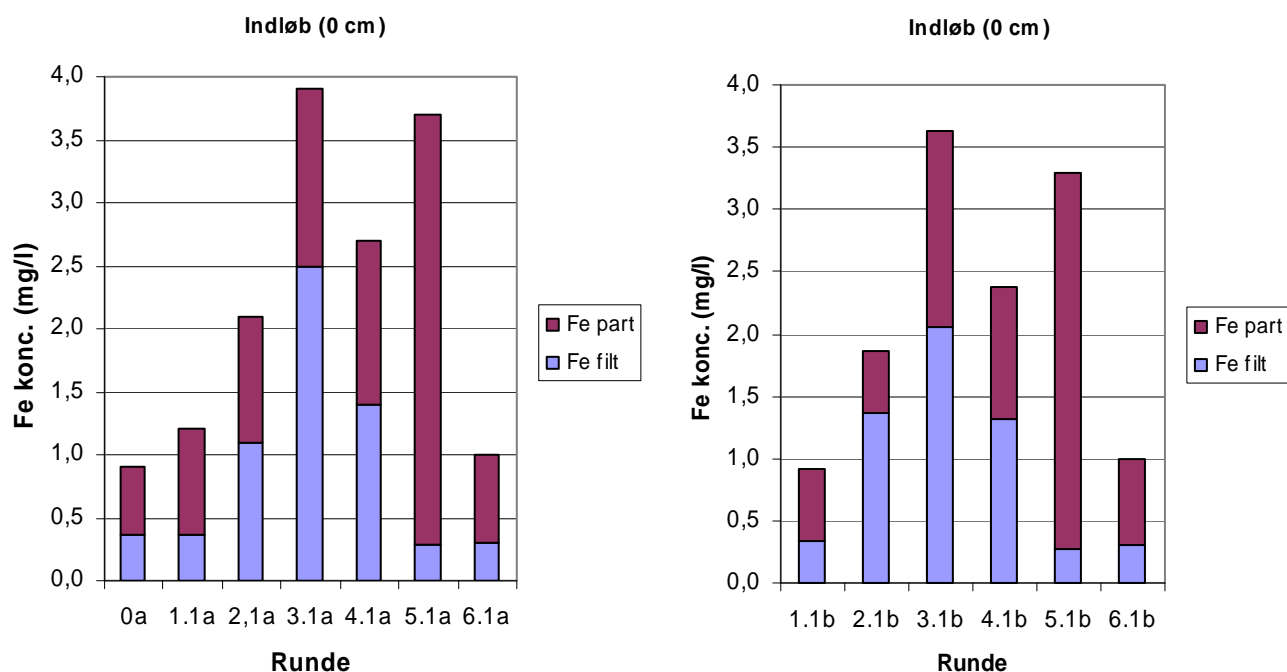
- Runde 1.1, 35 cm
- Runde 1.1, 45 cm
- Runde 5.1, 0 cm

5.3.1.1 Jern i indløbet

Figur 5-6 viser indholdet af opløst (filtreret) jern og partikulært jern ved indløbet til filtret (0 cm). Prøverne er udtaget 1 dag efter et skyl og målt ved det kommercielle laboratorium (a) og ved SU (b), se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

I graferne er der rimelig overensstemmelse mellem ”a” prøver og ”b” prøver (generelt ses lidt højere tal for ”a”-prøverne). I graferne kan man se et højt indhold af jern (omkring 2 mg/l eller højere) i fire runder. De tre af disse runder (2.1, 3.1 og 4.1) er som forventet, og svarer til de runder, hvor der er doseret supplerende jern. Det uventede høje indhold af jern i runde 5.1 vurderes som tidligere nævnt at være en fejl og skyldes medrivning af jernpartikler ved prøvetagning.

I runder uden jern dosering (0a, 1.1a, 5.1a og 6.1a) er indholdet af opløst jern ca. 0,3 mg/l. Herudover er der mere end 0,5 mg/l partikulært jern. Det forholdsvis store indhold af partikulært jern vurderes at skyldes vandværkets reaktionsbassin. Summen af disse koncentrationer må antages at svare nogenlunde til indvindingsboringerne jernindhold. Det bemærkes, at målte værdier i råvand fra disse tre borer er hhv. 1,3, 1,1 og 1,3 mg/l jern (se Bilag 1). Det formodes, at noget jern bundfælder i reaktionsbassinet.

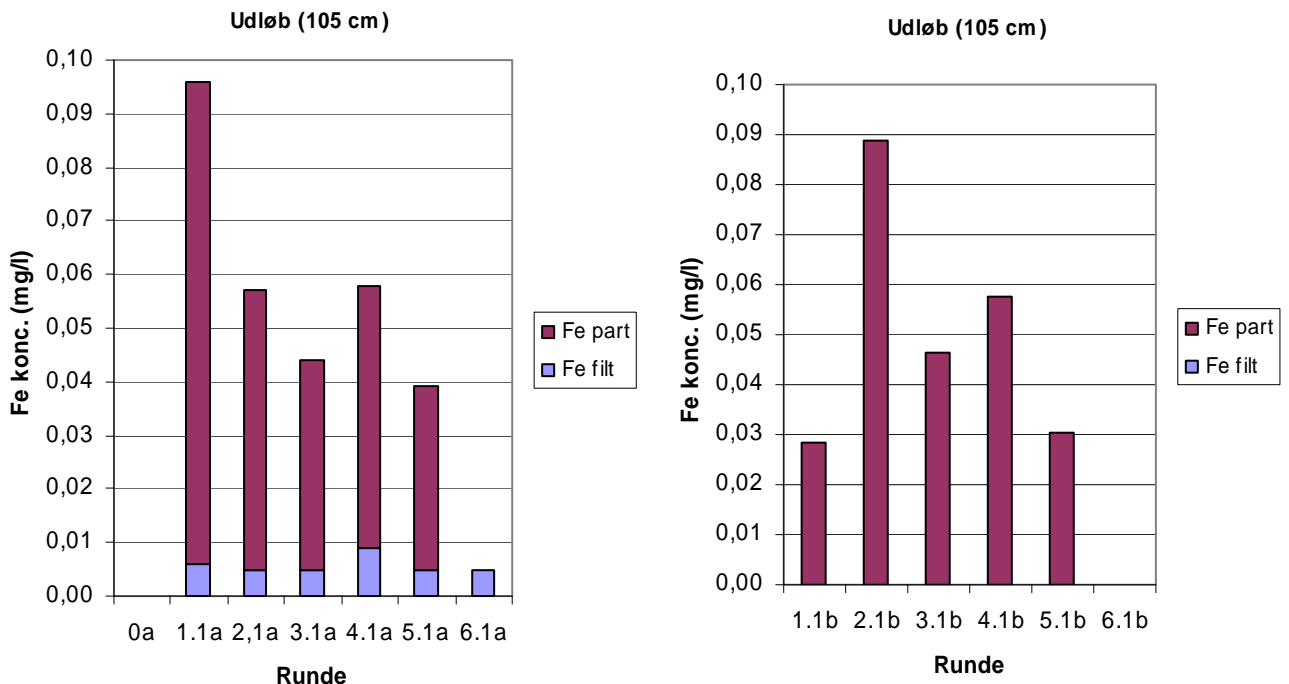


Figur 5-6 Jernindhold i indløbet, Aarup Vandværk, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.1.2 Jern i udløbet

Figur 5-7 viser indholdet af opløst (filtreret) jern og partikulært jern ved udløbet fra filtret (105 cm). Prøverne er udtaget 1 dag efter et skyl og målt ved det kommercielle laboratorium (a) og ved SU (b), se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

Der er ikke specielt god overensstemmelse mellem ”a” prøver og ”b” prøver, men koncentrationerne er også meget lave, hvorfor måleusikkerheden må formodes at være større. Fælles for prøverne er at de alle overholder grænseværdien på 0,1 mg/l. Hovedparten af det tilstedeværende jern er partikulært.



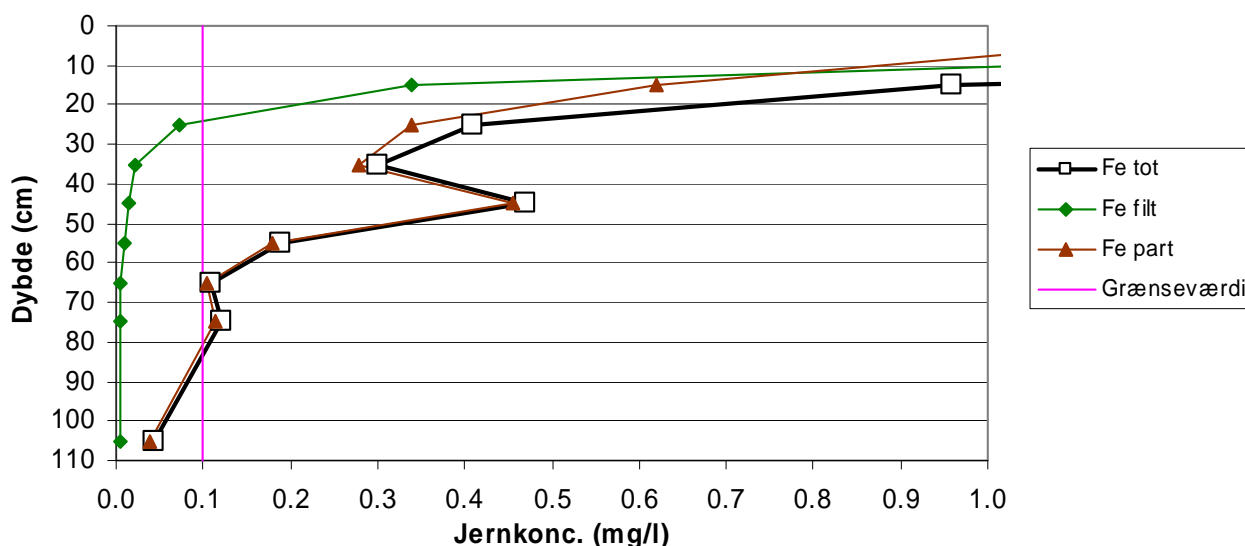
Figur 5-7 Jernindhold i udløbet, Aarup Vandværk, , målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.1.3 Dybdeprofil for jern

Figur 5-8 er et eksempel på en dybdeprofil af jernindholdet i vandprøver udtaget fra Aarup Vandværk ved hjælp af prøvesonden. Optegning af dybdeprofiler er en værdifuld måde at belyse detaljer omkring funktionen af et traditionelt vandværksfilter. Det viste eksempel omhandler prøver fra runde 3.1a (3. prøverunde, 1. dag efter skyl, måling udført på det kommercielle laboratorium), hvor der blev doseret 1,6 mg/l jern, se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

Som det ses af grafen falder indholdet af både opløst jern (Fe filt.) og partikulært jern nede i gennem filtret således at vandet i bunden af filtret overholder grænseværdien for jern på 0,1 mg/l.

Resultater for samtlige prøverunder vises i Bilag 5. Resultater mod dybden i filtret giver et tydeligt billede af et todelt filter. De øverste 25 centimeter af filtret er meget aktive. Her fjernes næsten alt opløst jern og størsteparten af partikulært jern. I de nederste 80 centimeter ses det sidste partikulært jern langsomt fra. En hurtig fjernelse af opløst jern og en langsom fjernelse af partikulært jern er det typiske billede /40/.



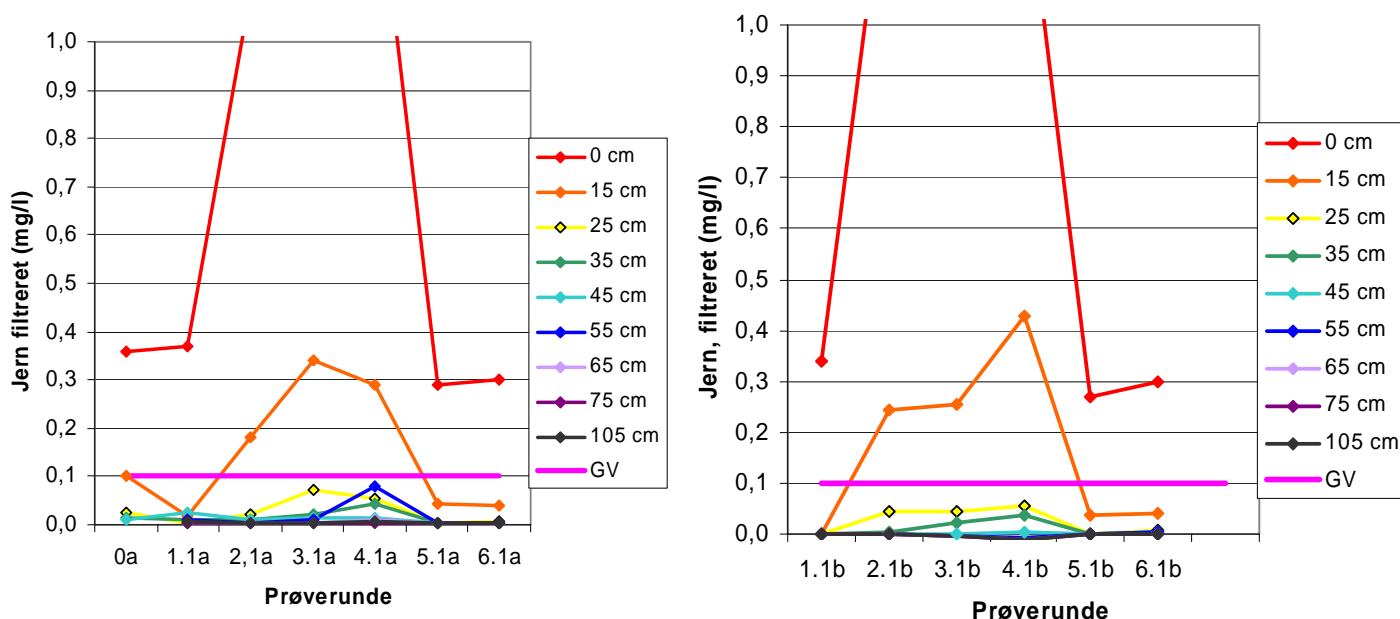
Figur 5-8 Dybdeprofil for jern i niveaubestemte vandprøver, Aarup Vandværk (prøverunde 3.1a, jerndosering 1,6 mg/l).

Dybdeprofilerne giver anledning til at fremhæve følgende generelle observationer for jernresultaterne:

1. *Partikulært jern dominerer råvandet:* Når der ikke doseres supplerende jern består mere end halvdelen af jernindholdet (i det vand, der løber til filtret dvs. dybde 0 cm) af partikulært jern. Tilstedeværelse af så meget partikulært jern skyldes formentlig begyndende udfældning af det naturligt forekommende jern i vandværkets reaktionsbassin. Eksemplet i Figur 5-8 viser resultater, hvor der doseres supplerende opløst jern, hvorfor opløst jern dominere over partikulært jern ved indløbet.
2. *Opløst jern fjernes i toppen:* Opløste jern fjernes næsten helt i filtertoppen (det øverste 25 cm). Fjernelsen i filtertoppen er tilstrækkelig til at opløst jern overholder grænseværdien på 0,1 mg/l i dybder under 25 cm.
3. *Partikulært jern er vanskeligt at fjerne:* Partikulært jern trænger dybt nede i filtret og når kun under grænseværdien i bunden af filtret.
4. *Der forekomme falsk-positive jernresultater:* Enkelte prøver viser et uventet højt indhold af partikulært jern (se prøven fra 45 cm's dybde i Figur 5-8). Dette skyldes formentlig prøvetagningsfejl som følge af en utilsigtet medrivning af jernpartikler gennem prøvesonden.

5.3.1.4 Overblik over forskelle mellem prøverunder

Indholdet af opløst jern (filtrerede prøver) i forskellige dybder i filtret vises for alle runder i Figur 5-9. Den røde kurve (0 cm) viser det opløste jernindhold i vandet, der ledes til vandværkets filter. Grafen viser resultater som forventet på 2 niveauer, nemlig omkring 0,3 mg/l jern i runde 0, 1.1, 5.1 og 6.1 (svarende til råvandets naturlige jernindhold), og et højt indhold udover skalaen i runde 2.1, 3.1 og 4.1 (svarende til en situation, hvor der doseres supplerende jern). Den orange kurve (15 cm) viser at opløst jern overholder grænseværdien allerede i 15 cm's dybde undtagen de tre runder, hvor der doseres jern. Med andre ord skubbes fjernelse af opløst jern ca. 10 cm dybere, når filtret belastes med supplerende jern. I 25 cm's dybde (den gule kurve) er grænseværdien overholdt, også når der doseres supplerende jern.

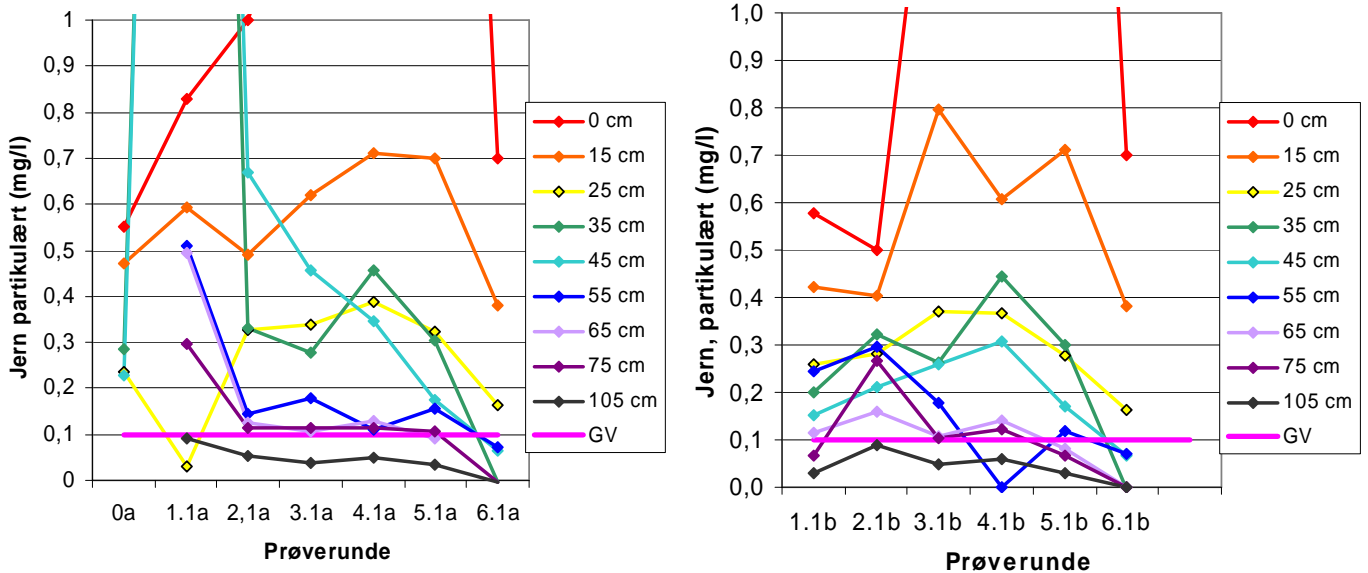


Figur 5-9 Opløst jern i alle dybder og alle prøverunder, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

Figur 5-10 viser indholdet af partikulært jern i forskellige dybder i filtret for alle runder. Som det ses af figurene er der langt højere koncentrationer af partikulært jern end opløst jern, også i toppen af filtret når der ikke doseres supplerende jern (se den røde kurve, runde 0, 1.1, 6.1). Koncentrationerne falder nede i gennem filtret og overholder grænseværdien først i den nederste prøve (den sorte linie, 105 cm).

Årsagen til at der er så mange jernpartikler i gennem hele filterlaget formodes delvis at skyldes reaktionsbassinet. I reaktionsbassinet dannes små jernpartikler, der kun vanskeligt ses fra i filtermaterialet. Det formodes, at sløjfning af reaktionsbassinet vil reducere koncentrationen af jernpartikler, da mere jern vil gå direkte fra opløst form til bundet form på filtermaterialet uden at danne partikler i vandfasen.

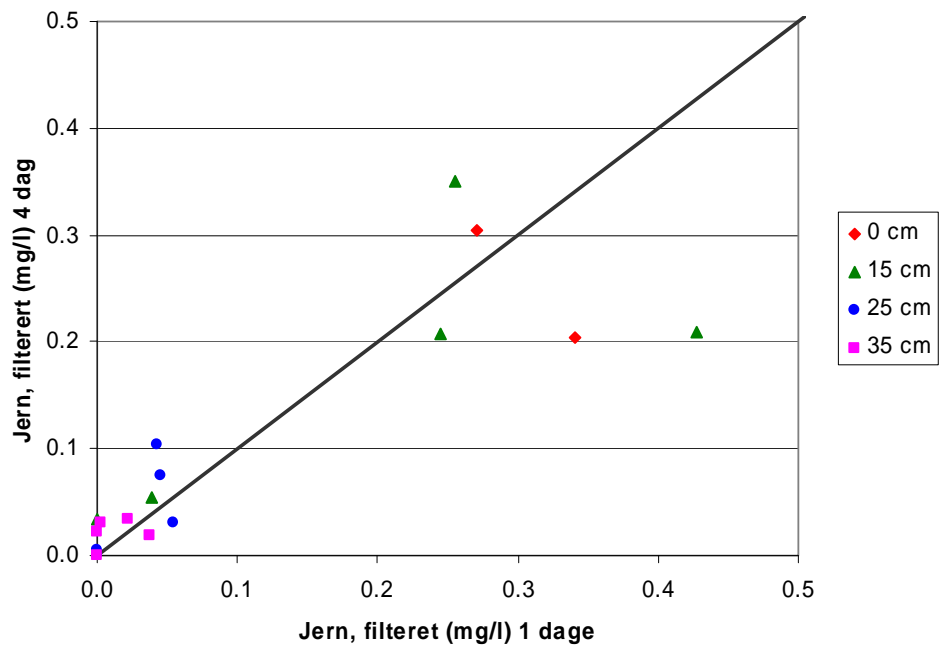
Disse resultater viser, at forbedring af jernfjernelse ikke kan ske ved iltning, da stort set alt opløst jern er iltet allerede i 15 cm's dybde. Forbedret jernfjernelse formodes at kunne ske ved at reducere vandets opholdstid mellem beluftning og filtrering. Bedre fjernelse af jernpartikler kan naturligvis også ske ved anvendelse af finere filtermateriale, men denne løsning giver andre ulemper i form af større modtryk og kortere gangtid.



Figur 5-10 Partikulært jern i alle dybder og alle prøverunder, , målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.1.5 Betydning af tiden siden sidste skyl

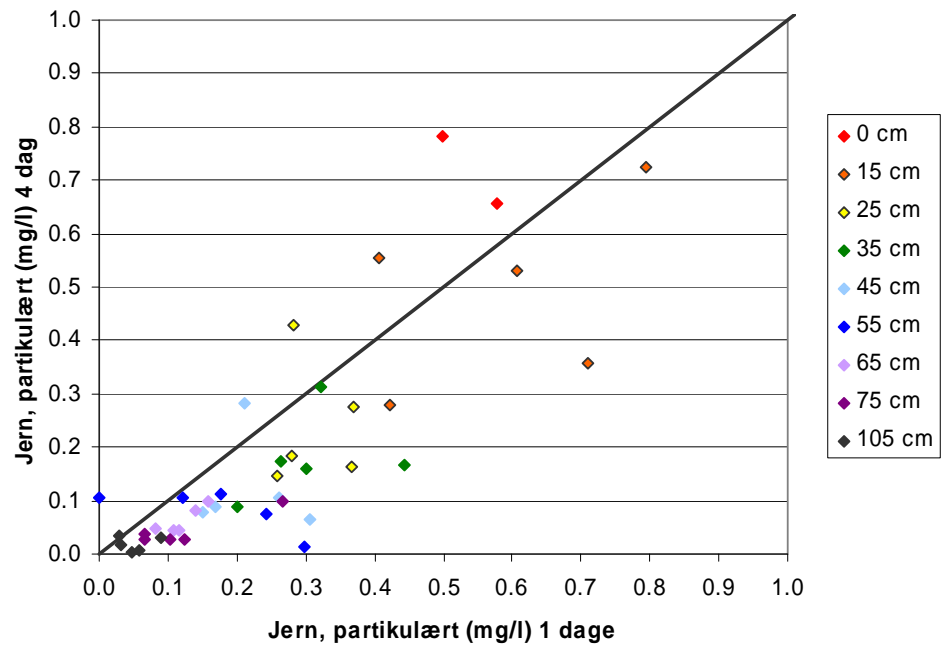
Figur 5-11 viser betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af opløst (filtreret) jern. Her sammenlignes SU prøver udtaget dag 1 efter skyl og dag 4 efter skyl. Hvis punkterne ligger over den sorte linie, er der tale om faldende fjernelse jo mere vand, der behandles efter et skyl. Punkter under linien tyder på stigende fjernelse med tiden. I den aktuelle graf, er der ikke nogen tydelig tendens. Hermed fjernes opløst jern lige så godt på dag 1 som på dag 4.



Figur 5-11 Betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af opløst jern, prøver målt på SU.

Figur 5-12 viser betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af partikulært jern (beregnet som total minus filtreret). Her sammenlignes SU prøver udtaget dag 1 efter skyl og dag 4 efter skyl. Der ses en ret tydelig tendens til at partikulært jern

fjernes bedre i de dybere lag af filtret på dag 4 end på dag 1 (de fleste punkter dybere end 24 cm ligger under den sorte linie). Dette tyder på, at allerede fangede partikler er med til at fange endnu flere partikler. Denne proces, hvor fjernelsesprocessen forbedres gennem filtrets gangtid kaldes filter "ripening" /31/.



Figur 5-12 Betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af partikulært jern, prøver målt på SU.

5.3.1.6 Oxidationskinetik

I dette afsnit udføres kinetiske beregninger for at bestemme reaktionshastigheden for oxidation af Fe(II). Det er velkendt at oxidation af Fe(II) er første orden i forhold til Fe(II) og vandets iltindhold og anden orden i forhold til pH /57/. Hermed er reaktionshastigheden meget følsom over for pH, hvor fx hastigheden stiger en faktor 100 ved en pH-stigning på 1.

Følgende ligninger gælder, hvor man i anden linje antager konstant pH og iltindhold:

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k'(Fe^{2+}) \cdot (OH^-)^2 \cdot P_{O_2}$$

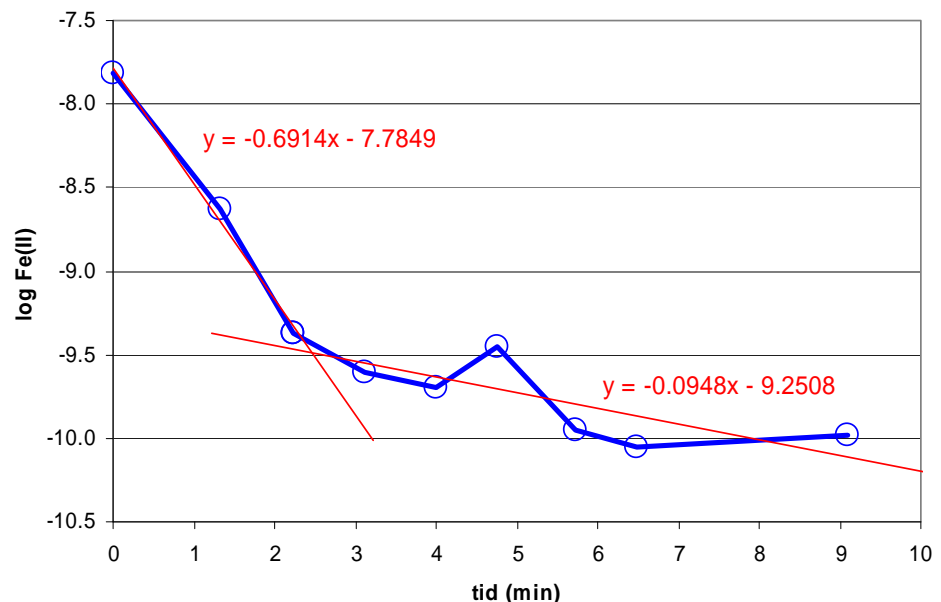
$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k(Fe^{2+})$$

$$\log(Fe^{2+}) = -\frac{k}{2,30} \cdot t + \log(Fe^{2+})_0$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Ligning 5-3 Kinetiske beregninger for fjernelse af Fe(II)

Figur 5-13 viser en semilogaritmisk plot af jern(II) over hele filterdybden mod opholdstid i filtret. Y-aksen viser logaritmen til gennemsnittet af jernindholdet målt i mol/l for "a" prøver, dvs. målt på det kommercielle laboratorium. X-aksen er opholdstiden i minutter, beregnet ud fra den aktuelle filterhastighed og en porøsitet på 0,3. Grafen viser linear regression for både den øverste del af filtret (hvor fjernelsen er hurtig) og den nederste del af filtret (hvor fjernelsen af de sidste rester er mere langsom).



Figur 5-13 Semilogaritmisk plot af Fe(II) fjernelse (gennemsnit for alle prøverunder), pH=ca. 7,5, temp=ca. 10°C. målt på kommercielt laboratorium.

I følge Ligning 5-3 er hældningen af de rette linier lig med $-k_1/2,30$. For den øverste del af filtret er hældningen $-0,6914$, svarende til en hastighedskonstant på $k_1=-1,59 \text{ min}^{-1}$. Halveringstiden for fjernelse af Fe(II) i den øverste del af filtret

beregnes efter Ligning 5-3 til ca. 0,4 minutter. Denne katalytisk oxidation er væsentlig hurtigere end oxidation i en reaktionsbassin, hvor man i /40/ fandt en halveringstid på 25 minutter ved $\text{pH}=7,5$ og 10°C .

5.3.2 Arsen ved traditionelt filter

De samme 7 prøverunder som ved jernmålingerne er gældende for arsenmålinger, se Tabel 5.2. Prøverunder benævnt "a" blev analyseret på det kommercielle laboratorium ved metoden "induktiv koblet plasma, masse spektroskopi" (ICP/MS) mens prøverunder benævnt "b" blev analyseret på SU ved analysemetoden "atomabsorption, hydridmetoden" (AAS-hydrid).

Det vurderes, at nogle ufiltrerede prøver udviste for høje værdier (dvs. ikke repræsentative), formentlig pga. medrivning af større jernpartikler under prøvetagning. Disse prøver vises med lilla baggrund i Bilag 5 og drejer sig specielt om følgende:

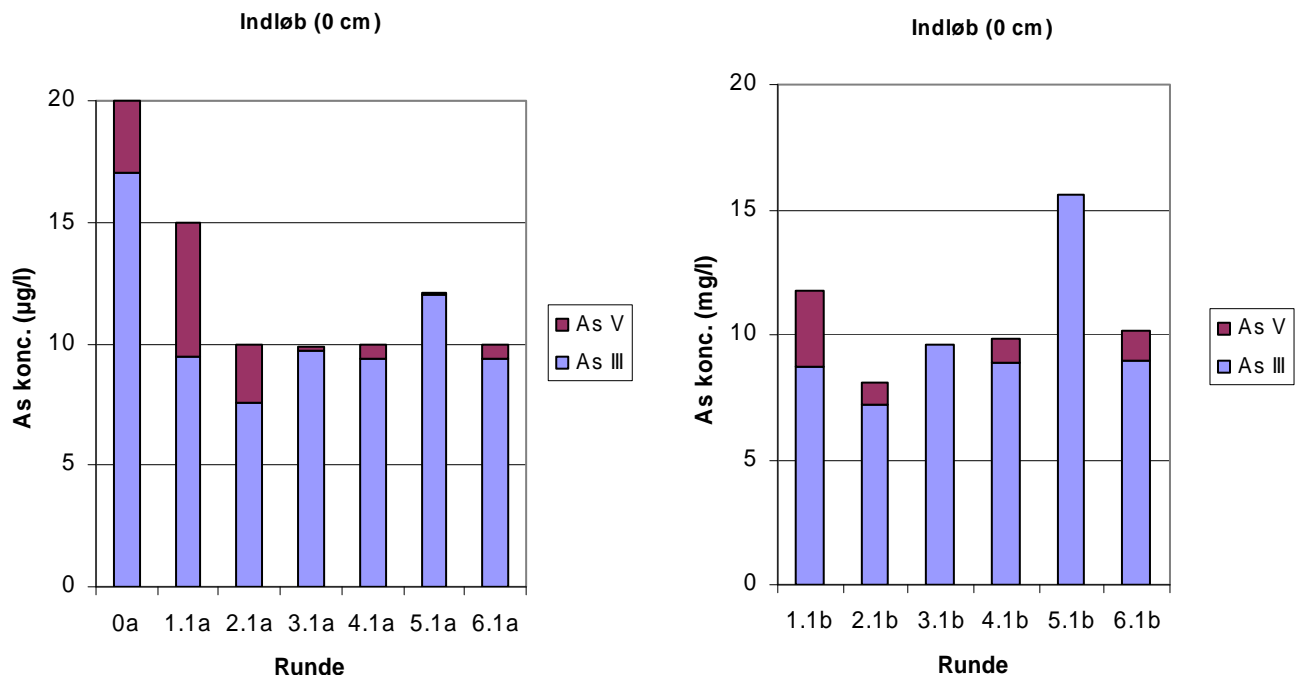
- Runde 1.1, 35 cm
- Runde 1.1, 45 cm
- Runde 5.1, 0 cm

For at skabe overblik indledes dette afsnit med at omtale arsen i indløbet til filtret og i udløbet til filtret. Herefter findes en mere detaljeret gennemgang, hvor bl.a. oxidationskinetik og afsmitning omtales.

5.3.2.1 Arsen i indløbet

Figur 5-14 viser indholdet af As(III) og As(V) ved indløbet til filtret (0 cm). Prøverne er udtaget 1 dag efter et skyl og målt ved det kommercielle laboratorium (a) og ved SU (b), se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

I graferne er der nogenlunde overensstemmelse mellem "a" prøver og "b" prøver. I graferne kan man se, at arsen i indløbet består hovedsagelig af As(III) og at koncentrationerne ligger i størrelsesorden 10-15 µg/l. Den højere arsenindhold i indløbet i runde 0 og 1 skyldes formentlig at boring 5 og 6 (med det højeste arsenindhold) kørte ved disse runder, se Tabel 4.4.

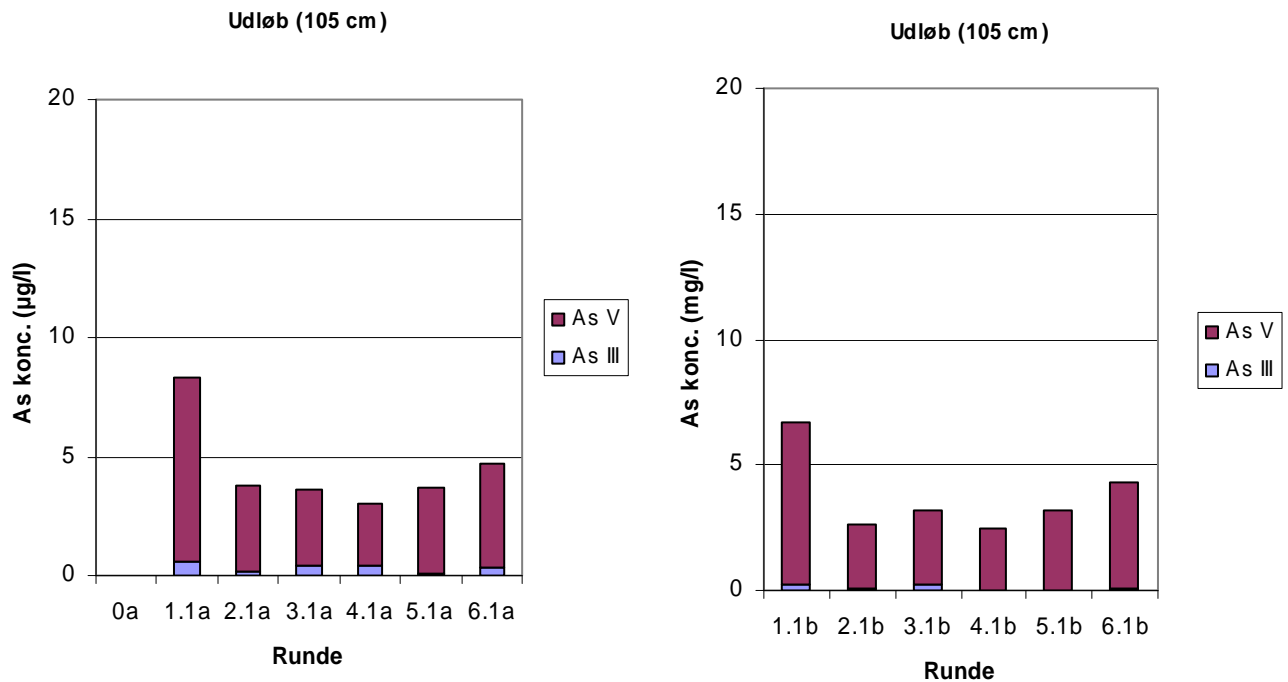


Figur 5-14 Arsenindhold i indløbet, Aarup Vandværk, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.2.2 Arsen i udløbet

Figur 5-15 viser indholdet af As(III) og As(V) ved udløbet til filtret (105 cm). Prøverne er udtaget 1 dag efter et skyl og målt ved det kommercielle laboratorium (a) og ved SU (b), se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

I graferne er der nogenlunde overensstemmelse mellem ”a” prøver og ”b” prøver. I graferne kan man se at arsenen i udløbet består hovedsagelig af As(V) og at koncentrationer ligger under grænseværdien på 5 µg/l med undtagelse af runde 1.1.



Figur 5-15 Arsenindhold i udløbet, Aarup Vandværk, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.2.3 Dybdeprofil for arsen

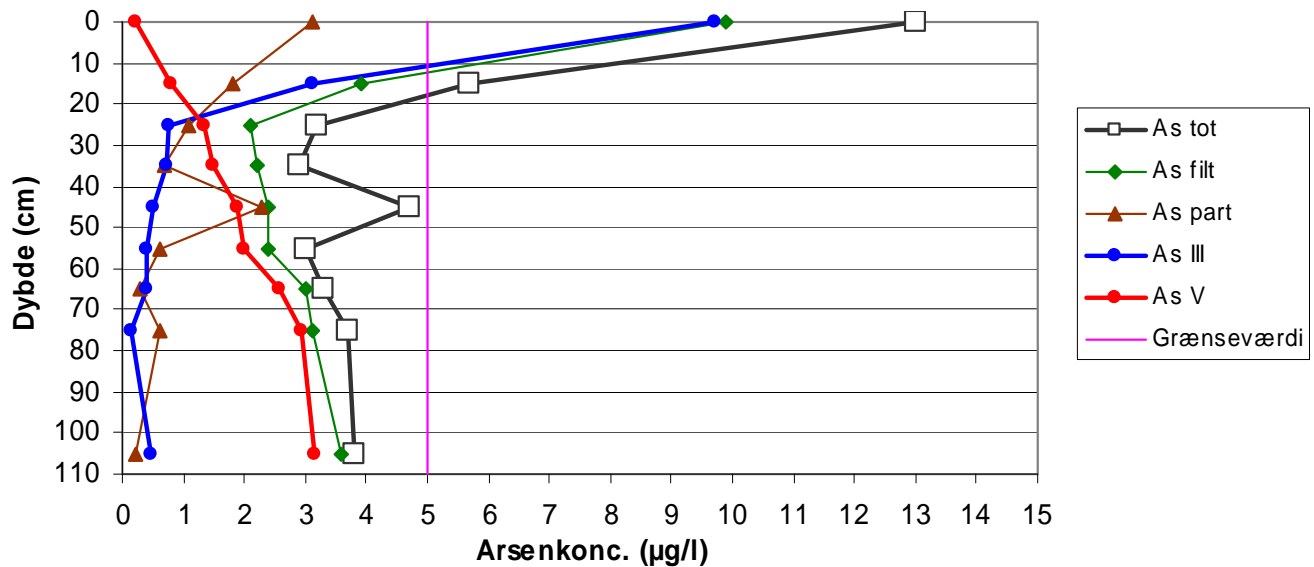
Figur 5-16 viser et eksempel på dybdeprofiler af arsen for prøver udtaget fra Aarup Vandværk ved hjælp af prøvesonden. Dette eksempel omhandler prøver fra runde 3.1 (3. runde, 1. dag efter skyl), hvor der blev doseret 1,6 mg/l jern, se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4. Resultater for samtlige prøver angives i Bilag 5.

Optegning af dybdeprofiler er en god måde at belyse detaljer omkring funktionen af et traditionelt vandværksfilter. Følgende bemærkninger gælder generelt for alle prøverunder:

1. Arsenfjernelse (se As-tot) foregår i filtertoppen (de øverste 25 cm). Hermed foregår arsenfjernelsen samme sted i filtret som fjernelse af opløst jern.
2. I modsætning til jern, findes hovedparten af vandets arsenindhold som opløst arsen (se As-filt).
3. Råvandet indeholder næsten udelukkende As(III) mens As(V) dominerer under 25 cm's dybde
4. Dannelse af As(V) sker i hele filterdybden, ikke kun i toppen.
5. Enkelte prøver viser et ekstraordinært højt indhold af partikulært arsen (se prøven fra 45 cm's dybde i Figur 5-16). Dette skyldes formentlig en

utilsigtet medrivning af jernpartikler under prøvetagning, til trods for en langsomt flow under prøvetagning og indikere, at der er arsen bundet på jernpartiklerne.

Profilerne giver et tydeligt billede af et to-delt filter. De øverste 25 cm af filtret er meget aktivt. Her fjernes arsen, og As(III) iltes til As(V). I de nederste 80 cm oxideres tilbageværende As(III) langsomt til As(V) og nogen As(V) desorberer fra filtersandet.

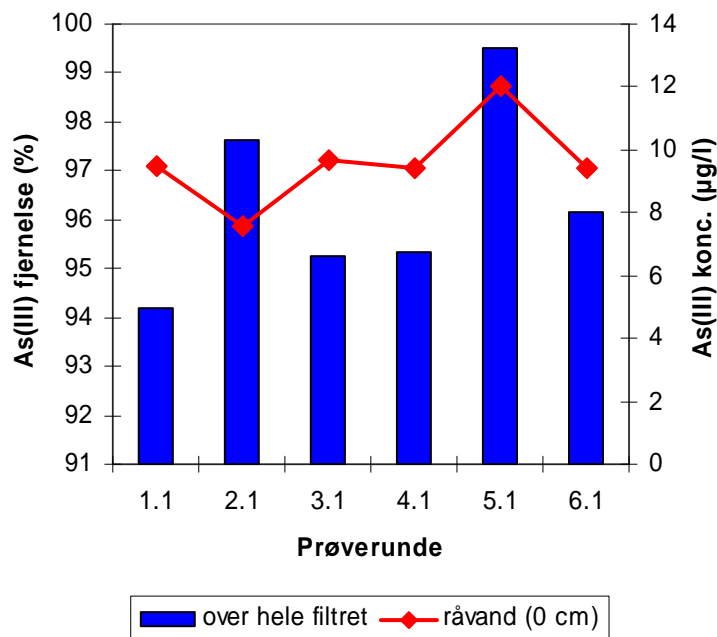


Figur 5-16 Dybdeprofil for arsen i niveaubestemte vandprøver, Aarup Vandværk (prøverunde 3.1a, jerndosering 1,6 mg/l).

5.3.2.4 Fjernelse af As(III)

Som tidligere nævnt fjerner vandværkets filtre As(III) ved 2 forskellige processer: 1) oxidation til As(V) og 2) sorption til udfældede jernoxider og/eller medudfældning sammen med jern. Ved de 6 prøverunder svinger den totale As(III)-fjernelsen over hele filterdybden (de blå søjler) mellem 94,2 og 99,5 %, se Figur 5-17.

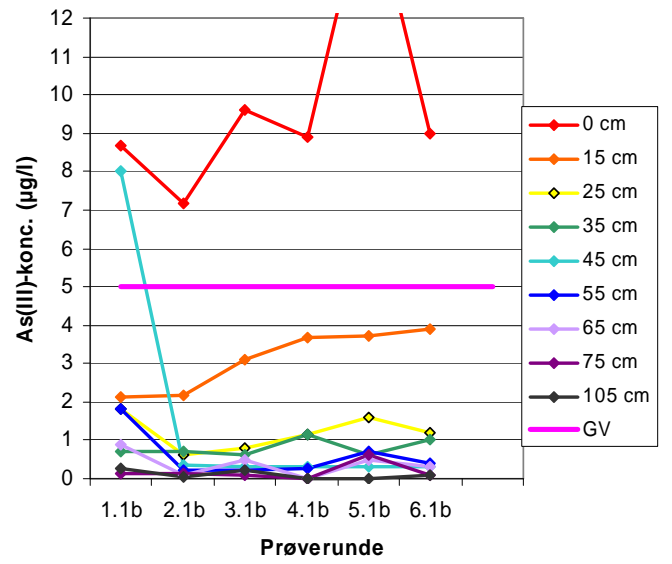
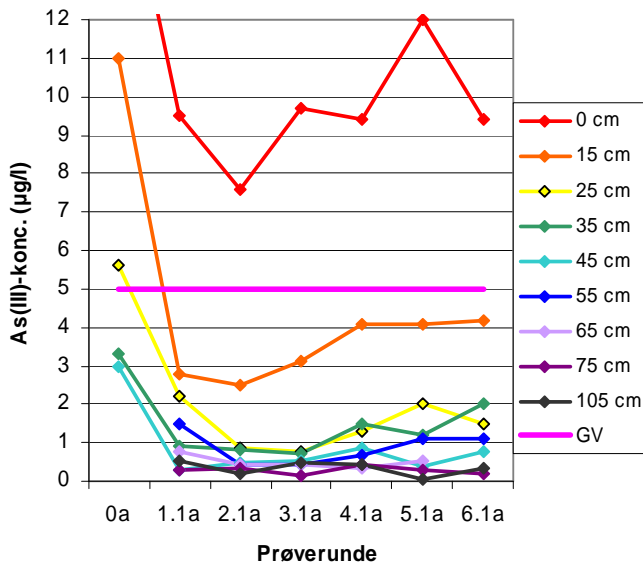
Denne figur er interessant, da der ikke ses nogen forbedret fjernelse af As(III) i de runder, hvor der er doseret jern (runder 2.1, 3.1 og 4.1). På dette grundlag formodes det, at den totale fjernelse af As(III) over hele filter dybden afhænger mest af oxidation til As(V) (som ikke afhænger af jerndosering) og i mindre grad eller slet ikke af sorption/medudfældning i forbindelse med jernoxider.



Figur 5-17 Fjernelse af As(III) over hele filtret, Aarup Vandværk, prøver målt på det kommercielle laboratorium

Figur 5-18 viser indholdet af As(III) i forskellige dybder i filtret for alle runder. Den røde kurve (0 cm) viser at indholdet af As(III) i råvandet svinger omkring 10 µg/l (med undtagelse af runde 0, der viste et højere indhold på 17 µg/l, formentlig fordi boring 6 som har et højere indhold af arsen kørte ved denne runde). Allerede i 15 cm's dybde overholdes grænseværdien på 5 µg/l for så vidt angår As(III) (med undtagelse af Runde 0).

Det bemærkes, at indholdet af As(III) falder jævnt ned igennem filtret og kurvene er ordnet med rød øverst og sort nederst. Det laveste indhold (som er under 0,5 µg/l) findes dermed i den dybeste prøve (105 cm). Hermed er det vist, at afsmittning af As(III) er enten langsommere end de to fjernelsesmekanismer (oxidation og udfældning/sorption) er slet ikke til stede.



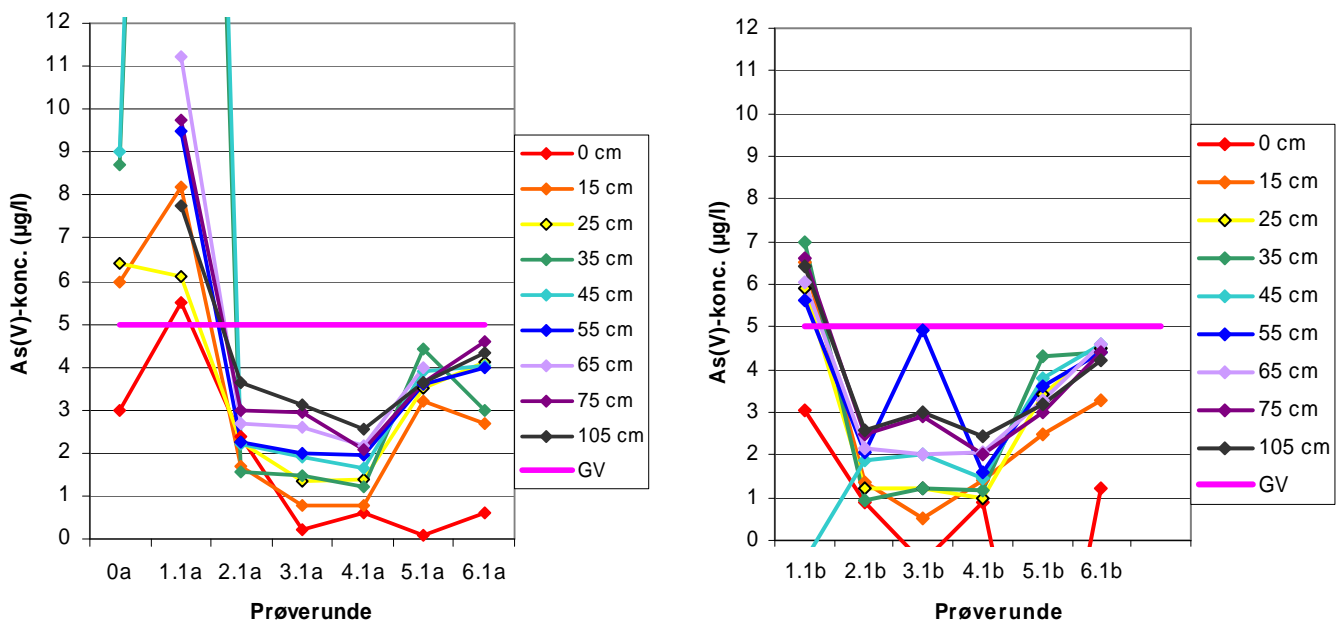
Figur 5-18 As(III) i alle dybder og alle prøverunder, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

5.3.2.5 Fjernelse af As(V)

Figur 5-19 viser indholdet af As(V) i forskellige dybder i filtret for alle runder. Denne parameter er beregnet som forskellen mellem As filtreret og As(III). Den røde kurve (0 cm) viser at indholdet af As(V) i råvandet er lavt og under 1 µg/l i alle runder (undtagen runder 0 og 1).

I modsætning til den tilsvarende kurve for As(III) ses en tydelig dyk i koncentrationer ved de runder, hvor der skete jern dosering (runder 2.1, 3.1 og 4.1). Dette er udtryk for den førnævnte sammenhæng mellem jernkoncentration i råvandet og arsenfjernelse, se Figur 3-4.

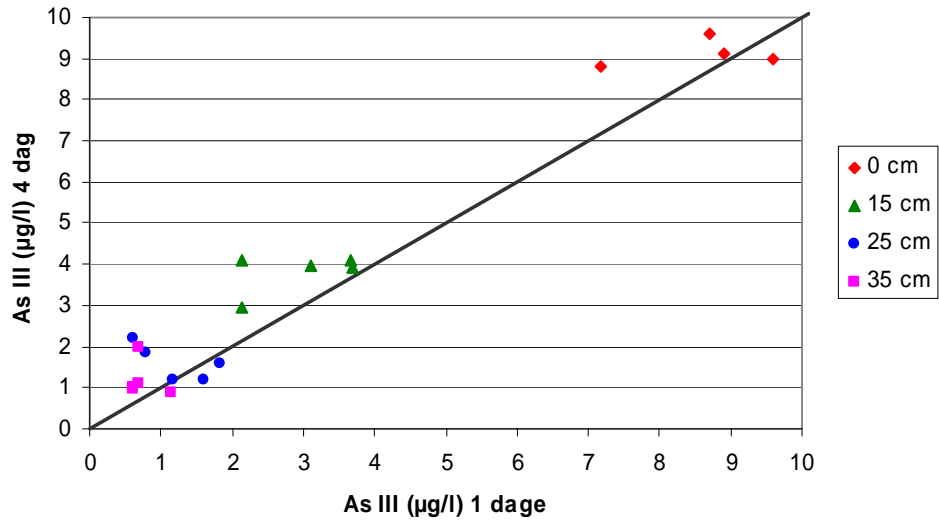
Den dybdemæssige kurveforløb i Figur 5-19 er omvendt af den tilsvarende kurve for As(III). Her er kurverne ordnet med rød nederst og sort øverst. Når der er tale om As(V), findes den laveste koncentration i toppen af filtret (0 cm), dvs. før oxidation er påbegyndt. Herefter stiger koncentrationen af As(V) i takt med stigende dybde i filtret. Den højeste koncentration findes generelt i bunden af filtret (105 cm). Hermed er det vist, at dannelse af opløst As(V) (via oxidation og afsmitning fra filtersandet) er hurtigere eller har større kapacitet end fjernelsesmekanismen (udfældning/sorption).



Figur 5-19 As(V) i alle dybder og alle prøverunder, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

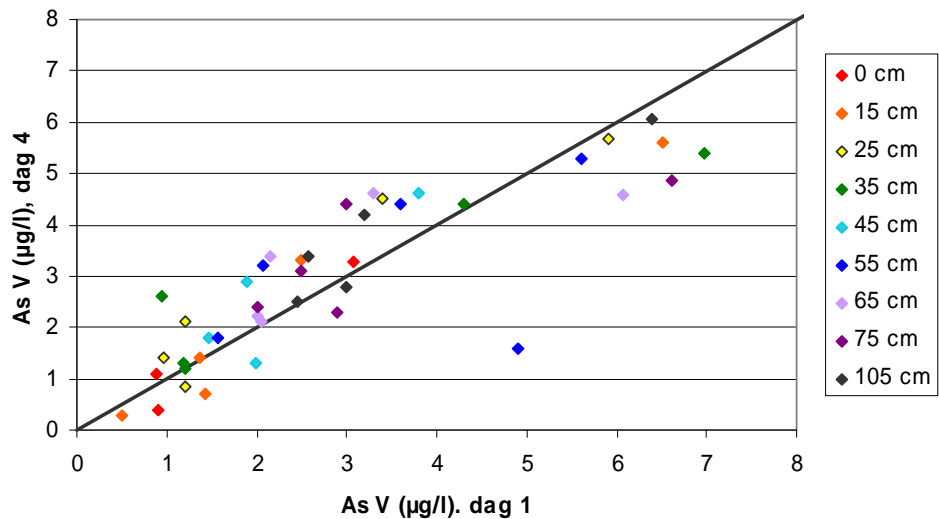
5.3.2.6 Betydning af tiden siden sidste skyl

Figur 5-20 viser betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af As(III). Her sammenlignes SU prøver udtaget dag 1 efter skyl og dag 4 efter skyl. Der ser ud til at være en svag tendens til at As(III)-koncentration er lavere på dag 1 end på dag 4 (de fleste punkter ligger over den sorte linie). Dette tyder på, at oxidation forringes svagt i løbet af filtrets gangtid.



Figur 5-20 Betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af As(III), prøver målt på SU.

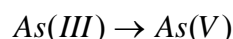
Figur 5-21 viser betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af As(V). Her sammenlignes SU prøver udtaget dag 1 efter skyl og dag 4 efter skyl. Der ser ud til at være en svag tendens til at As(V)-koncentration er lavere på dag 1 end på dag 4 (de fleste punkter ligger over den sorte linie). Dette tyder på, at arsenfjernelse forringes svagt i løbet af filtrets gangtid.



Figur 5-21 Betydningen af tiden siden sidste skyl for fjernelse af As(V), prøver målt på SU.

5.3.2.7 Oxidationskinetik

I det følgende beregnes hastigheden af oxidation af As(III). Lad os antage, at oxidation af As(III) til As(V) er en 1. ordens reaktion. Hermed gælder følgende ligninger:



$$-\frac{d\text{As(III)}}{dt} = k \cdot \text{As(III)}$$

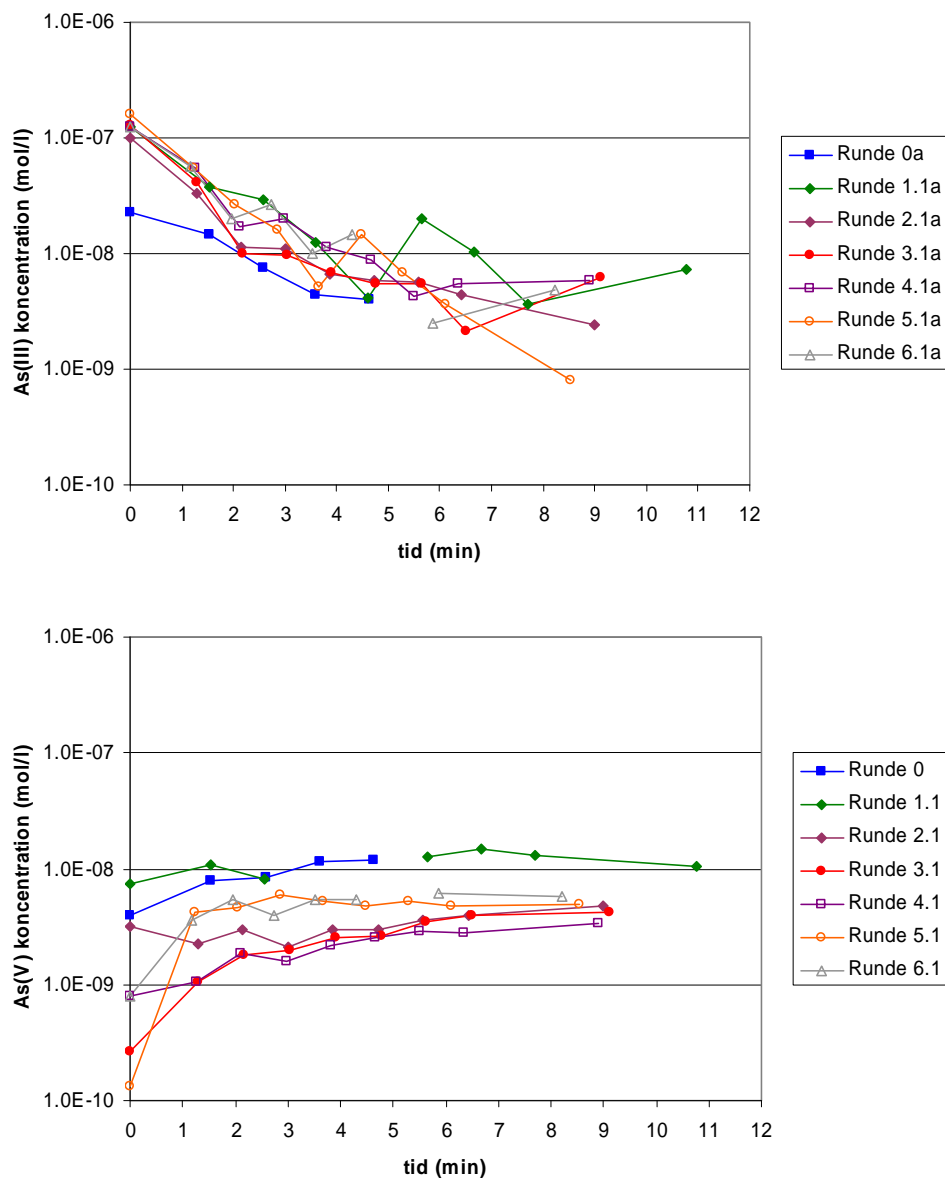
$$\log \text{As(III)} = -\frac{k}{2,30} \cdot t + \log \text{As(III)}_0$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Ligning 5-4 Differentialligning for fjernelse af As(III) og dens løsning

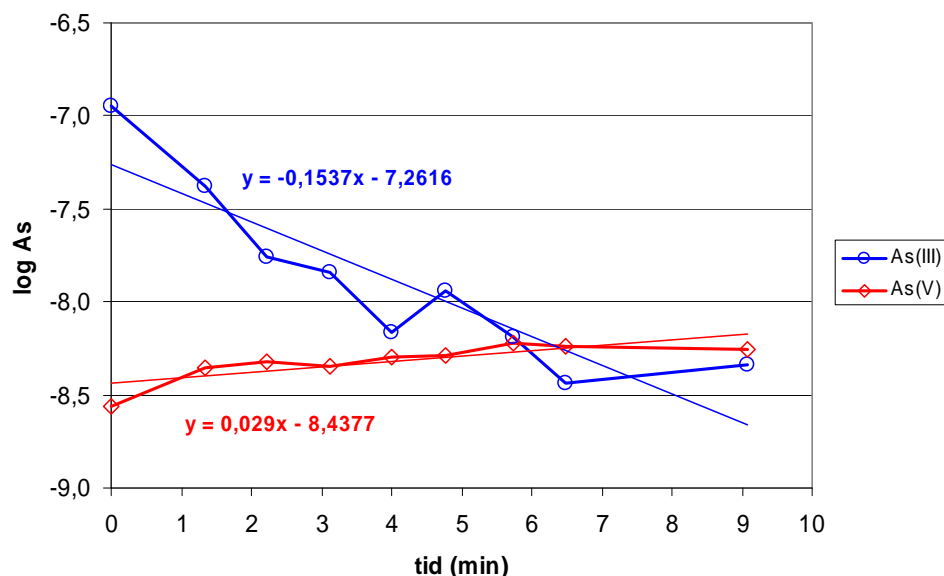
Hermed vil en graf af $\log[\text{As(III)}]_t$ mod tid give en ret linie med en hældning på $-k/2,30$. Den samme fremgangsmåde kan anvendes for dannelse af As(V). Her vil hældningen blot have modsat fortegn, da As(V) dannes mens As(III) fjernes. Det må forventes at bestemmelse af hastighedskonstanten ud fra fjernelse af As(III) er overestimeret, da fjernelseshastigheden ikke kun øges ved oxidation, men også ved sorption. Tilsvarende må det forventes at bestemmelse af hastighedskonstanten ud fra dannelse af As(V) er underestimeret, da dannelse øges ved oxidation, men mindskes af sorption.

Figur 5-22 viser en semilogaritmisk plot af arsenkoncentrationen (III øverst og V nederst) over hele filterdybden mod opholdstid i filtret. Y-aksen viser logaritmen til gennemsnittet af arsenindholdet målt i mol/l for "a" prøver, dvs. målt på det kommercielle laboratorium. Opholdstiden er målt i minutter og beregnet ud fra den aktuelle filterhastighed og en porøsitet på 0,3. Som det ses af graferne har hældningen i de to grafer modsat fortegn da As(III) fjernes mens As(V) dannes. Desuden ses at kurven for As(III) er mest stejl da fjernelsesmekanismerne oxidation og sorption/medudfældning virker i samme retning. Ved As(V) virker de samme dannelsesmekanismerne modsat hinanden.



Figur 5-22 Semilogaritmisk plot af As(III) fjernelse (øverst) og As(V) dannelse (nederst) for alle prøverunder, prøver målt på SU.

Ved at beregne gennemsnitsværdier for alle prøverunder, er disse resultater samlet på Figur 5-23. Det bemærkes, at der er regnet med en lineær regression over hele filterdybden, selvom fjernelse af As(III) er hurtigst i toppen af filtret, hvor der sker en fældning med jern, og langsommere dybere ned i filtret.



Figur 5-23 Semi-logaritmisk plot af oxidation af Arsen (Gennemsnit af alle prøverunder), pH=ca. 7,5, temp=ca. 10°C, målt på kommercielt laboratorium.

De resulterende parametre vises i den følgende tabel:

Tabel 5.3 Kinetiske parametre for arsenoxidation, traditionelt filter.

parameter	enhed	beregning	As(III)	As(V)
hældning		aflæst på grafen	-0,1537	+0,029
K	min ⁻¹	k=hældning•2,3	-0,354	+0,067
halveringstid	min	t _{1/2} =ln2/k	>2,0	<10,3

Den ”rigtige” oxidationshastighed bør ligge i mellem disse to størrelser. De beregnede hastighedskonstanter er i rimelig overensstemmelse med k-værdier på 0,13, 0,19 og 0,27 min⁻¹ fundet i /1/.

Da jern fælder ud allerede efter ca. 3 minutter, og da det er vigtigt, at As(V) er tilstede ved jernudfældning, er det tydeligvis en begrænsning at As(III) oxidation er så langsomt. Hermed er der mulighed for optimering af arsenfjernelse ved at sikre en hurtigere oxidation, evt. ved en præ-oxidation.

5.3.2.8 Afsmitning

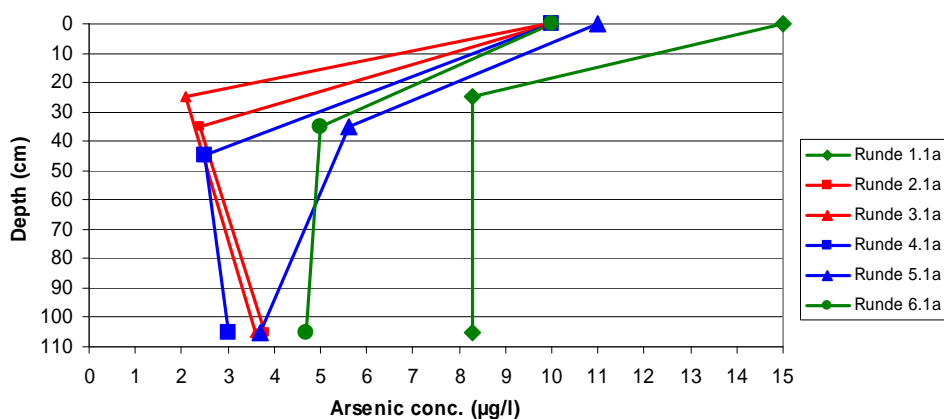
Gennem årene ophober filtermateriale jern, mangan og arsen i de belægninger, der afsættes på filtermaterialets korn. En væsentlig del af det bundne arsen kan afgives igen, fx ved ekstraktion med fosfatopløsning /1/. Det medfører en risiko for, at afgivelse af gammelt, bundent arsen kan sætte grænsen for, hvor rent det behandlede vand kan blive. For eksempel er der på Elmehøj Vandværk /1/ set en markant stigning af vandets arsenindhold ned gennem filtret. Her blev der målt ca. 3 µg/l (i 5 cm’s dybde i filtret) og 14 µg/l (i bunden af filtret) kort tid (samme dag) efter opstart af jern dosering. En lignende – men ikke så markant – effekt ses for Aarup Vandværk, hvor jern dosering blev forøget (forøgelsen fandt sted dagen før prøvetagningen) i forhold til doseringen ugen før, se dybdeprofilen i Figur 5-16.

Puljen af arsen på filtermaterialets belægninger er meget stor. Under en række antagelser (arsenindhold på 1 g/kg filtersand, filterhastighed på 2 m/t, filtertykkelse på 1 m, densitet af filtermaterialet på 1,6 t/m³, driftstid på 12 timer pr. døgn), fås at der er arsen nok i gammelt filtersand til at forurene drikkevandet op til 5 µg/l i 30 – 40 år, hvis hele mængden er tilgængelig. Derfor er udskiftning af gammelt

filtersand kommet på tale i forbindelse med løsning af arsenproblemer. Det har imidlertid været uklart, om arsenen er tilgængelig eller om det bliver hele tiden dækket af friske udfældninger, således at afsmitning kun er et kortvarigt overgangsfænomen. Det bemærkes, at unødigt udskiftning af filtersand skal undgås, da dette ofte medfører en længere indkøringsperiode (specielt for at få mangan- og ammoniumfjernelse i gang) samt risiko for bakteriel kontaminering.

Som vist i dybdeprofilerne (se afsnit 5.3.2.3) er der på Aarup Vandværk set en vis stigning i As(V) i den nederste del af filtret. Dette kan skyldes afsmitning af arsen fra filtersandet til vandfasen. Til vurdering af afsmitning er der udarbejdet en graf /42/, hvor alle As(filt) koncentrationer for indløb og udløb er vist. Derudover vises også en As(filt)-koncentration midt i filtret, hvis den er lavere end udløbskoncentrationen. Hvis koncentrationen i midten af filtret aldrig opnår et lavere indhold end i bunden af filtret er det valgt at vise As(filt)-koncentrationen i 35 cm's dybde. Ved at vise disse 3 målinger ”knækker” kurven.

De røde kurver viser en situation, hvor jern dosering stiger i forhold til forsøget før, mens de blå kurver viser en situation, hvor jern doseringen falder i forhold til forsøget før. De grønne kurver viser ingen ændring i jern dosering (runde 1.1 og 6.1). Det bemærkes, at arsenkoncentrationen i indløbet ved runde 1.1 var højere end de øvrige runder, formentlig fordi andre indvindingsboringer var i drift ved denne runde, se undersøgelsesprogrammet, afsnit 4.4.3.



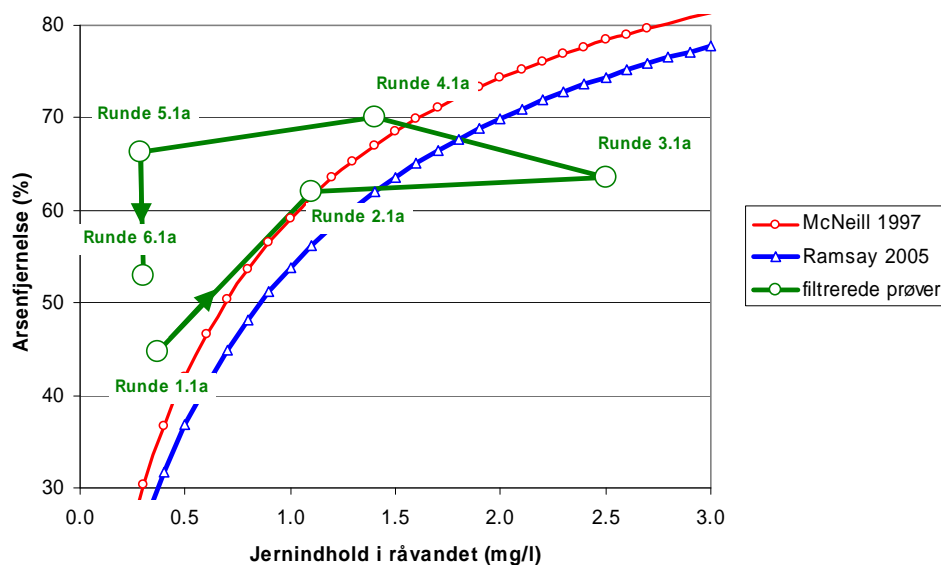
Figur 5-24 Dybdeprofiler for filtreret arsen med indløb, udløb og lavest koncentration midt i filtret for prøver målt på kommercielt laboratorium.

Figur 5-24 viser en tydelig afsmitning af arsen i den nederste del af filtret i de runder (2.1 og 3.1), hvor der sker en stigning i jern dosering. Afsmitningen er mindre i de runder (4.1 og 5.1), hvor der sker et fald i jern dosering. I runde 5.1 er der lige frem en fortsat fjernelse af arsen i den nederste del af filtret (dvs. det modsatte af afsmitning). I de runder (1.1 og 6.1), hvor der sker ingen ændring i jern dosering er den nederste del af filtret neutral (hverken afsmitning eller fortsat fjernelse).

Denne effekt kan forklares ud fra et ligevægts begreb. Når jern dosering stiger således at indløbsvandet får et højere Fe/As-forhold, repræsenterer overfladen af filtermaterialet i den nederste del af filtret stadig den gamle situation med et lavere Fe/As forhold. Det høje Fe/As-forhold i indløbsvandet medfører en forbedret fjernelse af arsen i toppen af filtret, mens den lavere Fe/As-forhold på filtermaterialet i den nederste del af filtret er mindre gunstig for arsenfjernelse, hvorfor der sker en afsmitning. Det omvendte sker, når jern doseringen falder. Når Fe/As-forholdet i rentvandet har været stabilt i flere gangtider, sker der hverken afsmitning eller fortsat fjernelse.

5.3.2.9 Hysteresis (filtermaterialets hukommelseeffekt)

Figur 5-25 viser resultater fra prøver analyseret på det kommercielle laboratorium på et arsenfjernelses plot. Forsøgene startede med råvandets naturligt indhold af jern (0,4 mg/l) i Runde 1.1a. Så blev der doseret stigende mængde jern de næste 2 runder, hvorefter dosering blev formindsket. De sidste 2 runder (5.1a og 6.1a) var uden dosering.



Figur 5-25 Arsenfjernelse ved de 6 runder, Aarup Vandværk, prøver målt på kommercielt laboratorium.

Resultaterne viser et tydeligt hysteresis loop. Hysteresis er en egenskab, hvor der er en forsinkelse mellem en ændring til systemet (ændring i jern doseringsmængden) og en konsekvens (graden af arsenfjernelse). Grafen viser, at man i Runde 1.1 og Runde 5.1 opnår meget forskellig arsenfjernelse, til trods for at begge runder repræsenterer vandbehandling uden jern dosering.

Det viser med stor tydelighed, at graden af arsenfjernelse afhænger af ikke kun af råvandets jernindhold men også af filtrets umiddelbare forhistorie. Man kan sige, at filtersandet kan huske, hvad det har været udsat for af jern og arsen i råvandet i de foregående uger. I forhold til erfaringskurverne, bliver arsenfjernelsen derfor ringere end forventet ved stigende jern dosering og bedre end forventet ved faldende jern dosering.

Spørgsmålet er så, hvor lang en periode hukommelseeffekten gælder for. Ved ovenstående forsøg kan man se, at 3 uger (intervallet mellem Runde 5.1a og Runde 6.1a) ikke helt var nok til at komme tilbage til udgangspunktet. Umiddelbart forventes det, at arsenfjernelsen vil være tilbage ved udgangspunktet efter et par måneder.

Længden af hukommelseeffekten kan meget vel afhænge af såvel filterskylningsfrekvens som mængden af doseret jern. Man vil umiddelbart forvente, at skylleprocessen er med til at fremme en hurtigere ligevægt. Hermed kan en bedre tommelfingerregel evt. være 5-10 returskylninger, før systemet igen opnår ligevægt efter en ændring i jern dosering.

Disse resultater tyder på, at der ikke er nogen ide i at udskifte filtersandet da afsmitning kun finder sted i en kort periode efter jern dosering øges.

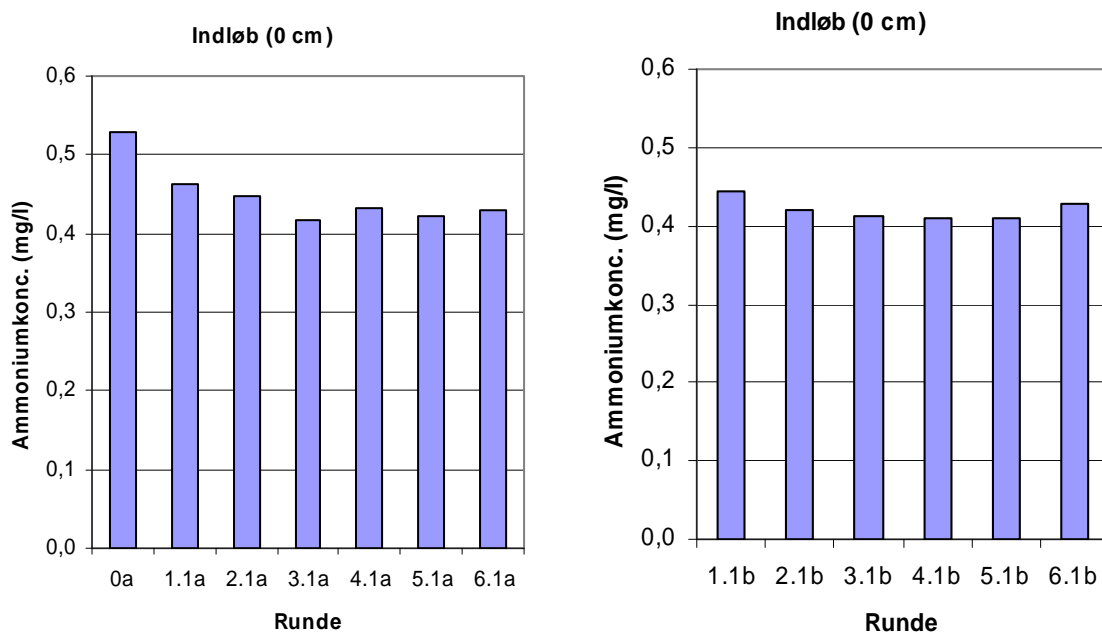
5.3.3 Ammonium ved traditionelt filter

De samme syv prøverunder som ved jernmålingerne er gældende for ammoniummålinger, se Tabel 5.2. Prøverunder benævnt "a" blev analyseret på det kommercielle laboratorium mens prøverunder benævnt "b" blev analyseret på SU. Prøverne blev ikke filtreret ved udtagning. Der blev anvendt lidt forskellige spektrofotometriske analysemetoder ved de 2 sæt prøver. Det bemærkes, at ammoniumfjernelse er vigtig i forbindelse med arsenfjernelse, da én af de potentielle ulemper med jern doseringsmetoden er netop forringelse af ammoniumfjernelse.

5.3.3.1 Ammonium i indløbet

Figur 5-26 viser indholdet af ammonium (ufiltreret) ved indløbet til filtret (0 cm). Prøverne er udtaget 1 dag efter et skyl og målt ved det kommercielle laboratorium (a) og ved SU (b), se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4.

I graferne er der god overensstemmelse mellem "a" prøver og "b" prøver. Som det ses ligger indholdet af ammonium i indløbet konstant omkring 0,4 – 0,5 mg/l.



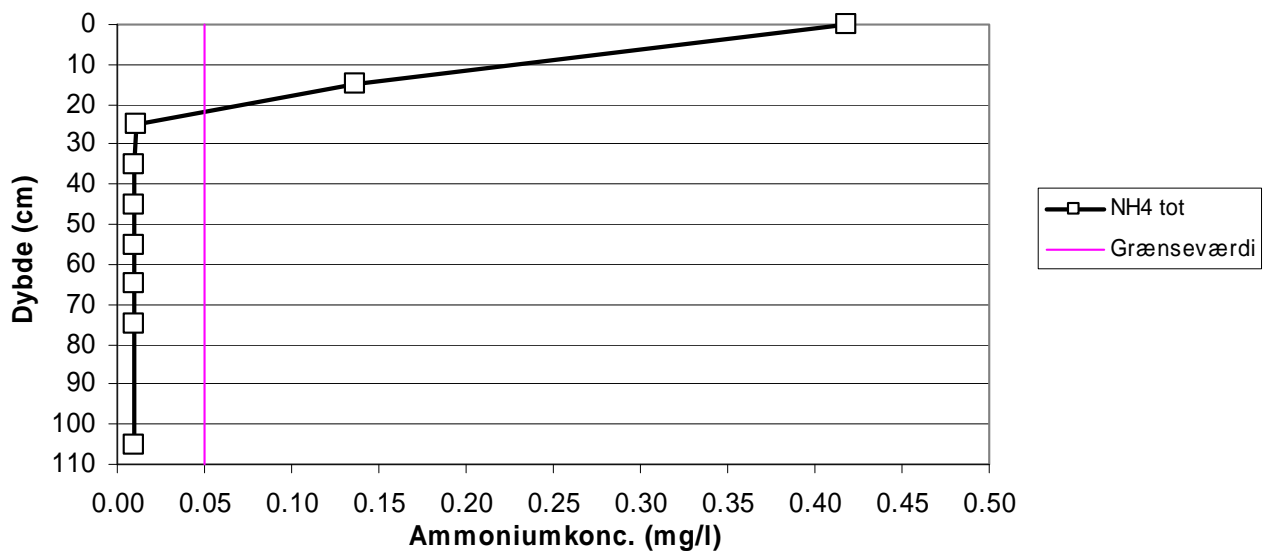
Figur 5-26 Ammoniumindhold i indløbet, Aarup Vandværk, målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

Det bemærkes, at ammoniumindholdet i udløbet (105 cm) er udeladt, da der var under metodens detektionsgrænse i alle tilfælde.

5.3.3.2 Profil

Figur 5-27 viser et eksempel på dybdeprofiler af ammonium for prøver udtaget fra Aarup Vandværk ved hjælp af prøvesonden. Dette eksempel omhandler prøver fra runde 3.1 (3. runde, 1. dag efter skyl), hvor der blev doseret 1,6 mg/l jern, se undersøgelsesprogrammet, Tabel 4.4. Resultater for samtlige prøver angives i Bilag 5.

Som det ses af grafen er ammonium fjernet i toppen af grafen, således at grænseværdien på 0,05 mg/l er overholdt allerede i 25 cm's dybde.

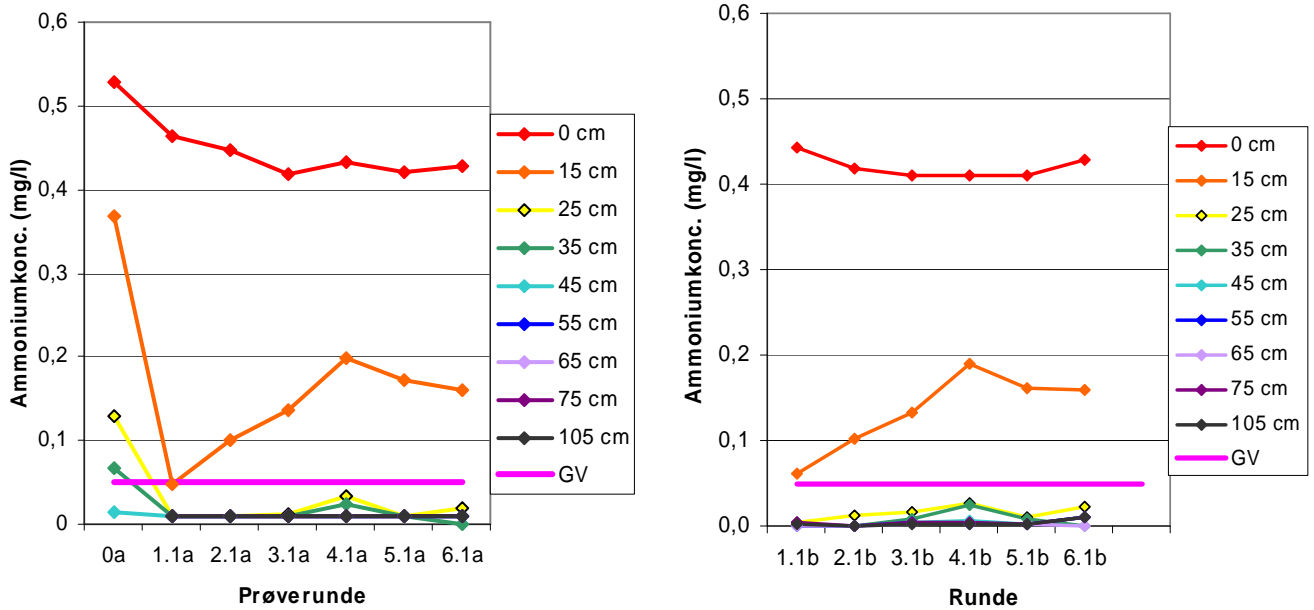


Figur 5-27 Analyseresultater fra niveaubestemte vandprøver, Aarup Vandværk (prøverunde 3.1a, jern dosering 1,6 mg/l).

Figur 5-28 viser indholdet af ammonium i forskellige dybder i filtret for alle runder. Den røde kurve (0 cm) viser et svagt faldende ammoniumindhold i råvandet gennem den første del af undersøgelsesperioden. Årsagen til den høje ammoniumindhold i 15 cm's dybde (oraange kurve) i runde 0 kendes ikke.

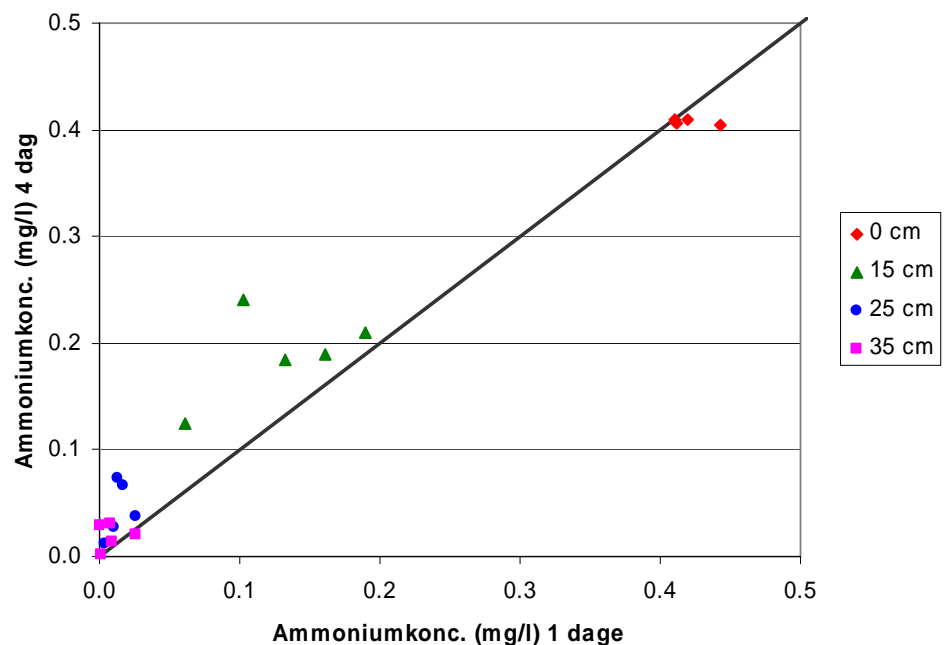
Det er interessant at notere, at ammoniumfjernelse sker i de øverste 25 cm af filtret, dvs. samme sted som jernfjernelsen. Dette ses tydeligt på profilkurverne i Figur 5-8. Samtlige resultater angives i Bilag 5. Det bemærkes, at dette resultat er i modsætning til en ofte hørt regel om, at ammoniumfjernelse påbegyndes først efter jern er fældet ud. Det formodes, at returskylning blander kornene af filtermaterialet, således at en biofilm, der er i stand til at udføre nitrifikation findes i alle dybder umiddelbart efter en skylning. Det understreges, at resultaterne her er fra prøver udtaget ét døgn efter returskylning.

I de dybere lag (15 og 35 cm) viser grafen en lille top ved prøverunde 4.1. Dette repræsenterer det tidspunkt, hvor filtret har været belastet af supplerende jern i længst tid. Da ammoniumdannelse foretages af mikroorganismer, ser man ofte en forsinket reaktion til ændrede levevilkår. Hermed kan kurven være udtryk for, at der sker en forringet ammoniumfjernelse efter længere tids dosering af supplerende jern. Det vurderes dog, at grundlaget er for spinkel til at afgøre, om den noterede top er udtryk for tilfældigheder eller er signifikant.



Figur 5-28 Ammonium i alle dybder og alle prøverunder målt på kommercielt laboratorium (a) og SU (b).

Figur 5-29 viser betydningen af tiden siden sidste skyl for ammoniumfjernelse. Her sammenlignes resultater fra SU for prøver udtaget dag 1 efter skyl og dag 4 efter skyl. Afvigelsen af råvandets ammoniumindhold (0 cm) fra den sorte linie er udtryk for summen af svingninger i råvandskvaliteten og analyseusikkerhed. De øvrige punkter viser en svag tendens til at der er fjernet knap så meget ammonium på dag 4 som på dag 1 (dvs. der er mere ammonium tilbage på dag 4). Det betyder, at der er en svag tendens til at nitrifikationseffektiviteten i toppen af filtret er højest lige efter et skyl og falder derefter. Tendensen er dog svag.



Figur 5-29 Betydningen af tiden siden sidste skyl for ammoniumfjernelse

5.3.3.3 Reaktionskinetik

I dette afsnit udføres kinetiske beregninger for at bestemme reaktionshastigheden for omdannelse af ammonium. Følgende ligninger gælder, hvis man antager en første ordens reaktion.

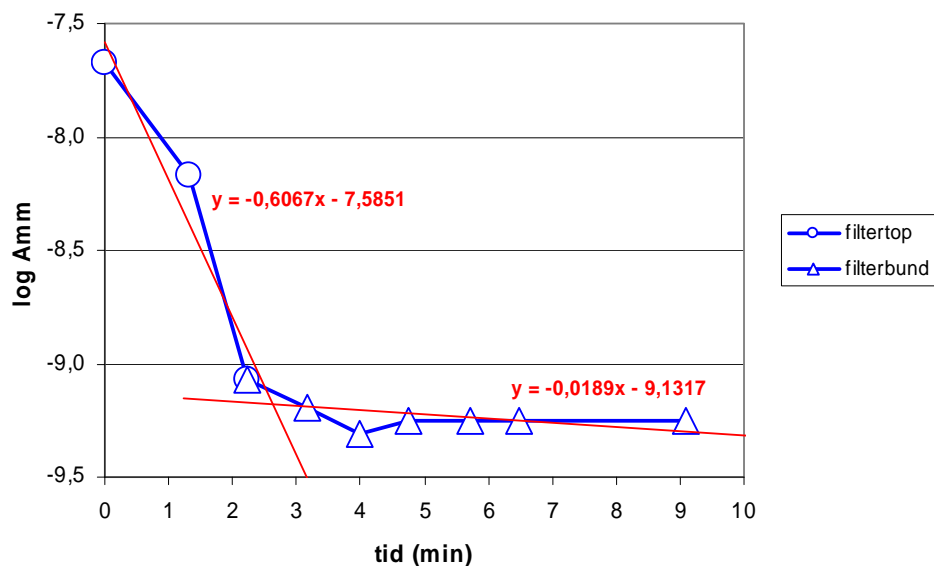
$$-\frac{d(\text{Amm})}{dt} = k(\text{Amm})$$

$$\log(\text{Amm}) = -\frac{k}{2,30} \cdot t + \log(\text{Amm})_0$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Ligning 5-5 Kinetiske beregninger for omdannelse af Ammonium

Figur 5-30 viser en semilogaritmisk plot af ammonium over hele filterdybden mod opholdstid i filtret. Y-aksen viser logaritmen til gennemsnittet af ammoniumindholdet målt i mol/l for ”a” prøver, dvs. målt på det kommercielle laboratorium. X-aksen er opholdstiden i minutter, beregnet ud fra den aktuelle filterhastighed og en porøsitet på 0,3. Grafen viser linear regression for både den øverste del af filtret (hvor omdannelsen er hurtig) og den nederste del af filtret (hvor omdannelsen er komplet).



Figur 5-30 Semilogaritmisk plot af ammoniumfjernelse (gennemsnit for alle prøverunder), pH=ca. 7,5, temp=ca. 10°C, målt på kommercielt laboratorium.

I følge Ligning 5-5 er hældningen af de rette linier lig med $-k/2,30$. For den øverste del af filtret er hældningen $-0,6067$, svarende til en hastighedskonstant på $k=-1,39 \text{ min}^{-1}$. Halveringstiden for omdannelse af ammonium i den øverste del af filtret beregnes efter Ligning 5-5 til ca. 0,5 minutter. Det er ikke usædvanlig på danske vandværker, at halveringstiden for ammoniumfjernelse er i størrelsesorden 1-5 minutter (og 10 minutter, hvor processen er træg). Derfor må nitrifikationskinetikken på Aarup Vandværk anses for værende meget god.

5.4 Dynamisk sandfilter ved Nørre Aaby Vandværk

Der blev udført 4 forsøgsrunder på et dynamisk sandfilter på Nørre Aaby Vandværk, se undersøgelsesprogrammet i afsnit 4.5.2.

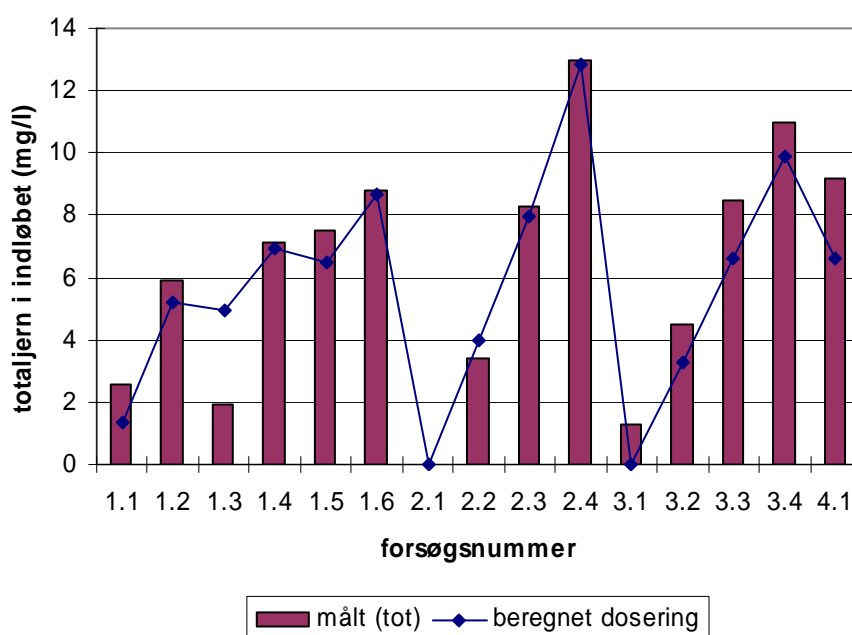
5.4.1 Jern ved dynamisk sandfilter

I dette afsnit omtales analyseresultater for jern ved undersøgelsen. Det bemærkes, at prøverne udelukkende blev analyseret på det kommercielle laboratorium Miljølaboratoriet. Det første del-afsnit kontrollerer, om den beregnede jern doseringsmængde stemmer overens med de faktiske målinger. De næste to del-afsnit omhandler jernindholdet i pilotfiltrets indløb henholdsvis udløb. Afsnittet afsluttes med 2 forhold, der er vigtige for jernfjernelse i filtre, nemlig oxidationskinetik for Fe(II) og fjernelse af partikulært jern.

5.4.1.1 Doseringskontrol

Som kontrol af jern doseringens nøjagtighed viser Figur 5-31 en sammenligning af det målte indhold af jern (ufiltreret) i det vand, der løber ind til pilotanlægget og den beregnede doseringsmængde af jern. Bemærk ved prøver fra runderne 1, 3 og 4, at indløbet bestod af jernholdigt, iltet råvand fra vandværket. Hermed bør den beregnede jern dosering (kurven) være ca. 1,3 mg/l lavere end totaljernindholdet (staverne) ved disse runder. I runde 2 bør den beregnede doseringsmængde være lig det målte jernindhold, da der blev anvendt jernfrit rentvand til indløb.

Doseringsmængden blev beregnet ud fra det antal slag per minut som doseringspumpen var indstillet til samt doseringsmængden per slag, fastlagt ud fra en kalibrering af pumpen. Desuden indgik vandflowet gennem anlægget i beregningen, hvor flowet målt med vandur og stopur.

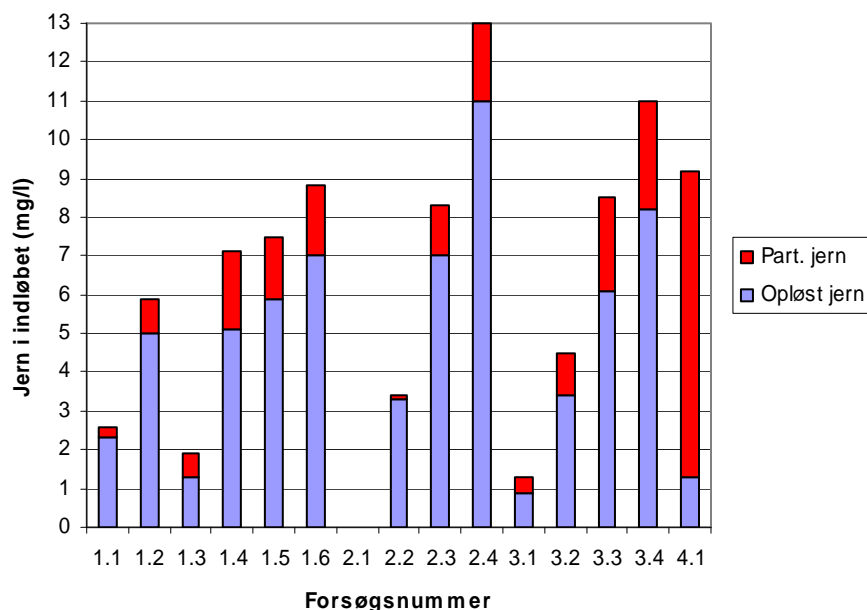


Figur 5-31 Kontrol af jern doseringens nøjagtighed

Figur 5-31 viser generelt en god overensstemmelse mellem den målte værdi og den beregnede værdi af den anvendte jerdosering. Runde 1.3 viser en undtagelse. Her ses, at den målte jernmængde var meget mindre end forventet. Det bemærkes, at en feltmåling med Dr. Lange udstyr viste 6,9 mg/l jern, så det formodes, at laboratoriemålingen har været forkert.

5.4.1.2 Jern i indløbet

Figur 5-32 viser jernindholdet i indløbet, fordelt mellem opløst jern (jernkoncentrationen, der kunne passere en 0,2 µm filter) og partikulært jern (forskellen mellem ufiltreret og filtreret jern).



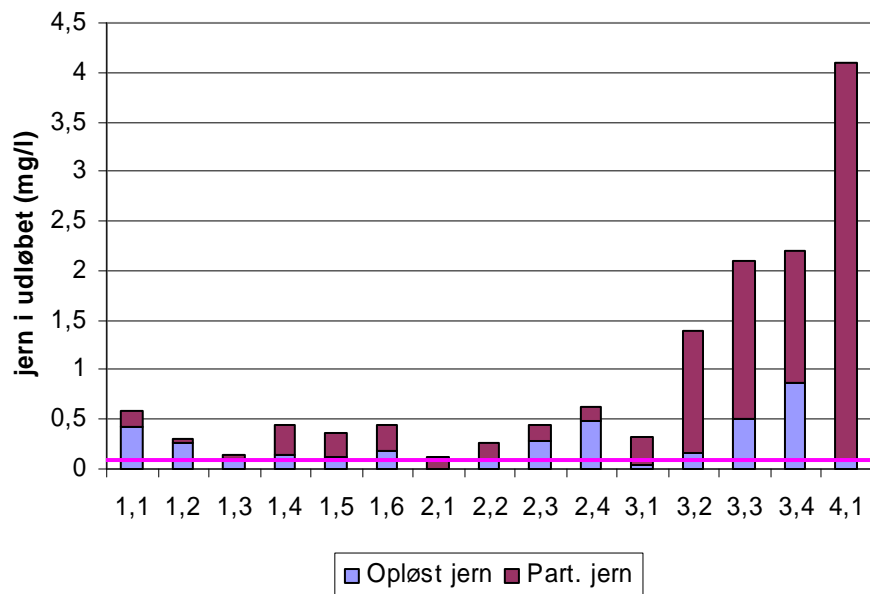
Figur 5-32 Jernindholdet i indløbet, fordel mellem opløst og partikulært jern

Som det ses af Figur 5-32, var jernindhold i runderne 1, 2 og 3 hovedsagelig på opløst form. Normalt vil man antage, at såvel råvand som doseringsvæsken jern(II)chlorid indeholder udelukkende opløst jern. Resultaterne viser dog at lidt jern alligevel når at blive omdannet til partikulært jern i den kort tid, der går fra at vandet iltes til det når målestedet. Generelt er partikulært vand i iltet råvand uønsket, da det (specielt hvis der er tale om små partikler), kan være mere vanskelig at fjerne på et sandfilter end opløst jern.

Figuren viser som forventet at hovedparten af jernet i runde 4 (hvor der blev anvendt jern(III)chlorid som doseringsvæske), var partikulært. Når den doserede jern (der består af Fe(III)), der er opløst på grund af den lave pH-værdi) opblandes med råvand, stiger pH straks fra doseringsvæskens pH på 0-1 til indløbsvandets pH på 7-8. Dette medfører en næsten total omdannelse til partikulært jern. Det tilbageværende opløste jern stammer formentlig fra råvandet.

5.4.1.3 Jern i udløbet

Figur 5-33 viser at det målte jernindhold i udløbet, fordelt på opløst og partikulært form.



Figur 5-33 Udløbets jernindhold, fordelt mellem opløst og partikulært form

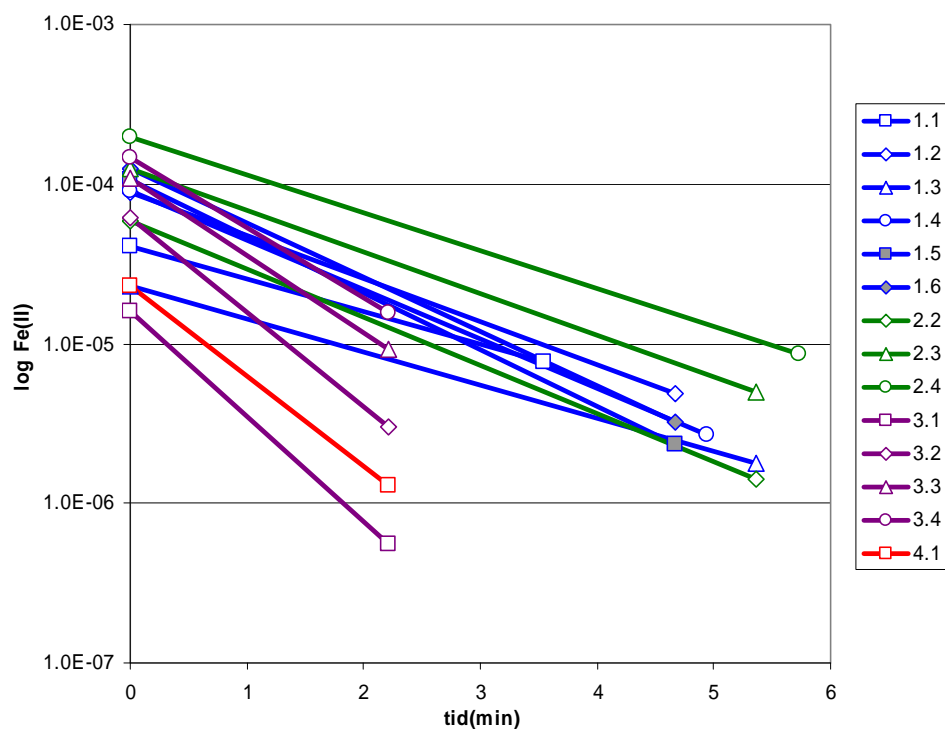
Figuren viser, at ingen af runderne overholder grænseværdien for jern på 0,1 mg/l ved de givne forsøgsforhold. Generelt er jernindholdet i det behandlede vand dog under 0,5 mg/l. Hermed er det vanskeligt at se, hvordan et dynamisk sandfilter skal kunne bruges til arsenfjernelse som et efterfilter umiddelbart før rentvandstanken. Dette vil i givet fald kræve optimering for at få fjernet det sidste jern.

I runde 3 og 4 (hvor der er anvendt høj filterhastighed) er jernindholdet i det behandlede vand væsentligt højere end ved de andre runder. Dette gælder specielt for partikulært jern. Hermed er pilotanlægget tydeligvis ikke i stand til at klare den anvendte jernbelastning ved runde 3.2, 3.3, 3.4 samt 4.1 ved de anvendte betingelser. Det kan være, at anvendelse af en mindre kornstørrelse for filtermaterialet kunne delvist afhjælpe problemet (se afsnit 4.5.1).

Figur 5-29 viser også, at en væsentlig del af det jern, der ikke fjernes i filtret stadig er på opløst Fe(II) form. Hvis jern i udløbet skyldes utilstrækkelig skylning eller afskrabning af sandkornenes belægning som følge af sandets bevægelse i filtret vil man forvente at jernet vil være på partikulært form. Det opløste jern skyldes dermed ikke disse problemer. I stedet, kan problemet med opløst jern skyldes for langsom oxidation af Fe(II). Det kan være, at dette problem vil afhjælpes i takt med at belægningerne på sandkornene modnes, således at forstå at en noget længerevarende indkøringsproces kan være nødvendig for at opnå optimale betingelser for oxidation af jern(II).

5.4.1.4 Oxidationskinetik for Fe(II)

Reaktionshastigheden for oxidation af Fe(II) kan bestemmes ved at afbilde jernkoncentration i pilotfiltrets indløb og udløb på et semilogaritmisk plot, se Figur 5-34. For at bestemme reaktionstiden (x-aksen) antages følgende forhold ved filtret: En porøsitet på 0,3 og en filterdybde på 140 cm.



Figur 5-34 Semilogaritmisk plot af Fe(II) fjernelse. pH=ca. 7,6, temp=ca.10°C, målt på kommercielt laboratorium.

Som det ses af grafen, er der forholdsvis begrænset forskel i hældningen af kurverne fra de 4 forskellige runder. Reaktionshastigheden, udtrykt som første ordens konstant, og halveringstiden beregnes som i Ligning 5-3 og ses i Tabel 5.4.

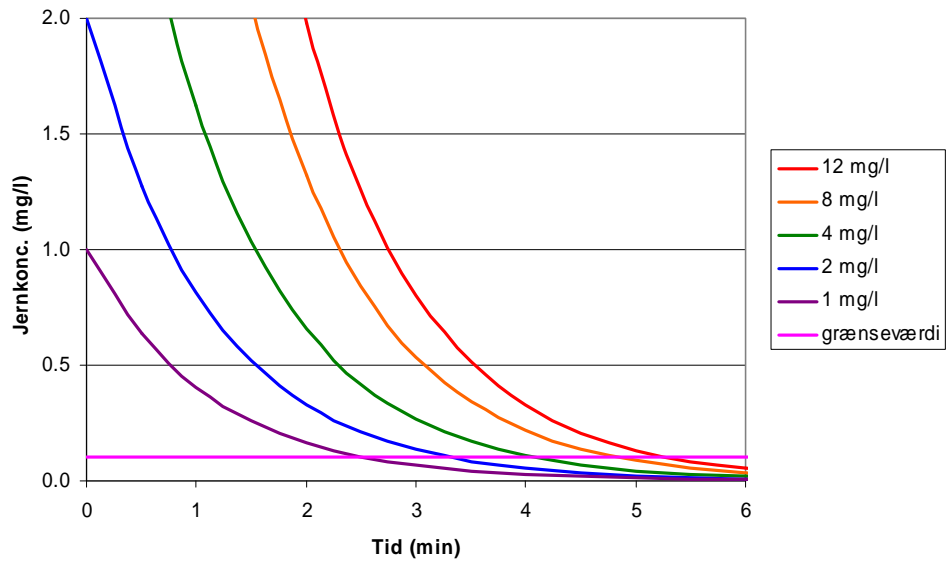
Tabel 5.4 Første ordens reaktions konstant og halveringstid for jernfjernelse for alle runder, dynamisk sandfilter.

parameter	enheder	minimum	maksimum	middel
k	min ⁻¹	-1,5	-0,5	-0,9
halveringstid	min	0,5	1,5	0,9

Disse værdier kan sammenlignes med værdier fra Aarup Vandværks filter, hvor man fandt $k = -1,6 \text{ min}^{-1}$ og halveringstiden = 0,4 minutter, se afsnit 5.3.1.6. Den lidt længere halveringstid ved det dynamiske sandfilter kan muligvis skyldes det umodne filtermateriale uden fx manganoxidbelægninger.

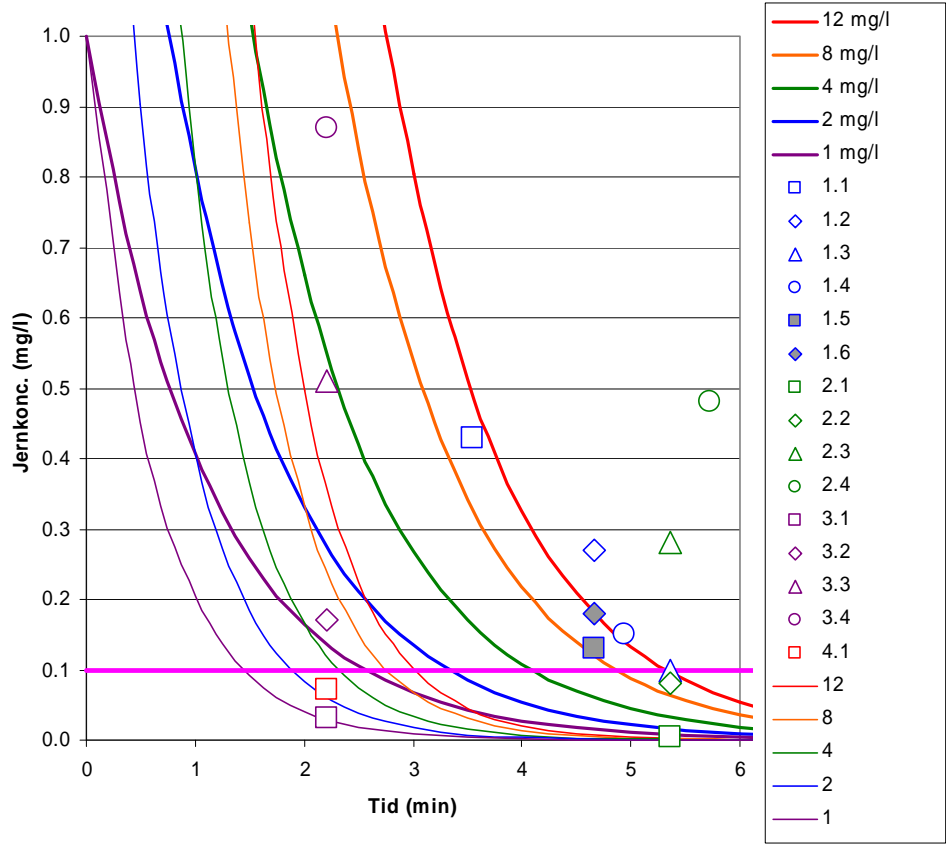
Vandets opholdstid i pilotfiltret varierede fra ca. 2 – 6 minutter, kortest i runde 3 og 4 med de høje filterhastigheder, se filterhastigheder i Tabel 4.7. Disse opholdstider kan sammenlignes med den aktuelle middel halveringstid på 0,9 minutter.

Figur 5-35 viser jernfjernelse over tid med den aktuelle middel halveringstid og forskellige doseringskoncentrationer. Her kan man se den nødvendige opholdstid i filtret for at opnå overholdelse af grænseværdien på 0,1 mg/l, der vises som en lodret lille streg. Hvis der eksempelvis skulle doseres 8 mg/l jern (orange kurve), skal der bruges knap 5 halveringstider for at få jern under grænseværdien på 0,1 mg/l. Med en middel halveringstid på 0,9 minutter, svarer 5 halveringstider til en nødvendig opholdstid på 4,5 minutter. Ved runde 3 og 4 var opholdstiden kun 2,2 minutter. Hermed er det klart, at filterhastigheden var for stor.



Figur 5-35 Jernfjernelse over tid ved forskellige doseringskoncentrationer, første ordens konstant antaget $K=-1,0$.

I Figur 5-36 ses de målte udløbskoncentrationen for jern (forskellige symboler) plottet mod opholdstiden for de 4 forskellige forsøgsrunder ved Nørre Aaby Vandværk. Desuden ses den teoretiske jernfjernelse over tid for forskellige startkoncentrationer hastighedskonstanter (streger). Formålet med grafen er at aflæse, hvor stor en opholdstid der vil være påkrævet, for at udløbskoncentrationen kan overholde grænseværdien for jern på 0,1 mg/l.



Figur 5-36 Opholdstiden og koncentration af totaljern i udløbet, dynamisk sandfilter, Nørre Aaby Vandværk. De tykke streger svarer til $K=-0,9$ (første ordens konstant for Nørre Aaby) og de tynde streger svarer til $K=-1,59$ (første ordens konstant for Aarup)

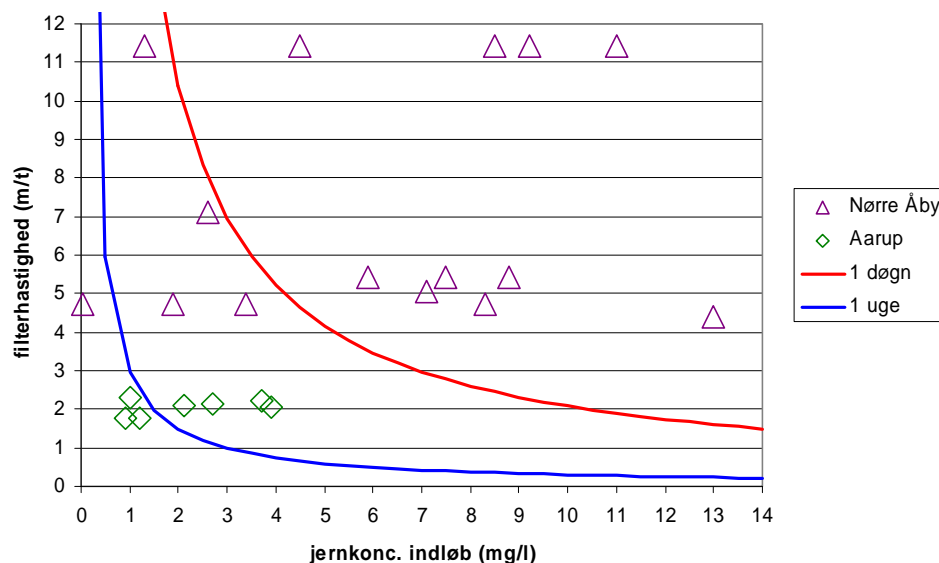
Hvis man fx kigger på runde 3.3 (lilla trekant ved en opholdstid på 2,2 minutter) kan man følge den tykke grønne linie (svarende til middelkinetikken på Nørre Aaby) ned til en koncentration på 0,1 mg/l og derved ses, at en opholdstid på yderligere 2 minutter vil være påkrævet for at overholde drikkevandskriteriet. Hvis man i stedet følger den tynde røde linie (svarende til middelkinetikken ved Aarup) ses, at yderligere 1 minuts opholdstid vil være tilstrækkelig. I begge tilfælde er den nødvendige opholdstid væsentlig længere end den faktiske. Hermed kan man fastslå, at opholdstiden vil være en væsentlig faktor ved dimensionering af et nyt anlæg.

5.4.1.5 Fjernelse af partikulært jern

Mellem to skylninger stiger filtrets indhold af tilbageholdte jernpartikler med tiden. Dette medfører et stigende trykfald over filtret, samt et ændret strømningmønster rundt om filterkornene. På et tidspunkt – før der sker gennembrud af jern i rentvandet (eller ved et for stort trykfald), bliver returskylning nødvendig.

Figur 5-37 er en belastningsgraf, hvor akserne udgøres af de to belastningsparametre: filterhastighed og jernkoncentration. De fuldt optrukne linier viser den maksimale anbefalede belastning, hvis der udføres en ugentlig skylning (blå) og en daglig skylning (rød). Kurven er baseret på en tommelfingerregel for kvartsfiltre om, at den maksimale belastning med jern mellem filterskylning er 0,5 kg Fe/m². Desuden antages, at vandværket kører 24 timer i døgnet.

Punkterne på grafen er jernbelastningen ved de forskellige forsøgsrunder ved det traditionelle filter ved Aarup Vandværk og det dynamiske sandfilter på Nørre Aaby Vandværk.

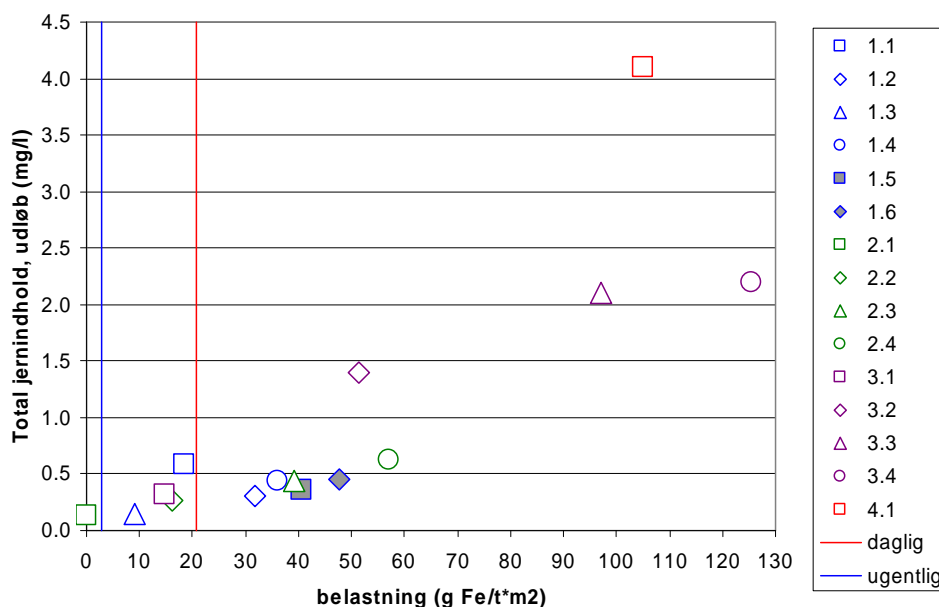


Figur 5-37 Belastningsgraf af filterhastighed mod jernindhold i indløbsvandet.

Som det ses af grafen er belastningen ved Aarup Vandværk forholdsvis lav. Ved de højeste jern doseringer er en ugentlig skylning dog i underkantet.

Jernbelastningen på Nørre Aaby ses at være helt anderledes, og som planlagt betydeligt højere. Her skal man huske, at evnen til at klare en høj belastning netop er styrken ved et dynamisk sandfilter. Tommelfingerreglen om en belastning på 0,5 kg Fe/m² mellem skyl er ikke direkte relevant for et dynamisk filter, da skylning foregår kontinuerlig.

Figur 5-38 er en anden type belastningsgraf, hvor resultater for jern i udløbet fra det dynamiske sandfilter vises. I denne graf vises belastningens slutresultat i form af jernkoncentrationen i udløbet på y-aksen og filtrets belastning (i gram afsat jern pr. time pr. kvadratmeter filterareal) på x-aksen. Filtrets belastning i $g/t/m^2$ kan opfattes som et nøgletal, hvori både filterhastighed og jernkoncentration i indløbet indgår. De lodrette streger i Figur 5-38 viser, i lighed med kurverne i Figur 5-37, den maksimale anbefalede belastning, hvis der ønskes udført en ugentlig skylning (blå) henholdsvis en daglig skylning (rød), under forudsætning at der sigtes efter en belastning på op til $0,5 \text{ kg Fe}/m^2$ mellem skylninger.



Figur 5-38 Jernindhold i det behandlede vand som funktion af filtrets belastning, Nørre Aaby Vandværk

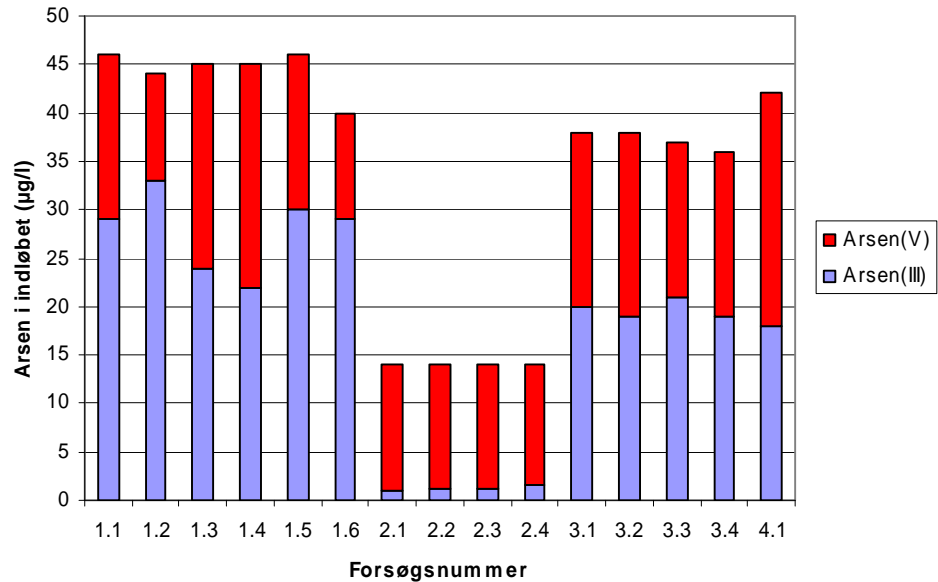
Grafen viser at runde 2.1 (rentvand, jern dosering = $0 \text{ mg}/l$) har naturligvis en jernbelastning, der ligger under niveauet for ugentlig skylning. Runderne 1.1, 1.3, 2.2 og 3.1 (med jern dosering på hhv. 1,9, 3,4 og 1,3 $\text{mg Fe}/l$ i indløbsvandet) har en belastning, der ligger under niveauet for daglig skylning. Alle de andre runder har belastninger, der ligger over det, der på et traditionelt filter kunne klares ved daglig skylning. Med andre ord blev det dynamiske sandfilter belastet hårdere end man normalt belaster traditionelle filtre. Dette har været hensigten med forsøgene, for at finde ud af, hvor meget belastning det dynamiske filter kunne klare under pilotskala forhold.

Det er ikke overraskende at koncentrationen af jern i udløbet stiger med stigende belastning. Det ses endvidere, at de hurtige filterhastigheder (runde 3 og 4) har en dårligere jernfjernelse end de langsomme filterhastigheder (runde 1 og 2) selv i situationer, hvor belastningen er ens. Specielt runde 4.1 (hvor der blev anvendt et Fe(III)-produkt til dosering) viste en ringe jernfjernelse. Dette tyder på, at det ikke er et spørgsmål om overskridelse af filtrets kapacitet, men nærmere en kombination af manglende opholdstid og tilbageholdelsesevne overfor partikler. Hermed er det nærliggende, at en ændring i pH (øget pH) eller dosering af et egnet flokkuleringsmiddel vil kunne afhjælpe situationen. En mindre kornstørrelse for filtermaterialet kunne evt. også hjælpe. Anvendelse af Fe(III) produkter må formodes at være mindre egnet end Fe(II) produkter til dette formål.

5.4.2 Arsen ved dynamisk sandfilter

5.4.2.1 Arsen i indløbet

Tidligere undersøgelser /2/ har vist, at langt hovedparten af arsen i dansk grundvand (vandværkernes råvand) er på den reducerede As(III) form, mens hovedparten af det tilbageværende arsen efter filtrering (vandværkernes rentvand) består af den oxiderede As(V) form. Figur 5-39 viser arsenindholdet i indløbet til pilotfiltret for prøver analyseret på kommercielt laboratorium.

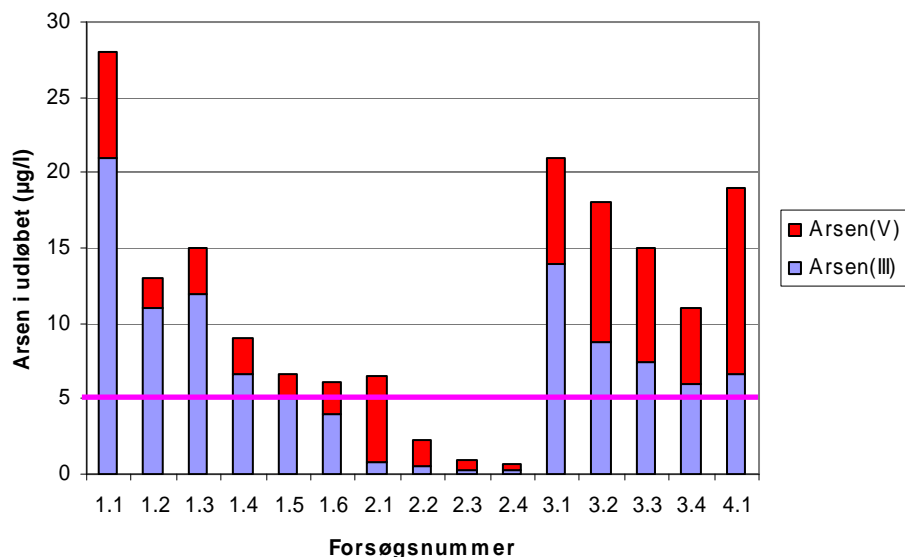


Figur 5-39 Arsenindholdet i indløbet, specieret som As(III) og As(V)

Som det ses af grafen i figur 5-35 er indholdet højest (36 – 46 µg/l) i runde 1, 3 og 4, hvor indløbet bestod af iltet råvand og laveste indhold (14 µg/l) i runde 2, hvor indløbet bestod af rentvand fra Nørre Aaby vandværk. Disse værdier er nogenlunde i overensstemmelse med tidligere målte værdier fra vandværket. Som forventet består det iltede råvand hovedsageligt (i gennemsnit 58%) af As(III), mens rentvandet hovedsageligt (i gennemsnit 91%) består af As(V).

5.4.2.2 Arsen i udløbet

Tidligere undersøgelser /2/ har vist, at langt hovedparten af det tilbageværende arsen efter almindelig filtrering på et vandværk normalt er blevet omdannet fra den reducerede As(III) form til den oxiderede As(V) form. Figur 5-40 viser det specierede arsenindhold i udløbet fra pilotfiltret for prøver analyseret på kommercielt laboratorium.



Figur 5-40 Arsenindholdet i udløbet, specieret som As(III) og As(V)

Ved sammenligning med Figur 5-39 ses, at der er sket en væsentlig arsenfjernelse på pilotanlægget. I nogle prøver er arsenindholdet formindsket tilstrækkeligt til, at grænseværdien på 5 µg/l er overholdt. Den ringeste arsenfjernelse (39 %) er sket i runde 1.1. Denne ringe fjernelse forklares ved at prøven blev udtaget kun ½ time efter dosering af jern var påbegyndt. Selvom anlægget forinden var indkørt, således at det nye filtermateriale havde opnået en belægning af jernoxid, var der meget lidt tid efter opstart af dosering til at den forøgede jernmængde kunne give en forbedret belægning. Den bedste arsenfjernelse (95 %) er sket som forventet i runde 2.4, hvor indløbet indeholdt 89 % As(V), og hvor doseringen medførte et jernindhold i indløbet på 13 mg/l.

Det bemærkes, at arsenindholdet i udløbet ved runde 3 og 4 med den høje filterhastighed, er relativt højt. Dette er ikke overraskende, da filtret heller ikke var i stand til at fjerne al jernet, hvorved der fås en dårlig udnyttelse af det doserede jern.

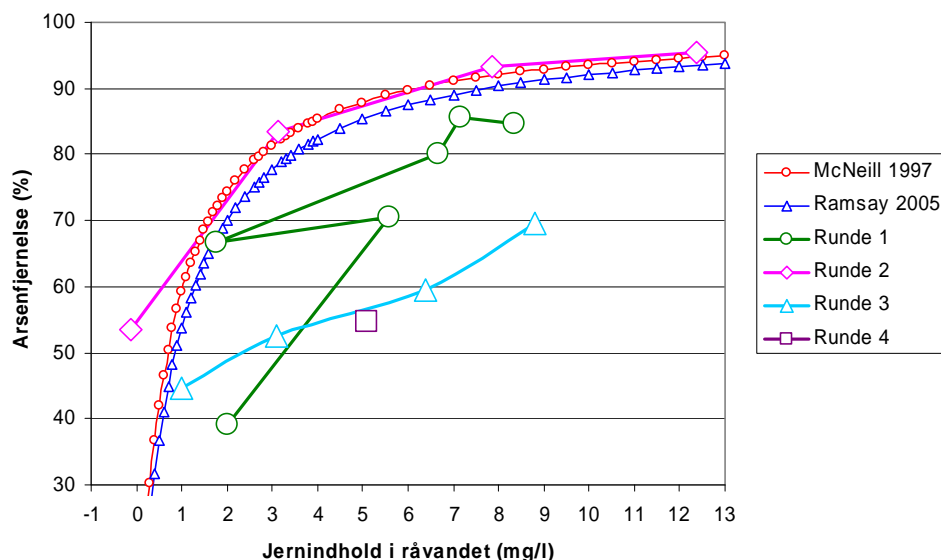
I modsætning til situationen ved vandbehandling med fjernelse af arsen på almindelige vandværks filtre, består hovedparten af arsen i udløbet fra pilotfiltret af As(III). Det formodes, at dette skyldes at filtersandet ikke var modent, og dermed ikke havde de belægninger, der er i stand til at oxidere arsen. Arsen i prøver fra runde 2 var som forventet på As(V) form, da dette også var tilfældet for indløbet i disse prøver, hvor der blev anvendt rentvand fra Nørre Aaby vandværk som indløb.

Man må forvente at en anden belægning på filtersandet eller præoxidation med et kraftigt oxidationsmiddel vil kunne forbedre arsenfjernelsen ved runder 1, 3 og 4.

5.4.2.3 Arsenfjernelse

Figur 5-41 viser en graf for arsenfjernelse ved de 4 runder.

...



Figur 5-41 Arsenfjernelse ved de 4 runder, dynamisk sandfilter ved Nørre Aaby Vandværk.

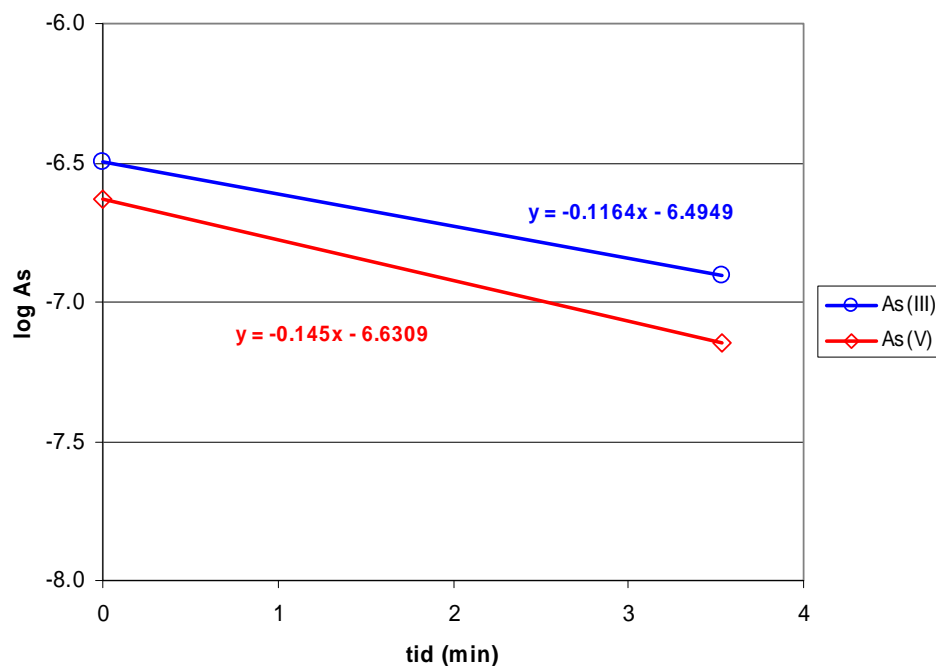
Som det ses af grafen i figur 5-37, er fjernelsen af arsen fra runde 1, 3 og 4 (hvor indløbet bestod af iltet råvand) ringere end de viste teoretiske kurver (McNeill 1997 /14/ hhv. Ramsay 2005 /2/). Dette skyldes, at arsen hovedsageligt befinder sig på As(III) form (der har en ringere sorption til jernoxider) samtidig med at filtersandet i pilotanlægget ikke var 'modent' og derfor ikke i stand til at oxidere arsen.

Grafen viser endvidere, at fjernelse af arsen i runde 2, hvor indløbet bestod af rentvand og dermed hovedsagelig As(V) var meget tæt på den forventede kurve for fjernelse af As(V) ((McNeill 1997 /14/).

I runde 3 med høj filterhastighed ses en stigende afvigelse fra de teoretiske arsenfjernelseskurver, jo mere jern, der doseres. Pilotanlægget har tydeligvis været overbelastet med jern ved den anvendte filterhastighed med det resultat, at jernet – og hermed arsen – ikke fjernes effektivt.

5.4.2.4 Oxidationskinetik

Ved at beregne gennemsnitsværdier (for prøverunder 1, 3 og 4, hvor der blev anvendt råvand som indløb) for indholdet af As(III) og As(V) i indløbet og udløbet af det dynamiske sandfilter, kan man bestemme reaktionshastigheden for oxidation af As(III) til As(V). Figur 5-42 viser et semi-logaritmisk plot af disse resultater, hvor kurvernes hældning er $k/2,3$.



Figur 5-42 Semi-logaritmsk plot af oxidation af arsen (gennemsnit af prøverunder 1, 3 og 4), pH=ca. 7,6, temp=ca. 10°C, dynamisk sandfilter.

Som det ses af grafen i Figur 5-42, er koncentrationen af As(III) lavere i udløbet end i indløbet (blå linie). Som omtalt i det tilsvarende afsnit for Aarup Vandværk, skyldes dette koncentrationsfald en kombination af oxidation til As(V) og sorption/medudfældning og er dermed en overestimering af oxidationshastigheden (og en underestimering af halveringstiden).

Grafen viser også, at koncentrationen af As(V) IKKE stiger som ved Aarup vandværk, men tværtimod falder (rød linie). Dette skyldes at den forventede dannelse af As(V) via oxidation fra As(III) overskygges af fjernelse via sorption/medudfældning. Hermed har man ingen oplysninger om størrelsen af halveringstiden for dannelse af As(V). Det skal bemærkes, at andelen af As(V) i råvandet ved Nørre Aaby er langt større end ved Aarup, og at dette bidrager til at fjernelsen kan overskygge dannelsen men at hovedårsagen er den langsomme oxidation på det umodne filtermateriale i det dynamiske sandfilter.

De resulterende parametre vises i den følgende tabel:

Tabel 5.5 Kinetiske parametre for arsenoxidation, dynamisk sandfilter.

parameter	enhed	beregning	As(III)	As(V)
hældning		aflæst på grafen	-0,1164	-0,145
k	min ⁻¹	k=hældning•2,3	-0,2677	-0,333
halveringstid	min	t _{1/2} =ln2/k	>2,6	-

Denne halveringstid på > 2,6 minutter kan sammenlignes med halveringstiden på Aarup Vandværk beregnet på basis af As(III) fjernelse på >2 minutter. Hermed sker oxidation af arsen i pilotfiltret ved Nørre Aaby langsommere end på det modne filtermateriale i Aarup.

6 Konklusioner

I dette kapitel angives hovedkonklusionerne for de forskellige delemler i projektet.

6.1 Eksponeringsanalysen

Formål: Formålet med analysen er at estimere danskernes indtagelse af arsen via drikkevandet.

Datagrundlag: Datagrundlaget er de rentvandsprøver, hvor der er blevet målt for arsen, og hvor resultaterne fandtes i Jupiter databasen d. 22/09/2008, hvor data blev udtrukket. Relevante arsenmålinger blev udvalgt – hovedsagelig fra perioden 2002-2008 (dvs. at vandværkernes tiltag i de senere år for at mindske arsenkoncentrationen slå IKKE igennem).

Konklusioner: Udvalgte resultater fra analysen vises nedenfor. Det understreges, at resultaterne ikke er et udtryk for den fremadrettede eksponering eller antallet af vandværker, der overskrider drikkevandskriteriet i dag. Analysen er udført på basis af data, der hovedsagelig stammer fra perioden inden vandværker begyndte at gennemføre tiltag til at mindske arsenindholdet i drikkevandet.

- der blev fundet 10.572 relevante arsenmålinger fordelt på 3.036 anlæg
- den højeste arsenkoncentration i databasen var 140 µg/l
- databasen har væsentlig datamangler i forhold til oppumpet vandmængder og koordinater for en del anlæg
- siden 2002 er der udført 1.000-2.000 arsenmålinger om året i drikkevandsprøver
- der er ca. 20 anlæg, der har produceret drikkevand med arsen > 10 µg/l
- der er ca. 100 anlæg, der har produceret drikkevand med arsen > 5 µg/l
- det er fortrinsvis små vandværker, der har haft overskridelser
- der er ca. 9.000 forbrugere, der har modtaget drikkevand med arsen > 10 µg/l
- der er ca. 130.000 forbrugere, der har modtaget drikkevand med arsen > 5 µg/l

6.2 Spørgeskema

Formål: Formålet med spørgeskemaet er at belyse en række forskellige aspekter omkring arsen i drikkevand hos vandværker med arsenproblemer.

Datagrundlag: Datagrundlaget er svar fra 63 vandværker, der har haft mindst én arsenmåling > 5 µg/l.

Konklusioner: Udvalgte resultater på basis af de 63 vandværker, der svarede på spørgeskemaet, vises nedenfor. Da der ikke var et svarprocent på 100 %, er resultaterne kun retningsgivende.

- i gennemsnit er der 2,7 indvindingsboringer pr. vandværk
- vandværkerne er under konstant forandring (fx ændringer i indvindingsboringer, ændring i pumpestrategi, sammenlægning med andre vandværker)
- kun 50 % af de svarende vandværker udfører bundfældning af skyllevand
- vandværker uden bundfældning af skyllevand leder skyllevand/slam oftest til kloak, men også til grøft, bæk, o.l.
- 16 % af vandværkerne bortskaffer skyllevandsslam direkte til kontrolleret losseplads
- 59 af 63 vandværker svarede at de har udført ændringer med henblik på at mindske arsenindholdet i drikkevandet – det vurderes, at ikke alle de angivne ændringer vil have nogen effekt. Mest populær er dosering af supplerende jern og ændring i boringsprioritering
- 27 af 57 vandværker svarede, at de har videre planer for at mindske arsenindholdet i drikkevandet. En populær metode blandt planerne er nye efterpoleringsfiltre med jerngranulat.
- arsenløsninger udføres ofte som en del af en større tilpasning. Derfor er det vanskeligt at fastlægge omkostninger til arsenrensning. Metoder som ændring i pumpestrategi og jern dosering på eksisterende filtre er mindst omkostningskrævende. Udførelse af en ny boring eller opførsel af et nyt filter er dyrere. De dyreste løsninger har inkluderet udvidelse af bygninger og SRO-anlæg.

6.3 Filtermateriale

Formål: Formålet med undersøgelse af filtermaterialer er at belyse forskellige egenskaber som overfladeareal, porøsitet og densitet, bl.a. til brug i beregning af arsenoxidation i forbindelse med kolonneforsøg.

Datagrundlag: Der blev undersøgt såvel nye filtermaterialer (bestående af kvarts, anthracit, luxovit og hydrolit) som brugte filtermaterialer fra fire vandværker.

Konklusioner: Udvalgte resultater ses nedenfor. Flere af resultaterne blev anvendt til beregninger i forbindelse med kolonneforsøg, se afsnit 6.4.

- Overfladearealer af diverse nye og brugte filtermaterialers korn blev målt med BET-metoden. Mange af resultaterne for kvarts viste et specifikt overfladeareal i størrelsesorden 0,1-1 m²/g, mens resultaterne for anthracit var ca. en faktor 100 større. Alle arealer var væsentlig større end det teoretiske overfladeareal af en perfekt sfære af tilsvarende volumen. Dette kan skyldes flere forhold: 1) at filtermaterialer indeholder en lille del med en mindre diameter og stor overfladeareal, 2) at ujævnheder i kornenes sfæricitet er væsentlige for overfladearealet og 3) at jernoxidbelægninger på brugt materiale har et stort overfladeareal. Resultaterne indikerer, at overfladearealet af brugt anthracit er mindre end nyt anthracit (evt. pga. tilstopning af porer), mens det modsatte er tilfældet for kvarts.
- Porøsitet af diverse nye brugte filtermaterialer blev målt ved simple forsøg i en 1 liters målecylinder. Mange porøsiteter var i størrelsesorden 35-40 %. De groveste korn havde de største porøsiteter.
- Bulk-densiteten blev målt ved afvejning af kendt volumen tørt filtermateriale. Som forventet havde anthracit den laveste densitet. Generelt havde brugte materialer lavere densitet end de nye og forholdsvis

nye materialer. Det indikerer, at udfældninger af jernoxider har en lavere densitet end kvarts. Partikeldensiteter af brugt kvarts sand var helt ned til 1,4 kg/l mens nyt sand var 2,5, tæt på den teoretiske værdi af 2,65.

6.4 Oxidation af arsen

Formål: Denne opgave havde til formål at bestemme hastigheden, hvormed As(III) oxideres til As(V) i kontakt med forskellige filtermaterialer.

Datagrundlag: Datagrundlaget inkluderede ni kolonneforsøg, hvor kolonnen blev fyldt af ca. 20 kg filtermateriale bestående af en blanding af nyt kvarts og det materiale, der skulle undersøges. As(III) blev tilsat i indløbsvandet og oxidationshastigheden blev målt ved udtagning af vandprøver ved kolonnens bund.

Konklusioner: Udvalgte resultater angives nedenfor:

- Under antagelse af 1. ordens kinetik, blev der fundet halveringstider for oxidation af As(III) til As(V) i intervallet 2-30 minutter.
- De fleste filtermaterialer viste en væsentlig sorption af arsen, selvom materialet på grund af opblanding med nyt kvarts kun udgjorde omkring 10 % af hele filtermaterialet. Denne adsorption medfører en svaghed i forsøgets design, da det ikke kunne belyses, om den adsorberede arsens var oxideret eller ikke.
- Kun 14 % af det tilførte arsen blev adsorberet på det nye kvartssand.
- En undersøgelse af holdbarheden af en As(III) stamopløsning viste som forventet ingen tegn på oxidation efter 14 dage.
- En metode til at dække filtermateriale med bestemte belægnings (fx jernoxider uden indhold af mangan og omvendt) blev afprøvet. Metoden gik ud på recirkulation af iltet vand med indhold af Fe(II) gennem filtermaterialet. Metoden viste sig at være uegnet, da det ikke lykkedes at danne en belægning på sandkornene.

6.5 Arsenfjernelse på traditionelt filter

Formål: Formålet er at belyse fjernelse og afsmitning af arsen ved vandbehandling på et fuldskala traditionelt sandfilter ved hjælp af koncentrationsprofiler ned gennem filtret ved udtagning af vandprøver med speciel prøvetagningssonde.

Datagrundlag: Der blev udført fuldskala forsøg på et eksisterende 2-medie filter på Aarup Vandværk med modent filtermateriale. Der blev udført syv forsøgsrunder ved forskellige jern doseringer, og der blev udført målinger på dag 1 og dag 4 efter skyl ved hver runde. Målingerne blev udført for hver 10. cm nede i gennem filtret ved hjælp af en special-udformet prøveudtager.

Konklusioner: En række konklusioner er angivet nedenfor opdelt i kategorierne generelt, praktisk, opdeling af filtret, kinetik, gangtid og afsmitning.

Generelt: Ved Aarup Vandværk dominerede partikulært jern over opløst jern, (i det vand, til ledes til filtrene) når der ikke blev doseret supplerende jern. Dette skyldes tilstedeværelse af reaktionsbassinet. Det blev vist, at det partikulære jern er mere vanskeligt at fjerne (dvs. partikulært jern når dybere i filtret) end opløst jern. Hermed er tilstedeværelse af reaktionsbassinet uønsket. Opløst jern blev fjernet i det øverste 25 cm af filtret.

I overensstemmelse med tidligere undersøgelser andre steder i Danmark indeholder råvandet ved Aarup Vandværk hovedsagelig As(III). Arsen bliver oxideret i filtret således at det behandlede vand indeholder hovedsagelig As(V). Fjernelse af arsen forekommer hovedsagelig i de øverste 25 cm af filtret, dvs. i samme dybde som jernfjernelse.

Ammonium fjernes til under drikkevandskriteriet allerede i de øverste 25 cm af filtret, dvs. i samme dybde som jernfjernelse. Hermed modbevises det, at ammoniumfjernelse kun kan påbegynde efter endt jernudfældning. Det er vigtig viden, hvor der overvejes at dosere supplerende jern på et filter, hvor der også skal foregå ammoniumfjernelse.

Praktisk: Udtagning af niveaubestemte vandprøver ned i gennem filtret med den specielle prøvesonde var en stærk metode til at give et større indblik i filtrets processer. I enkelte tilfælde har prøvetagningsmetoden givet anledning falske positive jernmålinger, formentlig pga. medrivning af jernpartikler. Forpumpning (og den efterfølgende prøvetagning) var meget tidskrævende. Anvendelse af en slangepumpe med fire kanaler (for at formindske forpumpningstiden) var til stor gavn.

Opdeling af filtret: Filtret ved Aarup Vandværk er meget aktiv i toppen. Her foregår både oxidation af arsen og jern, fældning af arsen og jern, samt omdannelse af ammonium. Den nederste del af filtret laver kun fjernelse af partikulært jern og oxidation af det resterende As(III).

Kinetik: Følgende halveringstider blev beregnet ved Aarup Vandværk:

- Fjernelse af Fe(II) – 0,4 min.
- Oxidation af As(III) – 2-10 min.
- Omdannelse af ammonium – 0,5 min.

Hvis man antager en opholdstid på filtret på 9 minutter, kan man ud fra disse halveringstider beregne det antal halveringstider, der er til rådighed under det aktuelle flow. Tabellen nedenfor viser de nødvendige halveringstider for at opnå en bestemt udløbskoncentration sammenholdt med de aktuelle halveringstider, der er til rådighed.

Tabel 6.1 Nødvendige og aktuelle halveringstider for oxidationsprocesser i filtret.

Parameter	Eks. på indløbskonc.	Ønsket udløbskonc.	Nødvendige halveringstider	Aktuelle halveringstider
Fe(II)	3*	0,1	4-5	23
As(III)	10	1	3	1-5
Ammonium	0,5	0,05	3-4	18

* med jern dosering

Som det ses af tabellen er fjernelse af jern og ammonium meget robust, da der er langt flere halveringstider til rådighed til omdannelsen end der er behov for. Til gengæld er oxidation af As(III) mere følsom, hvorfor optimeringer af arsenoxidation kan have en gavnlig virkning.

Gangtid: I løbet af en gangtid, kan der ske ændringer i filtrets evne til at behandle vandet. De observerede ændringer ved Aarup Vandværk (når dag 1 efter skyl sammenlignes med dag 4 efter skyl) var forholdsvis små og gav ikke anledning til overvejelse omkring ændring af skylleintervallet/-procedure. Der blev fundet at:

- Fjernelse af opløst jern – ingen ændring
- Fjernelse af partikulært jern – forbedres svagt

- Oxidation af As(III) – forringes svagt
- Fjernelse af arsen – forringes svagt
- Omdannelse af ammonium – forringes svagt

Afsmitning: Filtermaterialet har en hukommelseeffekt således at arsenfjernelse afhænger både af råvandets indhold af jern, men også af jern/arsen-forholdet som filtermaterialet umiddelbart før er blevet udsat for. Det medfører, at der kan forekomme afsmitning af arsen, der er ophobet på gammelt filtermateriale, i situationer, hvor jerdosering forøges. Afsmitningseffekten er dog kun midlertidig (størrelsesorden et par måneder eller 5-10 skylninger). Derfor anbefales det ikke at udskifte gammelt filtermateriale for at undgå afsmitning.

6.6 Arsenfjernelse på dynamisk sandfilter

Formål: Formålet er at belyse fjernelse af arsen ved vandbehandling på et dynamisk sandfilter i pilotskala.

Datagrundlag: Der blev udført forsøg på et dynamisk sandfilter i pilotskala ved Nørre Aaby Vandværk. Der blev udført fire forsøgsrunder ved forskellige jerdoseringer, filterhastigheder og jernprodukter. Der blev anvendt nyt filtersand i pilotanlægget. Indkøringen sikrede at anlægget kunne fjerne jern, men filtersandet må betragtes som ungt.

Konklusioner: En række konklusioner er angivet nedenfor opdelt i kategorierne generelt, kinetik, praktisk, arsenfjernelse, jernfjernelse, filterhastighed, og Fe(III)-produkt.

Generelt: I modsætning til Aarup Vandværk bestod en væsentlig del (i gennemsnit 42 %) af arsen i råvandet ved Nørre Aaby Vandværk af As(V).

Kinetik: Følgende halveringstider blev beregnet:

- Oxidation af Fe(II): 0,5 - 1,5 min.
- Oxidation af As(III): >2,6 min.

Disse tider er langsommere end ved Aarup Vandværk, hvor filtermaterialet er modent.

Praktisk: Ved driftsstop, er det første vand efter genstart meget uklart. Først efter udskiftning af mere end 1 porevolumen var vandet igen klart. Hermed egnede det dynamiske sandfilter i den aktuelle opstilling sig ikke til en driftssituation, hvor der hyppigt sker start og stop.

Arsenfjernelse: Der blev opnået resultater i overensstemmelse med den teoretiske arsenfjernelseskurve, da der blev anvendt rentvand som indløb til pilotanlægget (dvs. arsen var på As(V) form). Ved den største jerdosering blev der opnået 96 % arsenfjernelse i et enkelt filtreringstrin, fra 14 µg/l til 0,6 µg/l. Da der blev anvendt råvand som indløb, var arsenfjernelsen betydelig mindre end den teoretiske kurve. Dette skyldes problemer med at oxidere jernet og fjerne jernpartikler.

Jernfjernelse: Pilotanlægget havde generelt svært ved at fjerne jern helt ned til drikkevandskriteriet. Ved et lavt flow på 3-4 m/t blev der fundet omkring 0,2 - 0,5 mg/l jern i det behandlede vand. Ved højere flow blev der fundet ca. 2-4 mg/l jern i det behandlede vand. Jernet i rentvandet bestod af en blanding med et væsentligt indhold af både Fe(II) og Fe(III). Jern i indløbet bestod næsten udelukkende af Fe(II).

Filterhastighed: Ved lavt flow (3-4 m/t) fungerede pilotanlægget tilfredsstillende selv ved meget høj jerdosering (op til 13 mg/l). Dog var der som nævnt mindre overskridelser af jern i udløbet. Ved højt flow (8 m/t) var pilotanlægget ikke i stand til at fjerne jernet, således at udløbet indeholdt omkring 2-4 mg/l jern. Jernet i udløbet bestod af en blanding af Fe(II) og Fe(III).

Fe(III)-produkt: Dosering med det jern(III) produkt PIX-111 (Kemira) medførte stort gennembrud af partikulært jern. Produktet er derfor ikke anvendeligt under de givne forhold.

7 Referencer

- /1/ Jessen, S., F. Larsen, M. Vidkjær, E. Arvin & H. Mosbæk, 2005. Rensning af arsen i en traditionel vandbehandling på vandværker – muligheder for at forbedre fjernelsen af arsen. Miljøstyrelsens arbejdsrapport nr. 7, 2005.
- /2/ Ramsay, L., 2005. Arsenfjernelse på danske vandværker. Miljøstyrelsens arbejdsrapport nr. 8, 2005.
- /3/ Driehaus, W., R. Seith, & M. Jekel, 1995. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1), s. 297-305 (engelsk).
- /4/ Borho, M. & P. Wilderer, 1996. Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Water Science & Technology*, 34(9), s. 25-31 (engelsk).
- /5/ Manning, B., S. Fendorf, B. Bostick & D. Suarez, 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 26, 976-981 (engelsk).
- /6/ Aktor, H. & J.O. Andreasen, 2003. Fjernelse af arsen fra drikkevand. *danskVAND* nr. 7, september.
- /7/ Hering, J., P. Chen, J. Wilkie, M. Ellmelech & S. Liang, 1996. Arsenic removal by ferric chloride. *Journal of the American Water Works Association*, 88(4), s. 155-167 (engelsk).
- /8/ Faquhar, M., J. Charnock, F Livens & D. Vaughan, 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study.- *Environmental Science & Technology*, 26, s. 1757-1762 (engelsk).
- /9/ Ghurye, G. & D. Clifford, 2001. Laboratory Study on the Oxidation of Arsenic III to Arsenic V. National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, rapport 600/R-01/201 s. 1-47 (engelsk).
- /10/ Jessen, S., F. Larsen, C. Kock & E. Arvin, 2005. Sorption and Desorption of Arsenic to Ferrihydrite in a Sand Filter. *Environmental Science & Technology*, 39(20), s. 8045-8051 (engelsk).
- /11/ Aktor, H., 1990. Okkerslam. Karakterisering af vandværksokkerslam og vurdering af betydningen af naturgivne forhold og fysiske-kemiske processer. Afsluttende rapport for erhvervsforskeruddannelse EF 241.
- /12/ Andersen, J.N. & C. Stamer, 1999. Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Miljøstyrelsens arbejdsrapport nr. 17, 1999.
- /13/ Miljøstyrelsen, 2001. Bekendtgørelse nr. 871 af 21. september 2001 om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.
- /14/ McNeill, L. & M. Edwards, 1997. Predicting As Removal During Metal Hydroxide Precipitation. *Journal of the American Water Works Association* 89(1), s. 75-86 (engelsk).
- /15/ Yeh, S. & S. How, 1963. A Pathological Study on the Blackfoot Disease in Taiwan. *Inst. Pathol. Natl. Taiwan. Univ.* 14, s. 25-73 (engelsk).
- /16/ Tseng, W., 1977. Effects and dose-response relationships of skin cancer and Blackfoot disease with arsenic. *Environmental Health Perspectives*, 19 s. 109-119 (engelsk).
- /17/ Chatterjee, A., D. Das, B. Mandal, T. Chowdhury, G. Samanta & D. Chakraborti, 1995. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal,

- India: the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*, 120. Part I, s. 643-650; Part II, s. 917-924 (engelsk).
- /18/ Driehaus, W., 2002. Arsenic removal – experience with the GEH process in Germany. *Water Supply*, 2(2), s. 275-280 (engelsk).
- /19/ Jacobsen, P. & L. Ramsay, 2004. Forsøg med arsenrensning på Åboværket og Galten Vestermarks Vandværk. *danskVAND* 6, s. 290-295.
- /20/ Bellack, E., 1971. Arsenic removal from potable water. *Journal of the American Water Works Association*, 63(7), s. 454 (engelsk).
- /21/ Bushwell, A., 1943. Water Problems in Analysis and Treatment. *Journal of American Water Works Association* (engelsk).
- /22/ Ramsay, L., 2006. Udvidet vandbehandling for arsen. Udarbejdet af Watertech for Storstrøms Amt.
- /23/ Marshall, G., C. Fereccio, Y. Yuan, M. Bates, C. Steinmaus, S. Selvin, J. Liaw, A. Smith, 2007. Fifty-year study of lung and bladder cancer Mortality in Chile related to arsenic in drinking water. *Journal of the National Cancer Institute*, 99(12), s. 920-928 (engelsk).
- /24/ Ramsay, L., 2006. Vandbehandling for arsen: vurdering af tungmetaller. Udarbejdet for Miljøstyrelsen.
- /25/ National Research Council, 2001. Arsenic in Drinking Water, 2001 Update. Executive Summary. National Academy Press, Washington, D.C. (engelsk).
- /26/ Johansen, G., T. Rasmussen, E. Arvin, H.J. Albrechtsen, 1999. Prøvetagningssonde til vandværksfiltre. *Vandteknik*, 5, s. 190-194.
- /27/ Waychunas, G., B. Rea, C. Fuller & J. Davis, 1993. Surface chemistry of ferrihydrite. Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate.
- /28/ Schwertman, U. & R. Cornell, 2000. Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH, New York.
- /29/ Clausen, L. & I. Fabricius, 2000. BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, s. 7-15.
- /30/ Hug, S. & O. Leupin, 2003. Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 37, sider 2734-2742.
- /31/ Stenkamp, S. & Benjamin, M., 1994. Effect of iron oxide coating on sand filtration. *Journal AWWA*, 37-50.
- /32/ Larsen, F., C. Kjøller & L. Ramsay, 2006. Arsen i dansk grundvand og drikkevand. Projektforslag til Vandpuljen, 2007.
- /33/ Meng, X. & W. Wang, 1998. The Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects, San Diego.
- /34/ Pedersen, H., D. Postma, R. Jakobsen & O. Larsen, 2005. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, Nr. 16, s. 2967-3977.
- /35/ Borch Nielsen, P., 2007. Arsenfjernelse med jernhydroxid granulat. I ”Arsen i Grundvand og Drikkevand”, ATV møde, Helnan Marselis Hotel, 3. oktober 2007.
- /36/ Wenzel, W., N. Krichbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi & D. Adriano, 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436, s. 309-323.
- /37/ Keon, N., C. Swartz, D. Brabander, C. Harvej & F. Hemond, 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35, s. 2778-2784.
- /38/ Carlson, L., & U. Schwertmann, 1987. Iron and manganese oxides in Finnish ground water treatment plants. *Water Research*, 21(2), s. 165-170.

- /39/ Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR), 2007. Toxicological Profile for Arsenic, U.S. Department of Health and Human Services.
- /40/ Aktor, H., 2007. Myten om det huminbundne jern. *Vandforsyningsteknik* 56, s. 127-135.
- /41/ Stumm, W. & J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc.
- /42/ Mehlsen, T., 2007. Arsenfjernelse på Aarup Vandværk. Specialrapport, Biologisk Institut, Syddansk Universitet Odense.
- /43/ Moran, M., D. Moran, R. Cushing, D. Lawler, 1993. Particle Behavior in Deep-Bed Filtration: Part 2-Particle Detachment. *Journal AWWA*, 85, 12, side 82-93.
- /44/ Crittenden, J., R. Trussell, D. Hand, K. Howe, G. Tchobanoglous, 2005. Water Treatment: Principles and Design, 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc. Side 903-925.
- /45/ Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, s. 2221-2295 (engelsk).
- /46/ Miljøministeriet, 2006. Bekendtgørelse nr. 1634 af 12/12/2006. Bekendtgørelsen om affald.
- /47/ Spanierman, C., 2009. Toxicity, Iron. *eMedicine – Medscapes continually updated clinical reference*, updateret 26.03.2009.
- /48/ Frambøl, C. 2009. Indlæg til Workshop ”Arsenholdigt grundvand giver giftig okkerslam på vandværkerne”. ATV Vintermøde, 10.-11. marts 2009.
- /49/ Miljøministeriet, 2007. Lovbekendtgørelse nr. 282 af 22/03/2007. Lov om forurenede jord.
- /50/ Gasser, G., 2009. Bundfældningsforsøg. Arsenholdigt skyllevand. Rapport for Århus Kommune Vand & Spildevand og Lollands Forsyning.
- /51/ Greenleaf, J., L. Cumbal, I. Staina, & A. Sengupta, 2003. Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III)oxide microparticles in a plug flow columnar configuration. Institution of Chemical Engineers. *TransChemE*, 81, Part B., side 87-98.
- /52/ Cherry, J., A. Shaikh, D. Tallman & R. Nicholson, 1979. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journal of Hydrogeology*, 43, sider 373-392.
- /53/ By- og Landskabsstyrelsen, 2007. Bekendtgørelsen vedrørende tilsyn med vandforsyningsanlæg (BEK Nr. 1449, 22. december 2007).
- /54/ Sidenius, S. 2005. Vandforbrug og forbrugsvariationer. Miljøprojekt 998. Udarbejdet af Watertech for Miljøstyrelsen.
- /55/ Miljøstyrelsen, 2007. Kvaliteten af det danske drikkevand for perioden 2002-2004. Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 4, 2007.
- /56/ Frambøl, C. 2009. Personlig kommunikation.
- /57/ Degrémont, 2007. Water Treatment Handbook, 7th edition, Vol. 2, side 1493.
- /58/ Sharma, A., 2007. Arsenic Removal from Water using naturally occurring Iron, and the Associated Benefits on Health in Affected Regions. DTU, Miljø og Ressourcer, PhD afhandling.



Miljøministeriet
By- og Landskabsstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

Telefon 72 54 47 00
blst@blst.dk
www.blst.dk