

Miljøprojekt nr. 497
1999

**Reduktion af krom(VI) i
grundvand ved hjælp af
jernspåner**

Thomas Locht og Peter Kjeldsen

Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
ENGLISH SUMMARY	9
1 INDLEDNING	11
2 BAGGRUND	12
3 TEORL	13
4 FORSØGSFORMÅL	15
5 FREMGANGSMÅDE	16
5.1 KOLONNERNE	16
5.2 ANVENDTE JERNTYPE.....	17
5.3 KOLONNEFORSØG I: KAPACITETSTEST	17
5.4 KOLONNEFORSØG II: KAPACITETSTEST	18
5.5 KOLONNEFORSØG III: UDLØBSTEST	19
5.6 ANALYSER.....	19
6 RESULTATER OG DISKUSSION	20
6.1 KOLONNEFORSØG I.....	20
6.2 KOLONNEFORSØG II	21
6.2.1 <i>Opblanding med sand – kapacitetsforøgende ?</i>	25
6.2.2 <i>Koncentrationsniveauets påvirkning af kapaciteten</i>	25
6.2.3 <i>Strømningshastighed - påvirkes kapaciteten ?</i>	25
6.2.4 <i>Effekt på kapaciteten ved pH-justering i indløb</i>	25
6.3 UDLØBSTEST	26
7 PERSPEKTIVERING	29
8 KONKLUSION	31
9 REFERENCELISTE	33
10 OVERSIGT OVER BILAG	35

Forord

Nærværende statusrapport er udarbejdet på Institut for Miljøteknologi (IMT), DTU for Roskilde Amt og Miljøstyrelsen af Thomas Loch og Peter Kjeldsen. Rapporten indeholder afrapportering over forsøg gennemført af førnævnte samt Thomas Astrup med henblik på oprensning af kromforurenede vand i forbindelse med et afværgeprojekt for kromforurenede jord på Sct. Clara Vej i Roskilde. Projektet er en del af Miljøstyrelsens Teknologiprojekt om jord- og grundvandsforurening. Rapporten omfatter resultater vedr. rensning af kromforurenede vand mens afrapporteringen mht. kromforurenede jord vil komme senere.

Lyngby, maj 1999.

Sammenfatning og konklusioner

Baggrund

Med udgangspunkt i den konstaterede kromforurening på Sct. Clara Vej i Roskilde er gennemført en forsøgsrække med henblik på at dimensionere et filter bestående af nulvalent jern til rensning af oppumpet grundvand. Grundvandet oppumpes i forbindelse med en grundvandssenkning som skal muliggøre bortgravning af Cr(VI)-forurenet jord. Baggrunden for anvendelse af nulvalent jern i filteret er den tilsvarende anvendelse heraf i reaktive vægge til in-situ afværgelse af kromatforureninger.

I arbejdet er det fokuseret på ved hjælp af kolonneforsøg at fastlægge kapaciteten for den aktuelle jerntype under de aktuelle forhold. Kapacitetens afhængighed af forskellige parametre er undersøgt, herunder koncentrationsniveau, strømningshastighed, pH samt effekten af opblanding med sand.

Konklusioner

De samlede konklusioner på baggrund af det gennemførte laboratoriearbejde opsummeres herunder i punktform:

- Det er demonstreret, at et filter bestående af nulvalent jern til rensning af kromatforurenet vand har en endelig kapacitet, - at filteret efter en given belastning vil miste sin effektivitet.
- Forsøg med indblanding af kvartssand i jernzonen har ikke kunnet påvise den ønskede effekt i retning af øget kapacitet per masse jern.
- Forsøgene peger ikke i retning af at kapaciteten er afhængig af det aktuelle koncentrationsniveau. Niveauer fra 20 til 300 ppm er undersøgt.
- Forsøg med strømningshastigheder op til det forventede i filteret ved Sct. Clara Vej viste ikke større afvigelser i kapaciteterne.
- pH-justering til pH=4 medførte en klar forøgelse af kolonnernes kapacitet, men er ikke undersøgt yderligere da en så voldsom pH-justering anses for urealistisk
- Samlet er det konkluderet, at den foreslåede dimensionering af filteret ved Sct. Clara Vej vil være tilstrækkelig og vil give en levetid for filteret under de givne forhold på ca. et halvt år.

English summary

Based on the detected contamination with Cr(VI) on Sct. Clara Vej in Roskilde, Denmark a series of column tests has been conducted. The goal has been to design an on-site filter consisting of zero-valent iron to treat groundwater from the site. The groundwater is pumped to the surface in order to achieve a lowering of the groundwater table in order to excavate chromium contaminated soil from the area. The background for the use of zero-valent iron is its corresponding function in the so called 'reactive barriers' for in-situ treatment of soils contaminated with chlorinated solvents and chromium(VI).

The focus of the column test has been to establish the capacity for the specific type of iron to be used, i.e. the 'Connelly-type' under the relevant conditions. The dependence of the capacity has been evaluated for the following parameters: Level of concentration, flow rate, pH and mixing with sand.

The conclusion drawn on basis of the generated results are summarized below:

- It is demonstrated that a filter consisting of zero-valent iron has a certain capacity with respect to reducing chromium(VI) to chromium(III): After a certain period the effect of the filter will decrease dramatically
- Tests where the zero-valent iron was mixed with sand did not show an increase in the capacity of the iron.
- Tests revealed no direct relation between the level of concentration and the capacity for concentrations of 20-300 ppm.
- Flow velocities up to the level expected at Sct. Clara Vej did not directly alter the capacities.
- pH-adjustment of the inlet showed a significant effect on the capacities. Only adjustment to pH=4 was examined.
- Based on the collected results it is concluded that the suggested design of the on-site filter will be sufficient, and that the filter will have a working period of approximately half a year under the conditions at the site.

1 Indledning

Som følge af gammel garverivirksomhed er der i et område ud til Roskilde Fjord på Sct. Clara Vej i Roskilde Kommune konstateret en kraftig jord- og grundvandsforurening med krom. På området er i 1930'erne deponeret såkaldt garveri-kalk, hvorfra kromat langsomt udvaskes. Dette medfører, at grundvandet i området forurenes kraftigt. Et afværgeprojekt, som omfatter bortgravning af den forurenede jord og som forudsætter en grundvandssænkning mens gravearbejdet foregår, er påbegyndt. Det forventes, at det efter afslutningen af afgravningen fortsat vil være nødvendigt at drive en afværgeboring. Årsagen hertil er, at den forurenede jord under eksisterende bebyggelser ikke kan fjernes og derfor forventes fortsat at kunne bidrage til en grundvandsforurening. Der vil således både i forbindelse med grundvandssænkningen ved afgravningen samt efterfølgende være behov for at rense kromatforurenede grundvand fra området. Det er besluttet, at man vil anvende et on-site 'filter' af nulvalent jern til dette formål. Inspirationen hertil kommer fra de såkaldte '*reaktive vægge*' der benyttes som in-situ afværgeteknologi bl.a. i forbindelse med kromatforureninger. Denne rapport præsenterer således resultaterne af en forsøgsrække hvor en række parametre er blevet undersøgt i relation til effektiviteten af reduktionen i et sådant filter. I laboratorieforsøgene er anvendt nulvalent jern (jernspåner) fra producenten Conelly Inc. (USA), som også vil blive anvendt i det konkrete filter.

2 Baggrund

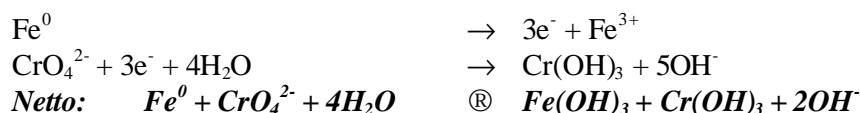
Reaktive vægge med nulvalent jern er i USA og Canada én blandt en række nyere innovative teknologier til rensning af forurenede grundvand. Anvendt mod chlorerede alifater findes en række eksempler på vellykkede fuldskala installationer /2, 3, 7, 8, 9, 10, 11/. Anvendt mod kromatforureninger er metoden derimod ikke nær så udbredt. I Danmark er en række projekter under udvikling /4/ hvor teknologien vil finde anvendelse mod kromat, og et af disse er projektet ved Sct. Clara Vej i Roskilde. Litteraturen om anvendelse af nulvalent jern mod Cr(VI)-forureninger er begrænset men det er påvist, at en jernzone har en endelig kapacitet mht. reduktion af kromat /1/. Endvidere er det sandsynliggjort, at denne begrænsning skyldes kromudfældninger på overfladen af jernpartiklerne, hvorved yderligere reaktioner på den pågældende overflade hæmmes.

Eftersom omdannelsen af kromaten i jernzonen er en relativ hurtig proces, bliver det i praksis kravet til jernzonens samlede kapacitet, som bliver den dimensionerende parameter for tykkelsen af den reaktive væg/filteret. Indkøb af jernspåner er en væsentlig udgift, og udgør sædvanligvis den største enkeltpost på budgettet ved etablering af en reaktiv væg med nulvalent jern. Det er derfor af stor interesse at vide, hvorledes kapaciteten afhænger af forskellige parametre. Såfremt kapaciteten af en given jernmængde kan forøges uden større omkostninger, vil dette kunne reducere udgifterne til indkøb af jernspåner med et fald i de samlede udgifter til følge. En given jerntypes kapacitet mht. kromatreduktion er ikke en størrelse som umiddelbart kan beregnes eller er tabellagt. Kapaciteten må således i hvert enkelt tilfælde (for den aktuelle jerntype, vandtype og aktuelle øvrige omstændigheder) bestemmes.

Med udgangspunkt i den konkrete situation på Sct. Clara Vej i Roskilde er gennemført en række kolonneforsøg med henblik på, at vurdere kapaciteten af jernspånerne mht. reduktion af kromat. Der er i denne forbindelse vurderet betydningen af koncentrationsniveauer af Cr(VI), indholdet af kvartssand i jernfilteret, flowet gennem filteret (strømningshastigheden) samt pH i indløbet til filteret.

3 Teori

Anvendelsen af nulvalent jern til afværgning af kromatforureninger baserer sig i princippet på simpel redokskemi. Metoden benytter, at kromat fra forureningen udgør et stærkt oxidationsmiddel og således gerne indgår i en reaktion hvor det reduceres under samtidig oxidation af et andet stof. Dette andet stof er det tilsatte nulvalente jern, som således oxideres til Fe(II) eller Fe(III). Herunder er gengivet et reaktionsskema hvor jern oxideres til Fe(III) og hvor der dannes Fe(OH)₃ og Cr(OH)₃.



Som alternativ til kromhydroxid kan endvidere dannes kromjernhydroxider og kromjernoxyhydroxider. Eksakt hvilke produkter, som dannes under processen er ikke fuldstændig klarlagt og afhænger i øvrigt af flere parametre, først og fremmest pH og Eh (potentiale). Centralt er det dog, at alle Cr(III)-produkterne har meget lav opløselighed, hvorfor det derfor er mindre afgørende eksakt hvilke Cr(III)-produkter, som dannes. Det ses af reaktionsskemaet, at processen danner OH⁻ hvilket svarer til, at processen forårsager en pH-stigning, hvilket også er observeret i litteraturen.

Som det fremgår af ovenstående, bygger hele konceptet på en omdannelse af krom fra Cr(VI) til Cr(III), som efterfølgende udfælder, formentligt primært på overfladen af jernpartiklerne. Dette koncept indebærer i sagens natur, at der vil foregå en volumenmæssig opkoncentrering af kromen som 'opsamles' i filteret. Dette vil principielt på sigt kunne formindske porevolumenet af jernzonen, og dermed føre til ændrede strømningsforhold (forøgelse af strømningshastigheden). En nedsættelse af porøsiteten af en jernzone er påvist som følge af kraftig belastning med kromat /6/, men ikke i en problematisk størrelsesorden. Resultaterne indikerer, at før jernzonen evt. ville nå en kritisk lav porøsitet, vil udfældningen af krom høre op og tilstopning vil således blive afværget. Udfældningsmønsteret vil dog afhænge af typen af jernspåner, sandsynligvis ikke mindst disses initiale porøsitet, som kan variere en del produkterne imellem. Såfremt det ville være muligt at få de dannede Cr(III)-forbindelser til at udfælde andre steder end på jernoverfladerne, ville dette antageligvis kunne forøge kapaciteten da jernoverfladerne på denne måde ville forblive tilgængelige for reaktivt krom. Opblanding af jernspånerne med kvartssand er bl.a. foreslået som et potentielt medie hvorpå reaktions-produkterne evt. ville kunne udfælde.

I litteraturen er et enkelt eksempel på, at en jernzone, som har mistet sin reaktivitet over for kromat (antaget som følge af udfældninger), har genvundet yderligere reaktivitet og dermed kapacitet over for reduktion af kromat efter gennemskylning med rent (kromfrit) vand /1/. Noget tilsvarende er observeret i et kortfattet indledende forsøg på Institut for Miljøteknologi, DTU /5/. Herudover er fænomenet ikke særligt velundersøgt, men kan vise sig at være af stor praktisk betydning, såfremt det på passende vis kan implementeres i fuldskalaanlæg. For yderligere information henvises til de angivne kilder.

Kinetikken for fjernelsen af Cr(VI) fra vandfasen tillægges ikke voldsom stor interesse idet processen forløber relativt hurtigt. Ved forøget flow vil den strækning i filteret (tykkelse), over hvilken kromaten omdannes blive

forøget og dermed 'optage' en større del af filteret. I et tyndt (kort) filter vil denne støjrelse udgøre en relativ stor andel, mens andelen ved større filtertykkelser vil være betydeligt mindre.

4 Forsøgsformål

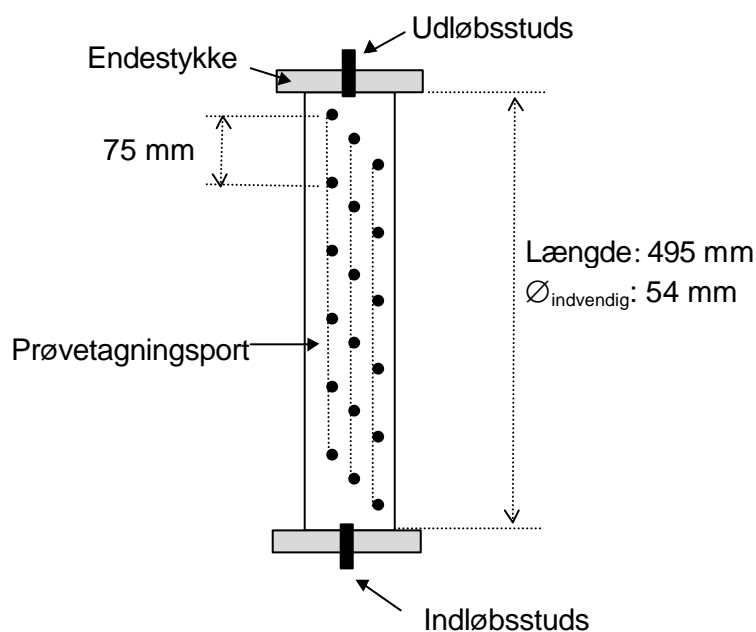
Med henblik på undersøgelse af relevante parametre for den aktuelle jerntype for Sct. Clara Vej-projektet er gennemført tre kolonneforsøg. To af forsøgene (*Kolonneforsøg I-II*) omfatter opstilling af kolonner, hvor kapaciteten mht. reduktion af Cr(VI) er bestemt, og hvor denne efterfølgende sammenholdes med de varierede parametre, som er følgende:

- Vandtype** Sammenligning af forsøgsresultater med alm. postevand fra DTU tilsat Cr(VI) og grundvand opsamlet fra det forurenede område på Sct. Clara Vej
- Opblanding med sand** Kapacitet som funktion af Fe-% (masse) i filteret. Undersøgt Fe⁰-indhold fra 5% til 100%
- Koncentrationsniveau** Kapacitet sammenholdt med koncentrationsniveau af Cr(VI) i indløbet til kolonnen. I laboratoriet er det ofte nødvendigt at anvende forhøjede Cr(VI)-koncentrationer for inden for overskuelig tid at se effekter. For at sandsynliggøre, at resultaterne kan skaleres til grundvandsrelevant niveau, er resultater fra forskellige koncentrationsniveauer sammenholdt.
- Strømningshastighed** De fleste laboratorieforsøg i litteraturen er gennemført med et flow så tæt på grundvandsrelevante strømningshastigheder som muligt. Årsagen hertil er, at de fleste forsøg har været gennemført med fokus på reaktive vægge og ikke på on-site filtre. I et filter, som filteret ved Sct. Clara Vej, vil strømningshastigheden være betydeligt højere end typiske grundvandshastigheder. For at kunne vurdere om det er rimeligt at skalere de fundne resultater (kapaciteter) til andre strømningshastigheder, er opstillet kolonner med forskelligt flow og resultaterne fra disse sammenholdt.
- pH i indløbet til filteret** Som det fremgår af reaktionsskemaet for reduktionen af kromat, er processen syreforbrugende. Det har derfor været foreslået, at en sænkning i pH vil kunne accelerere reaktionen og dermed muligvis påvirke kapaciteten af jernzonen. På denne baggrund er opstillet kolonner, hvor pH i indløbet til filteret er blevet justeret til pH = 4. Disse kolonnens effektivitet er derefter sammenholdt med tilsvarende kolonner, hvor pH-justering ikke er foretaget.
- Kolonneforsøg I** Kolonneforsøg I kan betragtes som et indledende forsøg med to hovedformål: Dels at undersøge om der var forskel i kapaciteterne som resultat af om der blev benyttet postevand tilsat Cr(VI) eller grundvand opsamlet fra det forurenede område ved Sct. Clara Vej. Dels, at undersøge om der synes at være et potentiale i, at opblende sand i jernzonerne for at forøge filternes kapaciteter. Endelig tjente forsøget til at dokumentere antagelsen om, at raterne for kromatreduktionen er så høje, at den dimensionerende parameter i et filter i langt de fleste tilfælde vil være *kapaciteten og ikke raten*.
- Kolonneforsøg II** Kolonneforsøg II var en naturlig fortsættelse af Kolonneforsøg I hvor flere parametre (højere Fe-%, koncentrationsniveauer, indløbs-pH samt strømningshastigheder) blev undersøgt med henblik på at optimere kapaciteten. Forsøget var således det mest omfattende af de tre.
- Kolonneforsøg III** Kolonneforsøg III blev gennemført for at demonstrere, at en kolonne med givne parametre (svarende til de aktuelle forhold for filteret ved Sct. Clara Vej) kunne udvise den ønskede effektivitet – tilstrækkelig lav koncentration af totalkrom i udløbet fra filteret.

5 Fremgangsmåde

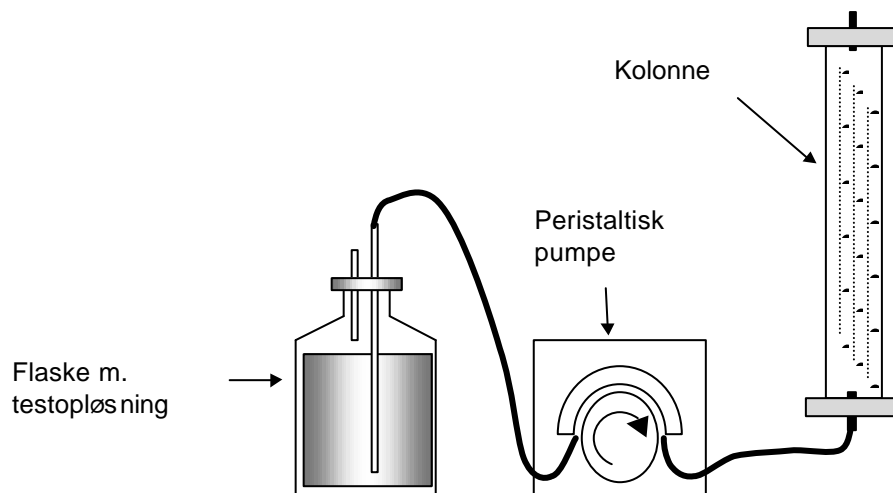
5.1 Kolonnerne

Alle de anvendte kolonner var fremstillet af plexiglas og havde en indvendig diameter på 54 mm, en materialetykkelse på 5 mm og en længde på 245 eller 495 mm. Baggrunden for anvendelse af forskellige kolonnelængder er, at kolonnerne pga. deres forskellige flow, Fe-% og Cr-koncentrationen vil have vidt forskellig levetid. Prøveporte var placeret på langs af kolonnerne med en indbyrdes afstand på 20 mm (245 mm kolonner) eller 25 mm (495 mm kolonner). Figur 1 viser en skitse af en 495 mm kolonne:



Figur 1: Skitse af 495 mm – kolonne.

Alle kolonner blev i bunden tilført en kromatopløsning fra en beholder, som jævnlige (efter behov) blev efterfyldt. Kromatopløsningerne blev fremstillet på baggrund af stamopløsninger fremstillet med $K_2Cr_2O_7$. Til fremstilling af indløbsopløsningerne anvendtes postevand, dog grundvand opsamlet fra Sct. Clara Vej i visse af kolonnerne i Kolonenforsøg I, - se senere. Der blev anvendt flere forskellige peristaltiske pumper og slangekombinationer for at opnå det ønskede flow i alle kolonner. Beholderen med kromatopløsningen var forbundet til kolonnerne vha. teflonslanger, over pumpen dog blødere PVC-slanger. Opstillingen er skitseret i figur 2:



Figur 2: Skitse af forsøgsopstilling

5.2 Anvendte jerntype

De i denne rapport beskrevne forsøg er alle udført ved anvendelse af den samme jerntype. Jerntypen er af samme type, som påtænkes anvendt i filteret ved Sct. Clara Vej. Data for jerntypen fremgår af nedenstående:

- Producent Conelly
- Parikkelstørrelse Flager af ca. 1-3 mm
- Specifik overfalde Opgivet fra 1,0 m²/g til 1,8 m²/g, antager gennemsnitlig værdi på 1,4 m²/g
- Porøsitet 0,65 /6/
- Farve Mørk grå, rødligt skær (antageligvis som følge af oxidation)
- Pris Ca. 385 USD/ton + transport

Ud over ovennævnte findes der på markedet andre kommercielt tilgængelige egnede jernspåneprodukter, bl.a. 'Master Builder' og 'Gotthart Maier'-typerne. Af de tre omtalte jerntyper, er Gotthart Maier-produktet det eneste, som er fremstillet i Europa.

5.3 Kolonneforsøg I: Kapacitetstest

Fra Sct. Clara Vej nr. 54 blev den 5. oktober 1998 udtaget en grundvandsprøve (~50 liter) fra en til formålet nyetableret boring. Placeringen var valgt på baggrund af tidligere målinger (HOH Vand & Miljø) således at det kunne forventes, at grundvandet ville indeholde en anelig mængde Cr(VI). Prøven blev transporteret til Institut for Miljøteknologi hvor den opbevarede på køl ind til den blev brugt i forsøg (Kolonneforsøg I). For at få resultater inden for en overskuelig tid, blev det oppumpede grundvand tilsat yderligere kromat således, at det nåede en gennemsnitlig koncentration på ca. 20 ppm svarende til koncentrationen i kolonnerne baseret på postevand.

Kolonner med 5% og 10% (masse) jernspåner blev tilført kromatopløsning baseret på enten postevand eller på Sct. Clara Vej-grundvand. Ud over

kolonner med 5% og 10% jernspåner blev en enkelt kolonne opstillet med 25% jernspåner, men pga. en begrænset mængde grundvand fra Sct. Clara Vej, blev kun en kolonne med postevand-baseret kromatopløsning opstillet. I tabel 1 ses en oversigt over de opstillede kolonner. Alle kolonner blev tilført kromatopløsning i et flow på ca. 80 milliliter per time.

Til forskellige tidspunkter efter start udtages prøver til fastlæggelse af kromatprofilens placering til det givne tidspunkt og på baggrund heraf beregnes kapaciteterne for de enkelte kolonner. Prøverne (ca. 3 milliliter) blev udtaget fra prøveportene placeret på kolonnernes sider vha. en kanyle og en engangs-plasticsprøjte. Prøverne konserveredes med konc. HNO₃, ca. 1% per vol. og opbevarede på køl indtil de blev analyseret.

Tabel 1: Oversigt over Kolonner i Kolonneforsøg I.

Kolonne	Vandtype	Fe ⁰ -indhold (masse)
A	Sct. Clara Vej-grundvand	5 %
B	Sct. Clara Vej-grundvand	10 %
C	Postevand fra IMT, DTU	5 %
D	Postevand fra IMT, DTU	10 %
E	Postevand fra IMT, DTU	25%

5.4 Kolonneforsøg II: Kapacitetstest

På baggrund af resultaterne af Kolonneforsøg I opstilledes Kolonneforsøg II hvor kolonner blev opstillet med variation i følgende parametre: Blandingsforhold mellem jern og sand, koncentrationsniveau (højt/lavt), strømningshastighed samt pH i indløbet til kolonnen. Alle kromatopløsninger blev baseret på postevand efter at det på baggrund af resultaterne i Kolonneforsøg I blev vurderet ikke at gøre den store forskel hvilken af de to vandtyper der anvendtes.

Af nedenstående tabel 2 fremgår designparametre for de opstillede kolonner Kolonneforsøg II.

Tabel 2: Oversigt over kolonner i Kolonneforsøg II.

Kolonne	Fe %	ppm	mL/time	pH
A	25	300	80	Ej justeret
B	50	300	80	Ej justeret
C	50	300	80	Ej justeret
D	100	300	80	Ej justeret
E	25	20	80	Ej justeret
F	50	20	80	Ej justeret
O	50	20	80	Ej justeret
G	50	20	80	Ej justeret
H	75	20	80	Ej justeret
I	100	20	80	Ej justeret
J	50	20	140	Ej justeret
K	50	20	285	Ej justeret
L	50	20	320	Ej justeret
M	50	20	80	4

5.5 Kolonneforsøg III: Udløbstest

Kolonneforsøg III blev gennemført med en enkelt kolonne designet til at simulere det aktuelle filter ved Sct. Clara Vej bedst muligt. Således var kolonnen pakket med 100% jernspåner og der blev anvendt et flow på ca. 415 mL/time (tæt på strømningshastigheden i Sct. Clara Vej-filteret). Til forskel fra den forventede koncentration ved Sct. Clara Vej, belastedes kolonnen med en Cr(VI)-koncentration på ca. 23 ppm, hvilket er noget højere end det forventede gennemsnit ved Sct. Clara Vej. Dette var nødvendigt for inden for overskuelig tidshorisont (2-3 uger), at kunne konstatere et gennembrud i kolonnen. Dette vurderes på baggrund af det samlede datamateriale ikke at påvirke de fundne kapaciteter eller den samlede effektivitet, idet det bemærkes at såfremt en effekt skulle eksistere, vil denne være 'positiv' i den forstand at man i givet fald vil undervurdere Sct. Clara Vej-filterets effektivitet.

Prøveudtagningen fra udløbstesten (Kolonneforsøg III) foregik en smule anderledes end i kapacitetstestene (Kolonneforsøg I-II) idet alle prøver blev taget direkte fra kolonnens udløb (i modsætning til fra prøveportene på langs af kolonnen). Til hvert prøveudtagningstidspunkt blev udtaget to prøver hvoraf den ene blev centrifugeret. De første 3x2 udtagne prøver blev ikke konserveret idet de blev analyseret inden for relativ kort tid, mens de efterfølgende blev konserveret med 1% per vol. konc. HNO_3 .

5.6 Analyser

I Kolonneforsøg I-II blev alle de udtagne prøver analyseret på AAS (Perkin Elmer, 5000 Atomic Absorption Spectrophotometer) for totalt indhold af krom. Detektionsgrænsen på det anvendte apparatur ligger på ca. 0,05 ppm. Forud for analyse, var evt. partikulært stof i prøverne (ikke til stede i synlige mængder) bundfældet, og det målte kromindhold antages således at repræsentere Cr(VI)-indholdet i prøven. Dette er underbygget af analyser foretaget af uafhængigt laboratorium, som underbyggede antagelsen om, at der ikke indgik partikulært krom i den på AAS målte størrelse under de givne omstændigheder.

Fra udløbstesten (Kolonneforsøg III), blev udvalgte prøver endvidere sendt til analyse hos uafhængigt laboratorium for at påvise tilstrækkelig lav koncentration (detektionsgrænse ved anvendte metode: 0,003 ppm), hvilket som nævnt ikke var muligt på ovennævnte apparatur som har en detektionsgrænse på ca. 0,05 ppm.

6 Resultater og diskussion

6.1 Kolonneforsøg I

På baggrund af de udtagne prøver optegnes til hvert prøveudtagningstidspunkt (hvert fastlagt profil) koncentrationen som funktion af opholdstid i jernzonen (eller blot koncentrationen som funktion af cm inde i jernfilteret). Dette er gjort for alle kolonner, og profilerne ses i bilag. (Se evt. eksempler herpå under gennemgangen af resultaterne fra Kolonneforsøg II i næste afsnit). På baggrund af de optegnede profiler kan kapaciteter for de enkelte kolonner beregnes, hvilket ligeledes er gennemgået som eksempel i næste afsnit om resultater fra Kolonneforsøg II. De fundne kapaciteter for Kolonneforsøg I fremgår af tabel 3. Ud over at bestemme kapaciteterne i de enkelte kolonner, blev også reduktionsraterne fastlagt. Disse rater er bestemt ved at betragte den relative koncentration som funktion af opholdstiden i kolonnen og antage, at nedbrydningen følger en pseudo-1.-ordenskinetik. I nedenstående tabel 3 er tillige raterne angivet. Raterne i tabellen er normeret mht. jernoverflade per volumen til 1 m²/mL. Dette betyder, at raterne i princippet burde være identiske såfremt der kan skaleres direkte på baggrund af hvor stor en jernoverflade der er til stede i forhold til væskevolumen. I tabellen er inddraget en værdi fra tidligere forsøg gennemført med samme jerntype på Institut for Miljøteknologi, DTU.

Tabel 3: Fundne reduktionsrater og kapaciteter i Kolonneforsøg I.

Vandtype	Fe ⁰ -indhold (%)	⁽¹⁾ Norm. rate (h ⁻¹)	Kapacitet (mg Cr / g Fe ⁰)
Roskilde	5	4,7	4,3
Postevand	5	6,1	⁽³⁾ -
Roskilde	10	2,7	3,4
Postevand	10	2,8	8,2
Postevand	25	1,8	5,5
⁽²⁾ Tidligere forsøg	100	1,7	2,7

⁽¹⁾ Raterne er 1.-ordens reduktionsrater og er normeret i forhold til den tilstedeværende jernmængde udtrykt ved overfladearealet af jernet i forhold til væskevolumen. Normeret til 1 m²/mL. Værdierne er gennemsnit af raterne fastlagt for de enkelte profiler.

⁽²⁾ Forsøget er gennemført med en kolonne pakket med 100% jernspåner, et flow svarende til flowet i de øvrige kolonner og en kromat-koncentration ligeledes svarende til de øvrige kolonner. Forsøget er udførligt beskrevet i /6/.

⁽³⁾ Det var i kolonne C ikke muligt at bestemme kapaciteten da der allerede ved udtagningen af det andet profil kunne konstateres et gennembrud af kromat i kolonnen.

Det bemærkes, at bestemmelsen af reduktionsraterne er behæftet med relativ stor usikkerhed da bestemmelsen uvilkårligt vil bero på en vurdering af profilers eksakte placering (hvilke målepunkter som skal inddrages). Denne vurdering er et skøn som må foretages for hvert enkelt profil og vurderingen kan til tider være vanskelig. På baggrund af tabellen synes det dog som om, at der ses en faldende normeret rate med stigende jernindhold. Dette betyder at man 'udnytter' jernet mere effektivt ved lavere jernkoncentrationer, men ændrer selvfølgelig ikke på at reduktionen alt andet lige er hurtigere desto mere jern der er tilstede. Raterne svarer til, at selv en meget høj kromatkoncentration vil blive reduceret inden for ganske få centimeter inde i

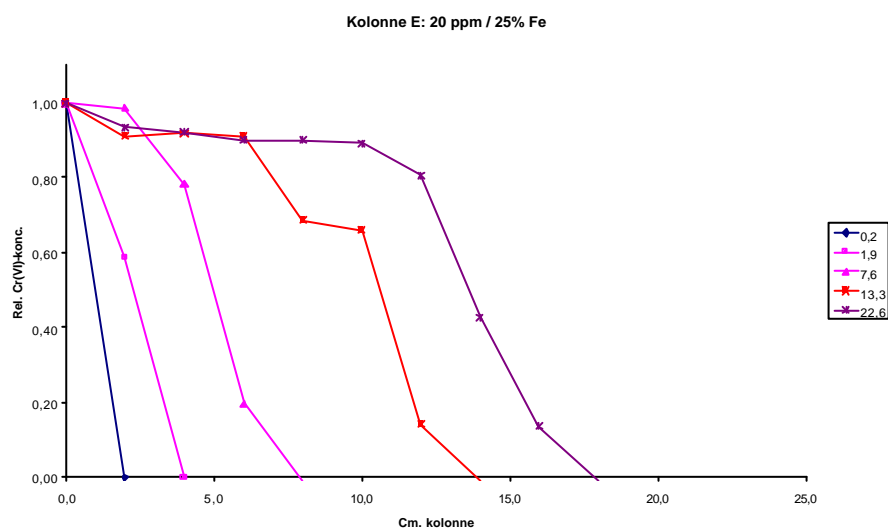
en ren (100%) jernzone, selv under relativt højt flow som i filteret ved Sct. Clara Vej.

Betragtes de i tabel 3 beregnede kapaciteter ses alle de fundne kapaciteter i dette forsøg at ligge over værdien fra det tidligere forsøg med 100% jernspåner. Idet der i alle kolonner i dette forsøg var opblandet sand i kolonnerne tyder dette på en effekt i retning af en kapacitetsforøgelse ved opblanding med sand. Ud over at alle kapaciteterne for kolonnerne med sand ligger over kapaciteten for kolonnen uden sand, ses ingen klar tendens mht. en forøget kapacitet ved opblanding med sand. Mht. kapaciteter er konklusionen på forsøget således, at der synes at være en tendens til forhøjede kapaciteter ved opblanding af sand, men at denne tendens ikke er endelig kvantificeret.

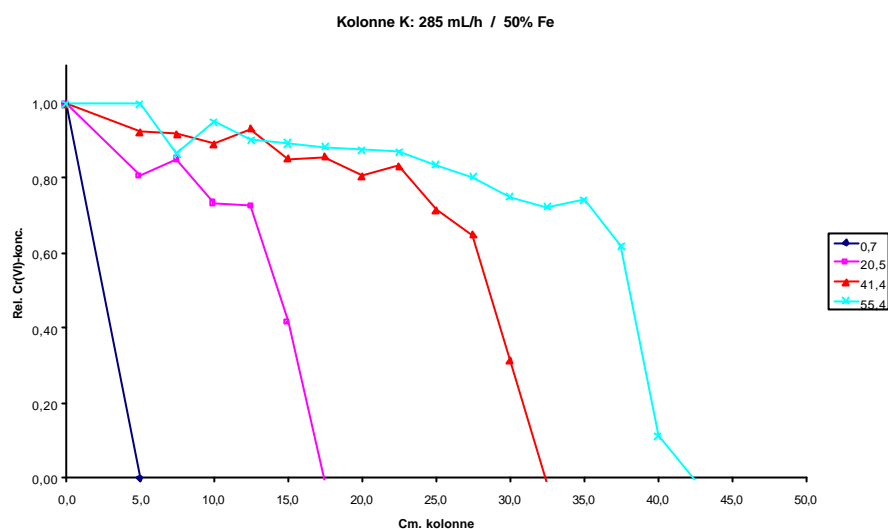
På baggrund af (det begrænsede) datagrundlag vurderes det endvidere, at der ikke er væsentlig forskel på resultaterne fra kolonnerne med postevand-baseret kromatopløsning og kolonnerne med Sct. Clara Vej grundvand-baseret kromatopløsning. Dette betyder, at de efterfølgende forsøg med rimelighed kan gennemføres med postevand hvilket udgør en betydelig lettelse i forsøgsarbejdet.

6.2 Kolonneforsøg II

For Kolonneforsøg II blev på samme vis som for Kolonneforsøg I optegnet kromatfrontens placering til de forskellige prøveudtagningstidspunkter. Dette er gjort for alle kolonner (se bilag) og herunder er som eksempel i figur 2 og figur 3 vist profilerne for kolonnerne E og K (Graferne viser kromatprofilen efter forskellige antal liter kromatopløsning gennemstrømmet kolonnerne):



Figur 2: Profiler fra kolonne E. Boksen til højre angiver antal liter Cr(VI)-opløsning gennemstrømmet kolonnen ved fastlæggelse af det enkelte profil.



Figur 3: Profiler fra kolonne K. Boksen til højre angiver antal liter Cr(VI)-opløsning gennemstrømmet kolonnen ved fastlæggelse af det enkelte profil.

Som det fremgår af de to figurer, bevæger fronten af kromat sig længere og længere op i kolonnen i takt med flere og flere liter kromatopløsning har gennemstrømmet kolonnen. Ved betragtning af det samlede datamateriale ses, at hastigheden hvormed fronten bevæger sig gennem filteret synes proportional med indholdet af sand i kolonnen (omvendt proportional med jernindholdet), strømningshastigheden og med koncentrationen af kromat.

Kapacitetsbestemmelse

Første skridt på vejen til at bestemme kapaciteten for den enkelte kolonne er at bestemme kromatfrontens placering som funktion af belastningen. Dvs. at fastslå hvor langt oppe i kolonnen (filteret) kromatfronten er nået afhængig af hvor meget kromat (-opløsning), som har gennemstrømmet kolonnen. På baggrund af kromatfronternes placering, bestemmes ved lineær regression en *vandringshastighed* for kromatfronten i hver enkelt kolonne. Ved at relatere denne vandringshastighed til hvilken belastning kolonnen har været udsat for, og mængden af jern i filteret, kan filterets kapacitet mht. kromat reduceret beregnes. Kromatfrontens placering er for hvert enkelt profil fastlagt på baggrund af en visuel vurdering af profilet. Som eksempel, gives her beregningerne for kolonne K. Herunder i tabel 4 først frontens placering til de forskellige prøveudtagningstidspunkter.

Tabel 4: Kromatfrontens placering til de enkelte prøveudtagninger, Koll. K.

Profil nr.	Cr-opl. gennemstrømmet (Liter)	Cr-frontens placering (cm. inde i filteret)
1	0,7	2,5
2	20,5	16,0
3	41,4	31,0
4	55,4	39,0

Ved gennemførelse af lineær regression på ovenstående datasæt, findes en hældning på 0,68 (enheden er da cm's vandring af fronten per liter gennemstrømmet kromatopløsning) og en R^2 -værdi på 0,9986 hvilket indikerer, at profilet vandrer med en tilnærmelsesvis konstant hastighed. For de videre beregninger er følgende værdier benyttet:

Indløbskoncentration	18 ppm	
• FeO-mængde per cm kolonne		23 g FeO
Krommængde/L		18 mg krom
Forbrugt jernmængde/L	0,68 cm x 23 g Fe/cm	15,6 g Fe ⁰
Kapacitet	18 mg Cr / 15,6 g Fe	1,15 mg Cr/g Fe

Beregningen som skitseret ovenfor er gennemført for alle kolonner, og resultatet heraf fremgår af tabel 5:

Tabel 5: Oversigt over varierede parametre samt beregnede kapaciteter i Kolonneforsøg II

Kolonne	Fe ⁰ -indhold (%)	ppm	mL/t	pH	(¹) R ²	Kapacitet, i mg Cr(VI)/g Fe ⁰	Snit
A	25	300	80	Ej just.	1,00	1,50	
B	50	300	80	Ej just.	0,99	1,52	1,6
C	50	300	80	Ej just.	0,98	1,48	
D	100	300	80	Ej just.	0,98	2,02	
(¹) E	25	20	80	Ej just.	0,99	(2,84) 2,92 (3,08)	
(¹) F	50	20	80	Ej just.	0,91	(2,71) 2,77 (2,87)	
O	50	20	80	Ej just.	1,00	2,37	2,6
G	50	20	80	Ej just.	0,96	1,77	
H	75	20	80	Ej just.	0,95	2,75	
I	100	20	80	Ej just.	0,95	3,10	
J	50	20	140	Ej just.	0,98	1,26	
K	50	20	285	Ej just.	1,00	1,14	1,2
L	50	20	320	Ej just.	0,99	1,31	
M	50	20	80	4	(¹) -	6,29	7,3
N	50	20	80	4	(¹) -	8,38	

(¹) Angiver R² for korrelationen mellem kromatfrontens placering og den samlede kromatbelastning, - svarende til korrelationen mellem de to talrækker i tabel 4.

(²) Pga. problemer med pumper (nedbrud) er den eksakte belastning af kolonnerne E og F behæftiget med en smule usikkerhed, - men kapaciteterne ligger inden for intervallet angivet i parentes for de to kolonner.

(³) For kolonnerne M og N, observeredes ingen vanding af kromatprofilen, og dermed ej heller en R²-værdi. Således er den angivne kapacitet også en *minimal kapacitet*, idet kapaciteten i *princippet* iflg. forsøget synes at være uendelig. At de fundne kapaciteter afviger skyldes alene, at kolonne N kørte gennem længere tid end kolonne M.

6.2.1 Opblanding med sand – kapacitetsforøgende ?

Betragtes indledningsvist kolonnerne A til D (stigende Fe^0 -indhold), ses ikke nogen klar tendens mod højere kapacitet ved opblanding med sand. Tværtimod, ses kolonnen med 100% jernspåner at have den højeste kapacitet blandt de fire kolonner. For kolonnerne E-I (igen stigende Fe^0 -indhold, men lavere koncentrationsniveau) ses tilsvarende ingen klar tendens, og igen ses den ene kolonne (kolonne I) med 100% jernspåner at have den højeste kapacitet. Det, at 100%-kolonnerne for begge koncentrationsniveauer udviser den højeste kapacitet, kan være en tilfældighed, men kan også være et udtryk for at en større kapacitet kan opnås ved anvendelse af 100% jern. Dette strider mod det forventede, men kan skyldes, at der ved anvendelse af 100% jernspåner nås et lavere potentiale og dermed større effektivitet. – I givet fald, synes det som om at en grænseværdi overskrides: At det afgørende er om man er *over* eller *under* værdien. Er man under, falder kapaciteten noget, men den fortsætter ikke med at falde yderligere selv om man reducerer Fe^0 -indholdet eks.vis fra 75% til 25%. Konklusionen på baggrund af de foreliggende resultater er under alle omstændigheder den, at der *ikke* som håbet ses en markant kapacitetsforøgelse ved at opblende sand i jernzonen.

6.2.2 Koncentrationsniveauets påvirkning af kapaciteten

Forsøgsrækken har indeholdt forsøg med kolonner ved to forskellige koncentrationsniveauer, 20 ppm og 300 ppm. Herudover er der tidligere gennemført enkelte forsøg med samme jernstype ved 500 ppm. Disse forsøg /6/ (500 ppm) udviste en kapacitet på 2,7 mg Cr(VI) / g Fe^0 for en kolonne pakket med 100% jernspåner af samme type som anvendt i denne forsøgsrække og et flow ligeledes svarende til det her benyttede. Resultaterne demonstrerer, at der tilsyneladende er forskelle på kapaciteterne afhængig af koncentrationsniveauet, men resultaterne peger *ikke* entydigt i retning af eksempelvis faldende kapacitet ved høje koncentrationer. Det samlede datamateriale illustrerer således nærmere at såfremt der er forskelle, er disse af begrænset størrelsesorden. Det bemærkes, at såfremt der måtte være effekter af koncentrationsniveauet vil skalering af resultater fundet ved forhøjede koncentrationer i værste fald medføre en *underestimering* af kapaciteterne ved lavere koncentrationsniveau.

6.2.3 Strømningshastighed - påvirkes kapaciteten ?

Betragtes kapaciteterne for de tre 'flowkolonner' (J-K-L) ses, at disse *ikke* er proportionale med flowet i kolonnerne. Dette indikerer, at en direkte skalering alene baseret på flowforskelle ikke synes rimelig. Betragtes imidlertid de tre kolonner under et (som 'højt' flow) og sammenholdes disse med de tilsvarende kolonner ved alm. ('lavt') flow ses, at der ved højt flow gennemsnitligt opnås markant lavere kapaciteter. Dette indikerer igen, at på trods af at der ikke umiddelbart kan korreleres direkte mellem forskellige flow, *er* der en effekt af en forøgelse af flowet. Dette kan (parallelt til diskussionen om jernindholdet) tolkes som om en grænseværdi overskrides i de tilfælde hvor flowet er øget fra 'standardflowet' på 80 milliliter per time til 140 milliliter per time. Over denne værdi, ser kapaciteten ikke ud til at være yderligere påvirket af flowforøgelser.

6.2.4 Effekt på kapaciteten ved pH-justering i indløb

Betragtes profilerne for de to kolonner med pH-justeret indløbsopløsning, ses til forskel fra samtlige øvrige kolonner, at profilerne ikke konstateres at flytte sig – svarende til at kolonnerne har en 'uendelig' kapacitet. Kapaciteten vil naturligvis ikke være uendelig, men forsøget viser, at den i hvert fald er markant større end hvor indløbet ikke er pH-justeret. Såfremt et filter ville kunne bibeholde evnen til at reducere kromaten inden for den 'første profillængde', vil udfældningerne som tidligere omtalt udfylde porevolumenet og på sigt tilstoppe filteret. Hvorvidt dette vil ske, eller om kromatfronten (og dermed udfældningerne) vil begynde at rykke længere op

i filteret er svært at forudsige. Konklusionen er, at der er en tydelig effekt af pH-justering af indløbet ned til pH=4. Dette medfører imidlertid interesse for yderligere undersøgelser, ikke mindst om hvad effekt en mindre pH-justering (eks.vis pH=5 eller pH=6) ville have.

6.3 Udløbstest

Resultaterne fra udløbstesten er af en anden type end resultaterne fra kapacitetstestene. Resultaterne belyser alene effekten af den aktuelle kolonne, som er designet med henblik på at simulere forholdene i filteret ved Sct. Clara Vej bedst muligt. Som nævnt blev der udtaget prøver fra kolonnens udløb til forskellige tidspunkter efter start af gennempumpningen med kromatopløsningen. Dette giver mulighed for at få belyst to centrale pointer:

- Hvor effektivt er filteret ? – Til hvor lav en koncentration (totaltkrom) kan filteret rense ?
- Hvor 'stejlt' er gennembruddet af kromat i filteret ? – Kommer den samlede kromatfront (relativ koncentration=1) hurtigt igennem filteret, eller strømmer mindre mængder krom (evt. partikulært) hurtigt gennem filteret ?

Af tabel 6 fremgår til hvilke tidspunkter der er udtaget prøver, samt resultaterne af analyserne:

Tabel 6: Resultater fra *udløbstest* (Kolonneforsøg III).

Prøve -navn	Timer efter start	Ucentrifugeret prøve		Centrifugeret prøve	
		ppm	Rel. konc.	ppm	Rel. konc.
I	62,25	U.d. ⁽¹⁾	0,00	0,0031 ⁽¹⁾	0,00
II	67,50	U.d. ⁽¹⁾	0,00	U.d. ⁽¹⁾	0,00
III	86,25	U.d. ⁽¹⁾	0,00	U.d. ⁽¹⁾	0,00
IV	111,00	U.d. ⁽²⁾	0,00	U.d. ⁽²⁾	0,00
V	158,75	U.d. ⁽²⁾	0,00	U.d. ⁽²⁾	0,00
VI	164,25	U.d. ⁽²⁾	0,00	U.d. ⁽²⁾	0,00
VII	207,50	U.d. ⁽¹⁾	0,00	U.d. ⁽¹⁾	0,00
VIII	231,25	0,033 ⁽¹⁾	0,001	U.d. ⁽¹⁾	0,00
IX	236,25	1,8 ⁽¹⁾	0,08	1,3 ⁽¹⁾	0,05
X	254,75	3,9 ⁽¹⁾	0,16	4,4 ⁽¹⁾	0,18
XI	257,00	4,6 ⁽²⁾	0,19	4,3 ⁽²⁾	0,18
XII	259,50	5,0 ⁽²⁾	0,21	5,1 ⁽²⁾	0,21
XIII	280,25	9,9 ⁽²⁾	0,42	9,5 ⁽²⁾	0,40
XIV	282,25	9,5 ⁽²⁾	0,40	9,6 ⁽²⁾	0,40
XV	304,75	12,6 ⁽²⁾	0,53	12,6 ⁽²⁾	0,53
XVI	327,00	13,8 ⁽²⁾	0,58	12,9 ⁽²⁾	0,54

U.d.: Under detektionsgrænse

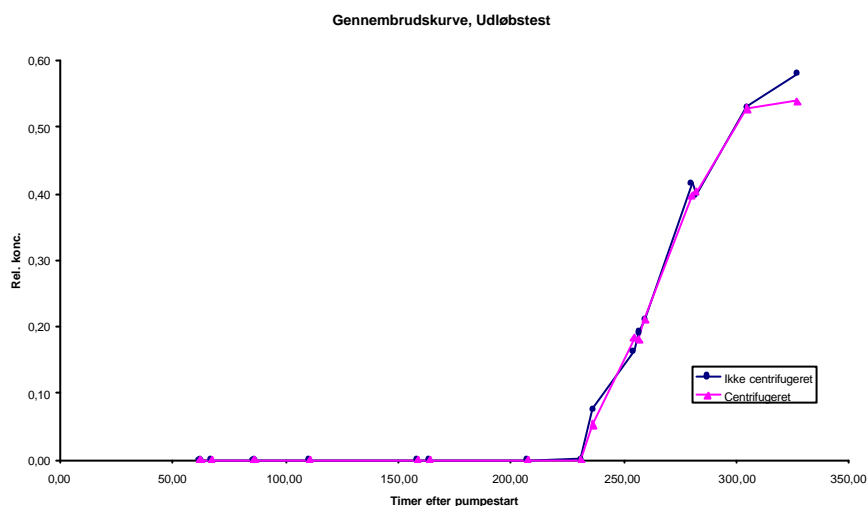
⁽¹⁾ Prøver analyseret af uafhængigt laboratorium: Miljø-Kemi A/S, Det.grænse: 0,003 ppm. Analyserapporter findes i bilag.

⁽²⁾ Prøver analyseret på Institut for Miljøteknologi. Det.grænse: Ca. 0,05 ppm.

Det fremgår af tabellen, at der i kolonnens udløb ikke kunne detekteres krom i nogen af prøverne bortset fra en enkelt prøve frem til 231,25 timer efter start af pumpen. At der i én prøve (Prøve I, centrifugeret - efter 62,25 timer)

er målt 0,0031 ppm vurderes at skyldes en kontaminering, eller slet og ret måleusikkerhed: Analyseresultatet er kun 3 % over detektionsgrænsen, mens metodens usikkerhed i analyserapporten (se bilag) er angivet til 10%. Denne antagelse underbygges af, at den ikke-centrifugerede prøve til samme prøveudtagningstidspunkt viser nul (U.d.). Dette synes ikke sandsynligt da alt tilstedeværende krom i den centrifugerede prøve også må have været tilstede i den ikke-centrifugerede prøve.

På baggrund af analyserne optegnes en *gennembrudskurve*, som viser den relative kromkoncentration i kolonnens udløb som funktion af tiden, se nedenstående figur 4.



Figur 4: Gennembrudskurve for udløbstest.

Af figur 4 (eller tabel 6) ses, at koncentrationen i kolonnens udløb over fem timer (fra 231,25 timer til 236,25 timer, prøve VIII til IX) stiger fra 33 $\mu\text{g/L}$ til 1700 $\mu\text{g/L}$ og herefter fortsætter sin stigning. Dette indikerer, at gennembruddet af kromat kommer ret hurtigt, og dermed at der *ikke* strømmer selv mindre mængder krom hurtigt igennem filteret.

Af figur 4 ses tillige tydeligt, at der heller ikke er forskel på kromindholdet i de centrifugerede og de ikke-centrifugerede prøver. Dette indikerer, at der ikke forud for kromatfrontens gennembrud (som frygtet) sker en transport af partikulært krom(III) ud af filteret.

7 Perspektivering

På baggrund af de fremkomne resultater og under antagelse af værdier for øvrige parametre, kan en forventet levetid for filteret ved Sct. Clara Vej beregnes. Af de parametre, som indgår i beregningen, er først og fremmest den gennemsnitlige kromkoncentration i indløbet svær at estimere. I nedenstående regneeksempel for levetiden af filteret, er antaget følgende:

• Dimensioner på filter (l x b x h)	3,0 m x 2,5 m x 1,0 m
• Flow	1,5 m ³ / time
• Kromkoncentration i indløb	5 ppm
• Længde af nedbrydningsprofil	Max. ca. 15 cm
• Massefylde (bulk) af jernspånerne	2,6 ton / m ³
• Kapacitet (svarende til kolonne I)	3,1 mg Cr(VI) / g Fe ⁰

Den estimerede værdi for indløbskoncentrationen (5 ppm) er svær at estimere, men det vurderes at 5 ppm er en høj værdi, hvilket svarer at nedenstående beregning repræsenterer en 'worst-case' situation.

Jernmasse i filteret	7,5 m ³ x 2,6 t/m ³	= 19,510 ⁶ g
Til rådighed (-'stående' profil)	0,85 x 19,510 ⁶ g	= 16,610 ⁶ g
Krom-flow	1,5 m ³ /time x 5 g/m ³	= 7,5 gram/time
Samlet kapacitet krom	16,610 ⁶ g x 3,1 mg/g	= 51,410 ⁶ mg
Forventet levetid	51,410 ³ g / (7,5 g/time)	= 6851 timer = 285 døgn

Den beregnede levetid for filteret er direkte proportional med den anvendte kapacitet, ovenfor 3,1 mg/g. Af tabel 5 fremgår, at forskellige kapaciteter er fundet afhængig af de varierede parametre. Værdien på 3,1 mg/g, er for kolonnen med 100% jernspåner (Kolonne I), som i filteret på Sct.Clara Vej. Nedenfor er i tabel 7 angivet den beregnede levetid såfremt andre værdier for kapaciteten anvendes:

Tabel 7: Beregnede levetid for filter ved antagelse af forskellige kapaciteter.

Beskrivelse	Kolonne	Kapacitet (mg/g)	Beregn. levetid (ca.dage)
Mindste observerede	K	1,1	100
Største observerede	N	8,4	770
Gennemsnitlige værdi	Alle	2,0	185
100% Fe ⁰ ; lavere flow	I	3,1	285
50% Fe ⁰ ; ca. samme flow	L	1,3	120

På baggrund af tabel 7 vurderes en realistisk levetid for filteret ved Sct Clara Vej (1m tykt; 1,5 m³/time; 5 ppm) at være ca. et halvt år ligesom det vurderes, at et udledningskrav på helt ned til 3 µg/L uden problemer *kan* overholdes.

8 Konklusion

I det følgende er de fundne konklusioner kort opsummeret:

- Det er i indledende forsøg (som også observeret i /6/) dokumenteret:
 - at omsætningen af kromat i jernzonen bevirker en gradvis inaktivering af jernzonen svarende til at en given jernmængde har en endelig kapacitet mht. reduktion af kromat,
 - at kromat reduktionen kan antages at følge en pseudo-1.-ordens kinetik samt
 - at raterne for Cr(VI)-omsætningen er så høje, at det i langt de fleste tilfælde (både on-site og in-situ) vil være jernzonens *kapacitet* som vil være den dimensionerende faktor (i modsætning til *reduktionsraten*).
- Indledende forsøg tydede på en effekt i retning af forøgede kapaciteter for jernet ved opblanding med store mængder kvartssand. I senere forsøg beregnet til at kvantificere denne effekt, kunne der dog *ikke* konstateres nævnte kapacitetsforøgelse.
- På trods af ikke helt entydige resultater peger datamaterialet på, at det er muligt at skalere resultater over forskellige koncentrationsniveauer. Såfremt der på trods af de meget svage indikationer herpå måtte eksistere en effekt på kapaciteterne som funktion af koncentrationsniveauet, vil skalering af resultater fundet ved forhøjede koncentrationer føre til en *underestimering* af kapaciteten.
- På baggrund af resultater fra kolonner med forskellig strømningshastighed var det *ikke* muligt at konstatere en simpel sammenhæng mellem strømningshastighed og kapacitet. Det synes som om at en relativ lille forøgelse af strømningshastigheden fører til et vist fald i kapacitet, men at yderligere forøgelse af strømningshastigheden ingen yderligere effekter har.
- En yderst markant effekt af justering af pH i indløbet til kolonnerne (pH=4) kunne konstateres. Resultaterne indikerer, at der ved pH-justering sandsynligvis kan opnås en markant forøgelse af kapaciteten, men potentialet er ikke yderligere undersøgt.
- På baggrund af de samlede erfaringer vurderes det påtænkte filter til on-site brug ved Sct. Clara Vej at have en levetid på ca. et halvt år før der kan forventes gennembrud af krom. Det bemærkes dog, at levetiden afhænger af flere parametre, ikke mindst den usikkert estimerede gennemsnitlige indløbskoncentration. I perioden frem til gennembruddet kan filteret forventes at udvise en effektivitet svarende til en koncentration i filterets udløb på *under* 3 µg/liter.

9 Referenceliste

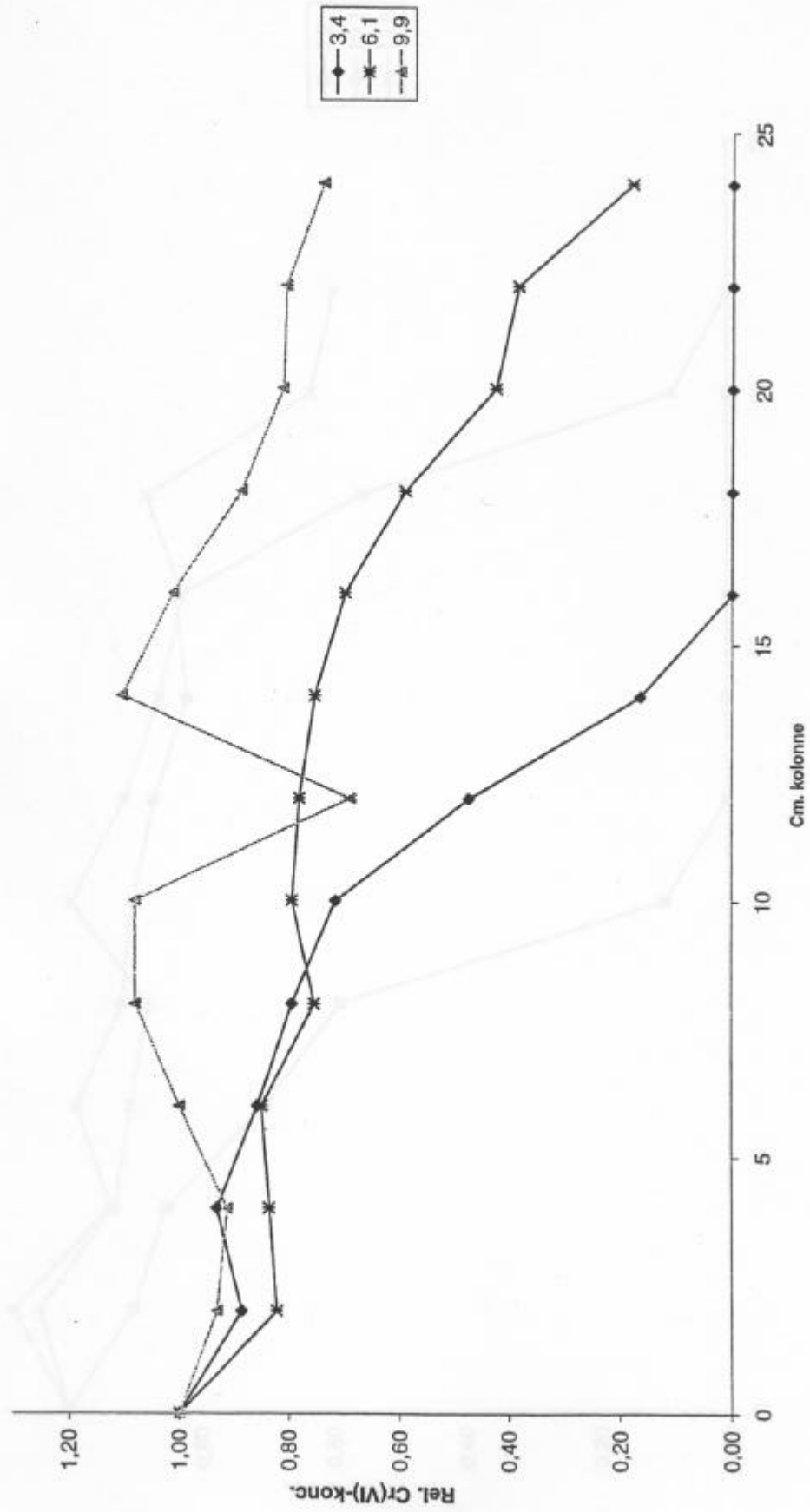
- /1/ Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L. (1997)
In-situ Remediation of Cr(VI)-contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies
Environmental Science & Technology, Vol. 31, No. 12 Side: 3348-3357
- /2/ Focht, R.; Vogan, J.; O'Hannesin, S. (1996)
Field application of reactive iron walls for in-situ degradation of volatile organic compounds in groundwater
Remediation Summer 1996 Side: 81-94
- /3/ Gillham, R. W. (1996)
In situ treatment of groundwater. Metal-enhanced degradation of chlorinated organic contaminants
Advances in groundwater pollution control and remediation
Side: 249-274
- /4/ Kjeldsen, P. (1999)
Reaktive vægge med jernspåner – perspektiver og status for danske aktiviteter
Skriftelig oplæg til ATV Vintermøde om grundvandsforurening, Vingstedcentret, Vejle, 9.-10. marts 1999.
- /5/ Klingberg, J. (1998)
Regenerering af reaktiv væg med nulvalent jern
Individuelt kursus udført ved Institut for Miljøteknologi (IMT), DTU.
- /6/ Klingberg, J.; Loch, Th. (1998)
Reaktive vægge til remediering af grundvandsforureninger med TCE og kromat
Eksamensprojekt udført ved Institut for Miljøteknologi (IMT), DTU.
- /7/ Puls, R.W.; Powell, R.M. (1997)
Permeable Reactive Subsurface barriers for the interception and remediation of chlorinated hydrocarbon and Chromium(VI) plumes in ground water
U.S EPA Remedial Technology Fact Sheet
- /8/ Puls, R.W.; Paul, C.J.; Powell, R.M.; Kerr, R.S. (1996)
Remediation of chromate-contaminated ground water using zero-valence iron. Field test at USCG support center, Elizabeth City, North Carolina
Internet: www.epa.gov Side: 1-9
- /9/ Vidic, R.D.; Pohland, F.G. (1996)
Treatment Walls
US-EPA, GWRTAC Technology Evaluation Report, Okt. 1996
Side: 1-34
- /10/ *Field Report: Dataark over udvalgte feltarbejder udført i samarbejde med ETI (1997)*
Internet: www.beak.com:80/eti/fieldreports
- /11/ *Summary of the remediation technologies development forum: Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting (1997)*
Sheraton Oceanfront Hotel, Virginia Beach, Virginia, sept. 18-19

10 Oversigt over bilag

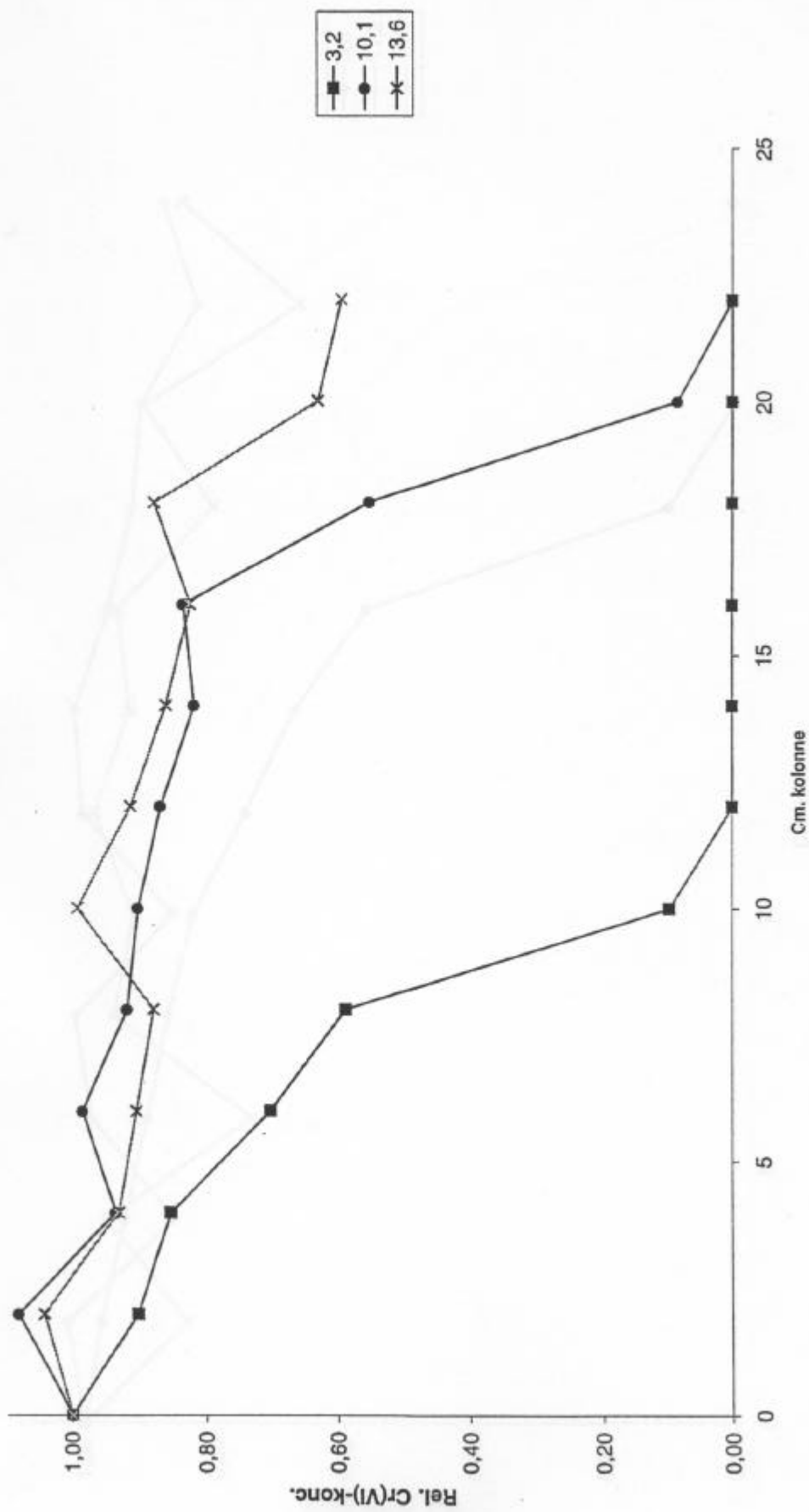
Bilag A	Kromatprofiler fra Kolonne A, Kolonneforsøg I
Bilag B	Kromatprofiler fra Kolonne B, Kolonneforsøg I
Bilag C	Kromatprofiler fra Kolonne C, Kolonneforsøg I
Bilag D	Kromatprofiler fra Kolonne D, Kolonneforsøg I
Bilag E	Kromatprofiler fra Kolonne E, Kolonneforsøg I
Bilag F	Kromatprofiler fra Kolonne F, Kolonneforsøg II
Bilag G	Kromatprofiler fra Kolonne A, Kolonneforsøg II
Bilag H	Kromatprofiler fra Kolonne B, Kolonneforsøg II
Bilag I	Kromatprofiler fra Kolonne C, Kolonneforsøg II
Bilag J	Kromatprofiler fra Kolonne D, Kolonneforsøg II
Bilag K	Kromatprofiler fra Kolonne E, Kolonneforsøg II
Bilag L	Kromatprofiler fra Kolonne G, Kolonneforsøg II
Bilag M	Kromatprofiler fra Kolonne H, Kolonneforsøg II
Bilag N	Kromatprofiler fra Kolonne I, Kolonneforsøg II
Bilag O	Kromatprofiler fra Kolonne J, Kolonneforsøg II
Bilag P	Kromatprofiler fra Kolonne K, Kolonneforsøg II
Bilag Q	Kromatprofiler fra Kolonne L, Kolonneforsøg II
Bilag R	Kromatprofiler fra Kolonne M, Kolonneforsøg II
Bilag S	Kromatprofiler fra Kolonne N, Kolonneforsøg II
Bilag T	Kromatprofiler fra Kolonne O, Kolonneforsøg II
Bilag U	Analyserapport fra Miljø-Kemi A/S, prøverne I-II-III
Bilag V	Analyserapport fra Miljø-Kemi A/S, prøverne VII- X

Bemærk: For bilag F til bilag T gælder, at boksen på grafen angiver antal liter kromatopløsning gennemstrømmet kolonnen ved udtagning af det aktuelle profil, mens boksen for bilag A til bilag E angiver antallet af *porevolumener* kromatopløsning, gennemstrømmet kolonnen.

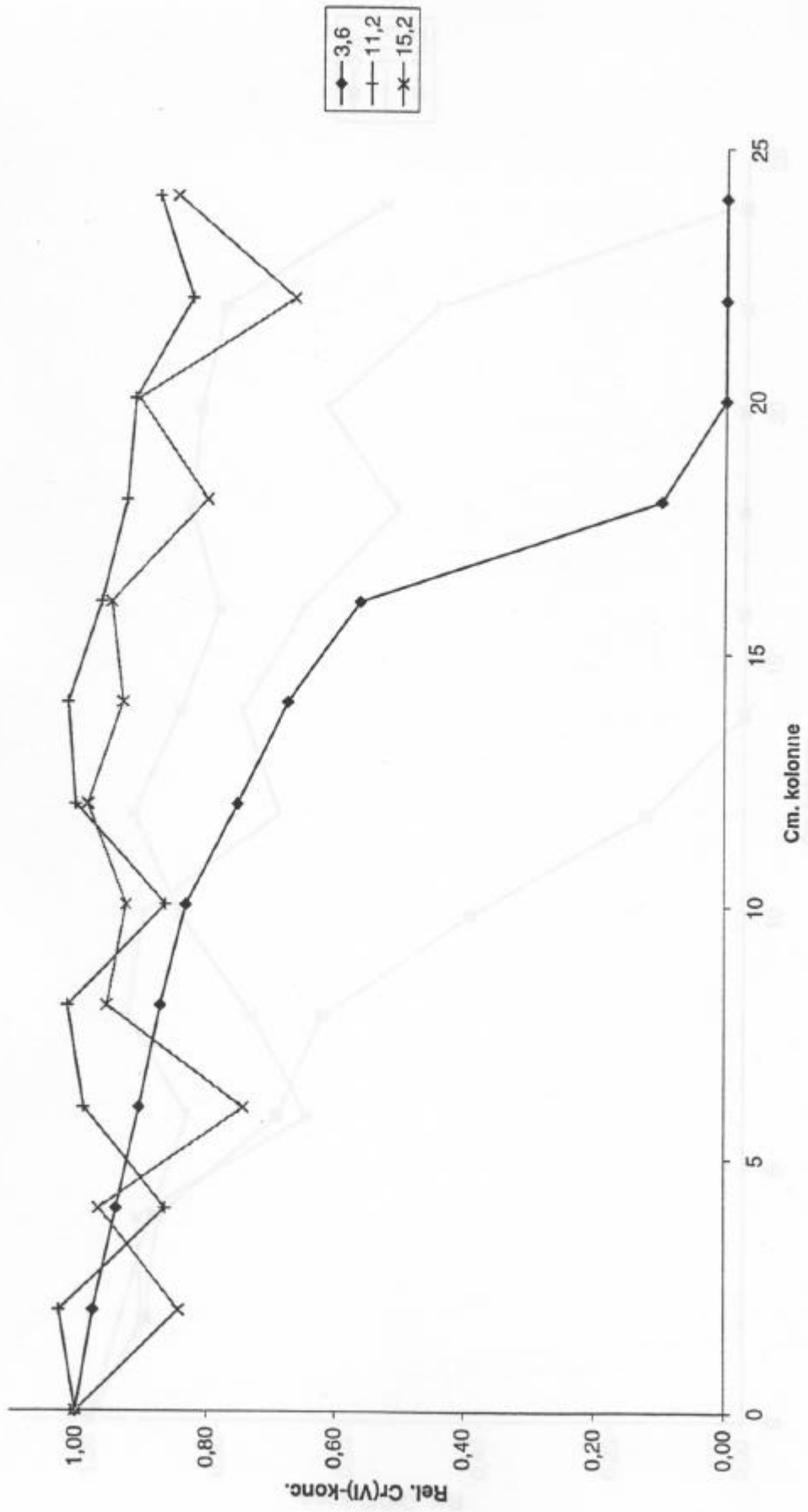
Bilag A



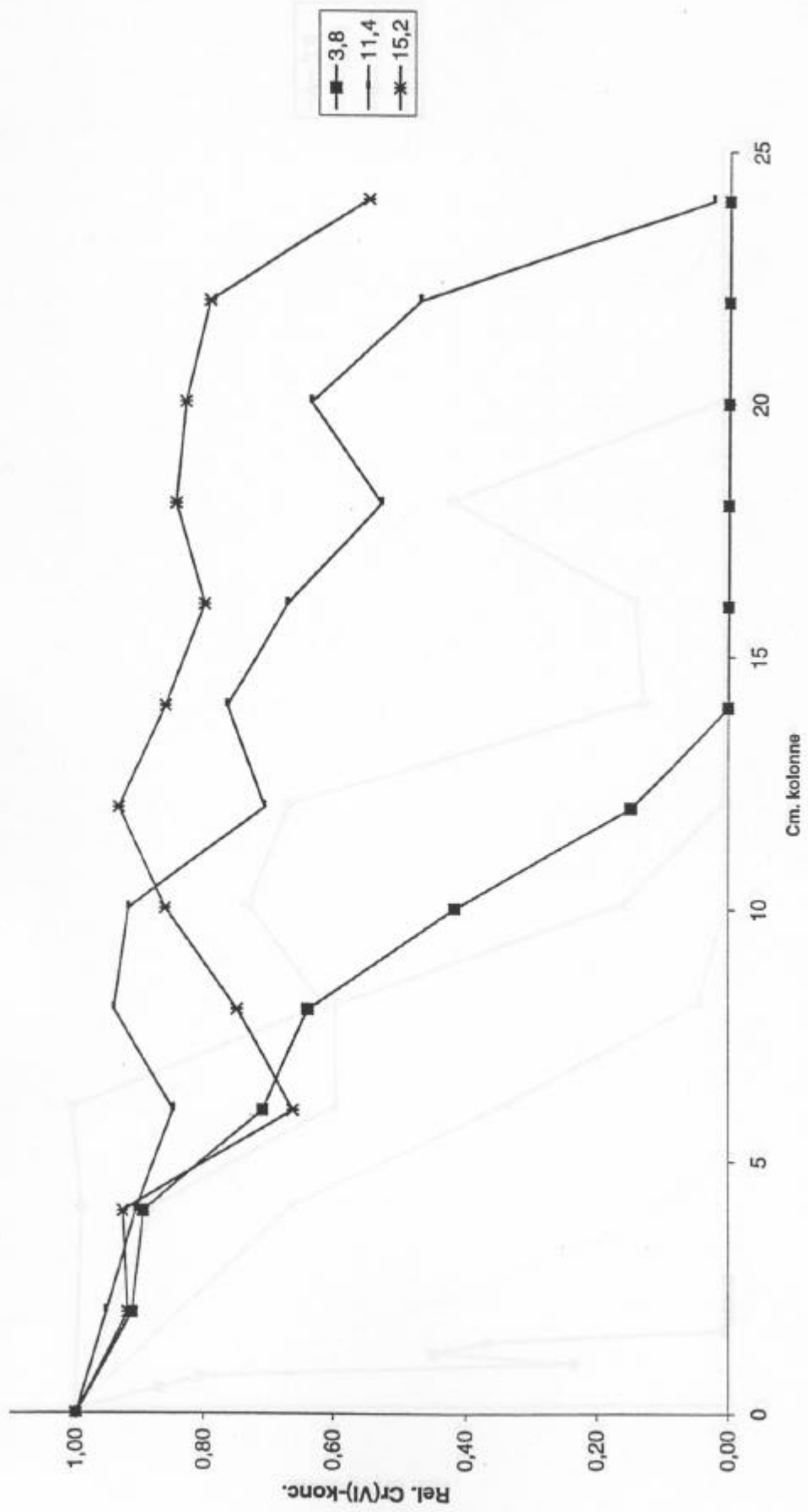
Bilag B



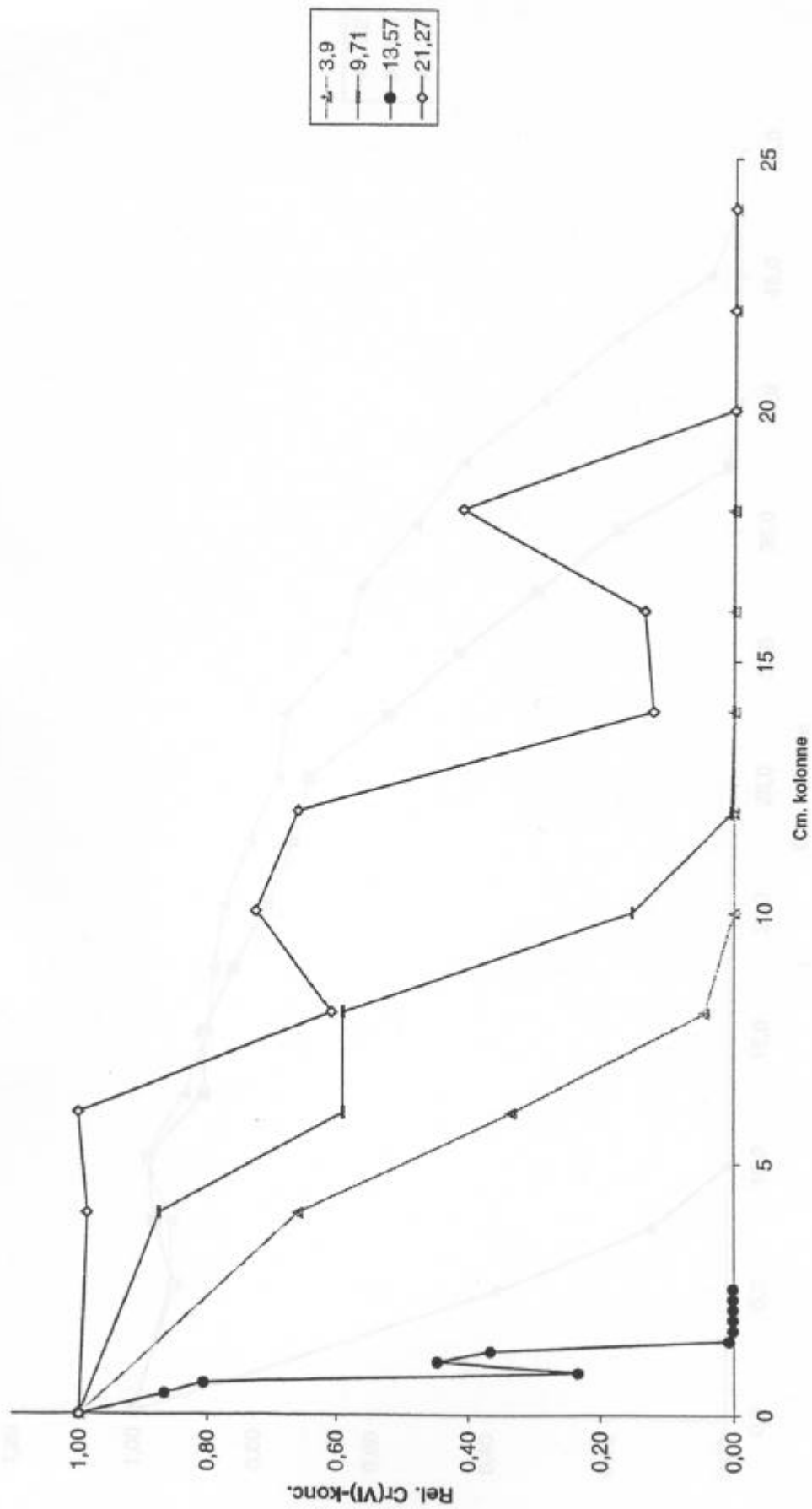
Bilag C



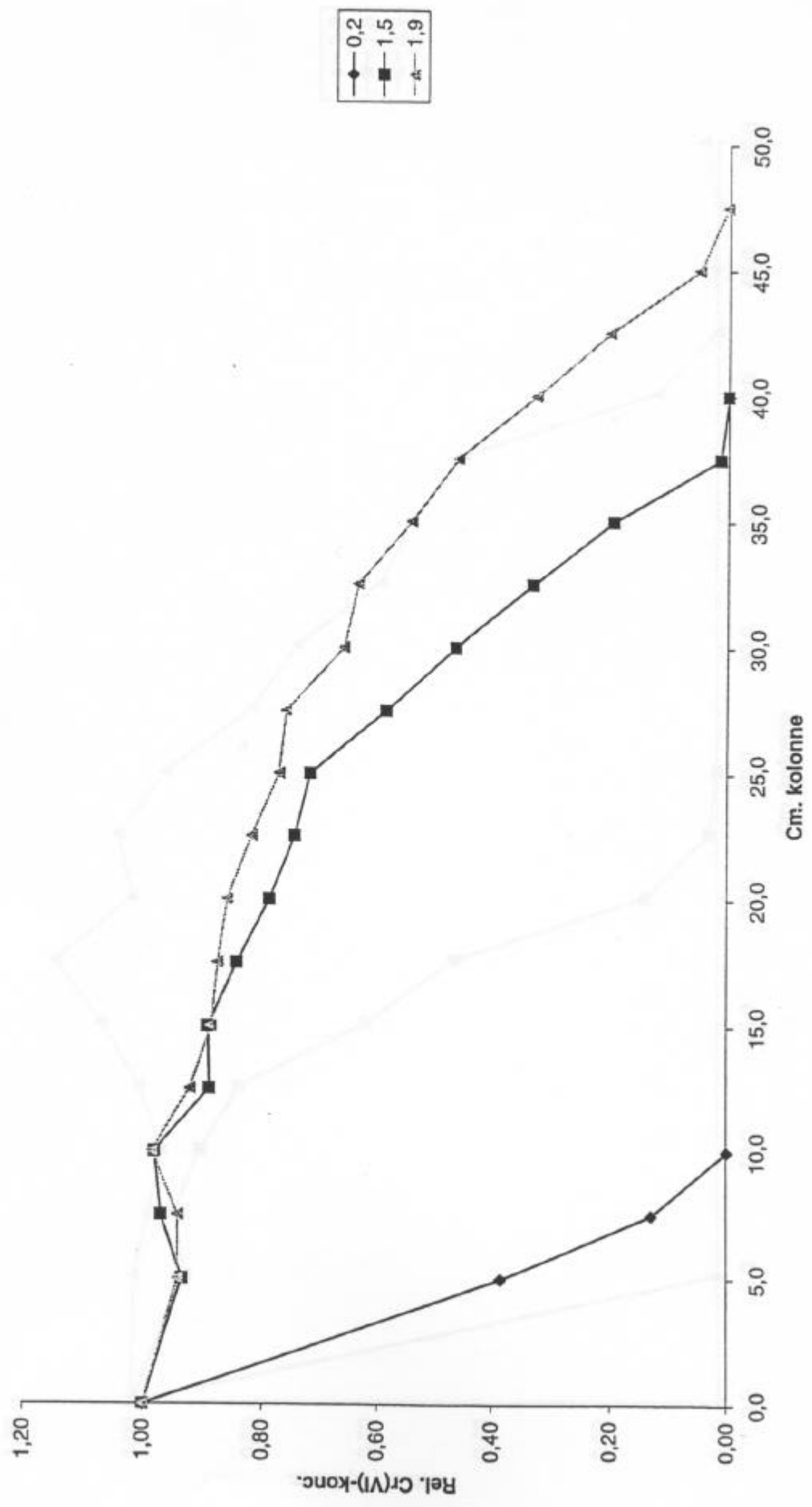
Bilag D



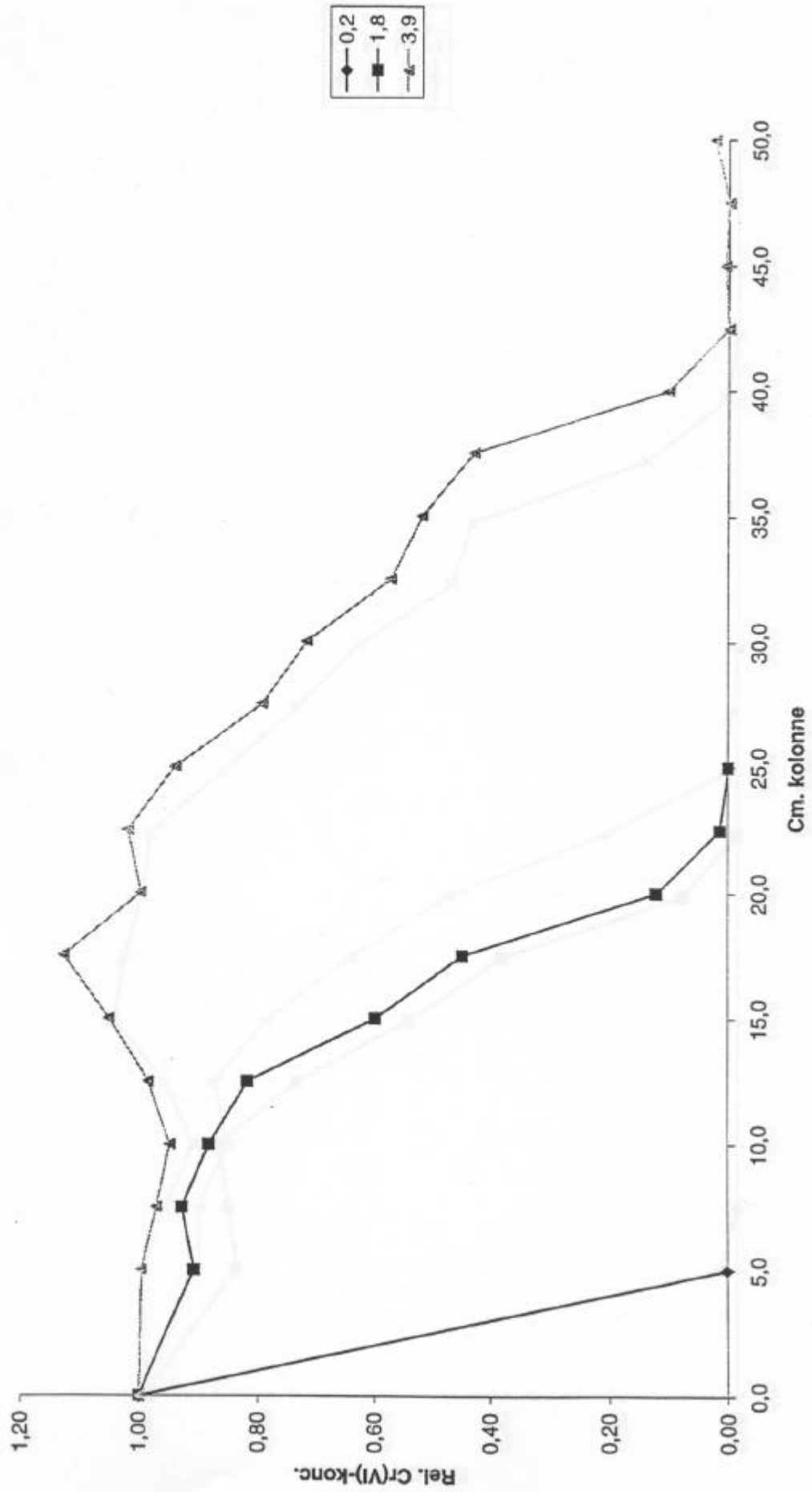
Bilag E



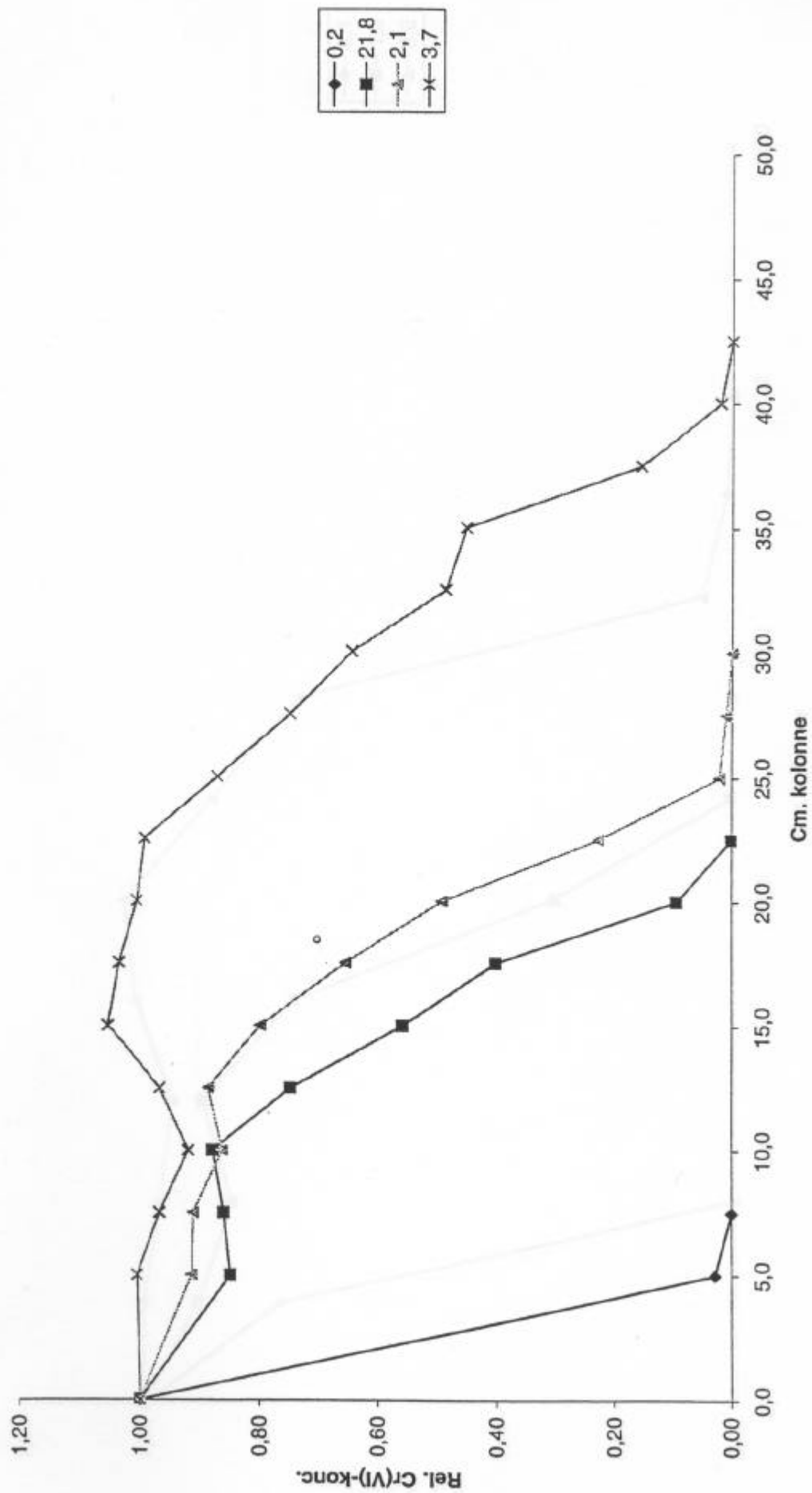
Bilag F



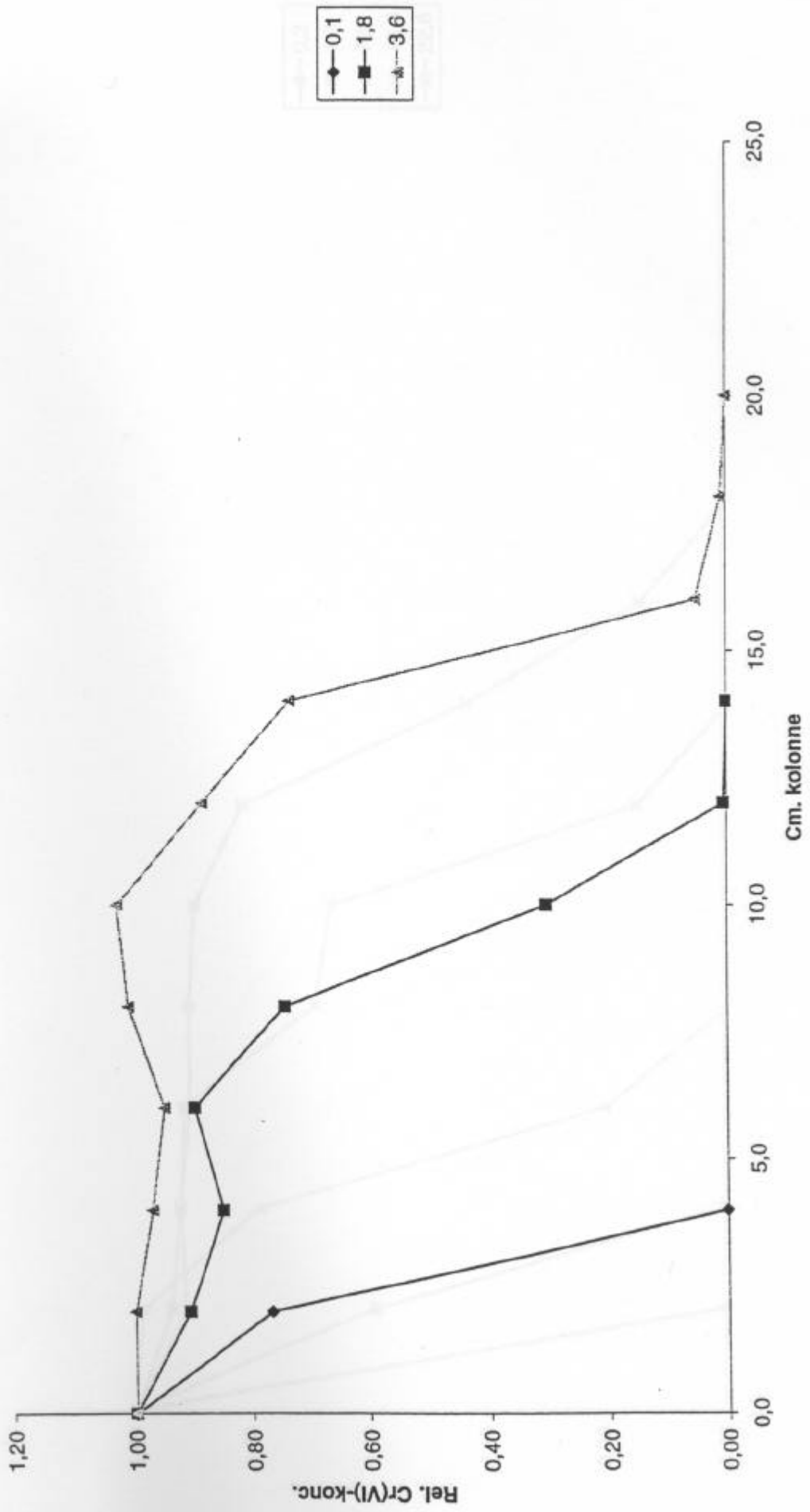
Bilag G



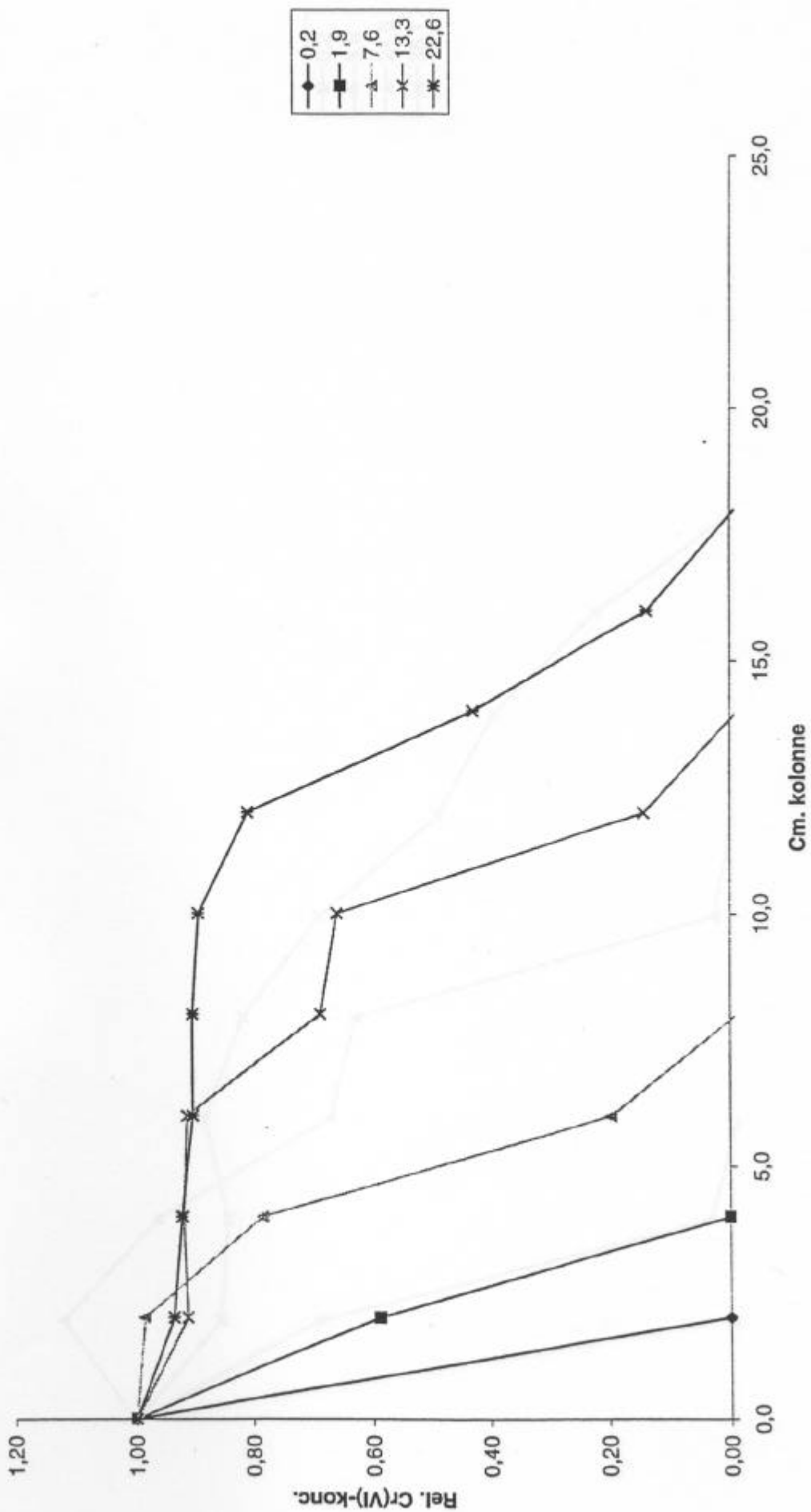
Bilag H



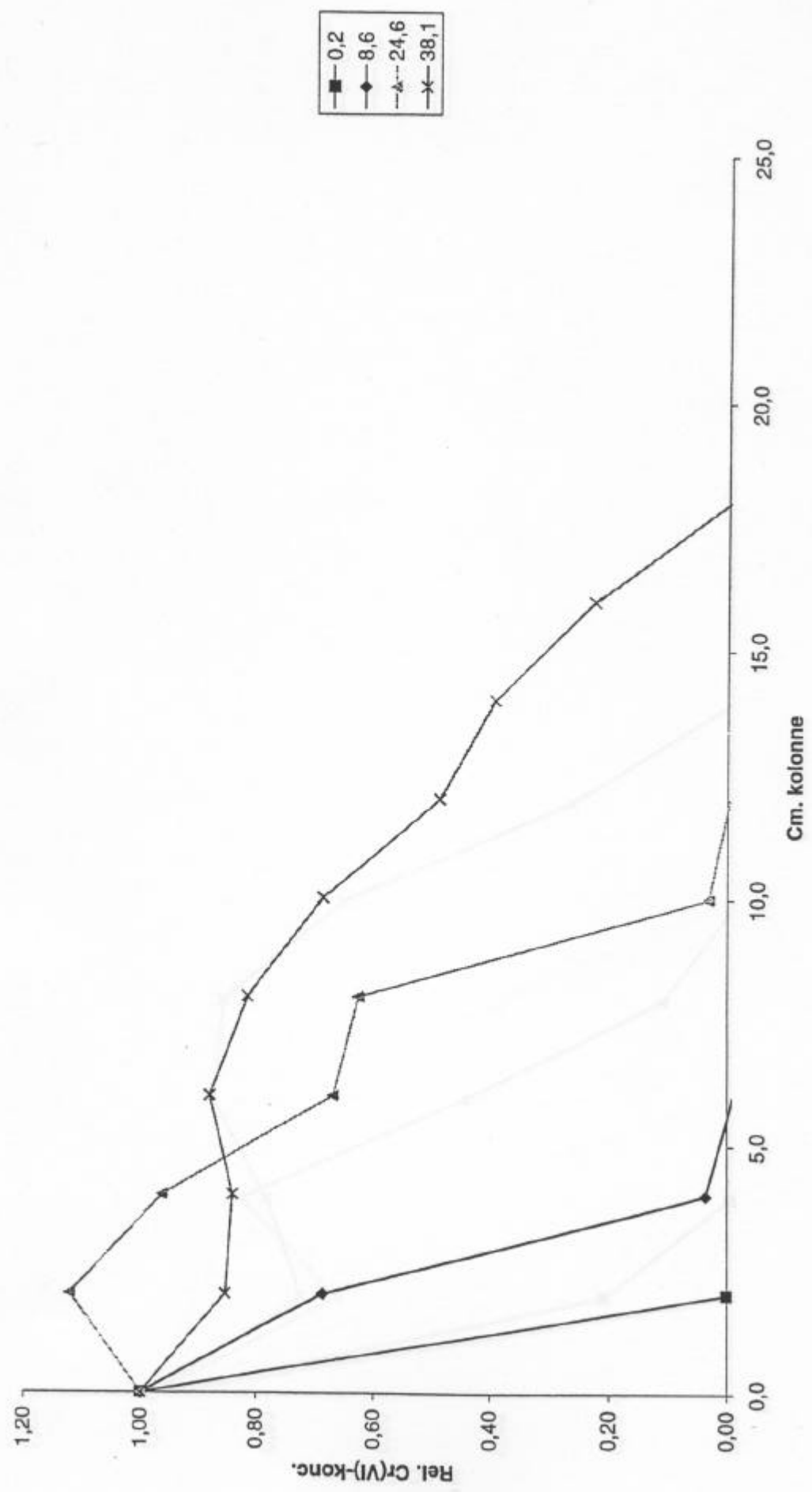
Bilag I



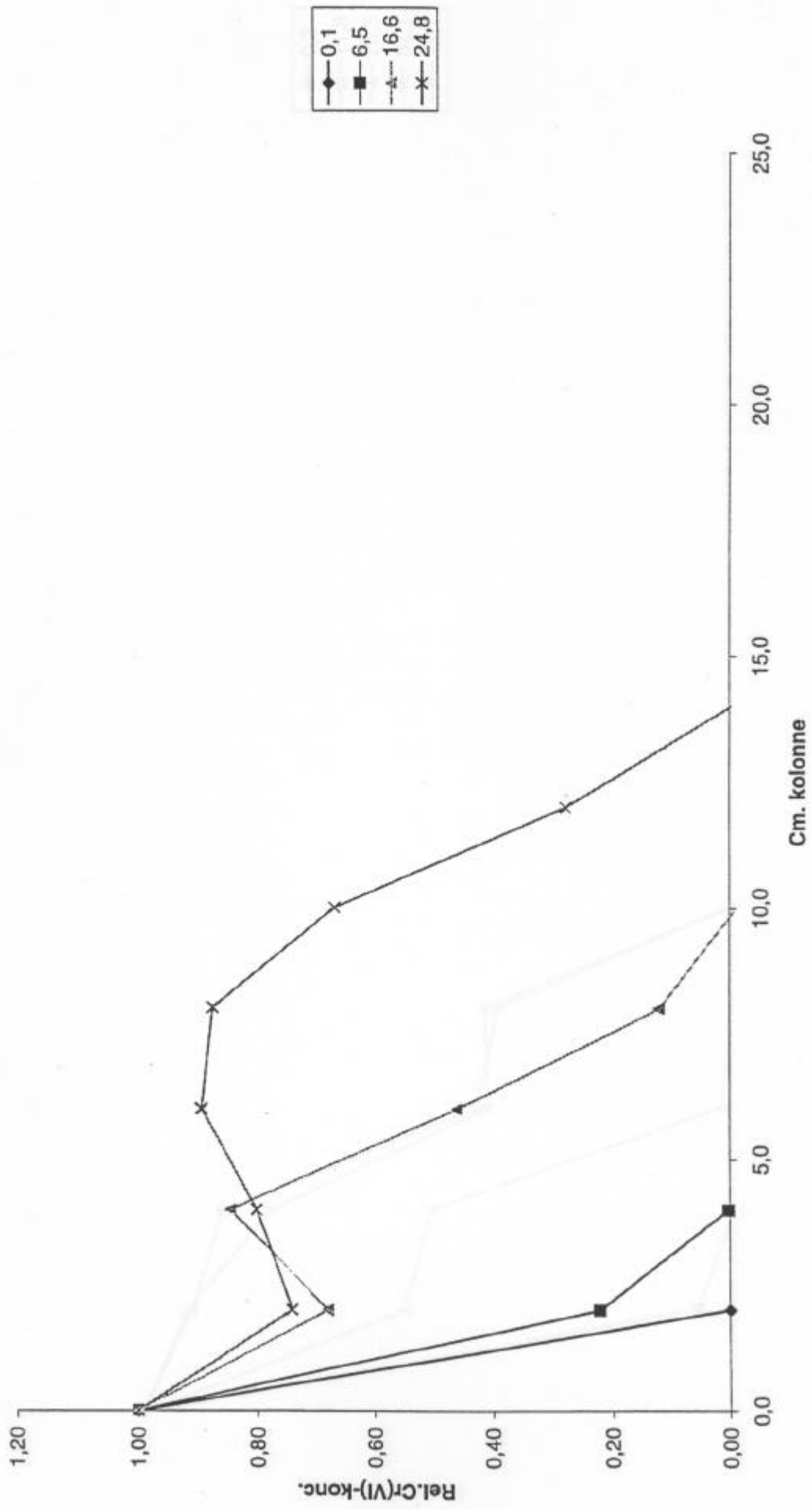
Bilag J

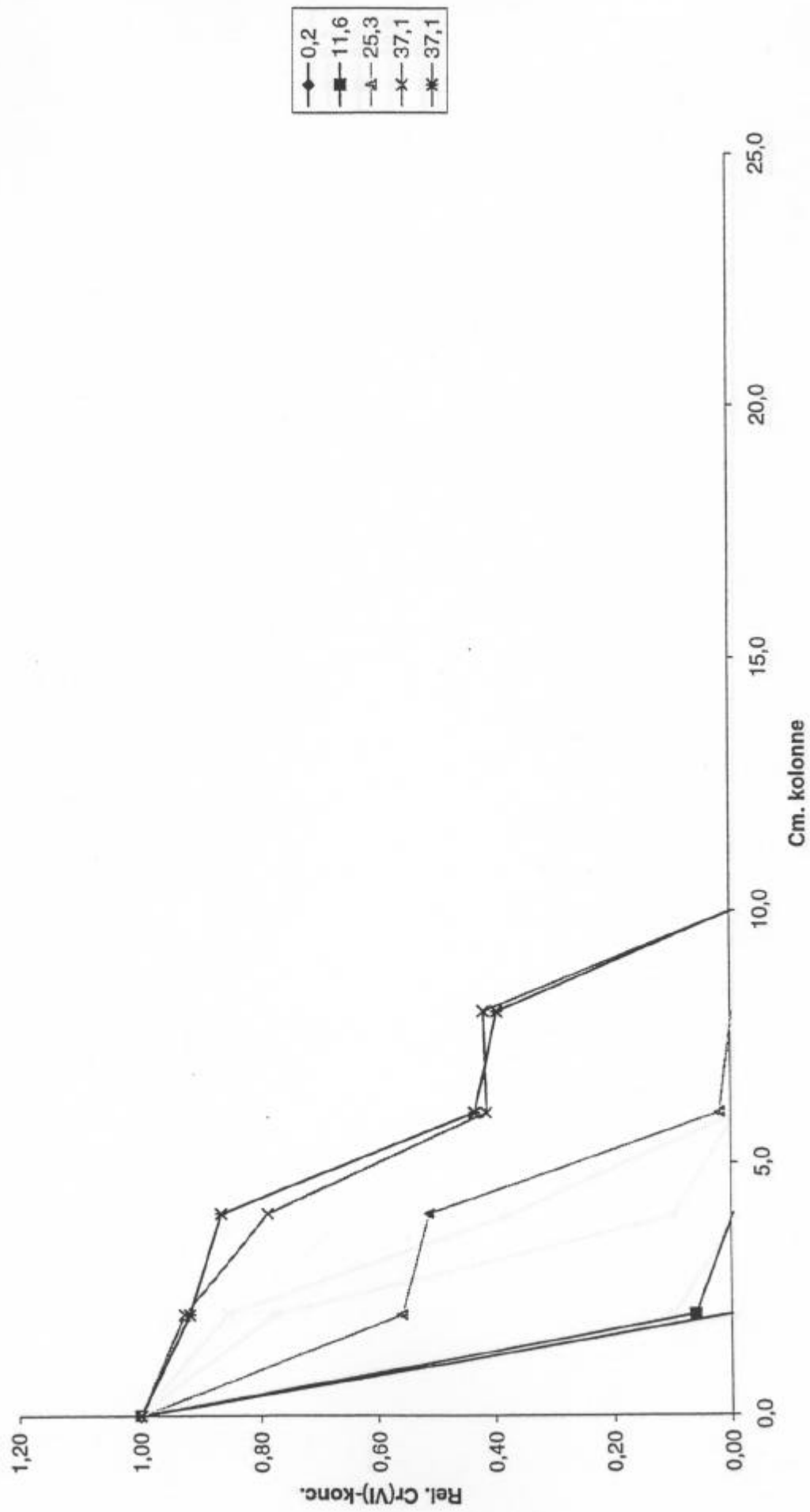


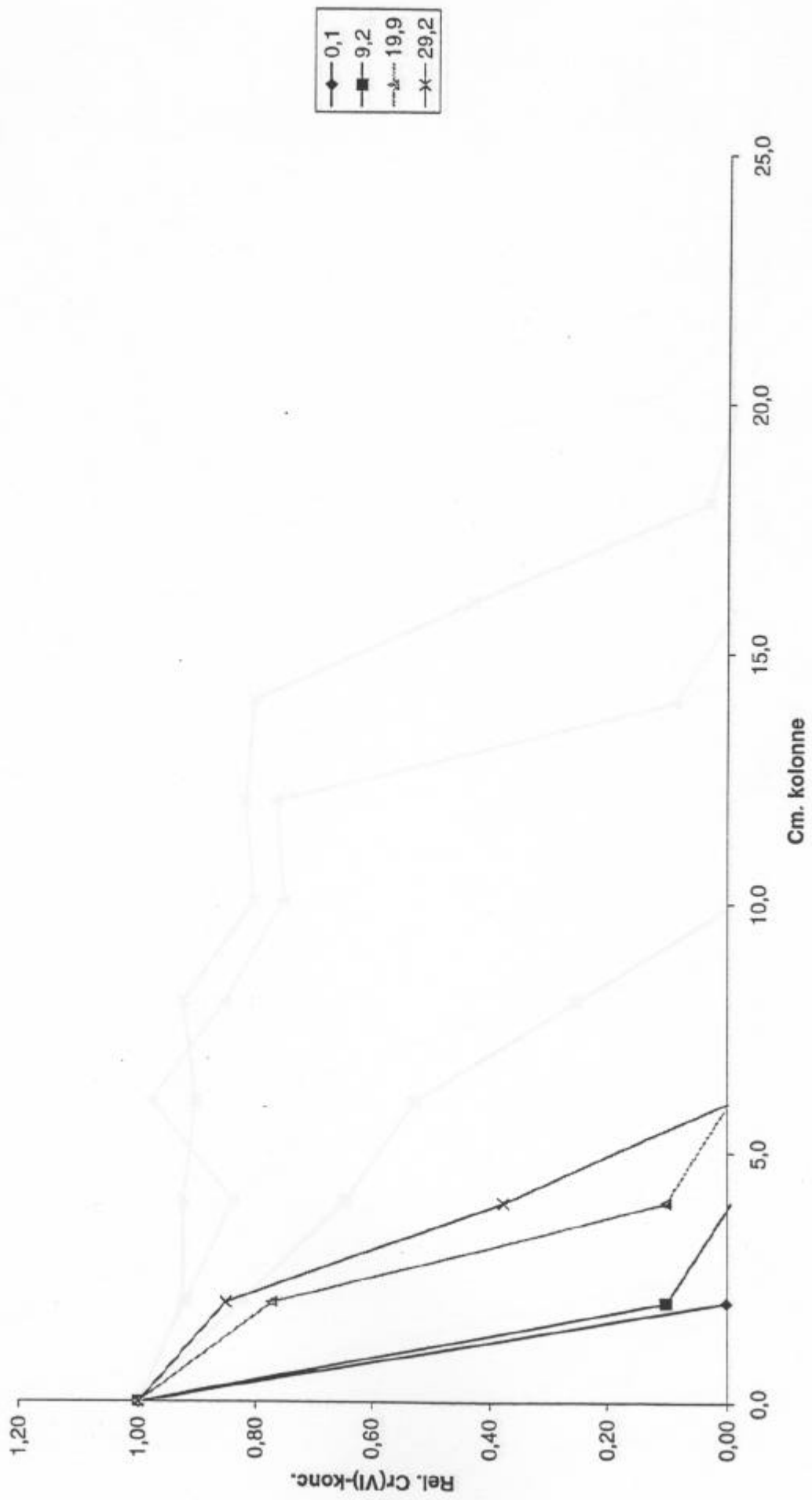
Bilag K



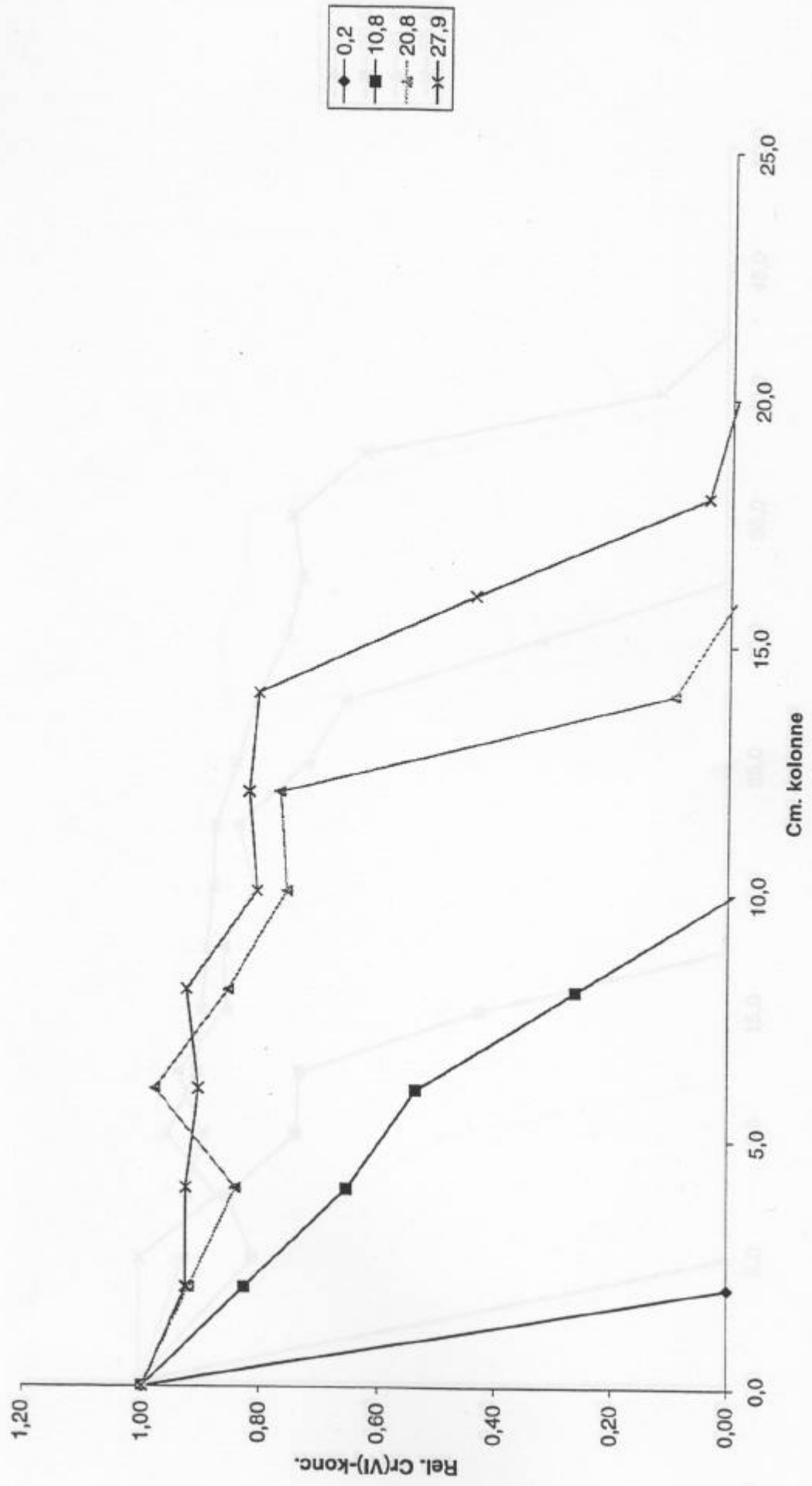
Bilag L



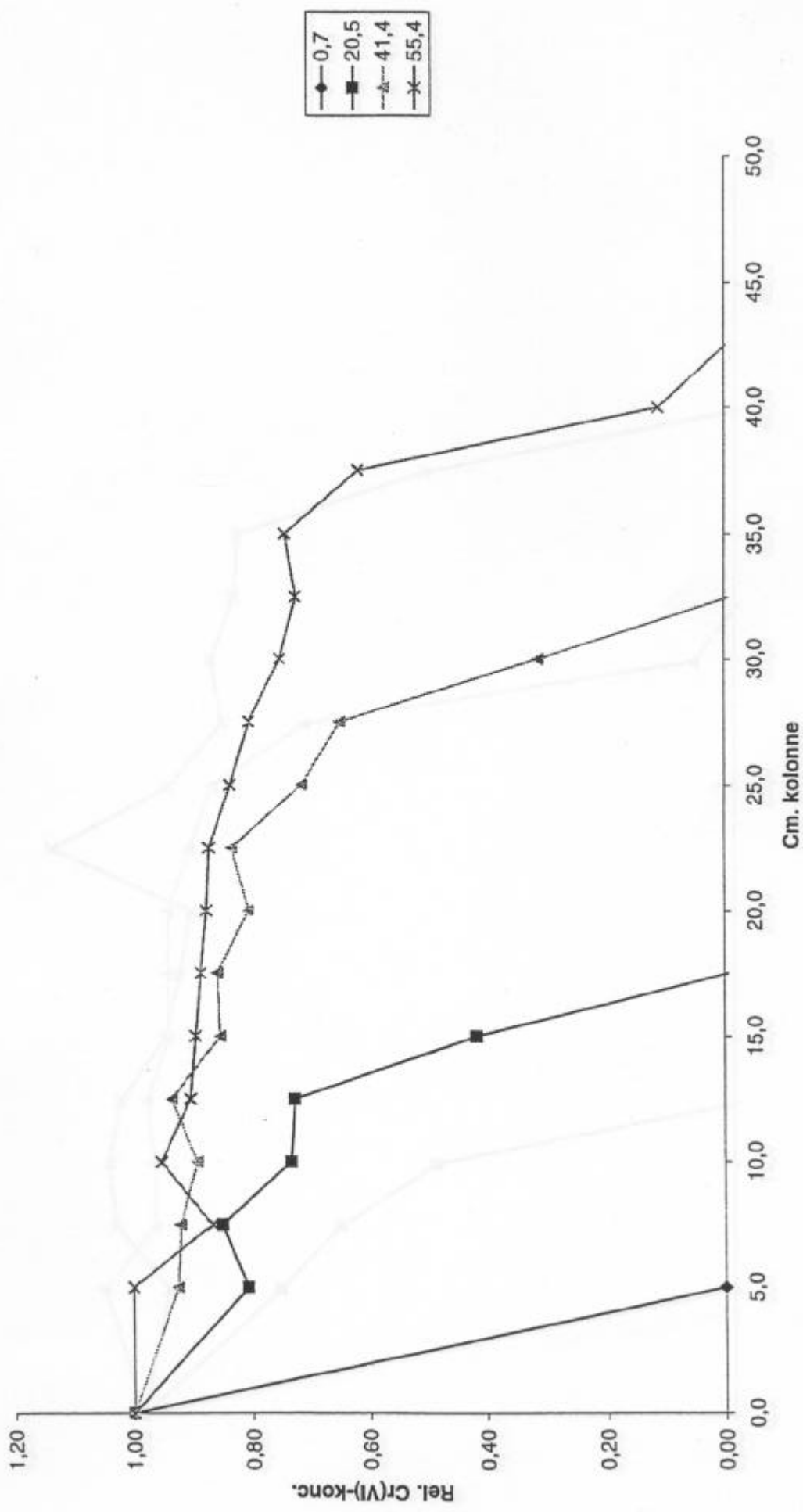




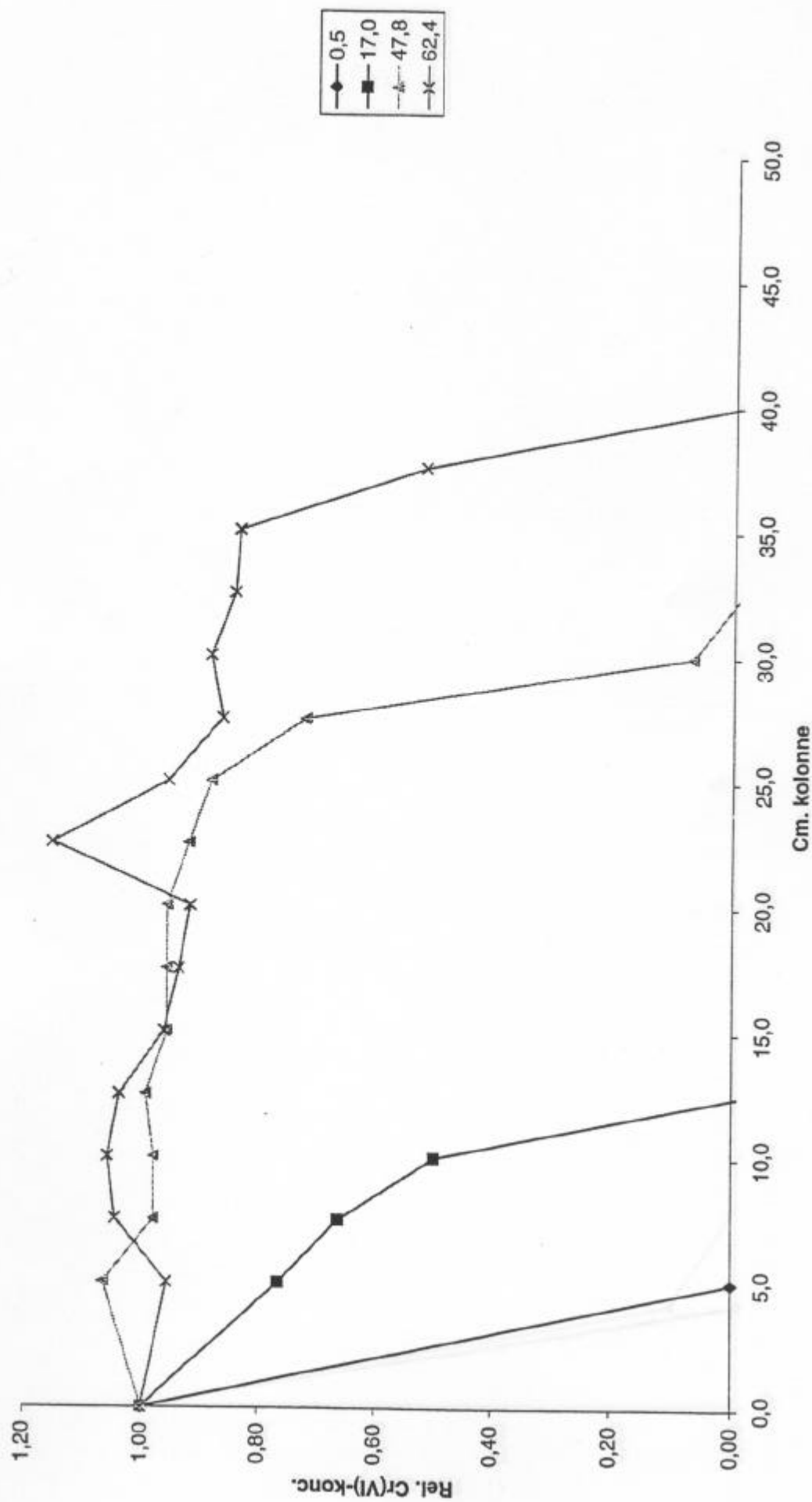
Bilag O



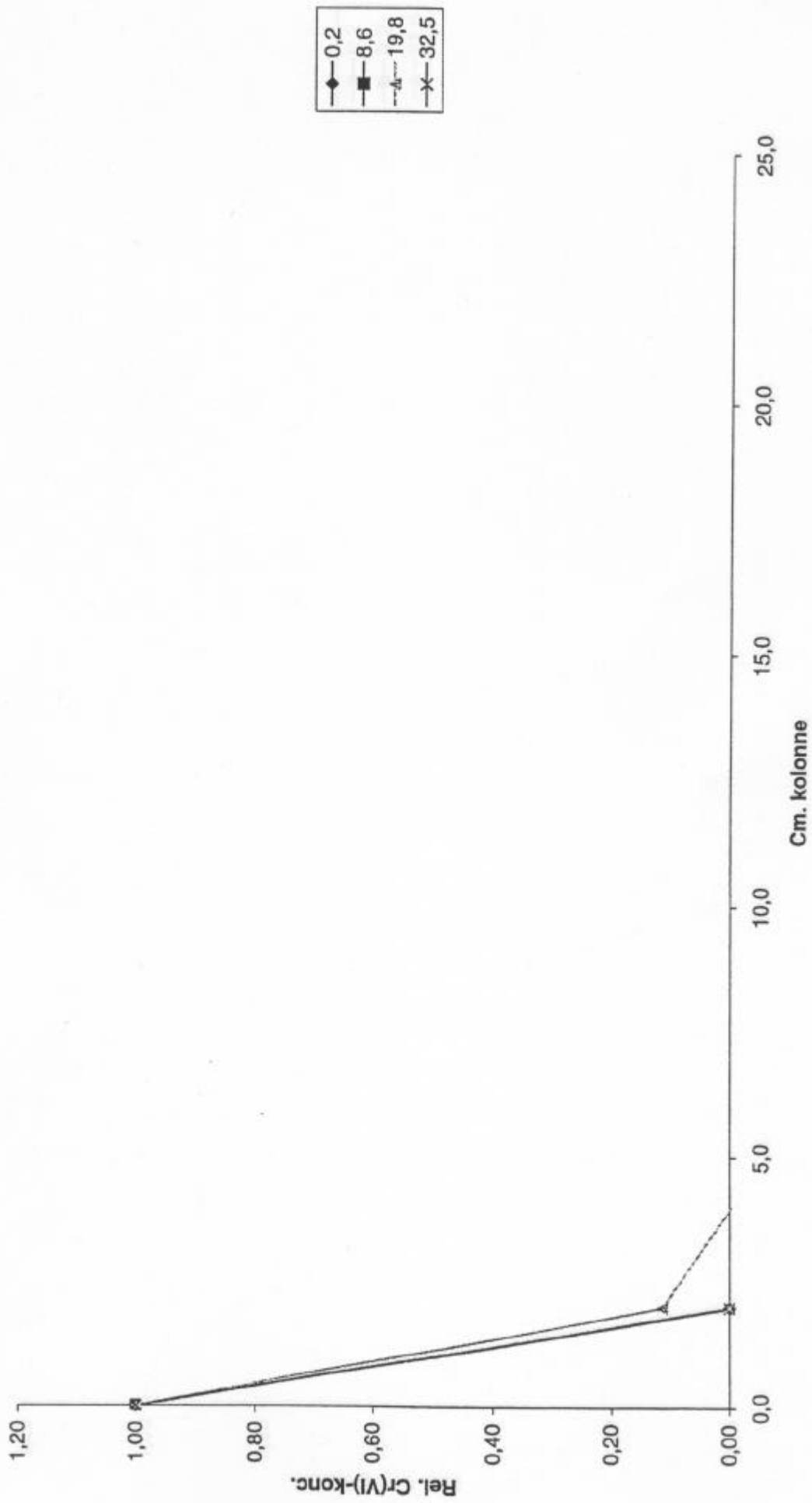
Bilag P



Bilag Q

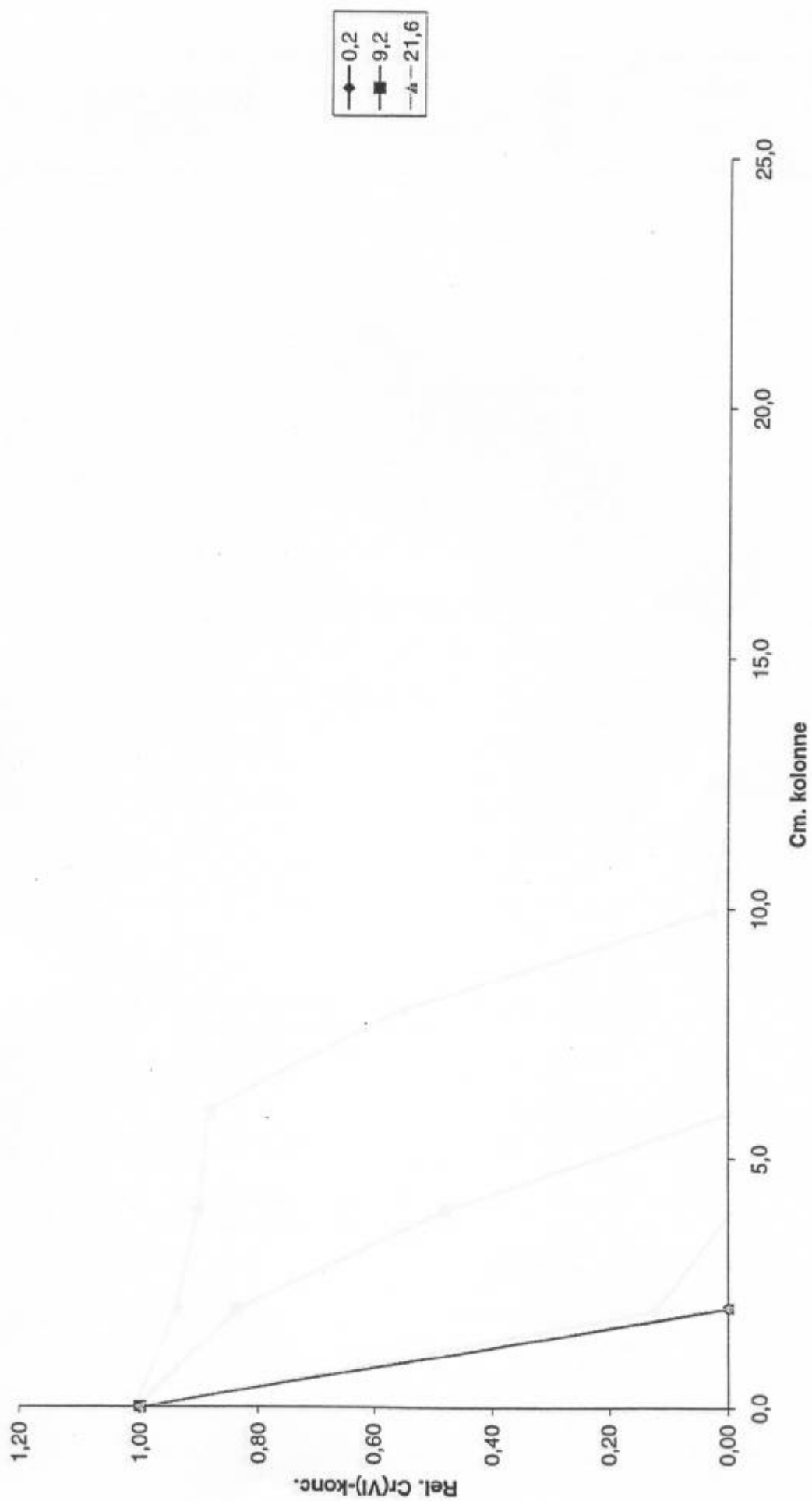


Bilag R

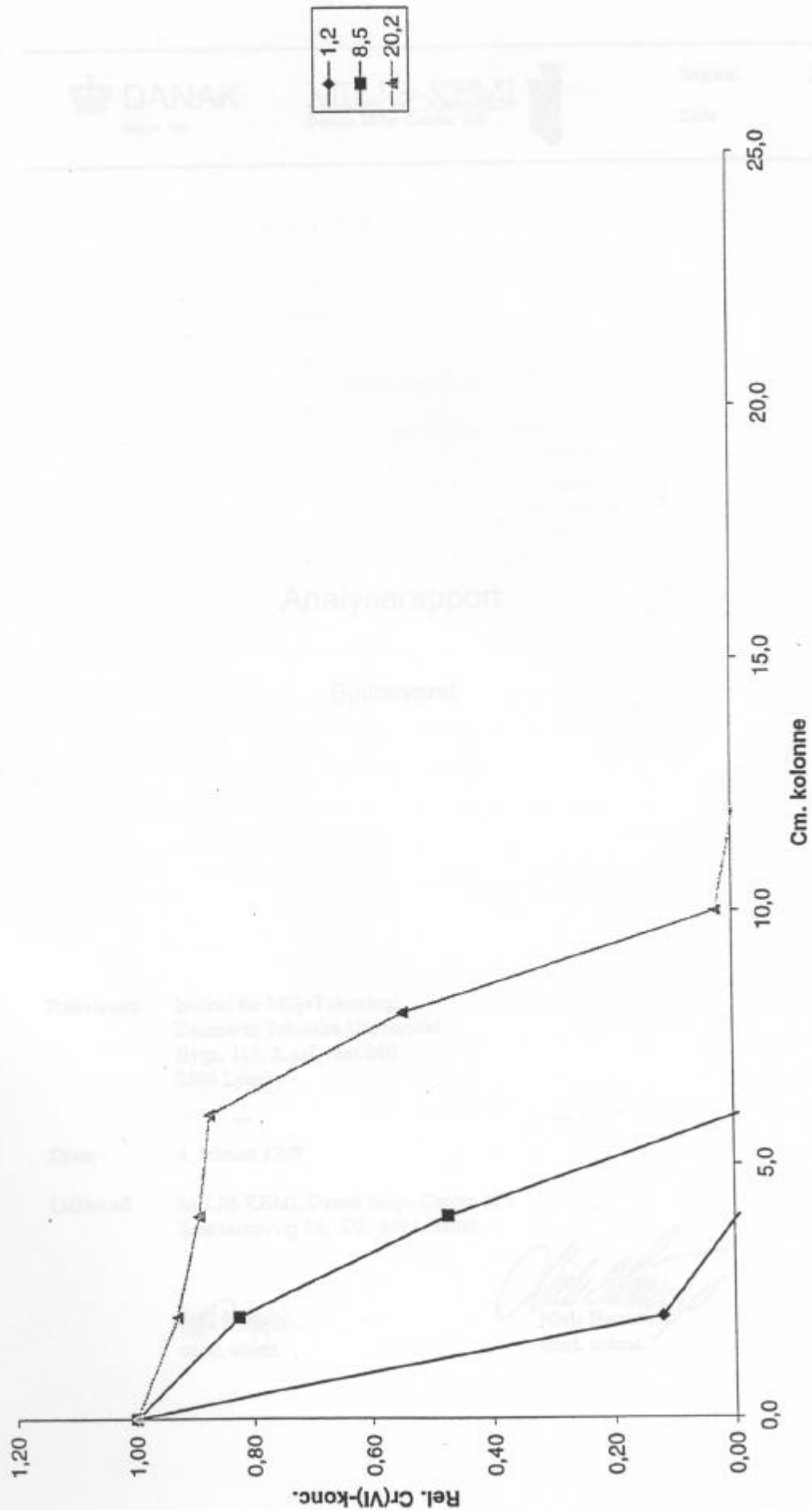


Bilag S

Bilag S



Bilag T





Sagsnr. 37794-7-55
Side 1 af 3

Analyserapport

Spildevand

Parameter	Analyse					
	1	2	3	4	5	6
...
...

Rekvirent: Institut for MiljøTeknologi
Danmarks Tekniske Universitet
Bygn. 115, 2. sal, rum 260
2800 Lyngby

Dato: 4. februar 1999

Udført af: MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S
Smedeskovvej 38, DK-8694 Galten

Jørgen Romkjær
Jørgen Romkjær
cand. scient.

Niels Haunsø
Niels Haunsø
cand. scient.



Institut for MiljøTeknologi
 Danmarks Tekniske Universitet
 Bygn. 115, 2.sal, rum 260
 2800 Lyngby

Analyserapport

Spildevand

Prøvemateriale

Modtaget i lab.: 3. februar 1999
 Antal og prøvetype: 6 stk. spildevand
 Prøvemærkning: Se resultatskema
 Analyseperiode: 03. -04. februar 1999

Metode (analyseme er udført i henhold til Dansk Akkreditering nr. 168)

Chrom MK-1160 Analyseusikkerhed (RSD): 10%⊕

Resultater


Enhed: mg/l Parameter	Prøvemærkning						Detektionsgrænse
	IA 62,5 time	IB 62,5 time	¼-99 15:15 Ucentr	IIB 67,5 time	IIIA 86,25 timer	IIIB 86,25 timer	
Chrom	-	0,0031	-	-	-	-	0,003


⊕ Ved værdier 10 gange under detektionsgrænsen dog op til 50%

- : Resultatet er mindre end den angivne detektionsgrænse

Galten den, 04. februar 1999 - Ref. IR

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S


 Inge Rønkjær
 cand. scient.


 Niels Haunsø
 cand. scient.



DANAK
Reg.nr. 188

MILJØ-KEMI
Dansk Miljø Center A/S



Sagsnr. 38001-7-54

Side 1 af 3

Analyserapport

Vand

Måling	Parameter (µg/l)				Måling
	AZ	AZU	AZP	AZV	
1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Rekvirent: Institut for Miljøteknologi, DTU
Thomas Loch
Lundtoftevej 100
2800 Lyngby

Dato: 4. marts 1999

Udført af: MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S
Smedeskovvej 38, DK-8464 Galten

J. R. Rasmussen
Lige Rasmussen
cand. scient.

John Hansen
John Hansen
civilingeniør



Bilag 1 Analysemetoder

MK-1160**Metaller****Princip:**

Prøven destrueres med mineralsyre i autoklave og metallerne bestemmes ved ICP-måling.

Referencer:

SM 3120B / DS 259

Analyseusikkerhed:

RSD 10%, ved værdier mindre end 10 gange metodens detektionsgrænse dog op til 50%

Registreringsblad

Udgiver: Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen
Strandgade 29, 1401 København K
telefon 32660100 telefax 32660479 <http://www.mst.dk>

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 497; Teknologiudviklingsprogrammet
for jord- og grundvandsforurening

Udgivelsesår: 1999

Titel:

Reduktion af krom(VI) i grundvand ved hjælp af jernspåner

Undertitel:

Forfatter(e):

Locht, Thomas; Kjeldsen, Peter

Udførende institution(er):

Danmarks Tekniske Universitet. Institut for Miljøteknologi

Resumé:

Med udgangspunkt i en grundvandsforurening med kromat er gennemført en forsøgsrække med det formål at dimensionere et filter af jernspåner til rensning af grundvandet. Baggrunden for anvendelse af jernspåner i filteret er en tilsvarende anvendelse heraf til in situ oprensning af forurenede grundvand. Forsøgene demonstrerede, at det var muligt at opfylde et udlederkrav på helt ned til under 3 mg/L samt, at et sådant filter vil have en endelig levetid, som primært vil afhænge af krombelastningen.

Emneord:

grundvand; rensning; krom CAS 7440-47-3; redoxprocesser; metodik

Andre oplysninger:

Md./år for redaktionens afslutning: maj 1999

Sideantal: 83

Format: A4

Oplag: 75

ISBN: 87-7909-440-6

ISSN: 0105-3094

Tryk: Luna Tryk aps, København

Pris (inkl. moms): kr.

Kan købes i: Miljøbutikken, Læderstræde 1-3, 1201 København K
telefon 33954000 telefax 33927690 e-post butik@mem.dk

Må citeres med kildeangivelse

Trykt på 100% genbrugspapir