

Miljøprojekt Nr. 859 2003

## Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin

Liselotte Clausen, Tanja Kagstrup, Tanja Jeanette Christensen,  
Charlotte Corfitzen, Hans-Jørgen Albrechtsen og Erik Arvin  
Danmarks Tekniske Universitet

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING	7
SUMMARY	11
1 INDLEDNING	15
1.1 BAGGRUND	15
1.2 FORMÅL	16
1.3 RAPPORTENS INDHOLD	17
2 PESTICIDER, AKTIVT KUL OG GRUNDEVAND	19
2.1 PESTICIDER	19
2.2 KULTYPER	20
2.2.1 <i>Fremstillingsmetoder</i>	20
2.2.2 <i>Typer af kul</i>	21
2.2.3 <i>Undersøgte kultyper</i>	22
2.2.4 <i>Karakterisering og forbehandling af kul</i>	25
2.3 VANDTYPER	26
3 BENCH-SCALEANLÆG OPSAT PÅ HVIDOVRE VANDVÆRK	29
3.1 FØRSØGSOPSTILLING	29
3.2 RESULTATER	32
3.2.1 <i>Sporstofforsøg</i>	32
3.2.2 <i>DOC-målinger</i>	35
3.2.3 <i>Jernbelastning</i>	35
3.2.4 <i>Gennembrudskurver for BAM</i>	35
3.2.5 <i>Gennembrudskurver for atrazin</i>	37
3.2.6 <i>Rensningskapaciteter</i>	39
3.3 SAMMENLIGNING MED DATA FRA FULDSKALAANLÆG	42
3.3.1 <i>Fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk</i>	42
3.3.2 <i>Sammenligning af gennembrudskurver</i>	43
3.4 SAMMENFATNING	44
4 ADSORPTIONSISOTERMFØRSØG	45
4.1 METODE	45
4.1.1 <i>Indledende forsøg (metodeudvikling)</i>	46
4.1.2 <i>Udførte isotermforsøg</i>	46
4.1.3 <i>Forsøgsbeskrivelse</i>	47
4.2 RESULTATER	48
4.2.1 <i>Indledende forsøg (Valg af metode)</i>	48
4.2.2 <i>Kinetik</i>	50
4.2.3 <i>Isotermer</i>	51
4.2.4 <i>Effekt af ionstyrke</i>	54
4.2.5 <i>Rensningskapaciteter</i>	55
4.3 SAMMENLIGNING MED RENSNINGSKAPACITETER FOR ATRAZIN BEREGNET FRA ISOTERMDATA FRA LITTERATUREN	56
4.4 EFFEKT AF ORGANISK STOF	58
4.5 SAMMENFATNING	58
5 MINIKOLONNEFØRSØG	61
5.1 TEORI	61

5.2	METODE	66
5.2.1	<i>Forsøgsbeskrivelse</i>	<b>66</b>
5.2.2	<i>Udførte forsøg</i>	<b>68</b>
5.3	RESULTATER FRA MINIKOLONNEFORSØG	70
5.3.1	<i>Skalering af minikolonner med BAM</i>	<b>70</b>
5.3.2	<i>Skalering af minikolonner med atrazin</i>	<b>72</b>
5.3.3	<i>Skalering til delkolonne 2</i>	<b>73</b>
5.4	RENSNINGSKAPACITETER	74
5.5	ERFARINGER MED MINIKOLONNEFORSØG	76
5.6	SAMMENFATNING	76
6	MODELLERING	79
6.1	MODELLERING AF EKSPERIMENTELLE DATA	79
6.2	MODELLERING MED AQUASIM	79
6.2.1	<i>Modellering af sporstofforsøg i bench-scale anlæg</i>	<b>81</b>
6.2.2	<i>Modellering af sorption af BAM i bench-scale anlæg</i>	<b>86</b>
6.2.3	<i>Modellering af fuldskala anlæg</i>	<b>87</b>
6.2.4	<i>Modellering af minikolonner</i>	<b>87</b>
6.3	ANALYTISK MODEL	88
6.3.1	<i>Bench-scale anlæg</i>	<b>89</b>
6.3.2	<i>Minikolonner</i>	<b>90</b>
6.4	SAMMENFATNING	91
7	GENEREL DISKUSSION	93
7.1	OPSKALERING	94
7.2	PRAKTISKE ASPEKTER	94
8	KONKLUSIONER	97
9	REFERENCER	99
	BILAG A. VASK AF KUL TIL FORSØG	103
	BILAG B. ADSORPTIONSISOTERMER FOR DE UDVALGTE KULTYPER	105

# Forord

Dette projekt "Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin" er udarbejdet for Vandfonden/Miljøstyrelsen i perioden forår 2001 til efterår 2002. Projektet blev udbudt af Miljøstyrelsen ved udbudsbekendtgørelse af 12. juli 2000. Projektet er delvist finansieret af Vandfonden og delvist af Forskningsstyrelsens projekt "Development of Immunological assays for Analysis of pesticides".

Projektet er udført af følgende projektgruppe:

Miljø & Ressourcer, DTU

- Liselotte Clausen
- Tanja Kagstrup
- Tanja Jeannette Christensen
- Charlotte Corfitzen
- Hans-Jørgen Albrechtsen
- Erik Arvin (projektleder)

Teknologisk Institut

- Jørn Bødker

I. Krüger A/S

- Christian Stamer

GEUS

- Leif Bruun (delperiode)
- Jens Aamand (delperiode)

De enkelte institutioners primære ansvarsopgaver har været:

Miljø & Ressourcer (M & R) har stået for planlægning, metodeudvikling og udførelse af forsøg til bestemmelse af rensningskapaciteten for aktivt kul, samt haft det overordnede ansvar for projektets gennemførelse og afrapportering.

Teknologisk Institut har udført GC-MS analyser og GEUS har udført immunkemiske analyser for BAM og atrazin.

I. Krüger A/S har medvirket ved dimensionering af bench-scale anlægget opsat på Hvidovre Vandværk samt stået for kvalitetssikring af forsøg, resultater og databehandling under projektperioden.

Projektgruppen vil gerne takke Jørgen C. Jensen, Ole Møller og øvrige medarbejdere på Hvidovre Vandværk for deres daglige tilsyn og hjælpsomhed i forbindelse med bench-scale anlægget. Endvidere vil vi gerne rette en tak til Bent Skov og Erik Lange (M & R) for hjælp ved opsætning og drift af bench-scale anlæg samt Rasmus Kragh for hjælp til prøvetagning. Ellen Zimmer takkes for hjælp ved opsætning og drift af minikolonnesøg i laboratoriet.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe med følgende medlemmer:

Christian Ammitsøe, Miljøstyrelsen (delperiode, formand)  
Tina Otterstrøm Jensen, Miljøstyrelsen (delperiode, formand)  
Ann-Katrin Petersen, Københavns Energi  
Carsten Raad Pedersen, Hvidovre Kommune  
Jørgen Cloetta Jensen, Hvidovre Vandværk  
Alex Valdemar Andersen, Amdsrådsforeningen  
Jørn Leth-Espersen, Foreningen af Vandværker i Danmark

Følgegruppen har fulgt arbejdet med projektet og deltaget i valg af kultyper og vandtyper samt diskussioner af resultater og konklusioner.

# Sammenfatning

Den danske drikkevandressource påvirkes i stigende grad af pesticidforurening, navnlig BAM og atrazin, hvilket kan føre til et sådant omfang, at det kan blive nødvendigt at indføre rensning af drikkevandet for pesticider. Rensning med aktiv kul er en oplagt teknologi, som benyttes i vidt omfang verden over, men primært på overfladevand, hvorimod dansk vandforsyning er baseret på grundvand.

Formålet med dette projekt har derfor været at undersøge mulighederne for at benytte aktivt kul (AC) til rensning af dansk grundvand for pesticiderne BAM (2,6-dichlorobenzamid) og atrazin. Hovedformålet har været at bestemme rensningskapaciteten, hvilket er et udtryk for **den mængde pesticid, der kan bindes til en given kulmængde samtidigt med, at udløbskoncentrationen holdes under en given værdi**. Denne teoretiske størrelse beregnes forskelligt i forskellige fysiske systemer, og vil derfor afhænge af det valgte tekniske system.

Rensningskapaciteten er blevet undersøgt for tre forskellige granulære kultyper (Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0.8, og Lurgi, Hydraffin CC 8 x 30), der er baseret på hvert sit råmateriale (stenkul, tørv og kokosnød). Undersøgelserne er baseret på grundvand fra henholdsvis et kalkmagasin (fra Hvidovre Vandværk) og et magasin af smeltevandssand (fra Kisserup Vandværk) begge med et relativt lille indhold af naturligt organisk stof (NVOC = 1,1-1,7 mg/l). Desuden er rensningskapaciteten for disse vandtyper sammenlignet med MilliQ- vand, hvor alle salte og det organiske stof er fjernet.

Indledningsvis blev kultyperne karakteriseret mht. overfladeareal, mikroporeareal, mikroporevolumen og porevolumen bestemt med BET-metoden samt korndiameteren bestemt ud fra sigteanalyser.

Eksperimentelt har der været benyttet tre forskellige forsøgstyper: Kolonneforsøg i bench-scale (tæt på virkelighedsnær skala (én meter skala)), minikolonneforsøg (cm skala) og endelig forsøg med vandige suspensioner af kul til at bestemme adsorptionsisotermer (batchforsøg). Metoderne for minikolonneforsøg og isothermforsøg (batchforsøg) er uklart defineret i litteraturen, og det var derfor nødvendigt at bruge væsentlige ressourcer på at identificere relevante forsøgsmetodikker.

For at simulere rensningskapaciteter i et fuldskaalanlæg for BAM og atrazin, blev der opsat et **bench-scaleanlæg** på Hvidovre Vandværk med realistiske hydrauliske opholdstider og filterhastigheder. Under driften af anlægget var der en væsentlig tryktabsopbygning i de øverste få centimeter af kulfilteret, men problemet kunne let løses ved manuel afskrabning af overfladelaget. Dette indikerer, at det i praksis kan være en fordel at indrette kulfiltre med let adgang til manuel afskrabning af kullet top lag. Herved kan der formentlig spares de væsentlige udgifter, der er forbundet med etablering af tilbageskyl-faciliteter. Ved at undgå tilbageskyl forebygges samtidigt, at tunge pesticidholdige partikler vandrer ned gennem filteret under tilbageskylningen og bevirker "utidigt" gennembrud af pesticid.

Forsøgene med bench-scalekolonnerne blev udført ved en indløbskoncentration på 0,27 µg/l af BAM og 0,21 µg/l af atrazin, et indhold af NVOOC på 1,1 mg/l og ved en kolonnelængde på mindst 64 cm. Under disse forhold var rensningskapaciteten 48-57 µg BAM/g AC og 43-66 µg atrazin/g AC, såfremt udløbskoncentrationen skulle være under 0,1 µg/l. Den højeste kapacitet for BAM blev observeret i kultypen fremstillet af kokosnødder (Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30), mens den højeste kapacitet for atrazin blev observeret i kultypen fremstillet af stenkul (Chemviron Filtrasorb F400). Såfremt udløbskoncentrationen skulle være under 0,01 µg/l, var kapaciteten 20-34 µg BAM/g AC og 15-27 µg atrazin/g AC, hvor den højeste kapacitet for både BAM og atrazin blev observeret med kultypen Chemviron Filtrasorb F400. Generelt var kapaciteterne beregnet for de forskellige kultyper dog overraskende ens, set i lyset af de forskellige fremstillingsmaterialer og forskellige porestrukturer. Endvidere var rensningskapaciteten for BAM i samme størrelsesorden som rensningskapaciteten for atrazin, hvilket er overraskende, idet BAM er væsentlig mere polær (hydrofil) end atrazin.

I **adsorptionsisotermforsøg** med vand fra Hvidovre Vandværk var kapaciteten 170-250 µg BAM/g AC og 110-180 µg atrazin/g AC og med vand fra Kisserup 160-175 µg BAM/g AC og 270-560 µg atrazin/g AC. Rensningskapaciteten med disse naturlige vandtyper er imidlertid langt mindre end med MilliQ-vand, idet der her er målt en kapacitet på 2700-3600 µg BAM/g AC og 3900-6300 µg atrazin/g AC. Det betyder, at et indhold på 1-2 mg NVOOC/l af naturligt organisk stof, der konkurrerer om adsorptionen med BAM og atrazin, reducerede rensningskapaciteten væsentligt for både BAM og atrazin. Det skal her bemærkes, at leverandør-informationer normalt stammer fra sådanne isotermforsøg udført med MilliQ-vand.

Adsorptionsisotermforsøgene krævede overraskende 2-3 uger før der blev opnået ligevægt. Det betyder, at diffusionen af pesticid ind i det aktive kuls porer er meget langsom. Normalt udføres sådanne målinger med ligevægtstider på timer eller få dage, hvorved de opnåede fjernelseskapaciteter bliver mindre.

Adsorptionsisotermforsøgene resulterede i væsentligt større rensningskapaciteter end målt ved hjælp af bench-scaleforsøgene. For BAM var rensningskapaciteten bestemt ud fra adsorptionsisotemer 3-4 gange højere og for atrazin 2-3 gange højere end i de mere virkelighedsnære bench-scaleforsøg.

Rensningskapaciteten bestemt i **minikolonneforsøg** stemte godt overens med værdierne fra bench-scaleanlægget beregnet ved en kolonnelængde på 32 cm. Ved en kolonnelængde på 64 cm gav minikolonneforsøgene dog ca. en dobbelt så høj kapacitet som beregnet ud fra bench-scaleanlægget. Dette kan skyldes, at bench-scaleanlægget forbelasttes (preloads) med naturligt organisk stof, hvilket pga. den korte forsøgstid ikke ses i minikolonneforsøg. Det vurderes derfor, at det på nuværende tidspunkt er for usikkert at anvende minikolonner til opskalering til fuldskalaanlæg. Ydermere er anvendelsen af minikolonner problematisk, da det ikke er muligt at fastlægge, hvilken skaleringssteori der skal anvendes uden at data verificeres med et bench-scale- eller fuldskalaanlæg.

Modellering af gennembrudskurver med programmet AQUASIM for sporstofforsøg i bench-scalekolonner samt adsorption af BAM i minikolonner



og bench-scale anlæg viste potentiale for en modelbaseret opskalering. Det var muligt at modellere adsorption af BAM i bench-scale anlægget og i minikolonnen på basis af adsorptionsisotermen ( $K_d = 1,15 \text{ m}^3/\text{g AC}$ ) bestemt i batchforsøg. For bench-scale anlægget kunne de data for massetransport, som var nødvendige for modelleringen, udledes af sporstofforsøg med bench-scale anlægget.

Overordnet viste projektet, at aktivt kul kan anvendes til effektivt at fjerne BAM fra grundvand, og at rensningskapaciteten for BAM overraskende er i samme størrelsesorden som mindre polære stoffer som f.eks. atrazin. Det har ligeledes vist sig, at rensningskapaciteten for forskellige kultyper og grundvandstyper er nogenlunde ens.



# Summary

The Danish drinking water resource is increasingly polluted by pesticides, especially BAM and atrazine. This problem may lead to a need for treatment technologies to remove pesticides from drinking water. Activated carbon filtration is an obvious technology that is used worldwide, but primarily for treatment of surface water, whereas Danish drinking water supply is based on groundwater.

The purpose of the project has therefore been to investigate the opportunities for using activated carbon (AC) filtration to remove the pesticides BAM (2,6-Dichlorobenzamide) and atrazine from Danish groundwater. The main objective of the study was to determine the AC capacity, which is an expression of the *amount of pesticide which can be bound to a certain amount of AC and maintain the outlet concentration below a specified value*. The calculation of this theoretical value is different for different physical systems, and therefore the capacity depends on the technical system applied.

The AC capacity was investigated for three different types of activated carbon (Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0.8, and Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30); each based on a different raw material (bitumen, peat and coconut). The investigations were based on groundwater from a limestone aquifer (Hvidovre Waterworks) and from a glacial sand aquifer (Kisserup Waterworks), both with relatively low amounts of natural organic matter (NVOG = 1.1-1.7 mg/l). Furthermore, the AC capacity for these water types was compared to the AC capacity in organic free water (MilliQ-water).

The types of AC were characterized with respect to specific surface area, micropore area, micropore volume, and pore volume determined by the BET method, and the grain size distribution determined by sieving analysis.

Experimentally three different approaches were used: Column experiments at bench-scale (near-realistic scale (one meter scale)), small-scale column test (centimetre scale) and adsorption isotherm test (batch test with suspended AC). Experimental set-ups for small-scale column tests and adsorption isotherm tests are not clearly defined in literature, and considerable effort has therefore been made to identify how such tests should be carried out experimentally.

In order to simulate the AC capacity for BAM and atrazine at a realistic scale, a *bench-scale experiment* with a realistic hydraulic retention time and a realistic filtration velocity was set up at Hvidovre Waterworks. The bench-scale experiment showed a significant headloss in the upper 2 cm of the adsorber during operation, due to iron precipitation. This problem was easily solved by manually removing the upper layer of activated carbon. In practise it may be an advantage to design the adsorber with easy access to the carbon surface, allowing removal of the upper carbon layer. Manual removal of iron from the carbon surface can probably eliminate expenses associated with installation of backwashing facilities. Backwashing of activated carbon adsorbers can result in migration of saturated carbon particles to the fresh activated carbon in the

bottom of the adsorber and thereby cause early breakthrough of pesticide in the effluent water.

With a column length of 64 cm and a maximum effluent concentration of 0.1 µg/L, the bench-scale experiment at Hvidovre Waterworks resulted in capacities of 48-57 µg BAM/g AC and 43-66 µg atrazine/g AC. The influent concentrations of BAM and atrazine were 0.27 µg/L and 0.21 µg/L respectively, and the influent concentration of NVOC was 1.1 mg/L. The maximum capacity of BAM was observed in the activated carbon made from coconuts (Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30), whereas the maximum capacity for atrazine was observed in the activated carbon made from bitumen (Chemviron Filtrasorb F400). At a maximum effluent concentration of 0.01 µg/L the capacity was 20-34 µg BAM/g AC and 15-27 µg atrazine/g AC, and the maximum capacity of both compounds were observed in the carbon type Chemviron Filtrasorb F400. However, in general the calculated capacities of the three investigated carbon types were surprisingly similar, taking the different raw materials and the different pore structures into account. Furthermore, the adsorption capacity for BAM was of the same order of magnitude as the adsorption capacity for atrazine, which is surprising due to the much more polar (hydrophilic) structure of BAM.

In the *adsorption isotherm* tests the capacities were 170-250 µg BAM/g AC and 110-180 µg atrazine/g AC with water from Hvidovre Waterworks, while water from Kisserup Waterworks resulted in capacities of 160-175 µg BAM/g AC and 270-560 µg atrazine/g AC. The activated carbon capacity was far higher with MilliQ-water; 2700-3600 µg BAM/g AC and 3900-6300 µg atrazine/g AC. A natural organic matter concentration of 1-2 mg NVOC/L thereby reduced the capacity for BAM and atrazine significantly due to adsorption site competition. It should be noticed that adsorption capacities reported by AC manufactures are often from adsorption isotherm tests with MilliQ-water.

In the adsorption isotherm experiments, equilibrium was not reached until 2-3 weeks. Usually equilibrium is expected after a few hours or days. This means, however, that diffusion of pesticides into the pores of activated carbon is a slow process.

The activated carbon capacities determined by adsorption isotherm tests were significantly higher than the capacities determined by realistic bench-scale experiments. Specifically BAM capacities were 3-4 times higher, while atrazine capacities were 2-3 times higher.

The *small-scale column experiments* were able to predict the activated carbon capacity of the first column (with a length of 32 cm) of the bench-scale experiments. However, predicting the AC capacity of two bench-scale columns (with a length of 64 cm) resulted in a capacity two times higher than actually observed in the realistic bench-scale experiment. This difference is probably caused by preloading of the bench-scale columns with natural organic matter, which due to the short operation time is not observed in the small-scale column experiments. Therefore, at present time, the small column test is not applicable for prediction of full-scale adsorber performance. Furthermore, use of small column experiments are not possible without verifying data with a bench-scale experiments, because it is not yet possible to predict which scaling theory to use.

Modelling of break-through curves with the program AQUASIM of tracer experiments carried out in the bench-scale columns and of pesticide

adsorption in bench-scale columns and small-scale columns has shown a potential for model-based scaling. It is possible to model sorption of BAM in both bench-scale columns and small-scale columns with isotherm data for BAM ( $K_d=1.15 \text{ m}^3/\text{g AC}$ ). By modelling of the tracer experiments from the bench-scale columns, it is possible to estimate mass transfer parameters necessary for modelling the breakthrough profiles of BAM.

In general the project shows that AC adsorption is a suitable method for removal of BAM from groundwater. Furthermore, contrary to expectations, the capacities for BAM are in the same order of magnitude as capacities for atrazine. It was expected that the adsorption of BAM onto activated carbon would be considerably lower compared to that of atrazine, because of the more polar structure of BAM (hydrophilic). The capacity for BAM and atrazine did not vary significantly with the different types of activated carbon or groundwater investigated in this study.



# 1 Indledning

## 1.1 Baggrund

Pesticider udgør et betydeligt forureningsproblem for store og små vandværker i Danmark, idet der er detekteret pesticider i 30 % af undersøgte vandforsyningsboringer (Grundvandsovervågning, 2002). Stoffet BAM (2,6-dichlorobenzamid), der er nedbrydningsproduktet fra pesticiderne chlorthiamid og dichlobenil, anvendt i perioden 1967-1997, er det største problem. BAM er fundet i råvandet fra ca. 22 % af de undersøgte vandforsyningsboringer, og i ca. 7,2 % af boringerne er grænseværdien for drikkevand (0,1 µg/l) overskredet (Grundvandsovervågning, 2002). Udover BAM er det især atrazin (detektion: 2,9 %, overskridelse: 0,3 %) og phenoxysyrerne dichlorprop og mechlorprop (hhv. 1,8 og 2,1 %) som findes i de undersøgte vandforsyningsboringer (Grundvandsovervågning, 2002).

Moderstofferne til BAM (dichlobenil og chlorthiamid) har været brugt på en lang række forskellige arealer i indvindingsoplande til vandværker (Miljøstyrelsen, 2002). De mange kilder til forurening af grundvandsmagasinerne betyder, at det kan være vanskeligt at identificere primære sprednings- og transportveje for BAM, og ofte vil der være tale om en særdeles kompleks forureningssituation. BAM har vist sig at være vanskeligt nedbrydelig (Clausen et al., 2002), og modelsimuleringer af forureningssituationen i forskellige geologiske hovedtyper har derfor vist, at BAM-forureningen udgør et udbredt og langvarigt forureningsproblem (Jørgensen og Kistrup, 2002). De mange og spredte BAM-kilder samt varigheden af grundvandets forurening med BAM vil være en stor udfordring for såvel myndigheder som for de enkelte vandforsyninger, med henblik på at kunne opfylde målet om at kunne levere drikkevand uden pesticider eller deres nedbrydningsprodukter. Det kan derfor i fremtiden blive nødvendigt at rense grundvandet for pesticider i større omfang end i dag.

Vand kan renses for pesticider ved filtrering gennem aktivt kul, hvor stofferne sorberer til kullets overflade. Imidlertid er kapaciteten af aktivt kul afhængig af faktorer som:

- **Naturligt forekommende organisk stof**, idet dette konkurrerer med pesticiderne om sorptionssites på kullets overflade (Knappe et al., 1995(a), 1997, 1998; Lebeau et al., 1999, Sontheimer et al., 1988).
- **Partikler i vandet** såsom udfældet kalk, jern- og manganoxider kan medføre en blokering af det fine poresystem i det aktive kul, og derved formindskes det tilgængelige areal for sorption af pesticider.
- **Typen af aktivt kul** vil have betydning for porestrukturen og overfladearealet af det aktive kul, som er afhængig af aktiveringsprocessen og råmaterialet.
- **Typen og koncentration af pesticider/ pesticid nedbrydningsprodukt**, idet sorptionen af et stof i væsentlig grad afhænger af stoffets polaritet.

Hovedparten af den eksisterende viden om vandrensning med aktivt kul vedrører overfladevand. Overfladevand har i forhold til grundvand en højere

koncentration af organisk stof, men især karakteren af det organiske stof er forskellig, idet organisk stof i grundvand er ældre og dermed har en anden molekylestruktur. Dansk vandforsyning er næsten udelukkende baseret på grundvand, der renses på simpel vis i vandværker uden f.eks. kemisk fældning. Dette betyder, at der kun i ringe grad fjernes organisk stof. Det har derfor særlig stor betydning for danske vandforsyninger, der måske skal bruge aktivt kulrensning i fremtiden, at få konkret viden om i hvilket omfang grundvandets organiske stof påvirker effektiviteten af et aktivt kulfilter.

Selvom BAM er det nedbrydningsprodukt, som detekteres hyppigst i grundvandet, foreligger der imidlertid ingen data i den internationale litteratur om fjernelsen af BAM med aktivt kulfiltrering. Hvis der skal etableres aktive kulfiltre på flere vandværker fremover, er der derfor et behov for en konkret viden om rensningseffektiviteten. Der foreligger imidlertid en betydelig litteratur om fjernelse af atrazin fra overfladevand med aktivt kul (Knappe et al., 1995 (a), 1997, 1998) og Lebeau et al. (1999), mens litteraturen om fjernelse af atrazin fra grundvand er særdeles begrænset.

## 1.2 Formål

Grundet den manglende viden om aktivt kuls kapacitet til at fjerne BAM og atrazin i forskellige grundvandstyper med forskelligt indhold af organisk stof, igangsatte Vandfonden/Miljøstyrelsen i 2001 nærværende projekt. Det overordnede formål med projektet er:

- **At bestemme forskellige kultypers kapacitet til at fjerne BAM og atrazin fra forskellige danske grundvandstyper.**

Ideelt set bør aktiv kuls kapacitet til at fjerne et stof fra en given vandtype bestemmes ud fra fuldskalaforsøg, der afspejler langtidseffekter af organisk stof (poretilstopning og biologisk vækst), samt effekter af udfældninger. For at vurdere en så realistisk rensningskapacitet som muligt, er der i forbindelse med dette projekt derfor opsat et bench-scale anlæg på Hvidovre Vandværk. Imidlertid er sådanne storskalaforsøg tidskrævende og kostbare, og rensningskapaciteten for aktivt kul vurderes derfor ofte ud fra laboratorieforsøg som isotermforsøg (batch-forsøg) og accelererede minikolonnesforsøg. I minikolonnesforsøg bestemmes kapaciteten af aktivt kul ud fra gennembrudskurver fra kolonner med en længde på kun ca. 3 cm og en diameter på 3-4 mm. Det forventes, at det i fremtiden bliver praksis, at der sammen med leverancer af aktivt kul vedlægges dokumentation for det aktive kuls kapacitet i form af adsorptionsisoterm eller data fra minikolonnesforsøg. Det er derfor vigtigt, at kunne overføre sådanne produktdata til at forudsige levetiden for det aktive kul under praktiske forhold. I dette projekt er der derfor udover bench-scaleforsøget også udført laboratorieforsøg i form af isotermforsøg og minikolonnesforsøg.

Projektet har derfor, udover at bestemme rensningskapaciteter ud fra bench-scaleforsøg, haft til formål:

- At vurdere, hvordan data fra adsorptionsisotermforsøg kan udnyttes til at forudsige rensningseffektiviteten i kulkolonner, ikke mindst fuldskalaforsøg.
- At vurdere muligheden for opskalering fra minikolonnesforsøg til bench-scaleforsøg.



### 1.3 Rapportens indhold

Hovedvægten i projektet har været dimensionering, opsætning, drift og prøvetagning af et bench-scaleanlæg opsat på Hvidovre Vandværk, som simulerer et fuldskalaanlæg og dermed medtager effekter af biologisk vækst og udfældninger. Anlæg og resultater fra bench-scaleanlægget er beskrevet i kapitel 3.

Det er ud fra litteraturen uklart om isothermforsøg skal udføres med konstant kulmængde eller med varierende kulmængde. Indledende undersøgelser og metodeudvikling har derfor været nødvendig, før de endelig isotermer kunne bestemmes. Metode og resultater fra isothermforsøgene er beskrevet i kapitel 4.

Det viste sig at være særdeles vanskeligt at udføre minikolonieforsøg, idet der i sådanne forsøg let opstår tekniske problemer, især for høj trykudvikling pga. poretilstopning og luftudvikling i pumper med pumpestop til følge. Der foreligger derfor en betydelig metodeudvikling, som er beskrevet i kapitel 5.

I kapitel 6 er beskrevet modellering af data fra minikolonier, bench-scaleanlæg og fuldskalaanlæg. Endelig indgår i kapitel 7 de opnåede resultater i en generel diskussion.



## 2 Pesticider, aktivt kul og grundvand

### 2.1 Pesticider

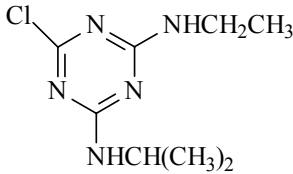
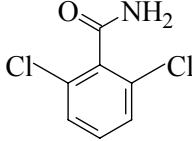
Atrazin har været brugt som herbicid hovedsageligt på majsmarker og udyrkede arealer (Miljøstyrelsen, 1997). Anvendelsesperiode, totalt salg og handelsnavne er vist i tabel 2.1. På grund af store fundprocenter af atrazin i grundvandet blev salg og import af dette stof forbudt pr. 1.12.1994. Atrazin er det 25. mest anvendte pesticid i Danmark, og der er i anvendelsesperioden spredt ca. 1.300 ton aktivt stof (Miljøstyrelsen, 1997). Atrazin er en svag base med en  $pK_b$ -værdi på 12,3 og vil derfor i grundvandsrelevante pH-områder være neutralt. Atrazin klassificeres som svagt giftigt overfor fugle men giftigt overfor fisk. Opløseligheden af atrazin er begrænset (33 mg/l) og oktanol-vand fordelingskoefficienten er så høj ( $\log K_{ow} = 2,5$ ), at stoffet sorberer både til sedimenter og aktivt kul (tabel 2.2).

Tabel 2.1. Anvendelse og handelsnavne for atrazin, chlorthiamid og dichlobenil (Miljøstyrelsen, 1997).

	Atrazin	Chlorthiamid	Dichlobenil
Anvendelsesperiode	1960-1994	1965-1980	1969-1996
Totalt salg (kg aktivt stof)	1.311.857	255.170	555.919
Handelsnavne	Lindinger Atrazin Agro Atrazin DLG Atrazin 50 DLG Atrazin granulat FSagro Atrazin 4G Gesaprim 500 FW Holtax F Pramitol 5 G Pramitol AT Pramitol AT 50 F Vectal	Shell Prefix	Casoron G Prefix 8 Prefix G Shell Prefix G

BAM er som tidligere nævnt et nedbrydningsprodukt fra chlorthiamid og dichlobenil. Begge stoffer har været brugt som totalukrudtsmidler på udyrkede arealer som private gårdspladser, indkørsler, havegange og i forbindelse med vedligeholdelse og pleje af offentlige arealer. Dichlobenil er derudover anvendt i store mængder i juletræsplantager (Miljøstyrelsen, 1997). Der er i alt spredt ca. 800 ton virksomt stof af chlorthiamid og dichlobenil (tabel 2.1). Grundet de store fundprocenter i grundvand har brug af moderstofferne været forbudt siden 1997. BAM klassificeres som svagt giftigt overfor akvatiske dyr. Af Miljøstyrelsens dokumentationsmateriale fremgår det, at BAM i dyreforsøg har givet anledning til forhøjet levervægt, formindsket legemsvægt, formindsket vægt af afkom og forandringer i blodets sammensætning, og der er derfor fastsat en nul-effekt værdi på 2 mg/kg legemes vægt/dag (tabel 2.2). Ud fra oktanol-vand fordelingskoefficienten for BAM ( $\log K_{ow} = 0,77$ ) ses, at BAM er væsentligt mere polært end atrazin, og sorptionen til aktivt kul forventes derfor at være mindre (tabel 2.2).

Tabel 2.2. Fysisk-kemiske egenskaber for stofferne atrazin og BAM. Data er fra Tomlin (1994), hvis ikke andet er angivet.

	Atrazin	BAM
Kemisk struktur		
Kemisk navn	6-chloro- <i>N</i> <sup>e</sup> -ethyl- <i>N</i> <sup>i</sup> -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	2,6-dichloro-benzamid
Bruttoformel	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> NO
Molvægt (g/mol)	215,7	190,03
CAS nr.	1912-24-9	2008-58-4 <sup>1</sup>
Smeltepunkt (°C)	175,8	198-200 <sup>1</sup>
Damptryk (mPa)	0,039	4,31
LD <sub>50</sub> (fugle) (mg/kg)	940 - >10.000	-
LC <sub>50</sub> (fisk) (mg/l)	4,3-76	235-346 <sup>2</sup>
NOEL (mg/kg lgv/dag)	-	2 <sup>4</sup>
Opløselighed (mg/l)	33	2730 (23 °C) <sup>5</sup>
DT <sub>50</sub> (døgn)	35-50	660 <sup>2</sup>
log K <sub>ow</sub>	2,5	0,77 <sup>3</sup>
K <sub>oc</sub> (l/kg)	39-155	0 <sup>2</sup>

LD<sub>50</sub>: Den orale dosis der giver 50 % dødelighed blandt testorganismer.

LC<sub>50</sub>: Den koncentration der giver 50 % dødelighed blandt testorganismer.

NOEL: Nul effekt værdi.

DT<sub>50</sub>: Halveringstiden ved nedbrydning.

K<sub>ow</sub>: Oktanol-vand fordelingskoefficient.

K<sub>oc</sub>: Sorptionskoefficient normaliseret mht. indhold af organisk kulstof.

Referencer: <sup>1</sup>Verschueren (1996), <sup>2</sup>Linders et al. (1994), <sup>3</sup>Nakagawa et al. (1992).

<sup>4</sup>Miljøstyrelsens dokumentationsmateriale vedrørende BAM's toksiske effekter,

<sup>5</sup>Physprop database (2002).

- Data mangler.

## 2.2 Kul typer

Aktivt kul anvendes ofte i forbindelse med rensnings- eller oprensningsprocesser, hvor kullet stærkt adsorberende egenskaber anvendes til fjernelse af eksempelvis lugt eller farvekomponenter og til fjernelse af uønskede kemikalier fra vandforsyninger (Arvin et al., 1998).

### 2.2.1 Fremstillingsmetoder

Aktivt kul fremstilles af stenkul eller forskellige organiske materialer som træ, tørv, brunkul, vegetabilsk affald, jordnøddeskaller, kokosnødder og lignende. Et nyere råmateriale er polymerer som rayon, polyacrylonitril eller phenol

resin. Dannelsen af aktivt kul fra råmaterialet foregår gennem en pyrolytisk forkulning og en aktivering, der enten udføres simultant eller i to trin.

Ved pyrolytisk forkulning bliver flygtige stoffer frigivet og carbonatomerne omgrupperes. Omgrupperingen medfører, at grundlaget for en porestruktur dannes (Sontheimer et al., 1988).

Under aktiveringsprocessen fjernes carbonatomer selektivt. Fjernelsen medfører en øget tilgængelighed af oprindeligt aflukkede porer, samt en stigning i den gennemsnitlige størrelse af mikroporerne. Der anvendes to metoder til aktivering af råmaterialet; højtemperatur dampaktivering og kemisk aktivering. Ved højtemperatur dampaktivering forkulles og aktiveres råmaterialet i to trin. Forkulningen foregår ved langsomt at hæve temperaturen uden tilstedeværelsen af ilt. Den efterfølgende dampaktivering foregår ved at CO<sub>2</sub> eller vanddamp passerer gennem kullene ved 800-1000 °C. Ved kemisk aktivering foregår forkulningen og aktiveringen simultant. I aktiveringsprocessen dehydreres råmaterialet med zinkchlorid og en uorganisk syre f.eks. svovl- eller fosforsyre. Produktet bliver derefter opvarmet til 400-600 °C, hvilket nedbryder cellulose og danner porestrukturen. Efter nedkøling ekstraheres aktiveringsstofferne fra kullene (Arvin et al., 1998; Sontheimer et al., 1988).

Forskellen mellem de to fremstillingsmetoder er, at højtemperatur dampaktivering anvendes til at fremstille aktivt kul fra en række råmaterialer, hvorimod kemisk aktivering mest benyttes med træ og ligninholdige produkter som råmateriale (Sontheimer et al., 1988). Ifølge Sontheimer et al. (1988) producerer kemisk aktivering ofte en lavere andel små porer (< 2 nm), hvilket betyder, at kullet er mindre egnet til at fjerne mikroforureninger og lugtstoffer.

## 2.2.2 Typer af kul

Aktivt kul (AC) findes i forskellige former, GAC (Granular Activated Carbon), PAC (Powdered Activated carbon), og en nyere type aktiv kul, ACF (Activated Carbon Fibers). ACF fremstilles af polymerer, men kan som andre råmaterialer også findes i granulær og pulverform. Aktive kul fibre vurderes at have tre gange højere adsorptionskapacitet end PAC og ti gange højere adsorptionskapacitet end GAC (Shmidt et al., 1997). Yderligere lader det til, at forureningskomponenter adsorberer hurtigere til ACF end de to andre kulformer. Ifølge Shmidt et al. (1997) skyldes forskellen i hastigheder ikke størrelsesforskelle i kullenes store porer, men at porerne i ACF er store i forhold til diameteren af kulfiberen, og at enkelte store porer kan lede direkte til midten af fiberen. I GAC og PAC er det derimod mere sandsynligt, at en enkelt pore er koblet til et netværk af andre mindre porer, og at sorptionen derfor foregår ved diffusion gennem mikroporøse lag i kullene (Shmidt et al., 1997). I tabel 2.3 ses en oversigt over de forskellige typer af aktivt kul.

Tabel 2.3. Karakteristika for forskellige AC former (Kilde: Shmidt et al., 1997).

	<b>ACF</b>	<b>GAC</b>	<b>PAC</b>
Form	Fiberstruktur	Granulært	Pulver
	Bredde: 6 $\mu\text{m}$ Længde: > 5 mm	Diameter: 0,5-4 mm	Diameter: 0,002-0,2 mm
Anvendelses område	Anvendes i filterduge	Typisk i filtre til vandrensning	Blandes med den pågældende væske, flokkuleres og bundfældes.
Genaktivering	Kan genaktiveres	Kan genaktiveres	Kan ikke genaktiveres

### 2.2.3 Undersøgte kultyper

Porestørrelserne afhænger af, hvilke råmaterialer og aktiveringsprocesser der er anvendt til fremstilling af kullet, og det kan derfor forventes at forskellige kultyper har forskellig rensningskapacitet. Typisk vil der være mange mikroporer i AC fra kokosnødder, og mange meso- og makroporer i AC fra træ (Arvin et al., 1998). Generelt svarer et stort mikroporevolumen til en høj kapacitet for små molekyler, og stort makroporevolumen til en høj kapacitet for store molekyler. Kullenes mesoporer fungerer ifølge Snoeyink et al. (1990) som transportkanaler til mikroporerne.

I dette projekt undersøges rensningskapaciteten for tre forskellige granulære aktive kultyper (GAC), idet disse kultyper ofte anvendes i filtre til vandrensning (tabel 2.3). Der lagt vægt på at få repræsenteret kul fremstillet af forskellige materialer, så kultyperne er forskellige mht. porestruktur og partikelstørrelse. Endvidere er der lagt vægt på at få repræsenteret de mest almindelige produkter på markedet, og to af de tre udvalgte kultyper er derfor fra to af hovedproducenterne af aktivt kul i verden (Chemviron Carbon og Norit). Producenternes oplysninger om de enkelte kultyper er vist i tabel 2.4.

Tabel 2.4. Data opgivet af producenter for kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydrarffin CC 8 x 30.

<b>Kultype</b>		<b>Chemviron<sup>2</sup> Filtrasorb F400</b>	<b>Norit<sup>3</sup> ROW 0.8</b>	<b>Lurgi, Hydrarffin<sup>4</sup> CC 8 x 30</b>
Partikelstørrelse	(mm)	1	0,8	0,5-2,50
Bulk densitet	(g/cm <sup>3</sup> )	0,43	0,39	0,48
Porevolumen	(cm <sup>3</sup> /g)	0,73	0,62	0,79
Specifikt overfladeareal	(m <sup>2</sup> /g)	1.100	1.150	1.000
Aktiveringsproces		damp	damp	damp
Fremstillingsmateriale		stenkul	tørv	kokosnød
Mulig stofafgivelse <sup>1</sup>		Sb, As, Ni, Zn	ikke undersøgt	ingen udvaskning af betydning

Referencer:

<sup>1</sup>Miljøstyrelsen (2000)

<sup>2</sup>Flemming Zwicky Aps (Chemviron Carbon forhandler)

<sup>3</sup>Aage Christensen A/S (Norit Row forhandler)

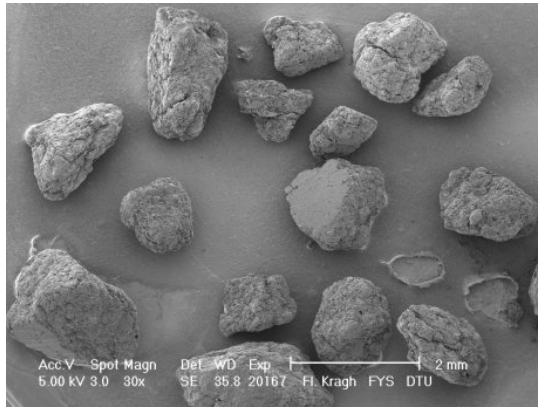
<sup>4</sup>Kim Brinck, Rambøll (Lurgi Hydrarffin)

I bench-scaleforsøg opsat på Hvidovre Vandværk er kullene anvendt som modtaget fra producenterne. Ved laboratorieforsøg (isotermforsøg og minikolonieforsøg), hvor der kun anvendes en lille mængde kul, er kullene vasket, pulveriseret og efterfølgende fraktioneret ved sigteanalyse.

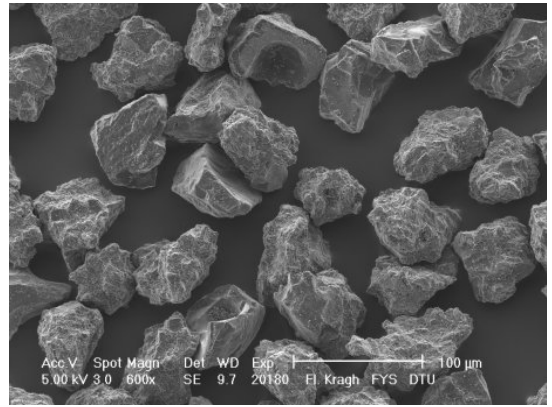
For at få større viden om kullenes fraktionering, form og generelle udseende er både det granulære og fraktionerede aktive kul blevet scannet i elektron mikroskop (SEM) (figur 2.1 og 2.2). Den oprindelige form af det ufraktionerede kul er forskellig for de tre kultyper (figur 2.1). F400 kullene har gennemgående ru overflader og en let kantet struktur, og de enkelte korn er generelt ens i udseende. I forhold til F400 er Lurgi kullene mere uens i partikelstørrelsen med uregelmæssige former og brudflader. Fladerne er generelt mere glatte end ved F400, og flere steder ses der gennemskæringer fra makroporer. Norit er ved levering fra producenten udstandset til små cylindre, hvilket forklarer den cylindriske struktur. I endefladerne har Norit kullene en ru fremtræden. På sidefladerne er der både ru og glatte overflader. Der er desuden betydelig forskel i størrelse og form på kultyperne. Scanningen af ufraktioneret Norit understreger, at en generel korndiameterbestemmelse kan være særdeles kompliceret grundet kullet aflange form.

Efter fraktionering er F400 og Norit kullene strukturelt forholdsvis ens med en ru og porøst udseende overflade, hvorimod Lurgi kultypen kraftigt skiller sig ud ved at have glatte flader med mange store makroporestrukturer (figur 2.2, 3.000 ganges forstørrelse). I 20.000 ganges forstørrelse har F400 og Norit ligeledes ensartet struktur med en ru og porøst udseende overflade, hvorimod Lurgi har en mere tydelig porestruktur. Specielt for Lurgi kullene, er det muligt at se en tydelig makroporestruktur (figur 2.2).

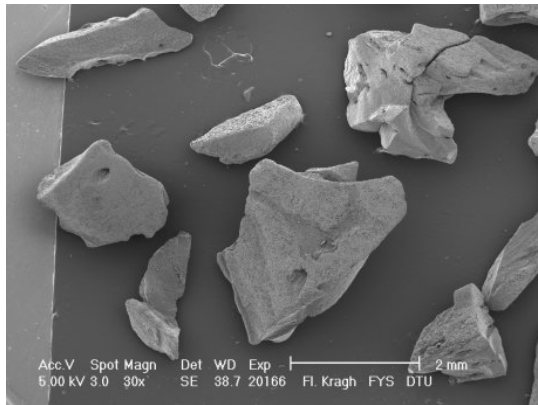
SEM billederne for fraktioneret F400, Lurgi og Norit (figur 2.1) viser, at fraktioneringen for alle kultyper er tilfredsstillende, idet der ikke er fine partikler imellem kornene.



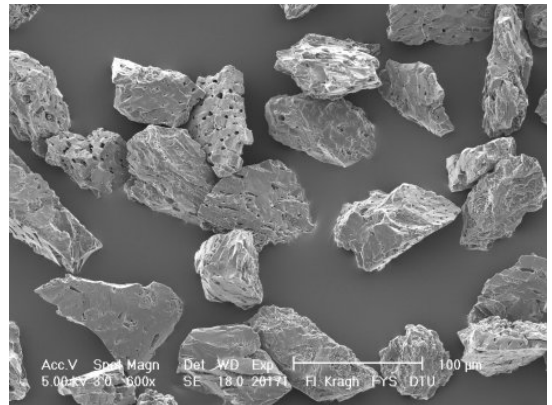
F400 ufraktioneret, forstørret 30 gange.



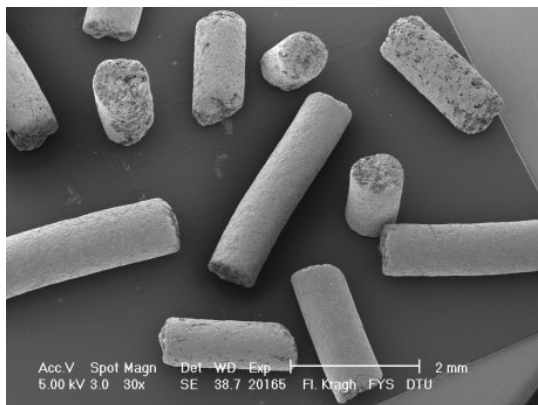
F400 fraktioneret, forstørret 600 gange.



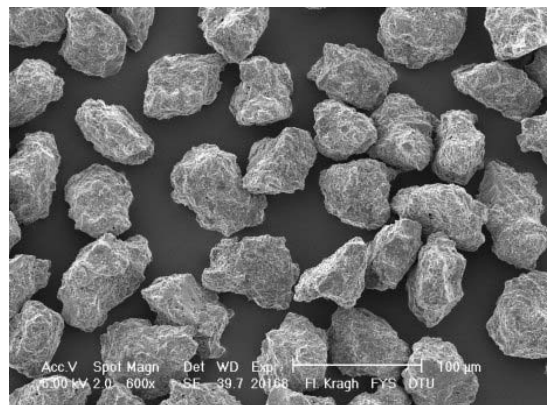
Lurgi ufraktioneret, forstørret 30 gange.



Lurgi fraktioneret, forstørret 600 gange.



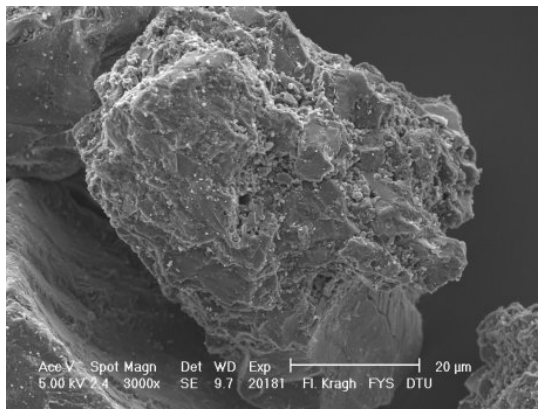
Norit ufraktioneret, forstørret 30 gange.



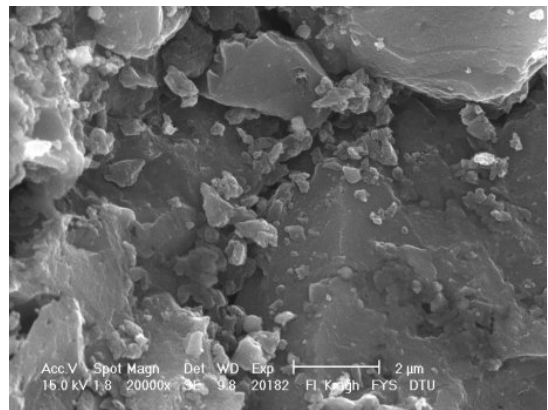
Norit fraktioneret, forstørret 600 gange.

Figur 2.1. SEM billeder af fraktioneret og ufraktioneret Chemviron Filtrasorb F400, Lurgi, Hydrafin CC 8x30 og Norit ROW 0.8, forstørret hhv. 30 og 600 gange.

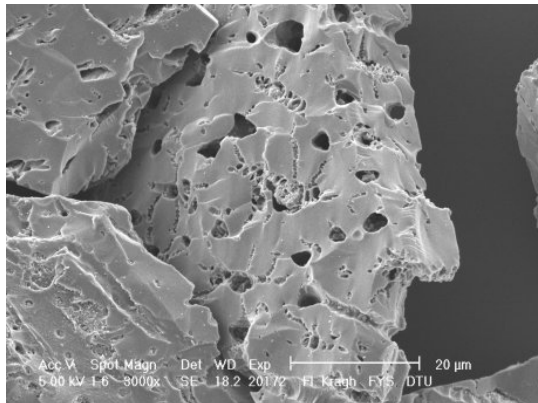




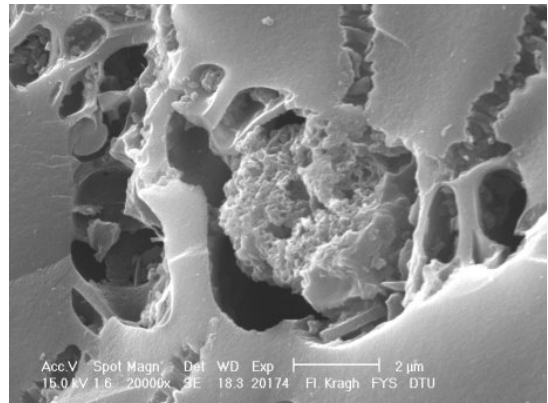
F400, fraktioneret, forstørret 3.000 gange.



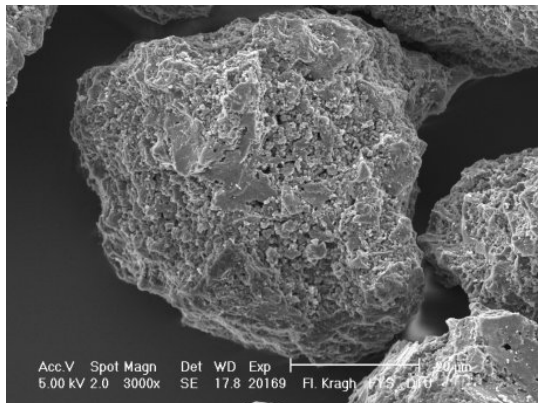
F400, fraktioneret, forstørret 20.000 gange.



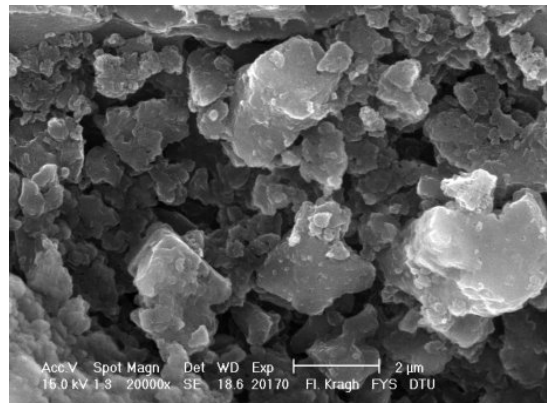
Lurgi, fraktioneret, forstørret 3.000 gange.



Lurgi, fraktioneret, forstørret 20.000 gange.



Norit, fraktioneret, forstørret 3.000 gange.



Norit, fraktioneret, forstørret 20.000 gange.

Figur 2.2. SEM billeder af fraktioneret Chemviron Filtrasorb F400, Lurgi, Hydrafin CC 8x30 og Norit ROW 0.8, forstørret hhv. 3.000 og 20.000 gange.

### 2.2.4 Karakterisering og forbehandling af kul

Aktivt kul kan afgive stoffer (Miljøstyrelsen, 2000), som i korttidsforsøg i laboratoriet kan influere på rensningskapaciteten. For at fjerne eventuelle urenheder og saltudfældninger på kuloverfladen er det aktive kul vasket med MilliQ-vand (Bilag A), hvorefter de granulære kul typer er pulveriseret og efterfølgende fraktioneret ved sigteanalyse.

Pulverisering kan imidlertid forøge overfladearealet, og dermed ændre sorptionskapaciteten. For at kunne tolke data fra laboratorieforsøgene er de anvendte granulære kul typer og de pulveriserede kulfraktioner (med kornstørrelser mellem 45 og 63 µm) derfor karakteriseret mht. overfladeareal,

mikroporeareal, mikroporevolumen og porevolumen bestemt med BET-metoden (Brunauer et al., 1938) samt korndiameteren bestemt ud fra sigteanalyser (tabel 2.5).

Tabel 2.5. Karakterisering af anvendte kultyper. Standardafvigelse er beregnet på baggrund af 3 målinger.

Kultype	BET-areal <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Mikropore areal (m <sup>2</sup> /g)	Diameter <sup>2</sup> (mm)	BET Porevolumen (cm <sup>3</sup> /g)	Mikropore- volumen (cm <sup>3</sup> /g)
F400 (GAC)	863 ± 17	572 ± 7	1,2	0,59 ± 0,01	0,30 ± 0,00
F400 45-63 µm	900 ± 52	574 ± 33	0,045-0,063	0,62 ± 0,03	0,30 ± 0,02
Norit (GAC)	756 ± 7	513 ± 2	0,75	0,56 ± 0,01	0,27 ± 0,00
Norit 45-63 µm	851 ± 35	560 ± 18	0,045-0,063	0,70 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Lurgi (GAC)	983 ± 43	759 ± 26	1,6	0,54 ± 0,03	0,40 ± 0,01
Lurgi 45-63 µm	1049 ± 17	773 ± 14	0,045-0,063	0,59 ± 0,01	0,41 ± 0,01

<sup>1</sup>BET-areal, mikroporeareal, mikroporevolumen samt porevolumen er målt på en Gemini III 2375 Surface area analyzer (Micromeritics Instrument). Inden målingerne er prøverne afgasset ved 400 °C i 3 timer.

<sup>2</sup>Middelkorndiameteren bestemt ud fra sigteanalyser.

Overfladearealet for det vaskede granulære F400- og Norit-kul er hhv. 22 og 34 % lavere end opgivet af producenterne, mens overfladearealet for Lurgi-kullet er 1,7 % lavere end opgivet af producenten (tabel 2.4). Endvidere er overfladearealet af det pulveriserede og fraktionerede kul (45-63 µm) 13 og 7 % større for kultyperne Norit og Lurgi end for de tilsvarende ubehandlede kul. For kultypen F400 er der også en tendens til, at overfladearealet bliver større ved pulverisering, men pga. store standardafvigelser på målingerne er tendensen ikke signifikant. Mikroporearealet (areal i porer < 2 nm) udgør hhv. 66 og 68 % af det samlede areal for kultyperne F400 og Norit, mens mikroporearealet for Lurgi-kullet udgør 77 % af det samlede overfladeareal.

### 2.3 Vandtyper

Rensningskapaciteten for de tre granulære kultyper er undersøgt for tre vandtyper: MilliQ-vand, behandlet grundvand udtaget efter sandfiltrering fra Hvidovre Vandværk (Hvidovre Kommune) samt fra Kisserup Vandværk (Holbæk Kommune).

MilliQ-vand, som ikke indeholder organisk stof, er medtaget som reference, idet sorptionskapaciteten af pesticiderne fra MilliQ-vand vil være uden påvirkning af udfældninger og konkurrence med naturligt forekommende organisk stof (NVOC). Endvidere opgiver AC-producenterne oftest rensningskapaciteter for MilliQ-vand, hvorfor sammenligning med resultater fra dette projekt er muligt. Vand fra Hvidovre Vandværk er valgt, idet vandet herfra repræsenterer vand fra en kalk-akvifer med et lavt indhold af organisk stof. På Hvidovre Vandværk findes endvidere et fuldskala kulanlæg med kultypen Chemviron F400, som gør det muligt at sammenligne de udførte laboratorium- og bench-scaleforsøg med resultater fra et fuldskalaanlæg. Grundvand fra Kisserup Vandværk er valgt, da vandet herfra repræsenterer vand fra et grundvandsmagasin med smeltevandssand, ligeledes med et relativt lavt indhold af organisk stof. De to valgte vandtyper repræsenterer dermed grundvand fra to forskellige typer af magasiner. Oprindeligt var Kisserup vandtypen ydermere valgt på baggrund af et højt indhold af organisk stof. Boringen på Kisserup Vandværk der forårsagede den høje koncentration af organisk stof er imidlertid blevet lukket. Det formodes dog på baggrund af de to forskellige magasintyper, at der er forskel på alderen og typen af det organiske stof.

Data fra rutineundersøgelser af råvandskvaliteten og vandværkernes vandproduktion kan ses i tabel 2.6. På begge vandværker gennemgår råvandet traditionel iltning og sandfiltrering. På Hvidovre Vandværk behandles vandet efterfølgende i et aktivt kulfilter.

Tabel 2.6. Vandkvalitetsdata fra rutineundersøgelser af råvand og drikkevand fra Hvidovre og Kisserup Vandværker.

Parameter	Enhed	Hvidovre Vandværk		Kisserup Vandværk	
		Råvand <sup>(1,2)</sup>	Drikkevand <sup>(3)</sup>	Råvand <sup>(4)</sup>	Drikkevand <sup>(5)</sup>
Temperatur	(°C)	10 <sup>(1)</sup>	11	10	7,5
Konduktivitet	(mS/m)	108 <sup>(1)</sup>	126	61	63
Hårdhed	(°dH)	29,7 <sup>(2)</sup>	31,5	-	16
pH		7,2 <sup>(1)</sup>	7,4	7,8	7,6
Bicarbonat	(mg HCO <sub>3</sub> /l)	408 <sup>(1)</sup>	400	287	281
Permanganattal	(mg/l)	6 <sup>(1)</sup>	2	-	-
NVOC	(mg C/l)	1,8 <sup>(1)</sup>	1,13	1,3	1,7
Tørstof	(mg/l)	640 <sup>(1)</sup>	-	387	407
Calcium	(mg Ca/l)	161 <sup>(2)</sup>	171	94	99
Magnesium	(mg Mg/l)	31 <sup>(2)</sup>	33	9,6	9,5
Kalium	(mg K/l)	6,1 <sup>(1)</sup>	6,6	2,0	1,7
Natrium	(mg Na/l)	65 <sup>(1)</sup>	64	16	17
Jern	(mg Fe/l)	1,6 <sup>(2)</sup>	<0,005	2,3	0,23
Mangan	(mg Mn/l)	0,027 <sup>(2)</sup>	<0,005	0,17	0,014
Ammonium	(mg NH <sub>4</sub> /l)	0,87 <sup>(1)</sup>	<0,004	0,24	<0,01
Nitrat	(mg NO <sub>3</sub> /l)	<0,5 <sup>(1)</sup>	3,6	<1	<1
Nitrit	(mg NO <sub>2</sub> /l)	<0,01 <sup>(1)</sup>	<0,003	0,01	<0,01
Chlorid	(mg Cl/l)	165 <sup>(2)</sup>	173	22	31
Sulfat	(mg SO <sub>4</sub> /l)	138 <sup>(2)</sup>	142	51	54
Fosfat, total	(mg P/l)	0,014 <sup>(1)</sup>	<0,005	0,18	0,04
Ilt	(mg O <sub>2</sub> /l)	1,3 <sup>(1)</sup>	10,1	2,28	10
Methan	(mg/l)	-	-	<0,01	<0,01

(1) Analyserapport 03/5/1999, Fælleskommunal Levnedesmiddelkontrol

(2) Analyserapport 17/09/2002, Miljølaboratoriet Storkøbenhavn I/S

(3) Vandarkiv analyse 29/5/2001, MLS

(4) Analyserapport 11/7/2002, ROVESTA Miljø I/S

(5) Analyserapport 27/2/2002, ROVESTA Miljø I/S

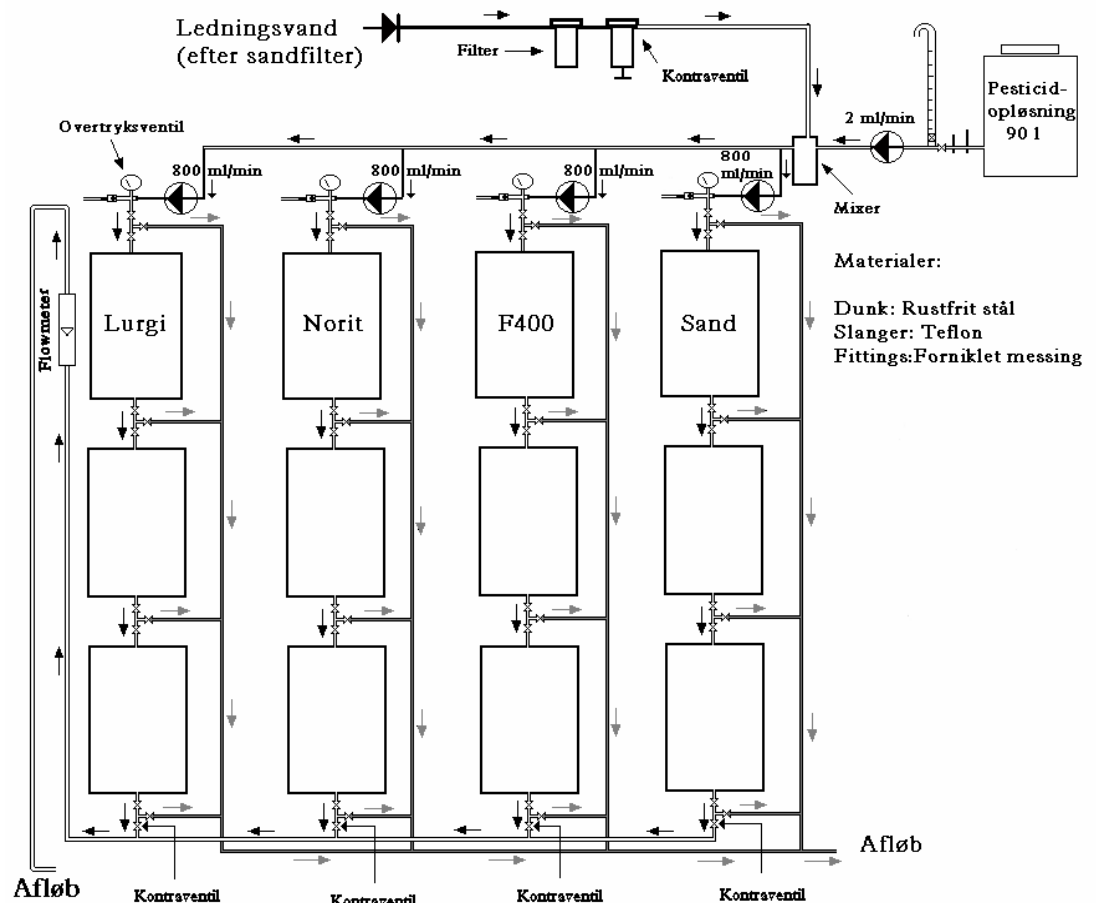


# 3 Bench-scale anlæg opsat på Hvidovre Vandværk

For at opnå en realistisk bestemmelse af rensningskapaciteter for BAM og atrazin i aktivt kul, er der opsat et bench-scale anlæg på Hvidovre Vandværk. Dette anlæg skal simulere rensningskapaciteter i et fuldskalaanlæg for BAM og atrazin. I bench-scale anlægget er der således anvendt realistiske hydrauliske opholdstider og filterhastigheder, hvorved langtidseffekter af organisk stof (poretilstopning og biologisk vækst) samt effekter af udfældninger kan vurderes. Bench-scale anlægget udgør dermed et referenceanlæg, der gør det muligt at sammenligne rensningskapaciteter med rensningskapaciteter fra adsorptionsisotermforsøg (kapitel 4) og minikolonnesforsøg (kapitel 5).

## 3.1 Forsøgsopstilling

Forsøgsopstillingen er skematisk vist på figur 3.1, og et foto af opstillingen er vist på figur 3.2. Data for flow og kolonne dimensioner er vist i tabel 3.1.



Figur 3.1. Skematisk tegning af bench-scale anlægget opsat på Hvidovre Vandværk.

Forsøgsopstillingen forsynes med iltet og sandfilteret vand fra Hvidovre Vandværk. Inden vandet ledes til opstillingen blandes det med pesticidopløsning (BAM og atrazin) i en mixer. Indløbet til opstillingen er sikret med en kontraventil, så pesticiderne ikke kan strømme tilbage til

vandværket. I opstillingen er der anvendt 4 stempelpumper, der hver leverer et konstant flow på 800 ml/min, og opereres ved et tryk på 1-1,5 bar.

Forsøgsopstillingen består af 4 parallelle kolonneserier med tre typer aktivt kul og en reference med sand. Hver kolonne består af 3 serieforbundne PVC-kolonner, herefter kaldet delkolonner, med en aftappingsventil mellem hver delkolonne. Det vil sige, at der ved prøvetagning udtages 4 prøver pr. kolonne (indløb, udløb efter 1. delkolonne, udløb efter 2. delkolonne og udløb efter 3. delkolonne).

En delkolonne består af en 32 cm høj cylinder med en indvendig diameter på 9,85 cm. I toppen og i bunden af hver delkolonne er der en sekvens bestående af et stålfilter, ca. 2 cm glaskugler med en diameter på 2 mm og to stålfiltre. Dette skal sikre et jævnt fordelt indløbs- og udløbsflow.

I referencekolonneserien med sand er der anvendt kvartssand med kornstørrelser mellem 0,6 og 2,0 mm og med en middelnkornstørrelse på 0,85 mm. For at fjerne eventuelle organiske urenheder er kvartssandet inden anvendelse glødet 1 døgn ved 550 °C.

For at undgå luftfyldte hulrum i kolonnerne og luftfyldte porer i kullene, er kullene vasket med destilleret vand i mindst 7 dage. Herefter er kulsuspensionen overført til kolonnerne ved at tilsætte kullene under vandspejlets overflade, samtidigt med at kolonnen rystes let for at sikre ens pakning af kulpartiklerne. Efter pakning kunne der visuelt ikke detekteres luft i kolonnerne. Vægten af kolonnerne blev bestemt før og efter tilsætning af kulsuspension, hvorefter tørvægten er beregnet ud fra kulsuspensionens vandindhold.

På hver kolonne er der placeret en spildledning, der gør det muligt at lede vandet til et afløb placeret under forsøgsopstillingen. Spildledningen er koblet på udløbet fra alle delkolonnerne, således at det er muligt at isolere én enkelt delkolonne ved prøvetagning og sporstofforsøg. Ved eventuelle pumpestop sikrer en høj placering af hovedafløbet (svanehal), at kolonnerne ikke drænes.



Figur 3.2. Foto af bench-scaleanlægget opsat på Hvidovre Vandværk.

Tabel 3.1. Data for delkolonner i bench-scaleanlægget opsat på Hvidovre Vandværk

		<b>F400</b>	<b>Norit</b>	<b>Lurgi</b>
Partikelstørrelse	(mm)	1,2	0,75	1,6
Vægtfylde	(g/cm <sup>3</sup> )	0,47	0,37	0,42
Vægt af tørt kul i kolonne	(g)	1.120	890	1.020
Kulvolumen	(cm <sup>3</sup> )	2.406	2.399	2.436
Kolonnediameter	(cm)	9,85	9,85	9,85
Kolonnehøjde	(cm)	31,6	31,5	32,0
Flow	(ml/min)	800	800	800
Hydraulisk opholdstid (EBCT)	(min)	3	3	3
Filterhastighed (Darcy-hastighed)	(m/time)	6,3	6,3	6,3

Bench-scaleanlægget i Hvidovre er sat i drift d. 14. maj 2001.

Indløbskoncentrationen af atrazin var 0,20 µg/l, mens indløbskoncentrationen af den tilsatte mængde BAM var 0,15 µg/l. Herudover kommer et bidrag fra forureningen i Hvidovre, på 0,10-0,23 µg/l, med en gennemsnitlig koncentration på 0,18 ±0,05 µg/l. I indløbene er der prøvetaget 24 timer efter opstart og herefter hver 14. dag. I udløbene er der prøvetaget første gang efter 42 døgn og herefter hver 14. dag. Målingerne er udført ved hjælp af immunkemisk analyse udført på GEUS og GC-MS-analyser udført på Teknologisk Institut.

Der er udført sporstofforsøg på kolonnerne ved at injicere en puls på 50 ml vand med 6000 mg/l NaCl i hver delkolonne, og derefter måle ledningsevnen (LF 539 Mobro Instrumentering) over tid i delkolonnens udløb. Endvidere er der udført sporstofforsøg med injektion i indløbet til delkolonne 1 og

ledningsevne måling i udløbet fra delkolonne 3, dvs. for alle tre delkolonner samlet.

Der er løbende målt DOC på en Total Organic Carbon Analyzer (TOC-5000 A, Shimadzu).

## 3.2 Resultater

### 3.2.1 Sporstofforsøg

Der er udført sporstofforsøg inden start af bench-scale anlægget, og efter 488 dages drift, kort tid før nedlukningen. Forsøgene er udført for at undersøge, hvordan vandgennemstrømningen påvirkes af udfældet kalk, jernoxider og eventuel biomasse. Data fra sporstofforsøgene anvendes til at vurdere strømningssituationerne og til at bestemme modelparametre med modelleringsprogrammet AQUASIM (Se afsnit 6.2.1).

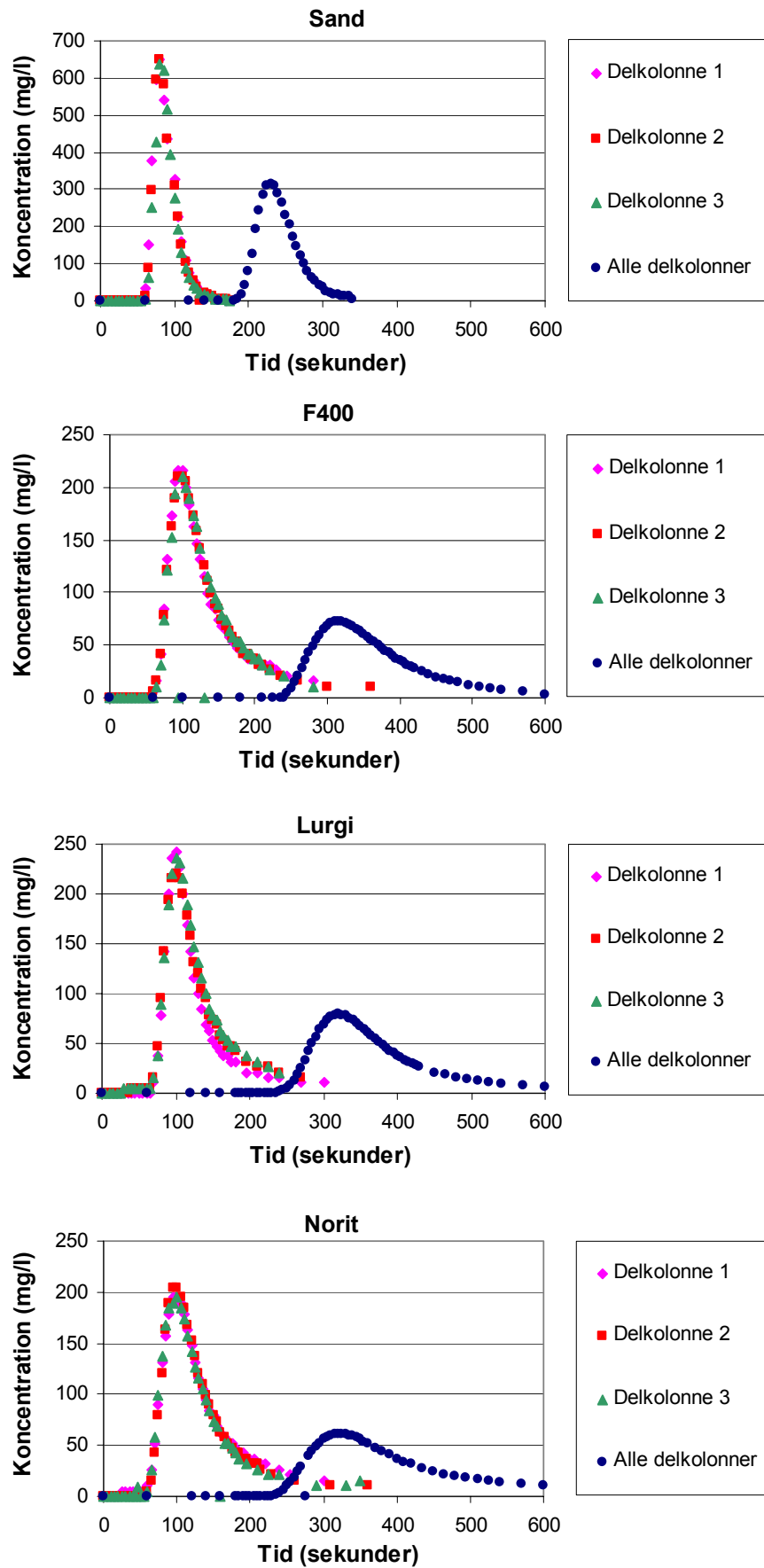
Sporstofforsøgene er udført ved at injicere en puls af NaCl i kolonnen, og efterfølgende måle ledningsevnen i kolonneudløbet.

Resultaterne fra sporstofforsøg udført kort tid efter opstart, viser identiske kurveforløb for alle delkolonnerne som følge af ens pakning (figur 3.3).

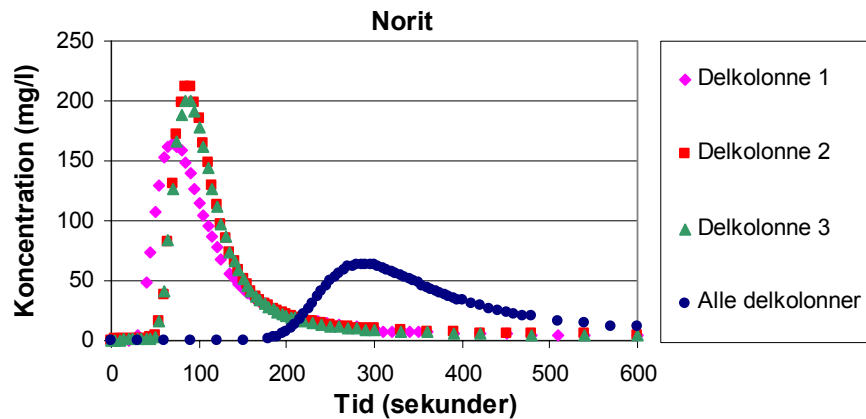
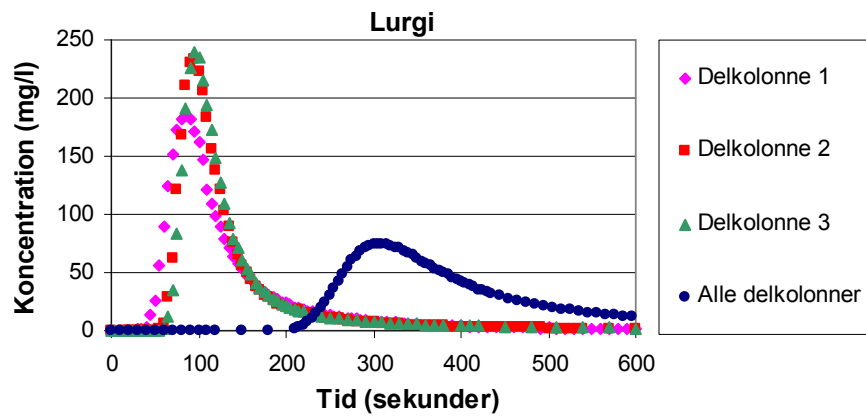
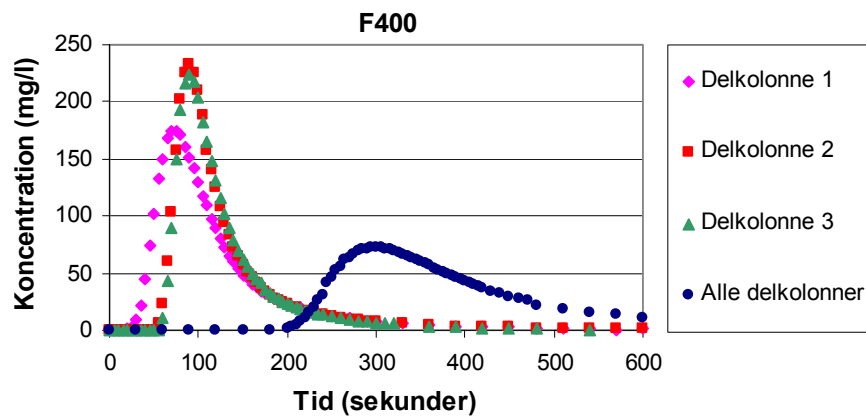
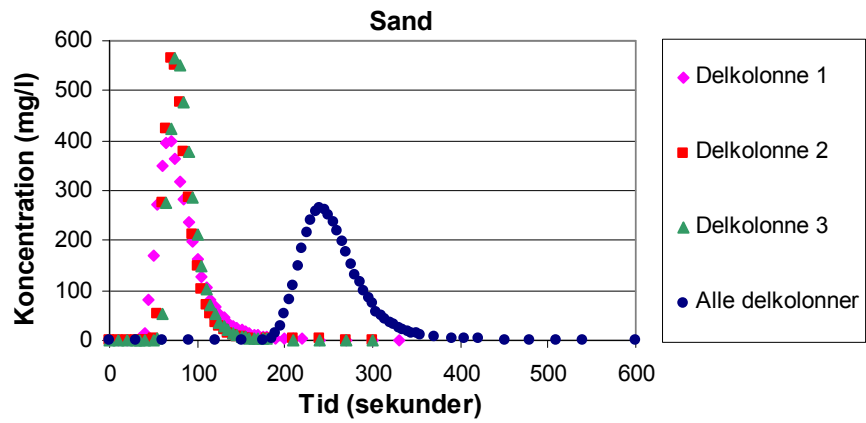
Sammenlignes sandkolonnen med kulkolonnerne ses det endvidere, at sandkolonnens gennembrudsforløb har højere maksimum og en mindre spredning (figur 3.3). Forskellen mellem kul- og sandkolonnerne skyldes, at der er væsentligt større porøsitet i kulkolonnerne end i sandkolonnen, og at det derfor tager længere tid for pulsen at gennemløbe kulkolonnerne.

Sporstofforsøgene foretaget kort før nedlukning viser, at delkolonne 1 for alle kultyper har tidligere gennembrud, lavere maksimum og større spredning i gennembruddet end de øvrige kolonner (figur 3.4). Det ændrede gennembrudsforløb i delkolonne 1 skyldes udfældninger af jernoxider og kalk i toppen af kolonnerne.





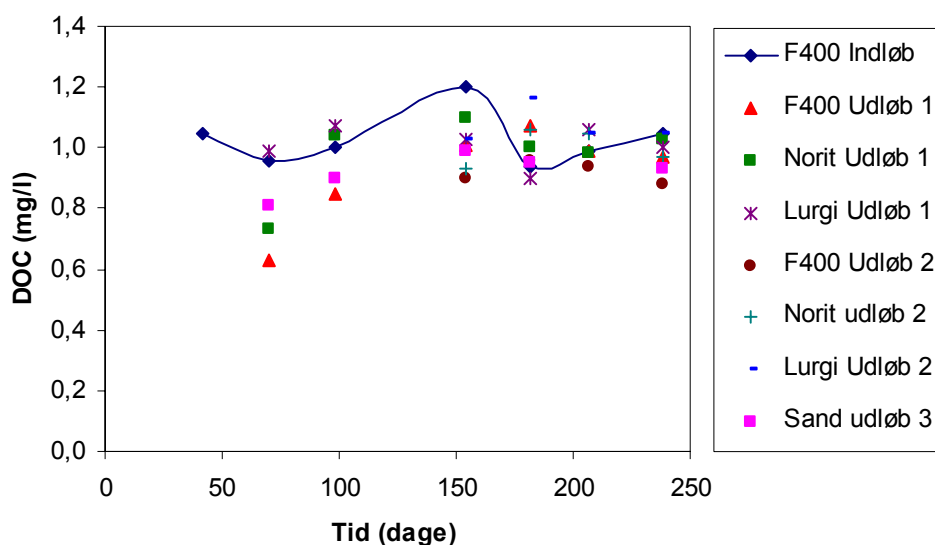
Figur 3.3. Sporstofforsøg udført ved start af bench-scaleforsøget. Forsøget er udført ved at injicere 50 ml, 6000 mg/l NaCl, hvorefter ledningsevnen i udløbene er målt. Efterfølgende er ledningsevnen omregnet til koncentration af NaCl.



Figur 3.4. Sporstofforsøg udført efter 488 dages drift af bench-scaleforsøget. Forsøget er udført ved at injicere 50 ml, 6000 mg/l NaCl, hvorefter ledningsevnen i udløbene er målt. Efterfølgende er ledningsevnen omregnet til koncentration af NaCl.

### 3.2.2 DOC-målinger

Der er målt DOC i prøver udtaget 42 døgn efter opstart og frem til 238 døgn efter opstart (figur 3.5). For F400 og Norit kolonnernes udløb 1 observeres først fuldt gennembrud af DOC efter ca. 120 døgn, mens DOC-koncentrationen i udløbet fra delkolonne 1 med Lurgi-kul allerede ved første prøvetagning er lig med indløbskoncentrationen. Dette betyder, at DOC tilbageholdes væsentlig mere i kultyperne F400 og Norit end i Lurgi-kullene. Udløbene efter delkolonne 2 er første gang prøvetaget 154 døgn efter opstart, og her er der fuldt gennembrud af DOC for alle kultyperne.



Figur 3.5. DOC-målinger på prøver udtaget fra bench-scaleanlægget opsat på Hvidovre Vandværk.

### 3.2.3 Jernbelastning

Der er under driften af bench-scaleanlægget observeret udfældninger af jernoxider i slanger samt på glaskugler og stålfiltre i toppen af de øverste delkolonner. Dette observeres selv om sandfiltreringen på Hvidovre Vandværk overholder udløbskravet mht. Fe (0,05 mg/l). Det er estimeret, at hver af de fire kolonner i anlægget er blevet belastet med ca. 39 g jernoxider (FeOOH) under forsøgsperioden (det antages, at den gennemsnitlige jernkoncentration er 0,04 mg/l, og at alt Fe udfældes som FeOOH). Sporstofforsøgene viser (se afsnit 3.2.1), at der fra start til nedlukning sker en spredning af gennembrudskurven. Dette kan med stor sandsynlighed skyldes udfældningerne af jernoxider i de øverste delkolonner. For at undgå problemer med store tryktab i aktivt kulfiltre, kan det derfor være en fordel at indrette filtrene således, at det er muligt at fjerne jernoxiderne fra overfladen af kullene ved simpel afskrabning.

### 3.2.4 Gennembrudskurver for BAM

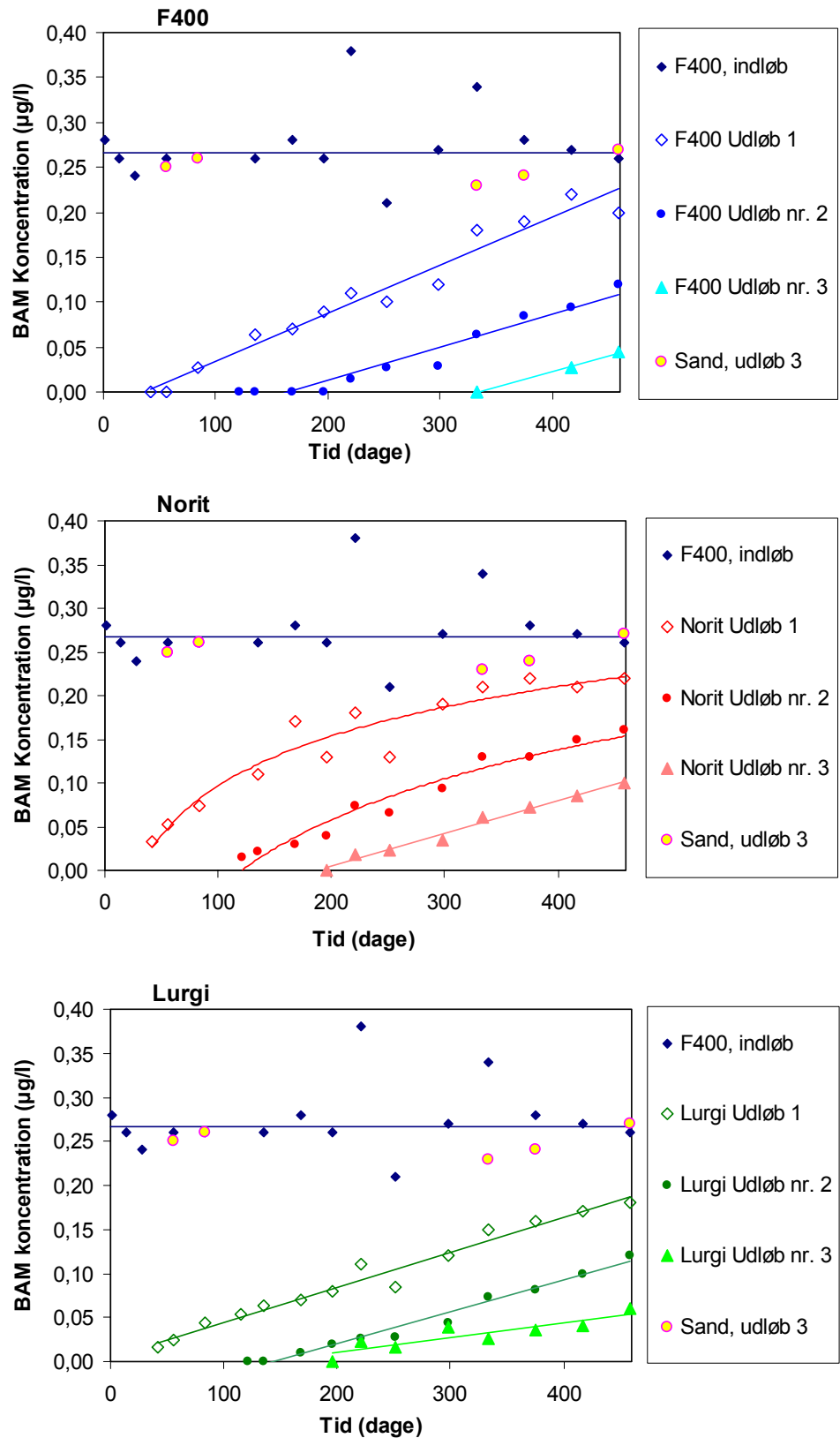
Indløbs- og udløbsprøver er analyseret for BAM fra 42 døgn efter opstart og frem til 417 døgn efter opstart (figur 3.6). Ved opstart af kolonneforsøget blev der taget prøver fra indløb til alle fire kolonner, for at undersøge om kalibreringen af pumperne og opblandingen af den tilsatte mængde BAM var tilfredsstillende. Idet målingerne fra alle indløb ikke var signifikant forskellige (data ikke vist), er der derefter kun prøvetaget i ét indløb (indløb til kolonnen med kultypen F400).

Indløbskoncentrationerne af BAM var 0,21-0,34 µg/l (figur 3.6) med en gennemsnitlig indløbskoncentration på  $0,28 \pm 0,04$  µg/l. Idet den tilsatte mængde BAM (0,15 µg/l) må forventes at være konstant, skyldes variationerne i indløbskoncentrationerne sandsynligvis variationer i BAM koncentrationen i grundvandet.

BAM-koncentrationen i udløbet fra sandkolonnen er ikke signifikant forskellig fra koncentrationen i indløbet, og der er derfor ikke detekteret en væsentlig sorption af BAM til materialer anvendt i opstillingen eller en signifikant nedbrydning af BAM i forsøgsperioden (figur 3.6).

Udløb nr. 1 fra kulkolonnerne er prøvetaget første gang 42 døgn efter opstart, og her er detekteret en signifikant koncentration af BAM i udløbene fra kolonnerne med kul typerne Norit og Lurgi. I kolonnen med kul typen F400 er først et signifikant gennembrud af BAM efter 84 døgn. BAM koncentrationerne stiger langsomt i alle udløb, og ved sidste måling efter 459 døgn er der ca. 80 % gennembrud i F400- og Norit-delkolonne 1 (beregnet i forhold til den gennemsnitlige indløbskoncentration), mens der er 66 % gennembrud i Lurgi-delkolonne 1. Efter 459 døgn er gennembruddet således størst i kolonnerne med Norit kul og F400-kul, mens Lurgi-kullet har en fladere gennembrudskurve og dermed en større sorptionskapacitet ved høje udløbskoncentrationer.

Udløbene fra delkolonne nr. 2 er prøvetaget første gang 121 døgn efter start, og her er signifikant gennembrud i kolonnen med Norit-kul. Efter 168 døgn er der signifikant gennembrud i delkolonne 2 med Lurgi-kul, og først efter 221 døgn er der gennembrud i kolonnen med kul typen F400. Målingerne på prøver fra udløb 3 følger samme tendens, idet der detekteres gennembrud i både Norit og Lurgi-kolonnen efter 221 døgn, hvorimod der først er gennembrud i F400-kolonnen efter 417 døgn. F400 kul typen har således den største kapacitet ved lave udløbskoncentrationer, idet gennembruddet kommer senere end for de øvrige kul typer.



Figur 3.6. BAM-koncentrationer målt i indløb og udløb (nr. 1, 2 og 3) af kolonner i bench-scaleforsøg med aktivt kul (GC-MS-analyser).

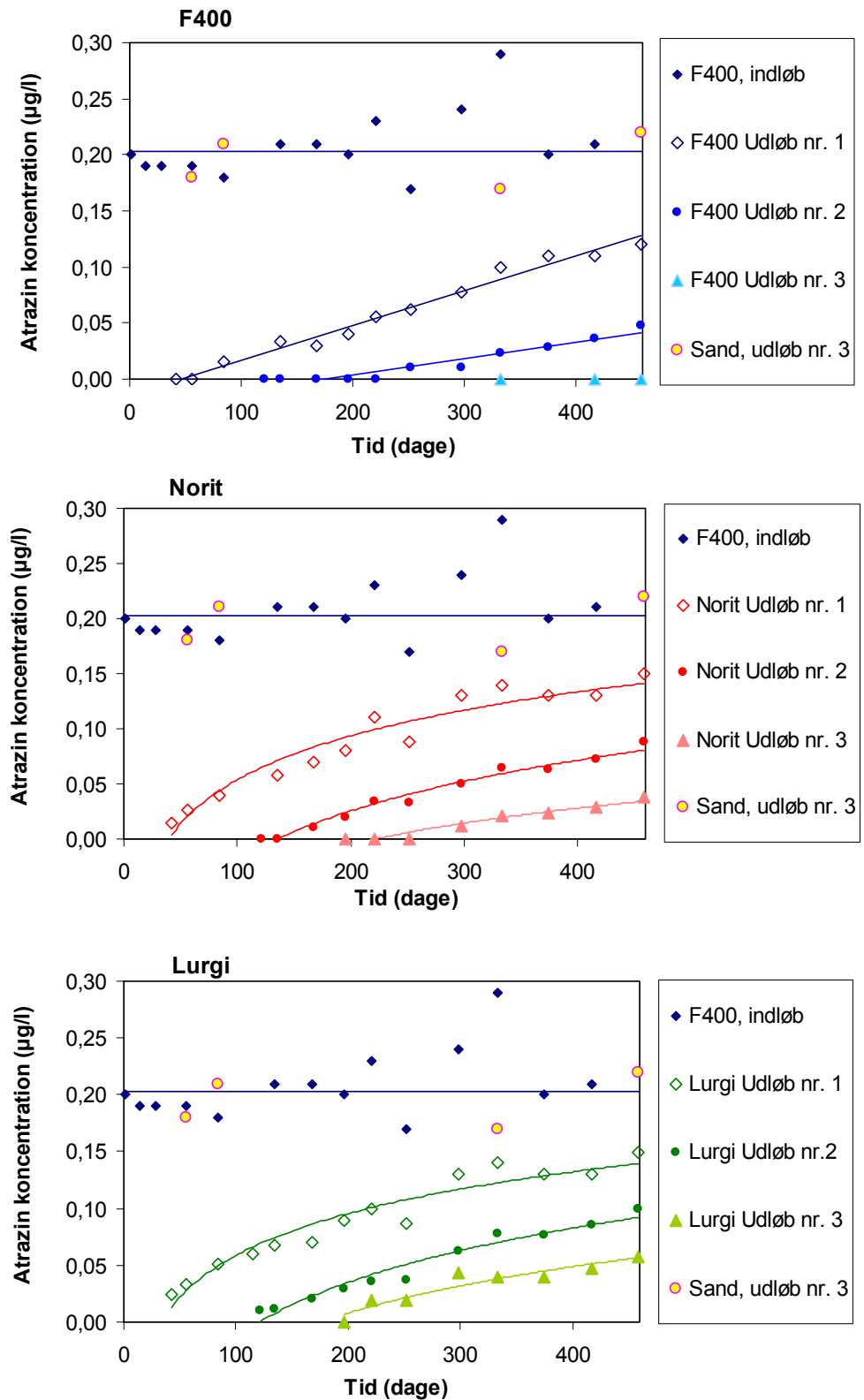
### 3.2.5 Gennembrudskurver for atrazin

Indløbs- og udløbs prøver udtaget fra bench-scaleanlægget opsat på Hvidovre Vandværk er endvidere analyseret for atrazin (figur 3.7).

Den gennemsnitlige indløbskoncentration af atrazin er  $0,21 \pm 0,03 \mu\text{g/l}$ . Målingerne for atrazin i udløb nr. 3 fra sandkolonnen er i 3 ud af 4 prøvetagninger ikke signifikant forskellige fra indløbskoncentrationen, og der er derfor ikke væsentlig adsorption af atrazin til materialer anvendt i opstillingen. Efter 333 døgn er atrazin-koncentrationen i udløb nr. 3 fra sandkolonnen lavere end indløbskoncentrationen, men dette tilskrives analyseusikkerheder, idet målingen ved slutningen af forsøget (459 døgn) igen er identisk med indløbskoncentrationen. Der er således ikke detekteret en signifikant nedbrydning af atrazin i forsøgsperioden.

Den første prøvetagning i udløbene fra delkolonne 1 er efter 42 døgn, og her er signifikant gennembrud af atrazin i kolonnerne med Norit- og Lurgi-kul. Først efter 84 døgn er der signifikant gennembrud i delkolonne 1 med kultypen F400. Det vil sige, at atrazin bryder igennem delkolonne 1 på stort set samme tidspunkt som BAM. Gennembruddet for atrazin i kultypen Lurgi kommer endda tidligere end gennembruddet for BAM. Dette er overraskende, idet det ud fra stoffernes hydrofobicitet var forventet, at sorptionen af atrazin var væsentlig større end sorptionen af BAM. Ved den sidste prøvetagning (459 døgn efter start) er der 72 % gennembrud i udløb nr. 1 fra kolonnerne med både Norit og Lurgi kul (beregnet på baggrund af den gennemsnitlige indløbskoncentration), mens der er 58 % gennembrud i F400 delkolonne 1.

Gennembrud i udløb fra delkolonne 2 er for Lurgi- og Norit-kullene observeret efter hhv. 121 døgn og 168 døgn, mens gennembruddet i F400 først kommer efter 252 døgn. I udløb nr. 3 er der ved forsøgets afslutning endnu ikke detekteret atrazin i udløbet fra F400 kolonnen, mens der detekteres gennembrud i både Lurgi og Norit kolonnerne efter hhv. 221 døgn og 298 døgn.



Figur 3.7. Atrazin-koncentrationer målt i indløb og udløb (nr. 1, 2 og 3) af kolonner i bench-scale anlægget med aktivt kul (GC-MS-analyser).

### 3.2.6 Rensningskapaciteter

Rensningskapaciteterne for BAM og atrazin i bench-scale anlægget er estimeret ud fra de målte gennembrudskurver (figur 3.6-3.7). Kapaciteterne beregnes ved udløbskoncentrationer på hhv. 0,01 µg/l (detektionsgrænsen) og

0,1 µg/l (grænseværdien for drikkevand). Belastningen af BAM og atrazin på kolonnerne i dette tidsrum kan herefter beregnes ud fra de gennemsnitlige indløbskoncentrationer og flow. Herefter beregnes kapaciteten ved at trække arealet under gennembrudskurven fra den samlede belastning i det givne tidsrum (tabel 3.2-3.3).

Tabel 3.2. Kapaciteter estimeret for BAM ved udløbs koncentrationer på 0,01 og 0,1 µg/l ud fra resultater fra bench-scale anlæg (figur 3.6).

Kultype	Kolonne- længde (m)	Indløbs- koncentration (gennemsnit)	Kapacitet udløbskonc. 0,01 µg/l (µg/g kul)	Kapacitet udløbskonc. 0,1 µg/l (µg/g kul)
<b>F400</b>				
Udløb 1	0,32	0,275 µg/l	15	53
Udløb 2	0,64		31	53
Udløb 3	0,96		34	53 <sup>(1)</sup>
<b>Lurgi</b>				
Udløb 1	0,32	0,275 µg/l	10	61
Udløb 2	0,64		26	57
Udløb 3	0,96		20	64 <sup>(1)</sup>
<b>Norit</b>				
Udløb 1	0,32	0,275 µg/l	12	31
Udløb 2	0,64		20	48
Udløb 3	0,96		25	48

(1) Værdien er ekstrapoleret, da der ikke endnu ikke er 0,1 µg/l gennembrud i kolonnen.

Tabel 3.3. Kapaciteter estimeret for atrazin ved udløbs koncentrationer på 0,01 og 0,1 µg/l ud fra resultater fra bench-scale anlæg (figur 3.7).

Kultype	Kolonne- længde (m)	Indløbs- koncentration (gennemsnit)	Kapacitet udløbskonc. 0,01 µg/l (µg/g kul)	Kapacitet udløbskonc. 0,1 µg/l (µg/g kul)
<b>F400</b>				
Udløb 1	0,32	0,21 µg/l	17	58
Udløb 2	0,64		27	66 <sup>(1)</sup>
Udløb 3	0,96		-	-
<b>Lurgi</b>				
Udløb 1	0,32	0,21 µg/l	7	39
Udløb 2	0,64		15	43
Udløb 3	0,96		16	57 <sup>(1)</sup>
<b>Norit</b>				
Udløb 1	0,32	0,21 µg/l	10	43
Udløb 2	0,64		22	63 <sup>(1)</sup>
Udløb 3	0,96		23	64 <sup>(1)</sup>

(1) Værdien er ekstrapoleret, da der ikke endnu ikke er 0,1 µg/l gennembrud i kolonnen.

(-) Værdien kunne ikke bestemmes, da der ikke er gennembrud i kolonnen.

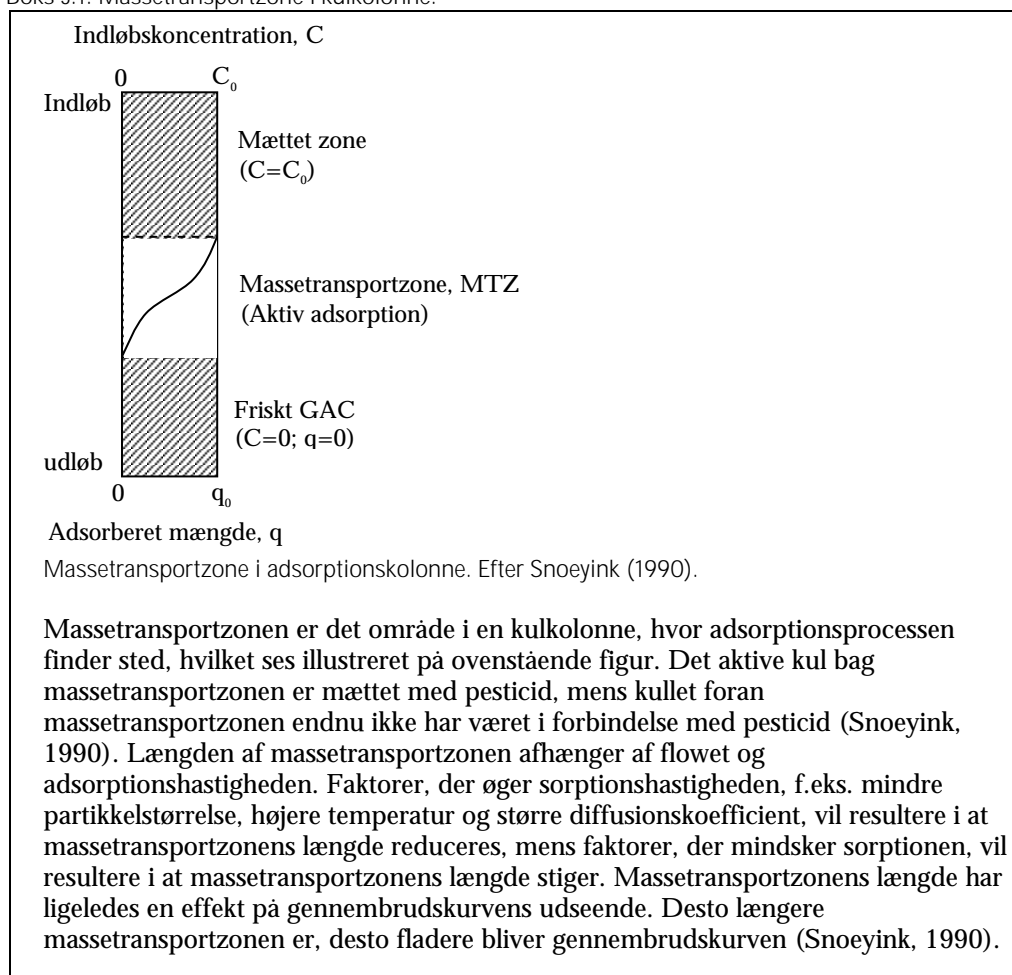
Overordnet følger kultypernes rensningskapacitet for BAM ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l rækkefølgen: Lurgi > F400 > Norit, mens tilsvarende rækkefølge for atrazin er: F400 > Norit > Lurgi. Sorptionsegenskaberne for Lurgi-kullene er derfor væsentlig forskellig for BAM og atrazin, og det er som tidligere nævnt overraskende, at den største



sorptionkapacitet observeres for BAM, idet BAM er væsentlig mere polært end atrazin.

Kapaciteterne beregnet for en udløbskoncentration på 0,01 µg/l er generelt lavere end kapaciteterne beregnet for en udløbskoncentration på 0,1 µg/l. Denne forskel skyldes, at adsorptionen af pesticid foregår i en massetransportzone (boks 3.1). Dette understøttes af de meget flade gennembrudskurver (figur 3.6 & 3.7), der indikerer en lang massetransportzone. Massetransportzonen vil have stor betydning for kapaciteten beregnet ved udløbskoncentrationen på 0,01 µg/l, mens den vil have mindre betydning ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l. Dette skyldes, at forholdet mellem massetransportzonens længde og kolonnens samlede længde vil være størst ved en udløbskoncentration på 0,01 µg/l. Ydermere er det især kapaciteten bestemt for delkolonne 1, der påvirkes af massetransportzonen. For alle kultyperne er kapaciteterne for udløb 1 ved en udløbskoncentration på 0,01 µg/l ca. en faktor 2 mindre end for udløb 2 og 3. Ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l er det dog kun Norit, der har en lavere kapacitet for udløb 1 end for udløb 2 og 3.

Boks 3.1. Massetransportzone i kulkolonne.



### 3.3 Sammenligning med data fra fuldskalaanlæg

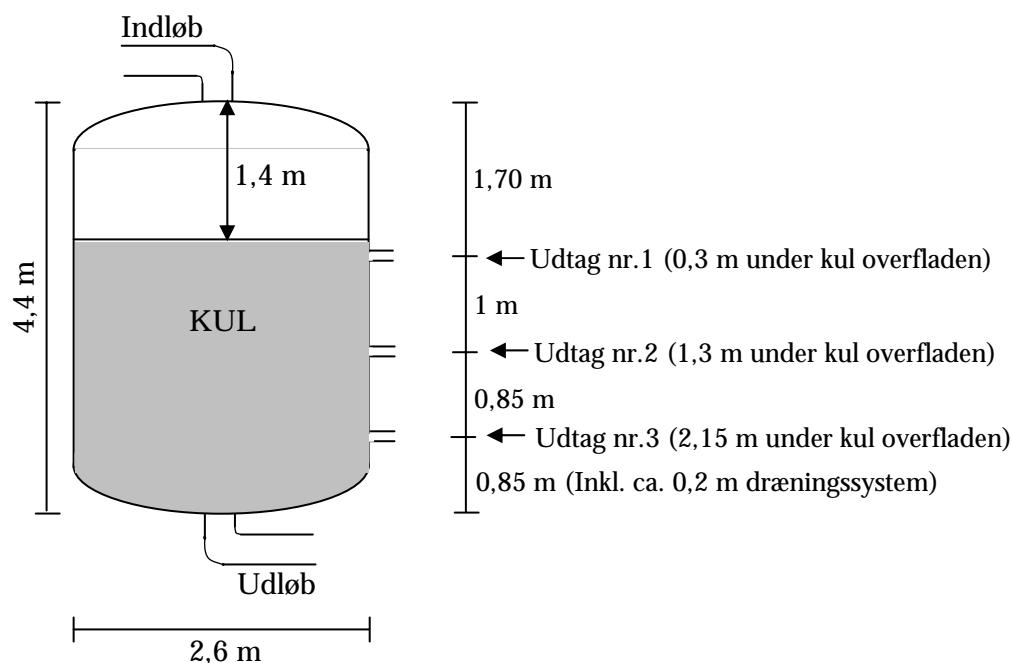
#### 3.3.1 Fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk

Resultaterne fra bench-scaleforsøget sammenlignes med gennembrudsdata for et fuldskalaanlæg i drift på Hvidovre Vandværk. På figur 3.8 ses foto af fuldskalaanlægget.



Figur 3.8. Foto af fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk.

Fuldskalaanlægget består af to parallelle filtre på hver  $15 \text{ m}^3$  (kolvolumen) med dimensionerne  $3,0 \times 2,6 \text{ m}$  (højde  $\times$  diameter) med kulypen Chemviron Filtrasorb F400. Hver delkolonne opereres ved et flow på  $45\text{-}50 \text{ m}^3/\text{time}$ , hvori BAM koncentrationen er  $0,10\text{-}0,23 \mu\text{g/l}$ , med en gennemsnitlig koncentration på  $0,18 \pm 0,05 \mu\text{g/l}$ . Data for ét filter ses i tabel 3.4. På hvert filter er placeret tre prøveudtag i ca.  $0,3$ ;  $1,3$  og  $2,15 \text{ m}$ 's dybde under kuloverfladen (figur 3.9). Der er udtaget prøver til analyse for BAM fra udtagene i  $0,3$  og  $1,3$  meters dybde.



Figur 3.9. Skitse af et af de to fuldskala kulfiltre på Hvidovre Vandværk. Den nøjagtige højde af kullaget er bestemt ud fra pejling foretaget 23/4/2001.

Tabel 3.4. Data for fuldskalaanlæg på Hvidovre Vandværk.

		Udtag nr. 1	Udtag nr. 2	Udtag Nr. 3	Hele kolonnen
Højde (afstand fra kuloverfladen)	(m)	0,3	1,3	2,15	3
Kulvægt	(kg)	688	2.967	4.902	6.450
Kulvolumen	(m <sup>3</sup> )	1,6	6,9	11,4	15
Diameter	(m)	2,6	2,6	2,6	2,6
Flow	(m <sup>3</sup> /time)	50	50	50	50
Hydraulisk opholdstid (EBCT)	(min)	1,9	8,3	13,7	18
Filterhastighed	(m/time)	9,4	9,4	9,4	9,4

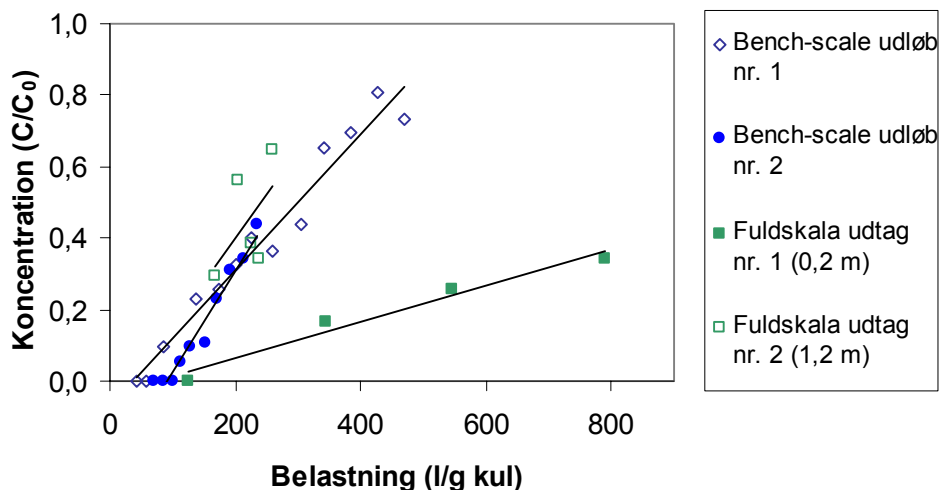
### 3.3.2 Sammenligning af gennembrudskurver

De målte BAM-koncentrationer i prøver udtaget fra fuldskalaanlægget sammenlignes med de målte gennembrudskurver for F400 fra bench-scaleanlægget (figur 3.10).

Opholdstiderne efter fuldskalaanlæggets udtag nr. 1 og 2 er henholdsvis 1,3 og 7,7 minutter, hvor opholdstiderne efter udløb nr. 1 og 2 i bench-scaleanlægget er henholdsvis 3 og 6 minutter. Der er således opholdstider i samme størrelsesorden efter udtag nr. 1 (fuldskala) og udløb nr. 1 (bench-scale), samt efter udtag nr. 2 (fuldskala) og udløb nr. 2 (bench-scale).

På figur 3.10 ses, at der er en god sammenligning mellem gennembrudsdata for bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 og fuldskalaanlæggets udtag nr. 2, mens der ses en dårlig sammenligning mellem bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 og fuldskalaanlæggets udtag nr. 1. Dette skyldes sandsynligvis, at der er væsentlige usikkerheder forbundet med bestemmelse af kullagets nøjagtige højde og placering i fuldskalaanlægget, og dermed også store usikkerheder på bestemmelse af kullagets tykkelse indtil udtag 1 (figur 3.9). Endvidere udtages prøverne fra fuldskalaanlæggets udtag 1, 2 og 3 gennem et filter placeret på

siden af kolonnen, hvorfor prøverne ikke nødvendigvis er repræsentative for hele kolonnens diameter.



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

### 3.4 Sammenfatning

Massetransportzonen har stor indflydelse på de målte gennembrudskurver af BAM og atrazin i bench-scaleanlægget, hvilket ses af de meget flade gennembrudskurver. Rensningskapaciteterne beregnet ved 0,01 µg/l er derfor også lavere end kapaciteterne beregnet ved 0,1 µg/l. Denne effekt af massetransportzonen er mest udtalt ved rensningskapaciteter beregnet for delkolonne 1, hvor massetransportzonens længde vil være størst i forhold til den samlede kolonnelængde.

Resultaterne viste, at der ikke var stor forskel på kapaciteterne beregnet for de forskellige kultyper. For BAM er rækkefølgen på kapaciteterne ved 0,1 µg/l: Lurgi>F400>Norit og rækkefølgen for atrazin er: F400>Norit>Lurgi. Lurgi havde dermed den største kapacitet for BAM, men den mindste kapacitet for atrazin. Ydermere viste resultaterne at gennembruddet i F400 kolonnerne kommer senere end for Norit og Lurgi, og F400 har derfor en større kapacitet ved detektionsgrænsen (0,01 µg/l) end Norit og Lurgi.

Selv om atrazin forventedes at sorbere kraftigere til aktivt kul end BAM sås kun lidt højere kapaciteter for atrazin med kultyperne F400 og Norit, mens Lurgi kultypen havde lavere kapacitet for atrazin end for BAM.

Ses der bort fra de usikre data fra fuldskalaanlæggets udtag 1, er der med den valgte skalering god overensstemmelse mellem udløb 2 i bench-scaleanlægget og udtaget i fuldskalaanlægget, hvor der er opholdstider af samme størrelsesorden.

## 4 Adsorptionsisotermforsøg

Idet bench-scaleforsøg er tidskrævende og kostbare, vurderes rensningskapaciteter almindeligvis ud fra adsorptionsisotermforsøg (Batch-forsøg). Adsorptionsisotemer beskriver forholdet mellem den adsorberede koncentration og koncentrationen i væskefasen ved ligevægt. Forsøget udføres ved at flasker med kul, vand og pesticid roteres, indtil der er ligevægt mellem den adsorberede koncentration og koncentrationen i væskefasen. Koncentrationerne i væskefasen måles, og den sorberede koncentration beregnes herefter på basis af forskellen mellem væskefase koncentrationen ved forsøgets start og ved ligevægt. De udførte isotermforsøg med BAM og atrazin beskrives i det følgende.

### 4.1 Metode

Isotermforsøg kan udføres på to forskellige måder: 1) initialkoncentrationen af pesticid fastholdes og kulmængden varieres eller 2) initialkoncentrationer af pesticid varieres og kulmængden holdes konstant. Betydningen af metoden er illustreret i tabel 4.1.

Tabel 4.1. Skematisk oversigt over variationer i forholdet mellem kulmængde, forureningsstof og organisk materiale.

<b>Ratio</b>	<b>Metode 1</b> Fastholdt pesticidkoncentration	<b>Metode 2</b> Fastholdt kulkoncentration
Kulmængde/organisk stof	varierende	konstant
Kulmængde/pesticidkonc.	varierende	varierende
Organisk stof/pesticidkonc.	konstant	varierende

I metode 1 med varierende kulmængder og fastholdt pesticidkoncentration varieres forholdet mellem organisk stof og kul. Dette kan betyde, at overfladen af kulpartiklerne i forsøg med lille kulmængde i højere grad dækkes af organisk stof end i forsøg med mere kul. Dette betyder, at den konkurrerende effekt mellem pesticid og organisk stof er større i forsøg med en lille kulmængde end i forsøg med en større kulmængde. Forholdet mellem organisk stof og pesticid vil derimod være konstant. I fuldskala-vandbehandlingsystemer er dette tilfældet i indløbet til kolonnen, hvis pesticidkoncentrationen i indløbet er konstant, og derfor vælges metode 1 ofte i isotermforsøg med aktivt kul (Pelekani og Snoeyink, 2001; Lebeau et al., 1999).

Hvis metode 2 vælges, hvor kulmængden er fastholdt og pesticidkoncentrationen varieres, er forholdet mellem organisk stof og kulmængden konstant, og dækningsgraden af organisk stof på kullene vil derfor være ens. Derved undersøges alene effekten af varierende pesticidkoncentration, og denne metode anvendes derfor også i isotermforsøg med aktivt kul (Edell et al., 1997; Wang og Alben, 1998). Der er således argumenter for begge metoder, og i dette projekt er derfor indledningsvis udført batch-forsøg med både fastholdt kulmængde og fastholdt initialkoncentration af pesticid, så effekten af de to forskellige metoder vurderes, inden den endelige metode til isotermforsøgene udarbejdes.

#### 4.1.1 Indledende forsøg (metodeudvikling)

Indledningsvist er der udført batch-forsøg med BAM, de tre kultyper, MilliQ-vand og grundvand fra Hvidovre Vandværk, hvor forsøgene er udført både med varierende kulkoncentration og med varierende pesticidkoncentration. Til alle forsøgene er der anvendt pulveriseret kul i kornstørrelsesfraktionen 45-63 µm. En oversigt over koncentrationer i de udførte forsøg er vist i nedenstående tabel 4.2 og 4.3.

Tabel 4.2. Koncentrationer i forsøg med fastholdt kulkoncentration for kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30.

	Enhed	Koncentrationer								
<b>MilliQ, BAM</b>										
Kul-koncentration	(mg/l)	0,5								
BAM-koncentrationer	(µg/l)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	
<b>Hvidovre, BAM</b>										
Kul-koncentration	(mg/l)	0,5								
BAM-koncentrationer	(µg/l)	0,2	0,5	0,7	1,0	1,2	1,9	2,5	3,1	

Tabel 4.3. Koncentrationer i forsøg med varierende pesticid-koncentration for kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30.

	Enhed	Koncentrationer								
<b>MilliQ, BAM</b>										
Kul-koncentrationer	(mg/l)*	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,625	0,875	1,0	
Kul-koncentrationer	(mg/l)**	0,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
BAM-koncentration	(µg/l)	1,0								
<b>Hvidovre, BAM</b>										
Kul-koncentrationer	(mg/l)	0,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
BAM-koncentration	(µg/l)	0,5								

\*Forsøg udført med kultyperne Norit og Lurgi  
\*\*Forsøg udført med kultypen F400

#### 4.1.2 Udførte isotermforsøg

Efter de indledende forsøg blev de resterende forsøg udført med fastholdt kulkoncentration i fraktionen 45-63 µm. Forsøgene blev udført med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre og Kisserup Vandværker, og tilsat enten BAM eller atrazin. En oversigt over koncentrationer i de udførte forsøg er vist i tabel 4.4.

Tabel 4.4. Koncentrationer i isoterm-forsøg (fastholdt kulkoncentration) for kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30.

	Enhed	Koncentrationer								
<b>MilliQ, atrazin</b>										
Kul-koncentration	(mg/l)	0,5 (F400), 0,4 (Lurgi, Norit)								
Atrazin-koncentration	(µg/l)	4,2	4,7	5,2	5,8	6,3	7,8	9,5	11,5	
<b>Hvidovre, BAM el. atrazin</b>										
Kul-koncentration	(mg/l)	0,5								
BAM-koncentration	(µg/l)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	
Atrazin-koncentration	(µg/l)	0,5	1,0	1,6	2,0	2,6	3,1	4,1	5,2	
<b>Kisserup, BAM el. atrazin</b>										
Kul-koncentration	(mg/l)	0,5								
BAM-koncentration	(µg/l)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	
Atrazin-koncentration	(µg/l)	0,6	1,7	2,9	4,0	5,2	6,2	9,3	11,5	

Derudover er der udført et supplerende sorptionsforsøg med kultypen F400 for at undersøge ionstyrkens effekt på rensningskapaciteten. Kulkoncentrationen i dette forsøg er 0,5 mg/l, BAM-koncentrationen er 1 µg/l og ionstyrken varieres ved at tilsætte CaCl<sub>2</sub> til MilliQ-vand, så koncentrationerne er 0,004 – 0,02 M.

#### 4.1.3 Forsøgsbeskrivelse

##### Fremstilling af kul og pesticid-stamopløsninger:

Til forsøgene er anvendt vasket (bilag A), pulveriseret og fraktioneret kul. Inden afvejning er kullet tørret et døgn ved 100 °C, hvorefter 500 mg afvejes. Kullet og ca. 200 ml vand koges i ca. 15 minutter i en udvejet 1 l PYREX flaske for at fjerne luft fra kullets porer, hvorefter der ved udvejning fyldes op til 1 l. Den koncentrerede stamopløsning (500 mg/l) opbevares i køleskab. Ved start af forsøg fremstilles en brugsstamopløsning på 50 mg/l, hvorfra der under omrøring udtages 0,5-20 ml afhængig af den ønskede kulkoncentration i forsøgene.

Til forsøgene er der anvendt <sup>14</sup>C-mærkede stoffer (tabel 4.5). En koncentreret stamopløsning af <sup>14</sup>C-pesticid i metanol opbevares i køleskab. Brugsstamopløsninger (500-1000 µg/l) fremstilles ved fortynding i MilliQ-vand, hvoraf 0,1-5 ml tilsættes til testflaskerne afhængig af den ønskede initialkoncentration.

Tabel 4.5. Produktspecifikation for de anvendte <sup>14</sup>C-mærkede stoffer.

Pesticid	Mærkning	Radiokemisk renhed (%)	Specifik aktivitet (mCi/g)	Producent
Atrazin	[ring- <sup>14</sup> C]	> 95	71,4	Sigma
BAM	[7- <sup>14</sup> C]	> 98	127	Izotop <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Izotop, Institute of Isotopes Co., Ltd., Ungarn

##### Opsætning, prøvetagning og måling:

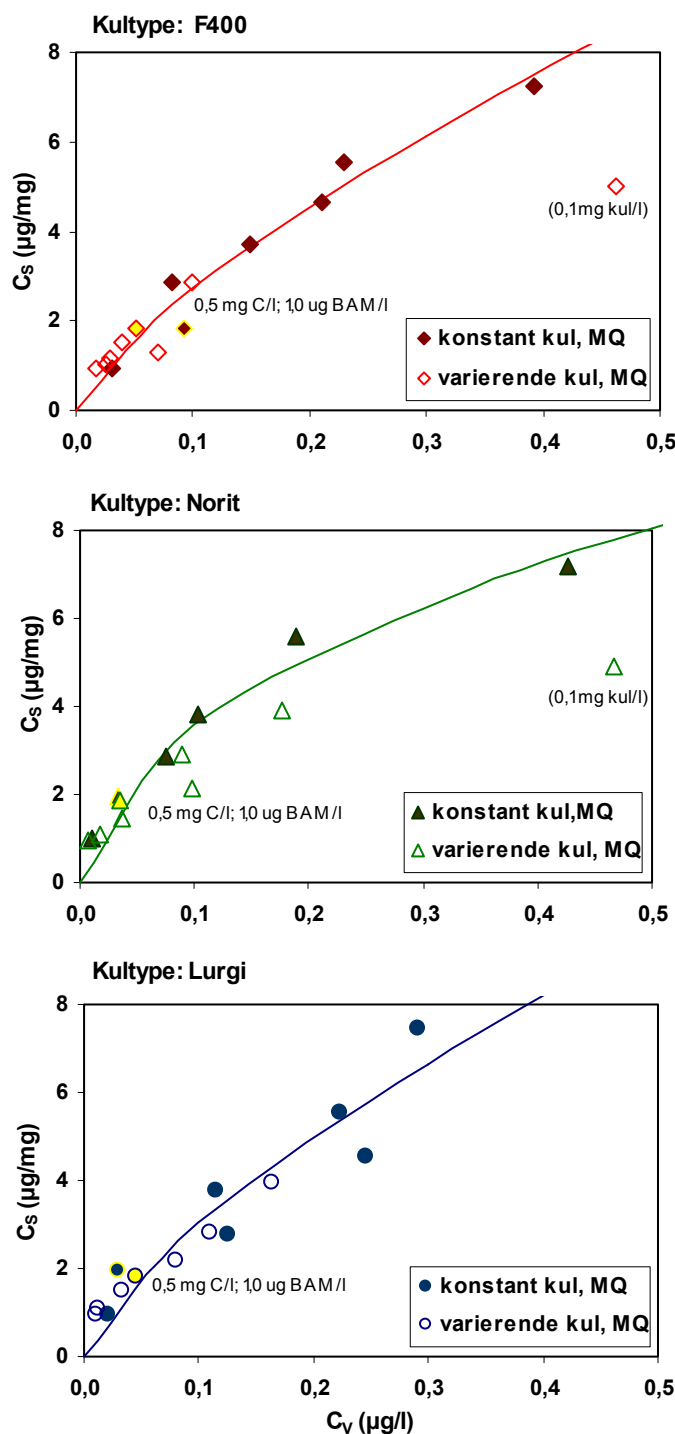
Forsøgene er udført i glasflasker på ½ l eller 1 l (syreskyllet og glødet ved 550 °C), ved at vand udvejes direkte i flaskerne, hvorefter kul- og pesticidopløsning tilsættes, så koncentrationerne i tabel 4.2-4.4 opnås. Flaskerne roteres ved 10°C. Initial-koncentrationerne af BAM og atrazin bestemmes ved at opsætte referenceprøver (kontroller), som er flasker uden kul men ellers håndteret identisk med testflaskerne.

Ved prøvetagning rystes flasken grundigt, hvorefter der med en 10 ml engangssprøjte udtages 10 ml af suspensionen. Prøven filtreres over i en udvejet vial gennem 0,2 µm teflonfiltre (Advantec/MFS 13 HP), idet indledende forsøg har vist, at BAM ikke tilbageholdes væsentligt i denne filtertype. Fyldte vials vejes til beregning af nøjagtig udtaget mængde (max 10 ml), hvorefter prøven tilsættes 10 ml scintillationsvæske (OptiPhase "Hisafe" 3, Wallac) og omrystes grundigt. Prøverne tælles efterfølgende på scintillationstæller (1414 WinSpectral<sup>TM</sup>, Wallac) med tæletider på 30 minutter. Koncentrationen i væskefasen måles over en periode på 4 uger, hvor der løbende udtages prøver.

## 4.2 Resultater

### 4.2.1 Indledende forsøg (Valg af metode)

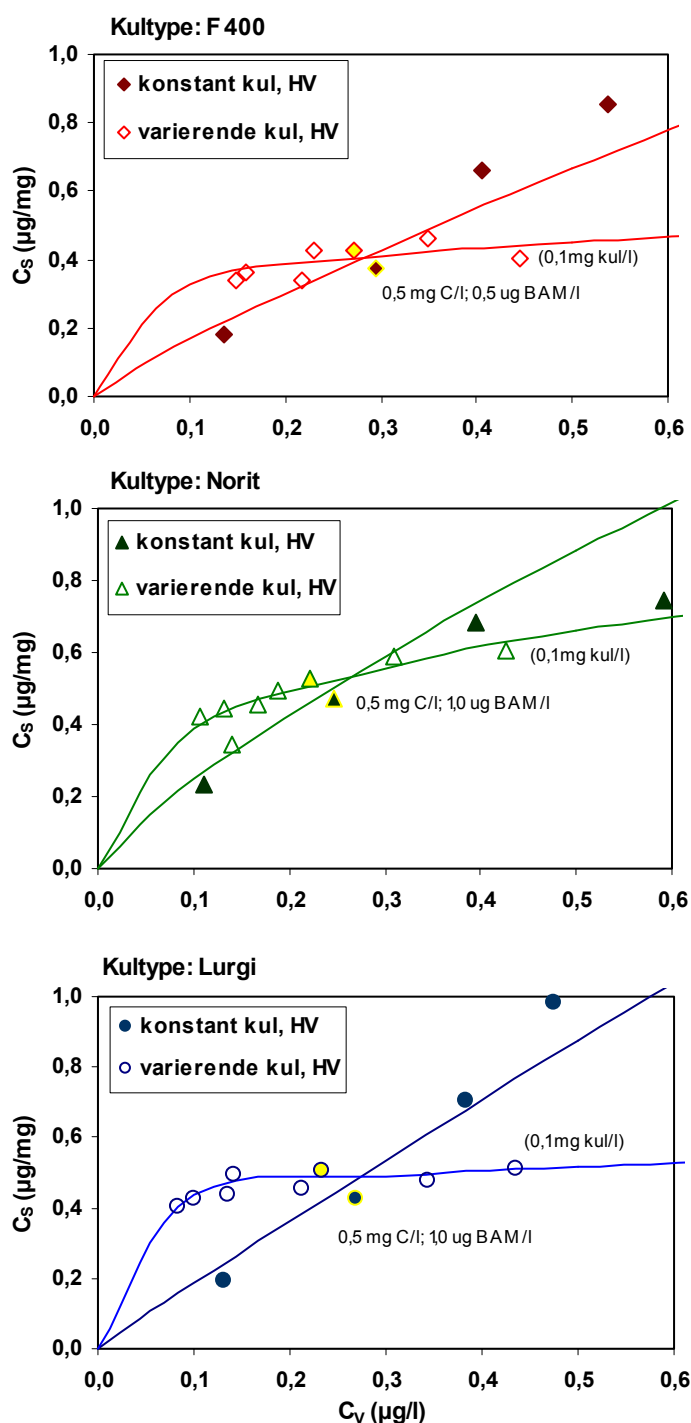
Ud fra kendskab til initialkoncentrationen i referenceprøver uden kul samt ud fra den målte koncentration i væskefasen ved ligevægt,  $C_v$  ( $\mu\text{g/l}$ ), kan mængden af sorberet pesticid  $C_s$  ( $\mu\text{g/mg}$ ) beregnes, og isotermer kan optegnes. Isothermer fra de indledende forsøg med BAM og MilliQ-vand, hvor forsøgene er udført med både fastholdt kulkoncentration og varierende kulkoncentration, er vist på figur 4.1.



Figur 4.1. Isothermer for BAM og kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30. Forsøgene er udført med MilliQ-vand (MQ) og med varierende kulkoncentration og fastholdt kulkoncentration. I begge typer forsøg indgår et isothermpunkt med 0,5 mg kul/l og 1,0  $\mu\text{g}$  BAM/l. Kurverne angiver Freundlich-ligningen (tabel 4.6).



Resultater fra forsøgene med MilliQ-vand og varierende kulmængder er ikke signifikant forskellige fra forsøgene med fastholdt kulmængde, hvilket dog også er at forvente, idet MilliQ-vand ikke indeholder organisk stof af betydning (< 0,5 mg/l). Der er dog en tendens til, at isoterm-punkterne fra forsøgene med varierende kulmængder, hvor kulkoncentrationen er mindst (0,1 mg kul/l), har en lavere sorption end forventet, hvilket kan skyldes usikkerheden ved at tilsætte så lille en mængde kul. Resultaterne fra de indledende forsøg med BAM og vand fra Hvidovre Vandværk, hvor forsøgene er udført med både fastholdt kulkoncentration og varierende kulkoncentration er vist på figur 4.2.



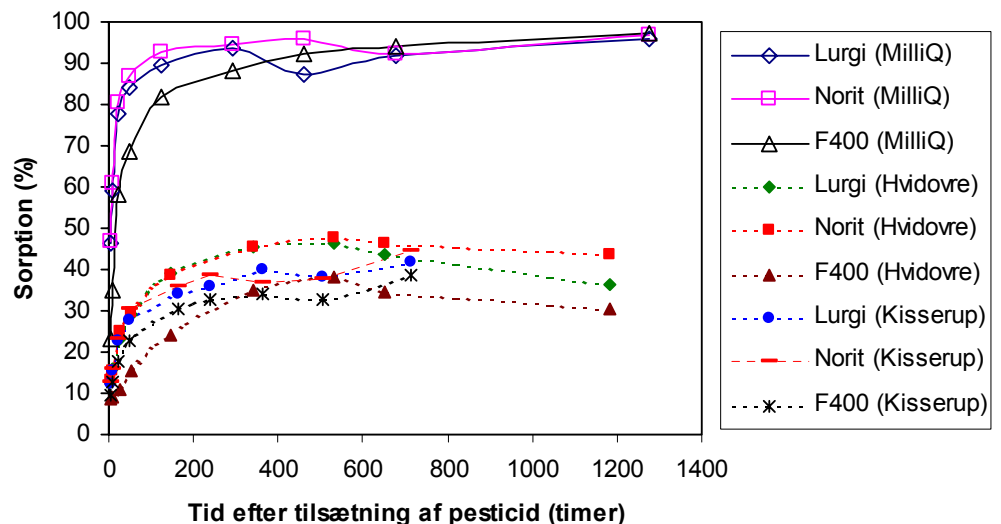
Figur 4.2. Isothermer for BAM og kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30. Forsøgene er udført med vand fra Hvidovre Vandværk (HV) og med varierende kulkoncentration og fastholdt kulkoncentration. I begge typer forsøg indgår et markeret isoterm-punkt med 0,5 mg kul/l. Kurverne angiver Freundlich ligningen (tabel 4.7).

I forsøg med vand fra Hvidovre er isotermerne med konstante kulmængder stort set lineære, mens isotermerne fra forsøg med varierende kulmængder er væsentligt mere krumme (figur 4.2). Der ses derfor en signifikant effekt af, at dækningsgraden på kullet af det organiske stof er forskellig, når kulmængden varieres. I de forsøg, hvor den mindste kulmængde er tilsat (0,1 mg/l), vil overfladen i større grad været dækket af organisk stof, og der er derfor færre sorptionssites tilgængelige for BAM end i forsøg med en større kulmængde. Forsøg med varierende kulmængder vil derfor både afspejle en effekt af en isoterm for organisk stof og en isoterm for BAM.

I forsøg med fastholdt kulmængde vil der derimod være samme sorption af organisk stof i hvert enkelt isoterm punkt, og disse forsøg vil derfor afspejle en isoterm for det undersøgte pesticid, ved en given dækningsgrad af det organiske stof. De resterende isotermforsøg er derfor udført med fastholdt kulmængde.

#### 4.2.2 Kinetik

For hvert isotermforsøg er sorptionen målt over tid. Eksempler på resultater er vist på figur 4.3, hvor sorptionen i procent som funktionen af tiden er vist for forsøg med en BAM-koncentration på 1 µg/l og en kulkoncentration på 0,5 mg/l.



Figur 4.3. Kinetikforsøg med BAM og vand fra Hvidovre Vandværk og Kisserup Vandværk samt MilliQ-vand. Kulkoncentrationen i de viste forsøg er 0,5 mg/l, og initial BAM koncentrationen er 1 µg/l.

I isotermforsøgene opnås sorptionslignevægten først efter ca. 400 timer (17 døgn), hvilket er overraskende, idet sorptionen i litteraturen ofte måles efter blot 1-7 døgn (Edell, 1997; Lebeau et al., 1999). En forklaring på den lange ligevægtstid er sandsynligvis, at en stor del af kullenes overfladeareal (55-77 %) findes i mikroporestrukturen, og diffusionshastigheden af pesticidet er derfor langsom. Imidlertid ses der ikke væsentlig forskellig kinetik mellem de enkelte kultyper, på trods af at mikroporearealet er forskelligt. Heller ikke mellem de enkelte vandtyper er der væsentlig forskel på sorptionshastigheden. Generelt kan det således konkluderes, at ligevægtstiden er lang i isotermforsøg med pesticider og aktivt kul, uanset kultypen og vandtypen.

### 4.2.3 Isotermer

Efter sorptionsligevægt er opnået i forsøgene, er den sorberede koncentration beregnet og isotermerne optegnet (figur 4.4 og 4.5). De fremkomne kurver kan beskrives ved Freundlich ligningen:

$$C_s = K_F \cdot C_V^{1/n} \quad (4.1)$$

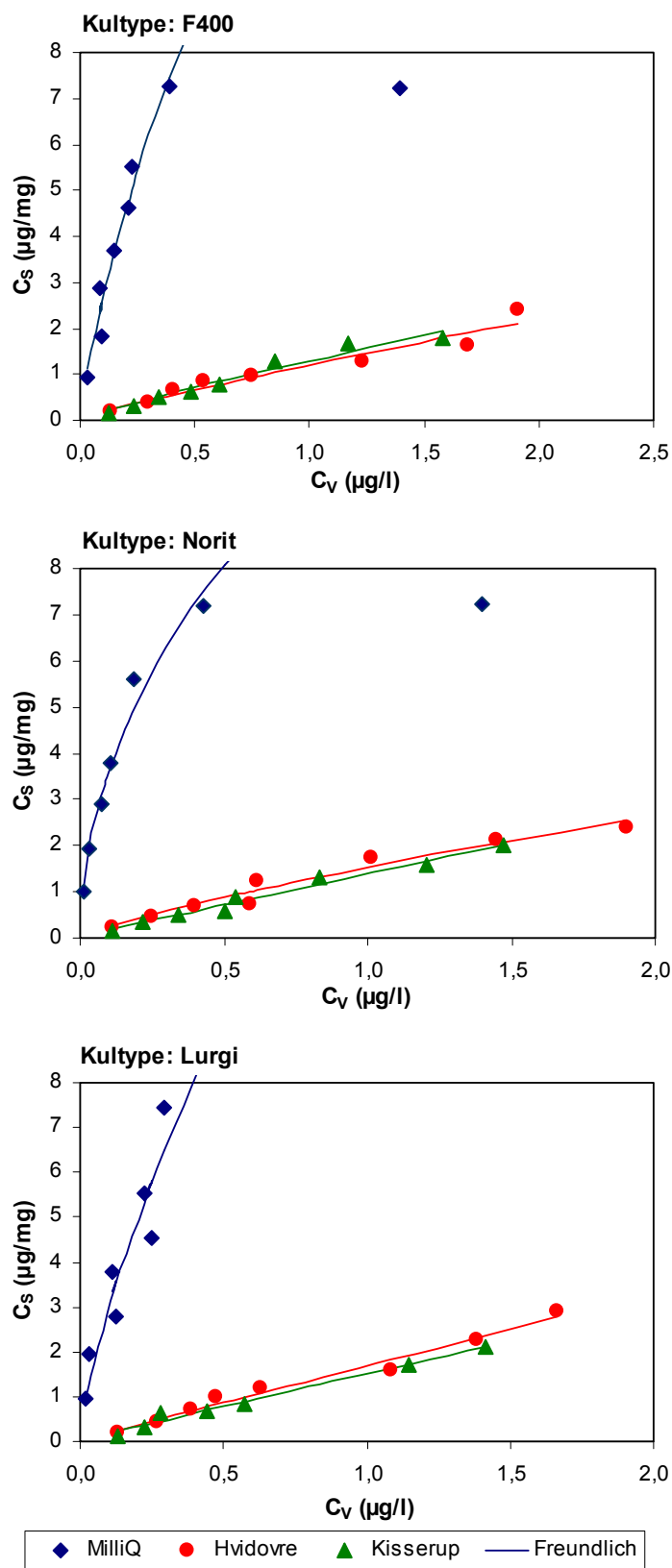
hvor  $K_F$  er Freundlich konstanten ( $[\mu\text{g}/\text{kg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-1/n}$ ), og  $1/n$  (dimensionsløs) er et udtryk for krumningen af kurven. Freundlich-parametrene er beregnet ud fra ikke-lineær regressionsanalyse vha. programmet TableCurve og vist i tabel 4.6 og tabel 4.7.

Tabel 4.6. Freundlich parametre for isotermer med BAM.  $K_F$  er opgivet i enheden ( $[\mu\text{g}/\text{mg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-1/n}$ ).

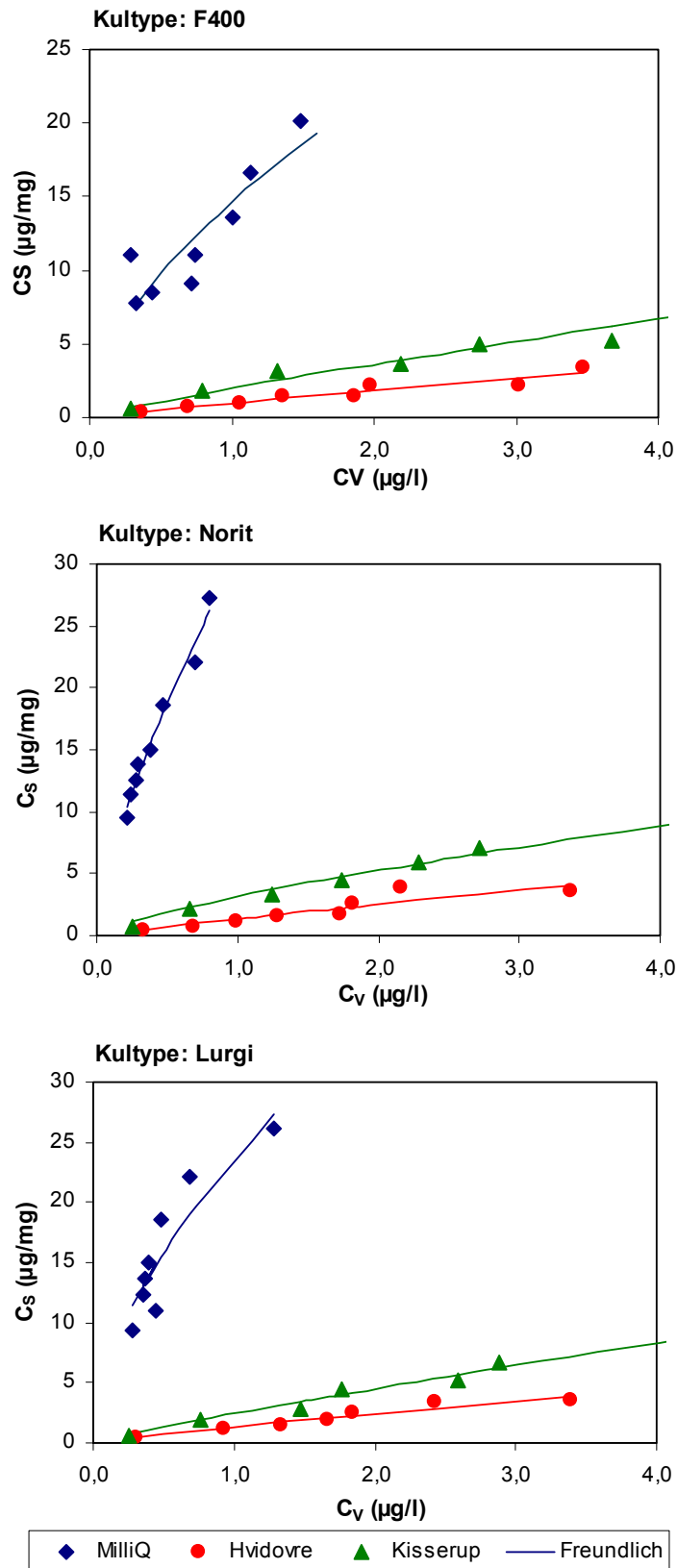
Vandtype Kultype	Freundlich parametre for BAM		
	$K_F$ ( $[\mu\text{g}/\text{mg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-1/n}$ )	1/n	$R^2$
<b>MilliQ</b>			
F400	14,9 ± 1,9	0,74 ± 0,08	0,96
Norit	11,4 ± 0,9	0,50 ± 0,05	0,98
Lurgi	15,6 ± 4,3	0,71 ± 0,17	0,88
<b>Hvidovre</b>			
F400	1,21 ± 0,05	0,86 ± 0,12	0,97
Norit	1,53 ± 0,07	0,79 ± 0,08	0,96
Lurgi	1,70 ± 0,06	0,96 ± 0,08	0,98
<b>Kisserup</b>			
F400	1,30 ± 0,06	0,87 ± 0,09	0,96
Norit	1,40 ± 0,04	0,94 ± 0,07	0,98
Lurgi	1,51 ± 0,05	0,95 ± 0,06	0,99

Tabel 4.7. Freundlich parametre for isotermer med atrazin.  $K_F$  er opgivet i enheden ( $[\mu\text{g}/\text{mg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-1/n}$ ).

Vandtype Kultype	Freundlich parametre for atrazin		
	$K_F$ ( $[\mu\text{g}/\text{mg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-1/n}$ )	1/n	$R^2$
<b>MilliQ</b>			
F400	14,67 ± 0,92	0,58 ± 0,13	0,77
Norit	30,70 ± 1,16	0,71 ± 0,05	0,97
Lurgi	23,76 ± 1,74	0,58 ± 0,10	0,82
<b>Hvidovre</b>			
F400	0,97 ± 0,15	0,93 ± 0,16	0,91
Norit	1,35 ± 0,25	0,91 ± 0,21	0,84
Lurgi	1,34 ± 0,15	0,87 ± 0,12	0,94
<b>Kisserup</b>			
F400	1,98 ± 0,23	0,87 ± 0,07	0,98
Norit	3,14 ± 0,29	0,75 ± 0,07	0,97
Lurgi	2,49 ± 0,22	0,87 ± 0,06	0,98



Figur 4.4. Data fra isothermforsøg med BAM og kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydrarffin CC 8 x 30 med tilhørende Freundlich isothermer (Freundlich-parametre er vist i tabel 4.6). Forsøgene er udført med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk.



Figur 4.5. Data fra isothermforsøg med atrazin og kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydrarffin CC 8 x 30 med tilhørende Freundlich isothermer (Freundlich-parametre er vist i tabel 4.7). Forsøgene er udført med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk

Sorptionen af både BAM og atrazin er væsentligt lavere i forsøg med vand fra Hvidovre og Kisserup end i forsøg med MilliQ-vand (figur 4.4-4.5). Imidlertid er der ikke stor forskel på isothermerne for BAM med vand fra

Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk, mens sorptionen af atrazin i vand fra Kisserup er højere end sorptionen i vand fra Hvidovre Vandværk.

Resultaterne fra isothermforsøgene (figur 4.4-4.5) optegnet for hver enkelt kultype (vist i bilag B) viser ingen signifikant forskel på sorptionsisotermerne for BAM i de tre forskellige kultyper, hvilket er overraskende set i lyset af de tre kultypers forskellige fremstillingsmaterialer og fremstillingsprocesser. For atrazin er sorptionen i kultyperne Norit og Lurgi imidlertid større end i kulturen F400.

I de fleste tilfælde er isotermerne for BAM og atrazin i grundvand fra Hvidovre og Kisserup tilnærmelsesvis lineære ( $1/n \approx 1$ ), i det undersøgte koncentrationsinterval (tabel 4.6 og 4.7) og sorptionen kan derfor beskrives ved en lineær fordelingskoefficient ( $K_d = C_s/C_v$ ) (tabel 4.8) såvel som ved en Freundlich ligning. Isothermerne med MilliQ-vand er dog signifikant krumme (figur 4.4 og 4.5), og beskrives derfor bedst ved Freundlich parametre i hele det undersøgte koncentrationsinterval (tabel 4.6-4.7). Et lineært interval kan imidlertid defineres ved lave ligevægtskoncentrationer, og sorptionen kan derfor beskrives ved  $K_d$ -værdier i begrænsede koncentrationsintervaller (tabel 4.8).

Tabel 4.8. Lineære fordelingskoefficienter ( $K_d$ -værdier) for isotermer med BAM og atrazin beregnet ud fra isothermforsøg. Det lineære interval er bestemt ud fra følgende kriterier: 1. Krumningen af isotermerne er ikke signifikant forskellig fra 1 med 95 % konfidens; 2. residualerne er normalfordelte omkring 0.

Vandtype Kultype	$K_d$ -værdier (l/mg)			
	BAM		atrazin	
	$K_d$ (l/mg)	$R^2$	$K_d$ (l/mg)	$R^2$
<b>MilliQ</b>				
F400	21,0 ± 1,4	0,88	14,6 ± 1,2	0,52
Norit	32,7 ± 2,9 <sup>1</sup>	0,88 <sup>1</sup>	42,2 ± 1,5 <sup>2</sup>	0,86 <sup>2</sup>
Lurgi	23,9 ± 1,9	0,83	33,5 ± 1,9 <sup>1</sup>	0,76 <sup>1</sup>
<b>Hvidovre</b>				
F400	1,15 ± 0,06	0,93	0,91 ± 0,05	0,90
Norit	1,43 ± 0,08	0,93	1,26 ± 0,11	0,83
Lurgi	1,68 ± 0,05	0,98	1,20 ± 0,06	0,93
<b>Kisserup</b>				
F400	1,28 ± 0,06	0,95	1,62 ± 0,06	0,97
Norit	1,39 ± 0,04	0,98	2,54 ± 0,04	0,99
Lurgi	1,51 ± 0,04	0,99	2,07 ± 0,07	0,97

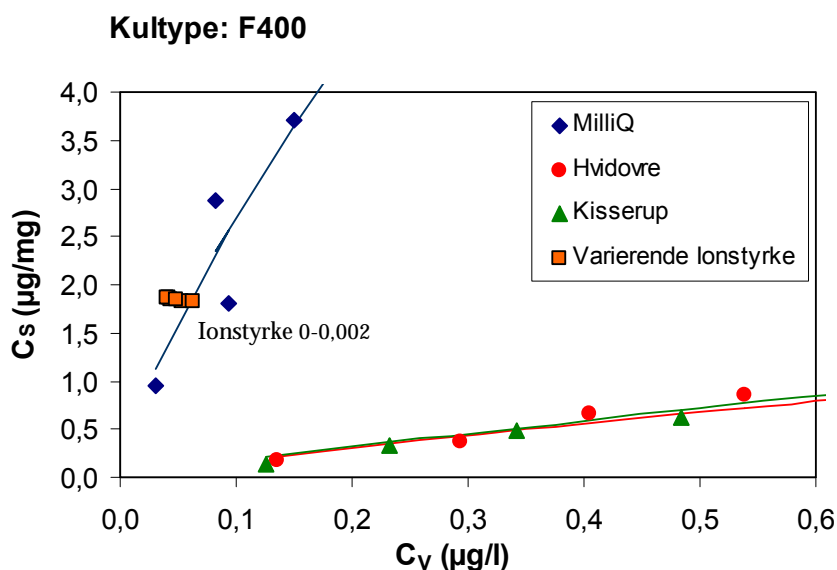
<sup>1</sup>I det lineære  $C_v$  interval 0-0,7 µg/l

<sup>2</sup>I det lineære  $C_v$  interval 0-0,5 µg/l

#### 4.2.4 Effekt af ionstyrke

I isothermforsøgene dannede alle de undersøgte kultyper aggregater, når der blev tilsat grundvand. Dette kunne skyldes den forhøjede ionstyrke i forsøg med grundvand i forhold til forsøg med MilliQ-vand. Når kullene danner aggregater kan det tilgængelige overfladeareal for sorption af pesticider muligvis formindskes. Den nedsatte sorptionskapacitet i grundvand i forhold til MilliQ-vand kan derfor dels være en effekt af aggregatdannelsen, og dels en effekt af konkurrencen om sorptionsites med det organiske stof. For at undersøge effekten af ionstyrken er der opsat forsøg, hvor  $\text{CaCl}_2$  er tilsat MilliQ-vand i koncentrationer mellem 0,004-0,2 M, hvor den højeste

koncentration svarer til ionstyrken i hårdt grundvand. Resultaterne fra forsøg med varierende ionstyrke ses på figur 4.6.



Figur 4.6. Data fra batch-forsøg med BAM og kulturen F400, hvor ionstyrken er varieret mellem 0,004 og 0,02 M. Til sammenligning er data fra isotermsforsøg med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk indtegnet.

Ionstyrken i vandet medfører en særdeles begrænset reduktion af sorptionskapaciteten, idet sorptionen falder fra 96 % til 94 %. Den store forskel i sorptionskapacitet mellem MilliQ-vand og grundvand må derfor primært skyldes indholdet og karakteren af organisk stof.

#### 4.2.5 Rensningskapaciteter

Rensningskapaciteter beregnet ud fra Freundlich-isotermerne er beregnet for den maksimalt tilladelige udløbskoncentration (0,1 µg/l) (tabel 4.9).

Tabel 4.9. Rensningskapaciteter for BAM og atrazin og i de tre undersøgte kultyper: Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydrarffin CC 8 x 30. Rensningskapaciteter er beregnet for udløbskoncentrationer på 0,1 µg/l ud fra Freundlich-isotermerne i tabel 4.6 og 4.7.

	Rensningskapacitet ved udløbskoncentrationen 0,1 µg/l (µg/g kul)		
	MilliQ	Hvidovre	Kisserup
<b>BAM</b>			
F400	2711	167	175
Norit	3605	248	161
Lurgi	3042	186	169
<b>Atrazin</b>			
F400	3859	114	267
Norit	5986	166	558
Lurgi	6260	181	336

Ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l er der en faktor 15-22 i forskel på rensningskapaciteten for BAM i MilliQ-vand og rensningskapaciteten for BAM i vand fra Hvidovre Vandværk og Kisserup Vandværk. Der er ingen væsentlig forskel på rensningskapaciteter for vand fra Hvidovre og vand fra Kisserup.

Rensningskapaciteten for atrazin i vand fra Hvidovre Vandværk er 34-36 gange lavere end i MilliQ vand, hvorimod rensningskapaciteten i vand fra

Kisserup kun nedsættes 11-19 gange i forhold til MilliQ-vand. I vand fra Kisserup Vandværk er rensningskapaciteten for atrazin derfor væsentlig større end rensningskapaciteten for BAM, hvorimod rensningskapaciteten i vand fra Hvidovre er mindre for atrazin end BAM.

Sammenlignes rensningskapaciteterne beregnet ud fra isothermforsøgene (tabel 4.9) med rensningskapaciteterne estimeret ud fra bench-scale anlæggets udløb 2 og 3 på Hvidovre Vandværk (tabel 3.2 & 3.3), ses at rensningskapaciteterne fra isothermforsøgene er i størrelsesorden 2-4 gange større. Dette skyldes muligvis, at der ikke er ligevægt mellem den sorberede koncentration og koncentrationen i væskefasen i bench-scale anlægget.

#### 4.3 Sammenligning med rensningskapaciteter for atrazin beregnet fra isotermdata fra litteraturen

Litteraturdata fra tidligere udførte isothermforsøg med atrazin er vist i tabel 4.10. Isothermdata fra litteraturen er bestemt ud fra forsøg med varierende kulkoncentrationer og konstant pesticidkoncentration, hvor der i denne undersøgelse hovedsageligt er udført isothermforsøg med konstant kulkoncentration og varierende stofkoncentration. På baggrund af Freundlich-parametre opgivet i litteraturen er rensningskapaciteten ved grænseværdien på 0,1 µg/l udregnet. Der er meget stor forskel på de kapaciteter, der findes i de forskellige undersøgelser. Kapaciteten for atrazin i destilleret vand ligger fra 333-19.591 µg atrazin/g kul og for naturlige vandtyper ligger kapaciteten fra 255-10.651 µg atrazin/g kul. For destilleret vand kan denne forskel både skyldes, at der er anvendt forskellige kultyper, og at isothermforsøgene er udført med forskellige initialkoncentrationer af atrazin. For naturligt vand kan forskellen ligeledes skyldes, at den isotherm, der bestemmes ved forsøg med varierende kulkoncentrationer, kombinerer en isotherm for naturligt organisk stof og pesticid.

I tre af undersøgelserne er der anvendt Filtrasorb kul fra Chemviron Carbon (Europæisk forhandler) eller det tilsvarende produkt fra Calgon Carbon Corporation (Amerikansk forhandler). I disse undersøgelser er der for destilleret vand bestemt rensningskapaciteter på henholdsvis: 7.579, 3.891 og 1.322 µg atrazin/g (Chemviron Teknisk note; Wang & Alben, 1998; Edell, 1997). Rensningskapaciteten i denne undersøgelse er bestemt til 3.859 µg atrazin/g kul (tabel 4.10), hvilket stemmer overens med resultaterne fra Wang og Alben (1998), mens rensningskapaciteten opgivet i Chemvions Tekniske note er en faktor 1,3 højere og rensningskapaciteten fra Edell (1997) er en faktor 3 lavere. Dermed ses god overensstemmelse mellem rensningskapaciteter fundet i litteraturen og rensningskapaciteter bestemt i denne undersøgelse for atrazin og destilleret/MilliQ vand.

I Chemvions Tekniske note og undersøgelsen af Edell (1997) ses ligeledes isothermer for overfladevand. Sammenlignes de beregnede rensningskapaciteter med rensningskapaciteter bestemt i denne undersøgelse for atrazin i vand fra Hvidovre Vandværk og i vand fra Kisserup Vandværk, ses god overensstemmelse med resultaterne for Kisserup, mens værdien for Hvidovre er ca. en faktor 2 lavere. Denne forskel vurderes at være en effekt af karakteren af organisk stof i de forskellige vandtyper. Der er således observeret god overensstemmelse mellem kapaciteter for overfladevand fra litteraturen og kapaciteter bestemt i dette projekt på grundvand, hvilket indikerer at effekten på kapaciteten mellem overfladevand og grundvand er begrænset. Dog skal det bemærkes, at der i litteraturen kun findes få undersøgelser med



overfladevand og grundvand, og sammenligningsgrundlaget er derfor begrænset.

Tabel 4.10. Freundlich parametre fra litteraturen.

Vandtype	Kultype	Kul-konc. (mg/l)	Atrazin-konc. ( $\mu\text{g/l}$ )	K ( $[\mu\text{g/mg}][\mu\text{g/l}]^{-1/n}$ )	1/n	Kapacitet (ved 0,1 $\mu\text{g/l}$ ) ( $\mu\text{g/g kul}$ )
Destilleret vand <sup>(1)</sup>	Filtrisorb F300 (Chemviron Carbon)	0,25- 4,5	10	2,7	0,31	1.322
Flodvand (Delsjön) <sup>(1)</sup>	Filtrisorb F300 (Chemviron Carbon)	0,25- 4,5	10	0,8	0,43	297
Destilleret vand <sup>(2)</sup>	PICA (PICAFLO HP)	3-13	150	7,9	0,36	3.448
Flodvand (Seinen) <sup>(2)</sup>	PICA (PICAFLO HP)	3-13	150	2,5	0,47	847
Destilleret vand <sup>(3)</sup>	PICA B	-	1000	1,48	0,648	333
Destilleret vand <sup>(3)</sup>	PICA A	-	1000	9,75	0,443	3.516
Destilleret vand <sup>(3)</sup>	Hydrodarco B	-	1000	9,92	0,440	3.602
Destilleret vand <sup>(4)</sup>	ACF 10 (Nippon Kynol, Japan)	-	50	3,9	0,15	2.761
Destilleret vand <sup>(4)</sup>	ACF 15 (Nippon Kynol, Japan)	-	50	22,3	1,02	2.130
Destilleret vand <sup>(4)</sup>	ACF 20 (Nippon Kynol, Japan)	-	50	22,7	0,97	2.432
Destilleret vand <sup>(4)</sup>	ACF 25 (Nippon Kynol, Japan)	-	50	13,2	0,63	3.094
Destilleret vand <sup>(5)</sup>	F300 (Calgon Corp.)	1-40	1000	30,97	0,449	11.014
Destilleret vand <sup>(5)</sup>	F300 (Calgon Corp.)	1-40	500	33,19	0,448	11.831
Destilleret vand	F300 (Calgon Corp.)	1-40	100	34,36	0,370	14.657
Destilleret vand <sup>(5)</sup>	F300 (Calgon Corp.)	1-40	50	14,93	0,518	4.530
Destilleret vand <sup>(5)</sup>	F300 (Calgon Corp.)	1-40	10	10,89	0,447	3.891
Destilleret vand <sup>(6)</sup>	Chemvirom Carbon Filtrisorb	-	-	20,4	0,43	7.579
Overflade vand <sup>(6)</sup>	Chemvirom Carbon Filtrisorb	-	-	0,46	0,31	225
Destilleret vand <sup>(7)</sup>	-	-	-	38,2	0,29	19.591
Grundvand <sup>(7)</sup>	-	-	-	24,4	0,36	10.651
Destilleret vand <sup>(8)</sup>				39,6	0,24	22.787

<sup>1</sup>Edell (1997); <sup>2</sup>Lebeau et al. (1999); <sup>3</sup>Knappe et al. (1998); <sup>4</sup>Pelekani & Snoeyink (2001); <sup>5</sup>Wang & Alben (1998); <sup>6</sup>Chemviron teknisk note; <sup>7</sup>Najm et al. (1991); <sup>8</sup>Haist-Gulde et al. (1995).

#### 4.4 Effekt af organisk stof

I denne undersøgelse er der bestemt kapaciteter for vandtyper med et indhold af NVOC på <0,5 mg/l (MilliQ-vand), 1,1 mg/l (Hvidovre vand) og 1,7 (Kisserup vand). Med henblik på at kunne anvende data til andre vandtyper er effekten af naturligt organisk stof i isotermforsøgene med varierende kulkoncentrationer vurderet.

I isotermforsøgene med varierende kulkoncentrationer og konstant pesticidkoncentration (afsnit 4.2.1) varierer dækningsgraden af organisk stof for hvert isoterm punkt. Der er udregnet en  $K_d$ -værdi for hvert isoterm punkt i forsøget med Hvidovre vand, en initialkoncentration af BAM på 0,5 µg/l og et koncentrationsinterval af kul på 0,1-1,0 mg/l (tabel 4.11). For forsøg med varierende kul stiger  $K_d$ -værdien, når kulkoncentrationen bliver større. Dette skyldes, at konkurrencen om sorptionssites mellem pesticid og organisk stof bliver mindre, når forholdet mellem den tilsatte kulkoncentration og koncentrationen af organisk stof i vandet bliver større (tabel 4.11). Forholdet mellem NVOC-koncentrationen i vandet på 1,1 mg/l og den tilsatte kulkoncentration varierer en faktor 10 fra den laveste til den højeste kulkoncentration.  $K_d$ -værdien varierer en faktor 2,5 mellem den laveste og den højeste kulkoncentration.

Der er udregnet rensningskapaciteter for hvert af isoterm punkterne ud fra  $K_d$ -værdierne ved en koncentrationen af BAM i vandfasen på 0,1 µg/l (grænseværdien) (tabel 4.11). Ved at anvende forholdet mellem organisk stof og kul, kan rensningskapaciteterne anvendes som vejledende værdier til at estimere levetider for aktivt kulfiltre for andre vandtyper med en koncentration af NVOC, der adskiller sig fra vandtyperne i denne undersøgelse.

Tabel 4.11. Lineære fordelingskoefficienter ( $K_d$ -værdier) beregnet for hvert isoterm punkt i isotermforsøget med Hvidovre vand med varierende kul (0,1-1,0 mg/l) og konstant BAM koncentration (0,5 µg/l). Organisk stof/kulforholdet er beregnet ud fra de tilsatte kulkoncentrationer og NVOC-koncentrationen målt i vandet på 1,1 mg/l. Kapaciteten af kullet er beregnet ud fra  $K_d$ -værdien ved en koncentration i vandfasen på 0,1 µg/l.

<b>Kulkoncentration (mg/l)</b>	<b><math>K_d</math>-værdi (l/mg)</b>	<b>Org. stof/kul forhold (mg DOC/mg kul)</b>	<b>Kapacitet ved 0,1 µg/l (µg BAM/g kul)</b>
0,1	0,9	10,0	90
0,3	1,3	3,3	132
0,5	1,6	2,0	157
0,6	1,9	1,7	187
0,8	1,6	1,3	156
0,9	2,3	1,1	229
1,0	2,3	1,0	230

#### 4.5 Sammenfatning

Isotermforsøgene viste, at der er stor forskel på om isotermer for naturlige vandtyper med et indhold af NVOC udføres med fast kulkoncentration og varierende pesticidkoncentration eller varierende kulkoncentration og fast pesticidkoncentration. Isothermerne fra forsøg med konstant kul var lineære ( $1/n \approx 1$ ), mens isotermer for forsøg med varierende kulkoncentrationer var krumme ( $1/n < 1$ ). Denne forskel skyldes, at der i isotermforsøg med varierende kul både bestemmes en isoterm for pesticid og organisk stof, mens der for konstant kul kun bestemmes en isoterm for pesticid.

Ved isotermforsøg med MilliQ-vand opnås en langt højere kapacitet ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l end med vand fra Hvidovre og Kisserup Vandværker. For BAM ses nogenlunde samme rensningskapacitet for Hvidovre vand og Kisserup vand, mens der for atrazin ses højere kapacitet med Kisserup vand end Hvidovre vand.

Sammenlignet med kapaciteterne bestemt i bench-scale anlægges udløb 2 og 3 er kapaciteterne bestemt i isotermforsøg en faktor 2-4 højere. Denne forskel skyldes sandsynligvis, at der ikke opnås ligevægt i bench-scale anlægget, som det er tilfældet i isotermforsøg. De meget flade gennembrudskurver i bench-scale anlægget indikerer, at der er en lang massetransportzone i kolonnerne, og at der derfor ikke opnås ligevægt.



# 5 Minikolonnesforsøg

Der har gennem årene været flere forsøg på at nedskalere større kulfilteranlæg til mindre såkaldte minikolonnesforsøg, hvor længden af kolonnen typisk er 3 cm og diameteren kun ca. 3-4 mm. Brug af minikolonner i forhold til bench-scaleforsøg har flere fordele. Minikolonnesforsøg kan udføres på kortere tid end bench-scaleforsøg og kræver væsentligt mindre vand, hvorved forsøget kan udføres i laboratoriet. Endvidere kræver minikolonnesforsøg ikke undersøgelser af isotermer og kinetik for at kunne opskaleres til stor skala. Imidlertid har minikolonnesforsøg også begrænsninger i forhold til langtidseffekter af adsorption af naturligt organisk materiale og biologisk vækst. Minikolonnesforsøg er ydermere følsomme overfor udfældninger af f.eks. kalk og jern under håndtering af vandet i laboratoriet (Arvin et al., 1998). For at vurdere om minikolonnesforsøg kan anvendes til at bestemme rensningskapaciteter i aktivt kul for pesticider, er der udført minikolonnesforsøg med BAM og atrazin. Resultaterne herfra sammenlignes med resultaterne fra bench-scaleanlægget på Hvidovre Vandværk.

## 5.1 Teori

Til at skalere mellem minikolonner og storskalaanlæg anvendes RSSCT-metoden (Rapid Small Scale Column Test) udviklet af Crittenden et al. (1986). Skaleringmetoden bygger på "dispersed flow pore surface diffusion" modellen, der inkluderer mange af de processer, der antages at finde sted ved fixed-bed adsorption. Følgende processer indgår i modellen:

- Advektiv flow
- Aksial dispersion
- Transportmodstand i grænselaget ved partikeloverfladen (film-diffusion)
- Lokal ligevægtsadsorption på ydre og indre overflader af kulpartiklen
- Overfladediffusion og porediffusion i kulpartiklen

RSSCT-metoden er dog begrænset af, at den ikke tager højde for returskyldning og biologisk nedbrydning i kolonnen (Crittenden et al., 1987). For at opnå sammenlignelighed mellem minikolonnesforsøg og storskalaanlæg er det vigtigt, at kapacitet, bulk densitet og porøsitet for de anvendte kultyper er ens (Crittenden et al., 1986).

Området i en kulkolonne, hvor adsorptionsprocessen finder sted benævnes massetransportzonen. Massetransportzonens længde afhænger af indre massetransport i form af pore- og overfladediffusion, ydre massetransport i form af film diffusion samt dispersion. For at kunne skalere mellem minikolonner og storskalaanlæg er det vigtigt, at disse parametre er ens for de to kolonestørrelser. Massetransportzonens længde afhænger oftest af den indre massetransportmodstand for pore og overfladediffusion, mens ydre massetransportmodstand og dispersion har mindre indflydelse afhængig af molekylernes størrelse og tilstedeværelsen af NOM (Crittenden et al., 1991).

I praksis består RSSCT-metoden af skaleringsformler, der sikrer at indre og ydre massetransport er ens i lille og stor skala. Ved at anvende

skalingsformlerne til at nedskalere et storskala anlæg til et minikolonnesforsøg, er det teoretisk set muligt at simulere gennembruddet i storskalaanlægget med minikolonnen.

For at sikre, at den indre massetransport er ens for de to kolonnestørrelser, opstilles følgende sammenhæng mellem minikolonnen ("Small-scale Column" (SC)) og storskala anlægget ("Large-scale Column" (LC)) (Crittenden et al., 1991):

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left( \frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right)^{2-X} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (5.1)$$

Hvor:

EBCT (Empty Bed Contact Time) er den hydrauliske opholdstid, givet ved forholdet mellem kolonnens volumen ( $V_{kolonne}$ ) og flow ( $Q$ ).

LC er storskala-forsøg (Large-scale Column).

SC er minikolonnesforsøg (Small-scale Column).

$d_p$  er kulelets partikelstørrelse.

$t$  er driftsperioden for filteret.

Parameteren  $X$  angiver, om diffusionen ind i kulpartiklerne er afhængig af partikelstørrelsen, og kan antage værdierne 0 og 1. Hvis  $X$  antager værdien 0 afhænger diffusionen ikke af partikelstørrelsen, og betegnelsen **konstant diffusivitet** benyttes. Hvis  $X$  antager værdien 1, afhænger diffusionen lineært af partikelstørrelsen og betegnes **proportional diffusivitet**.

For at sikre ens spredning af massetransportzonen forårsaget af ydre massetransport og dispersion for de to kolonnestørrelser, opstilles følgende sammenhæng mellem filterhastigheder og partikelstørrelser (Crittenden et al., 1986):

$$\frac{v_{SC}}{v_{LC}} = \frac{d_{p,LC}}{d_{p,SC}} \quad (5.2)$$

Hvor:

$v$  er filterhastigheden (Darcy hastighed,  $L_{kolonne}/EBCT$ ).

$d_p$  er kulelets partikelstørrelse.

Det er kun muligt at opstille denne sammenhæng i det tilfælde, hvor diffusionen ikke afhænger af partikelstørrelsen (konstant diffusivitet), da sammenhængen ikke kan udledes for det tilfælde, hvor diffusionen afhænger af partikelstørrelsen (proportional diffusivitet) (Crittenden et al., 1987). Selv om formel 5.2 ikke kan udledes teoretisk for proportional diffusivitet, er sammenhængen mellem filterhastigheder og partikelstørrelser alligevel blevet anvendt i litteraturen til at designe minikolonner ved proportional diffusivitet. Dette kan gøres, da den dominerende proces ved spredning af massetransportzonen i de fleste tilfælde er indre massetransport (Crittenden et al., 1991). Dette medfører dog, at minikolonnen bliver lige så lang som fuldskalaanlægget, hvilket i de fleste tilfælde giver problemer med høje tryktab, og kolonner, der er problematiske at operere.

Ud fra RSSCT-metoden er det dermed teoretisk muligt at designe minikolonner til at simulere gennembruddet i et større bench-scale anlæg. Skaleringen udføres ved at estimere opholdstiden og filterhastigheden ud fra de to modelligninger for en given partikelstørrelse, hvorved kolonnelængden ligeledes vil være givet (eksempel vist i boks 5.1). Der er dog problemer

forbundet med at anvende denne metode, da minikolonner designet til at simulere gennembrud i et bench-scale anlæg eller et fuldskala anlæg bliver meget lange og ofte skal opereres ved et højt flow. I boks 5.1 ses designparametre estimeret for minikolonner, der er skaleret til delkolonne 1 i bench-scale anlægget på Hvidovre Vandværk. Af tabellen fremgår det, at kolonnerne i nogle tilfælde bliver meget lange, op til 32 cm for proportional diffusivitet, og skal opereres ved høje flow, op til 39 ml/min for Lurgi kultypen. I det viste eksempel er minikolonnerne kun skaleret til udløb nr. 1. Hvis der skaleres til udløb nr. 2 og 3 i bench-scale anlægget, bliver minikolonnerne henholdsvis 2 og 3 gange længere. Meget lange kolonner og højt flow kan resultere i problemer med høje tryktab, og kan forlænge forsøgsperioden, så testen ikke længere kan udføres på kort tid.

I litteraturen ses således også, at minikolonner og storskala anlæg har meget ens dimensioner. I mange tilfælde ses, at de anvendte "storskala anlæg" er urealistisk små, f.eks. anvender Crittenden et al. (1986) en minikolonne med dimensionerne 1,1×1,7 cm (diameter×længde) og en kolonne i stor skala med dimensionerne 4×6,4 cm. Lignende kolonnedimensioner ses i undersøgelser af Crittenden et al. (1987), Matsui et al. (1994), Cerminara et al. (1994) og Vidic et al. (1992). I undersøgelser af Knappe et al. (1995 (b)) og Knappe et al. (1997) ses dog minikolonner designet til at simulere gennembrud i bench-scale anlæg med dimensionerne 15×108 cm, hvor minikolonnerne har dimensionerne 0,4×0,6-1 cm. Knappe et al. (1995 (b)) skriver, at det er muligt at designe minikolonner ved udelukkende at anvende skaleringsformlen, der beskriver forholdet mellem kolonnernes opholdstider og partikelstørrelser (formel 5.1), hvis indre massetransport er dominerende. Dette forudsætter, at flowet i kolonnen er tilstrækkeligt højt til, at filmdiffusion og dispersion ikke har betydning. Benyttes denne skaleringsformel alene, kan længden af kolonnen vælges frit, og problemer med høje tryktab og lange forsøgsperioder undgås. I boks 5.2 ses et beregningseksempel for estimering af designparametre ved at benytte formel (5.1) alene.

Ved design af minikolonner er det problematisk at bestemme, hvorvidt diffusionen afhænger lineært af partikelstørrelsen (proportional diffusivitet) eller er uafhængig af partikelstørrelsen (konstant diffusivitet). Crittenden et al. (1991) konkluderer, at der stadig eksisterer store problemer med design af minikolonner. Dette skyldes, at diffusiviteternes afhængighed af partikelstørrelsen og effekter af tilstopning med andet organisk materiale endnu ikke kan bestemmes uafhængigt af et pilotanlæg. Denne opfattelse understøttes generelt i litteraturen. Det har ikke været muligt at finde nogen litteratur, der beskriver en metode til dimensionering af minikolonner uafhængigt af pilotanlæg.

For at vurdere modellernes anvendelighed og deres forudsætninger er der udført minikolonnesforsøg, som er skaleret til bench-scale anlægget opsat på Hvidovre Vandværk (kapitel 3). Minikolonnesforsøgene er udført for både konstant og proportional diffusivitet ved at anvende formel (5.1) alene (boks 5.2).

<b>Beregning af designparametre for minikolonnesforsøg med RSSCT-metoden</b>		
<i>Parametre</i>	<i>Bench-scale</i>	<i>Minikolonne</i>
Kolonnediameter, $D_{\text{kolonne}}$ (m)	0,0985	0,004
Kolonnelængde, $L_{\text{kolonne}}$ (m)	0,32	
Partikelstørrelse, $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	1200	54
Flow, $Q$ ( $\text{m}^3/\text{time}$ )	0,048	
Opholdstid, EBCT (timer)	0,051	

**Beregning af opholdstid:**

$$\frac{\text{EBCT}_{\text{SC}}}{\text{EBCT}_{\text{LC}}} = \left( \frac{d_{p,\text{SC}}}{d_{p,\text{LC}}} \right)^{2-X} \Leftrightarrow \text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{d_{p,\text{SC}}}{d_{p,\text{LC}}} \right)^{2-X} \cdot \text{EBCT}_{\text{LC}}$$

**Beregning af filterhasighed:**

$$\frac{v_{\text{F,SC}}}{v_{\text{F,LC}}} = \frac{d_{p,\text{LC}}}{d_{p,\text{SC}}} \Rightarrow v_{\text{F,SC}} = \left( \frac{d_{p,\text{LC}}}{d_{p,\text{SC}}} \right) \cdot v_{\text{F,LC}}$$

**Beregningseksempel konstant diffusivitet (X = 0):**

**Beregning af opholdstiden:**

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{d_{p,\text{SC}}}{d_{p,\text{LC}}} \right)^2 \cdot \text{EBCT}_{\text{LC}} \Rightarrow \text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{54\mu\text{m}}{1200\mu\text{m}} \right)^2 \cdot 0,051 \text{ timer} = 0,00010 \text{ timer}$$

**Beregning af filterhastigheden:**

$$v_{\text{F,SC}} = \left( \frac{d_{p,\text{LC}}}{d_{p,\text{SC}}} \right) \cdot v_{\text{F,LC}} = \left( \frac{1200\mu\text{m}}{54\mu\text{m}} \right) \cdot 6,3 \text{ m/time} = 140 \text{ m/time}$$

**Beregning af kolonnelængde:**

$$L_{\text{kolonne}} = \text{EBCT}_{\text{SC}} \cdot v_{\text{F,SC}} = 0,0001 \text{ timer} \cdot 140 \text{ m/time} = \underline{0,014 \text{ m}}$$

**Beregning af flow:**

$$Q_{\text{SC}} = \pi \cdot (D_{\text{kolonne}} / 2)^2 \cdot v_{\text{F,SC}} = \pi \cdot (0,004 / 2)^2 \cdot 140 \text{ m/time} = 0,00176 \text{ m}^3 / \text{time} = \underline{29,3 \text{ ml/min}}$$

Nedenstående tabel viser estimerede flow og kolonnelængder for skalering af minikolonner til udløb nr. 1 i bench-scale anlægget for de tre kulturer med RSSCT metoden.

		Modelligning		
		$\frac{\text{EBCT}_{\text{SC}}}{\text{EBCT}_{\text{LC}}} = \left( \frac{d_{p,\text{SC}}}{d_{p,\text{LC}}} \right)^2$	$\frac{\text{EBCT}_{\text{SC}}}{\text{EBCT}_{\text{LC}}} = \left( \frac{d_{p,\text{SC}}}{d_{p,\text{LC}}} \right)$	
		$\frac{v_{\text{F,SC}}}{v_{\text{F,LC}}} = \frac{d_{p,\text{LC}}}{d_{p,\text{SC}}}$	$\frac{v_{\text{F,SC}}}{v_{\text{F,LC}}} = \frac{d_{p,\text{LC}}}{d_{p,\text{SC}}}$	
		Diffusivitet	Konstant	Proportional
<b>F400</b>	Kolonnelængde (mm)		14	320
	Estimeret flow (ml/min)		29,3	29,3
<b>Lurgi</b>	Kolonnelængde (mm)		11	320
	Estimeret flow (ml/min)		39,1	39,1
<b>Norit</b>	Kolonnelængde (mm)		23	320
	Estimeret flow (ml/min)		18,3	18,3



**Beregning af designparametre for minikolonnesforsøg**

<i>Parametre</i>	<i>Bench-scale</i>	<i>Minikolonne</i>
Kolonnediameter, $D_{\text{kolonne}}$ (m)	0,0985	0,004
Kolonnelængde, $L_{\text{kolonne}}$ (m)	0,32	0,012
Partikelstørrelse, $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	1200	54
Flow, $Q$ ( $\text{m}^3/\text{time}$ )	0,048	
Opholdstid, EBCT (timer)	0,051	

**Beregning af opholdstid for minikolonnen:**

$$\frac{\text{EBCT}_{\text{SC}}}{\text{EBCT}_{\text{LC}}} = \left( \frac{d_{\text{p,SC}}}{d_{\text{p,LC}}} \right)^{2-X} \Leftrightarrow \text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{d_{\text{p,SC}}}{d_{\text{p,LC}}} \right)^{2-X} \cdot \text{EBCT}_{\text{LC}}$$

**Konstant diffusivitet ( $X = 0$ ):**

**Beregning af opholdstiden:**

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{d_{\text{p,SC}}}{d_{\text{p,LC}}} \right)^2 \cdot \text{EBCT}_{\text{LC}} \Rightarrow$$

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{54\mu\text{m}}{1200\mu\text{m}} \right)^2 \cdot 0,051 \text{ timer} = 0,00010 \text{ timer}$$

**Beregning af flow:**

$$Q_{\text{SC}} = \frac{V_{\text{kolonne}}}{\text{EBCT}_{\text{SC}}} = \frac{\pi \cdot (D_{\text{kolonne}}/2)^2 \cdot L_{\text{kolonne}}}{\text{EBCT}_{\text{SC}}} \Rightarrow$$

$$Q_{\text{SC}} = \frac{\pi \cdot (0,004/2)^2 \cdot 0,012\text{m}}{0,00010 \text{ timer}} = \underline{25,1 \text{ ml/min}}$$

**Proportional diffusivitet ( $X = 1$ ):**

**Beregning af opholdstiden:**

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{d_{\text{p,SC}}}{d_{\text{p,LC}}} \right) \cdot \text{EBCT}_{\text{LC}} \Rightarrow$$

$$\text{EBCT}_{\text{SC}} = \left( \frac{54\mu\text{m}}{1200\mu\text{m}} \right) \cdot 0,051 \text{ timer} = 0,0023 \text{ timer}$$

**Beregning af flow:**

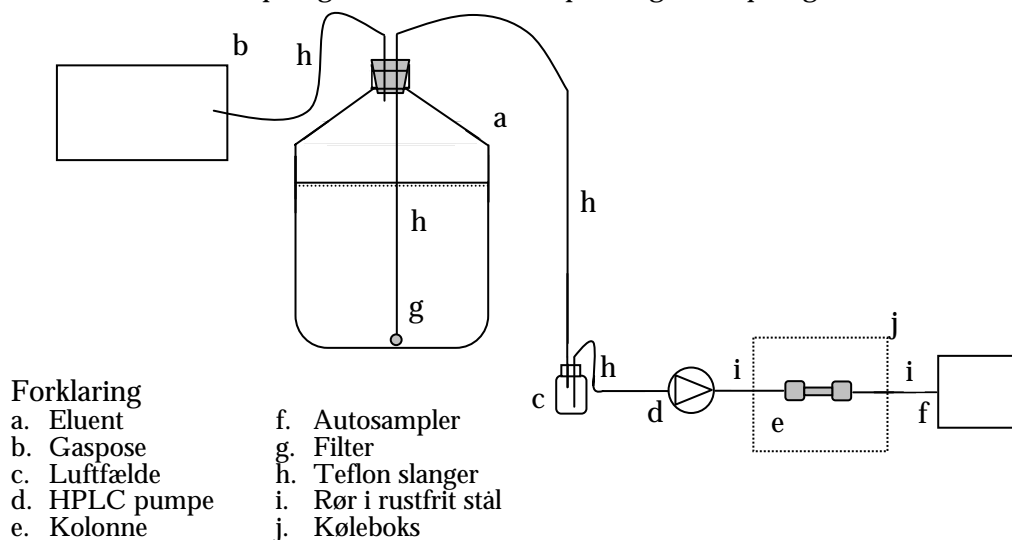
$$Q_{\text{SC}} = \frac{V_{\text{kolonne}}}{\text{EBCT}_{\text{SC}}} = \frac{\pi \cdot (D_{\text{kolonne}}/2)^2 \cdot L_{\text{kolonne}}}{\text{EBCT}_{\text{SC}}} \Rightarrow$$

$$Q_{\text{SC}} = \frac{\pi \cdot (0,004/2)^2 \cdot 0,012\text{m}}{0,0023 \text{ timer}} = \underline{1,1 \text{ ml/min}}$$

## 5.2 Metode

### 5.2.1 Forsøgsbeskrivelse

Til minikolonnesforsøgene er der i laboratoriet opbygget en forsøgsopstilling som skematisk er vist på figur 5.1. Et foto af opstillingen ses på figur 5.4.



Figur 5.1. Anvendt forsøgsopstilling.

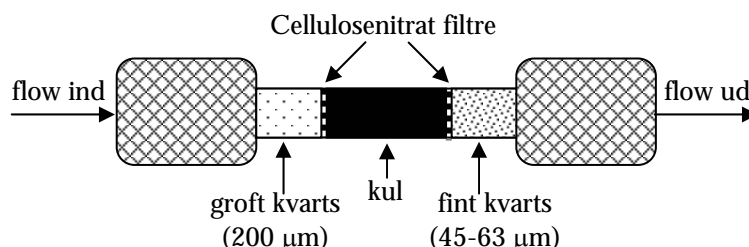
Opstillingen består af en minikolonne i rustfrit stål, der indvendigt måler 4 x 24 mm (Se figur 5.2). Til kolonnens indløb er der forbundet en HPLC pumpe (JASCO 880-PU integrated HPLC), der leverer konstant flow af eluent til kolonnen. Før eluenten ledes til kolonnen, føres den gennem en luftfælde, hvori bobler dannet i slangerne fjernes. Eluenten anvendt i forsøget er forbehandlet grundvand fra Hvidovre Vandværk tilsat  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM eller atrazin (tabel 4.5). Grundvandet filtreres inden det anvendes i forsøgsopstillingen for at fjerne eventuelle udfældninger af jern (Cellulose nitrat filter 0,2  $\mu\text{m}$ ). Under filtrering og håndtering af grundvandet afgasses vandets naturlige  $\text{CO}_2$ , hvorved pH stiger. Denne afgasning kompenseres der for ved at tilføre vandet  $\text{CO}_2$  under forsøget. Inden forsøgets start gennembobles vandsøjlen med  $\text{CO}_2$ , der ledes til en diffusionstæt gaspose med atmosfærisk luft, der fungerer som kunstig atmosfære over eluentflasken. Der tilsættes  $\text{CO}_2$  i en koncentration svarende til 4 vol. % i gasposen. Under hele forsøget er kolonnen opbevaret ved konstant temperatur på ca. 10 °C i en elektrisk køleboks. Efter vandet har passeret kolonnen ledes det til en autosampler, der udtager 10 ml i 20 ml plastic vials med passende tidsintervaller. De anvendte vials er før placering alle blevet vejret og tildækket med parafilm for at undgå fordampning af vandfasen. I perioderne, hvor der ikke udtages prøve, ledes vandet fra autosamplern til en afløbsdunk. For at beskytte opstillingen mod eventuelle partikler i eluenten er der ved indsugningen påsat et teflonfilter. Opstillingen er forbundet med rustfri stålør og teflonslanger.



Figur 5.2. Foto af de anvendte minikolonner af rustfrit stål.

Kolonnerne er pakket med vasket, pulveriseret og fraktioneret tørt kul (se figur 5.3). Kullene er fraktioneret ved vådsigtning, idet dette i forhold til tørsigtning gav en mere ensartet kornstørrelse. For at forhindre randeffekter i søjleforsøg er der en generel regel om, at forholdet mellem kolonnediameteren og partikeldiameteren ( $D_{kol}/D_{part}$ ) skal være større end 50. Partikeldiameteren af det pulveriserede kul skal derfor være mindre end  $80 \mu\text{m}$ . Den anvendte fraktion ligger i intervallet  $45\text{-}63 \mu\text{m}$ . Længden af kolonnen varieres ved at have groft kvarts ( $100\text{-}500 \mu\text{m}$ ) i indløbsenden, og pulveriseret kvarts ( $45\text{-}63 \mu\text{m}$ ) efter kullet. Kvarts i toppen og i bunden sikrer desuden et jævnt fordelt flow i indløb og udløb. Mellem kvarts og kul er der indlagt filtre (cellulose nitrat,  $0,2 \mu\text{m}$ ), hvorved kul og kvarts separeres.

For at fjerne luft i kullenes porer, koges kolonnerne efter pakning 30 min under konstant gennemstrømning af afgasset MilliQ-vand ( $3 \text{ ml/min}$ ). Efter kogning gennemstrømmes kolonnen yderligere med afgasset MilliQ-vand til forsøget startes.



Figur 5.3. Pakning af minikolonne med kul, kvarts og filtre.

Initialkoncentrationen i forsøgene er  $0,25 \mu\text{g/l}$   $^{14}\text{C}$ -mærket stof. I forsøgene med vand fra Hvidovre Vandværk giver baggrunds BAM-forureningen et yderligere bidrag på ca.  $0,18 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ , så initialkoncentrationen i disse forsøg er  $0,43 \mu\text{g/l}$ . Målingerne foretages ved scintillationstælling, som beskrevet under isotermforsøgene (afsnit 4.1.3).



Figur 5.4. Foto af opstilling til minikolonneforsøg.

### 5.2.2 Udførte forsøg

Der er udført minikolonneforsøg med vand fra Hvidovre Vandværk for at undersøge, om det er muligt at skalere mellem minikolonner og bench-scale anlægget på Hvidovre Vandværk. Til skaleringen benyttes modelligningerne beskrevet i afsnit 5.1. Skaleringen er som udgangspunkt undersøgt for gennembruddet af BAM for bench-scale anlæggets udløb nr. 1. Ved at fastsætte en ønsket kolonnelængde er det muligt at estimere, ved hvilket flow minikolonneforsøget skal udføres (tabel 5.1) ved henholdsvis konstant og proportional diffusivitet.

Tidligere forsøg viser, at en minikolonne på 24 mm giver driftsproblemer i form af trykstigninger og lange forsøgsperioder. Der er derfor anvendt kortere kolonner på enten 12 eller 5 mm. En kolonnelængde på 12 mm er anvendt, hvor det er muligt, da forsøg med kortere kolonner viser, at gennembruddet observeres så hurtigt, at det er problematisk at registrere eksperimentelt. De noget mindre anvendelige 5 mm kolonner er dog anvendt, hvor det estimerede flow er over pumpens maksimum, men der ønskes et skøn over kurvens forløb.

Der er efterfølgende udført skaleringer med atrazin til bench-scale anlæggets udløb nr. 1 ved at anvende de modelligninger, der gav gode resultater ved skalering med BAM (afsnit 5.3.2). Der er udført forsøg med atrazin for kultyperne: F400 og Norit (tabel 5.2).

På baggrund af de modelligninger, der gav gode resultater for skalering til bench-scale anlæggets udløb nr. 1, er det undersøgt, om det ligeledes er muligt at skalere minikolonner til udløb nr. 2 (afsnit 5.3.3).

Tabel 5.1. Estimerede flow og kolonnelængder for udførte forsøg med BAM for skalering mellem minikolonneforsøg og bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 med Chemviron Filtrasorb F400, Lurgi, Hydradin CC 8x30 og Norit ROW 0.8.

Diffusivitet	F400		Lurgi		Norit			
	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)		
<b>Konstant</b>	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}\right)^2$		5 <sup>1</sup>	10	5 <sup>1</sup>	18 <sup>2</sup>	12	10
<b>Proportional</b>	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}\right)$		12	1	12	1,5	12	0,7

LC = Stor kolonne, SC = Lille kolonne, EBCT = Opholdstid,  $d_p$  = Partikelstørrelse.

<sup>1</sup>Forsøget udføres ved en kolonnelængde på 5 mm, da det ellers ikke er muligt at opnå et flow der er højt nok. Dette er muligt da flow og kolonnelængder er lineært afhængige af hinanden ifølge modelligningerne.

<sup>2</sup>Forsøget er udført ved pumpens maksimum på 10 ml/min.

Tabel 5.2. Estimerede flow og kolonnelængder for udførte forsøg med atrazin for skalering mellem minikolonneforsøg og bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 med Chemviron Filtrasorb F400 og Norit ROW 0.8. Modelligninger er valgt på baggrund af resultater opnået i afsnit 5.3.1.

Diffusivitet	F400		Norit			
	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)		
<b>Diffusivitet</b>	X = 0,51 (proportional)		X = 0 (konstant)			
	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}\right)^{2-X}$		12	5	12	10

LC = Stor kolonne, SC = Lille kolonne, EBCT = Opholdstid,  $d_p$  = Partikelstørrelse.

Tabel 5.3. Estimerede flow og kolonnelængder for udførte forsøg med BAM for skalering mellem minikolonneforsøg og bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 med Chemviron Filtrasorb F400, Lurgi, Hydradin CC 8x30 og Norit ROW 0.8. Modelligninger er valgt på baggrund af resultater opnået i afsnit 5.3.1.

Diffusivitet	F400		Lurgi		Norit			
	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)	Kolonne- længde (mm)	Estimeret flow (ml/min)		
<b>Diffusivitet</b>	X = 0,51 (proportional)		X = 1 (proportional)		X = 0 (konstant)			
	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}\right)^{2-X}$		12	2,5	12	0,7	12	5

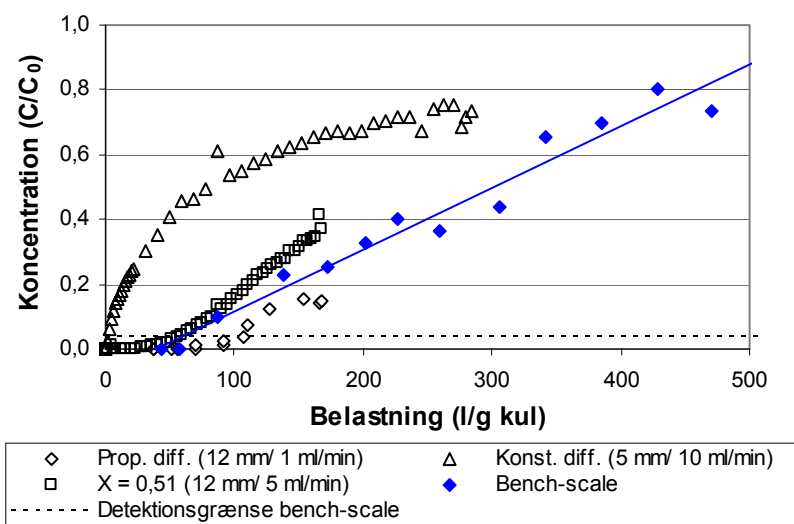
LC = Stor kolonne, SC = Lille kolonne, EBCT = Opholdstid,  $d_p$  = Partikelstørrelse.

## 5.3 Resultater fra minikolonnesforsøg

### 5.3.1 Skalering af minikolonner med BAM

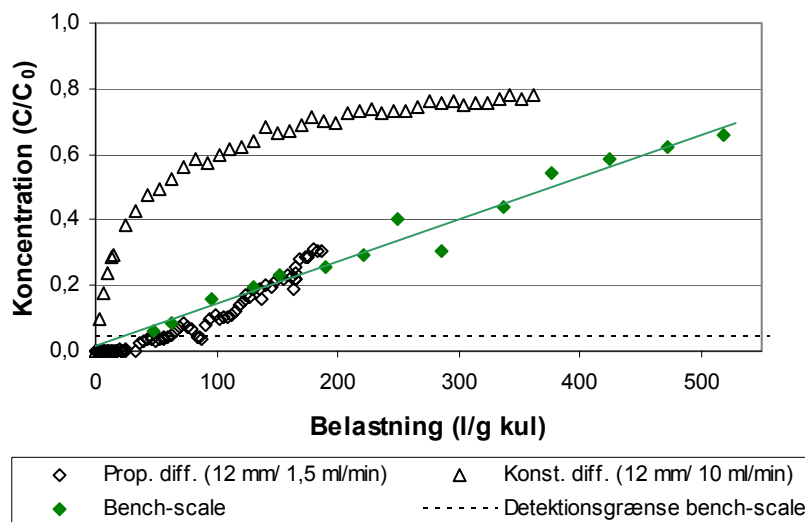
I det følgende afsnit vises resultaterne af skalering af minikolonner til bench-scale anlæggets udløb nr. 1 for BAM. For at kunne sammenligne gennembrudskurver fra kolonner med forskellig længde er resultaterne afbildet som koncentrationen af BAM som funktion af belastningen, hvor belastningen er vandvolumenet, der gennemløber kolonnen, normeret med massen af kullet.

Minikolonnesforsøgene med F400 viser, at modelligningen for konstant diffusivitet underestimerer adsorptionen af BAM, mens modelligningen for proportional diffusivitet overestimerer adsorptionen af BAM (figur 5.5). Selv om proportional diffusivitet overestimerer kapaciteten af kullet, opnås dog det bedste resultat ved at anvende denne modelligning. De udførte minikolonnesforsøg tyder på, at diffusiviteten afhænger af partikelstørrelsen for F400, men at afhængigheden ikke er lineær. For at opnå en bedre skalering til bench-scale anlægget for F400 er der udført et forsøg med et flow på 5 ml/min, der ligger mellem de 10 og 1 ml/min, der er estimeret ud fra modelligningerne for konstant og proportional diffusivitet. Resultatet af minikolonnesforsøget udført ved 5 ml/min viser, at der opnås en god simulering af gennembruddet i bench-scale anlægget (figur 5.5). I RSSCT-metoden antages afhængigheden af partikelstørrelsen at være lineær ved at sætte eksponenten  $X$  i modelligningen til 1. Forsøg med F400 tyder dog ikke på, at eksponenten er 1. Estimeres eksponenten  $X$  ud fra forsøget udført ved 5 ml/min, der giver den bedste simulering af gennembruddet i bench-scale anlægget, opnås en værdi på 0,51. Det kan dermed antages, at minikolonner designet ved at anvende en eksponent i modelligningen på  $X = 0,51$  vil give den bedste simulering af gennembrudskurverne for kulypen F400 og vand fra Hvidovre Vandværk.



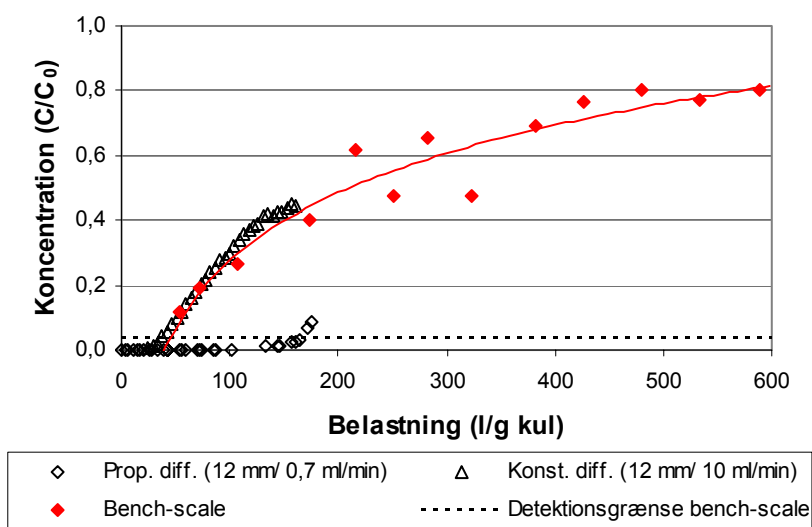
Figur 5.5. Minikolonnesforsøg med BAM og kulypen Chemviron Filtrasorb F400 skaleret efter teori om konstant og proportional diffusivitet.

Minikolonnesforsøg med Lurgi kulypen designet efter modelligningen for konstant diffusivitet underestimerer ligeledes adsorptionen af BAM i forhold til bench-scale anlægget, som det blev observeret for F400 (figur 5.6). Minikolonnen skaleret efter modelligningen for proportional diffusivitet giver derimod en god simulering af gennembrudskurven i bench-scale anlægget. Dette indikerer, at diffusiviteten afhænger lineært af partikelstørrelsen for Lurgi kulypen ved forsøg med vand fra Hvidovre Vandværk.



Figur 5.6. Minikolonnesforsøg med BAM og kultypen Lurgi, Hydrafin CC 8x30 skaleret efter konstant og proportional diffusivitet.

For Norit kultypen ses, at konstant diffusivitet, til forskel fra de to andre kultyper, giver en god sammenligning med bench-scale anlæggets gennembrudskurve (figur 5.7). Kapaciteten overestimeres betydeligt ved at anvende modelligningen for proportional diffusivitet, hvilket ikke blev observeret for de to andre kultyper. Minikolonnesforsøgene for Norit tyder dermed på, at diffusiviteten ikke afhænger af partikelstørrelsen for kultypen Norit med vand fra Hvidovre Vandværk.



Figur 5.7. Minikolonnesforsøg med BAM og kultypen Norit ROW 0.8 skaleret efter konstant og proportional diffusivitet.

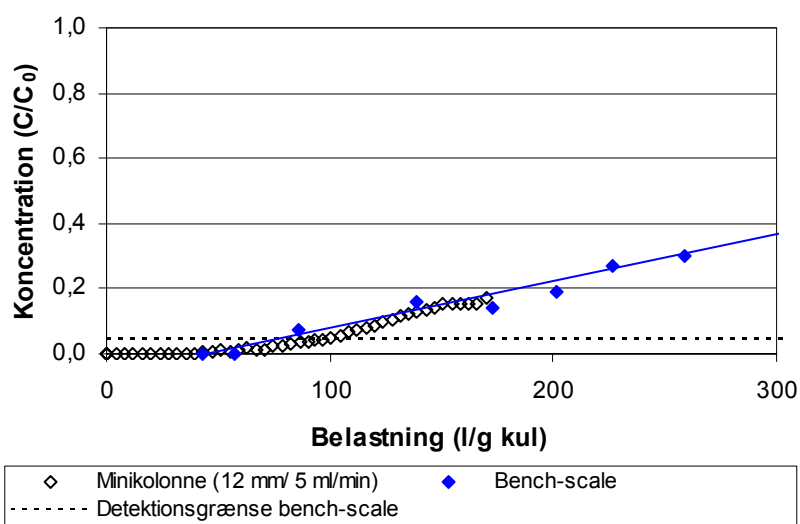
Minikolonnesforsøg med BAM viser, at det er muligt at simulere gennembruddet i bench-scale anlægget for alle tre kultyper ved alene at anvende modelligningen, der tager højde for, at indre massetransport er ens i minikolonne og stor skala. Disse resultater tyder på, at det er muligt at skalere minikolonner ved at antage, at indre massetransport er den begrænsende proces. Det er derimod ikke muligt på forhånd at forudsige, om der ved skaleringen skal anvendes modelligningen for proportional eller konstant diffusivitet, hvilket betyder at design af minikolonnesforsøg stadig er afhængig af et bench-scale anlæg.

### 5.3.2 Skalering af minikolonner med atrazin

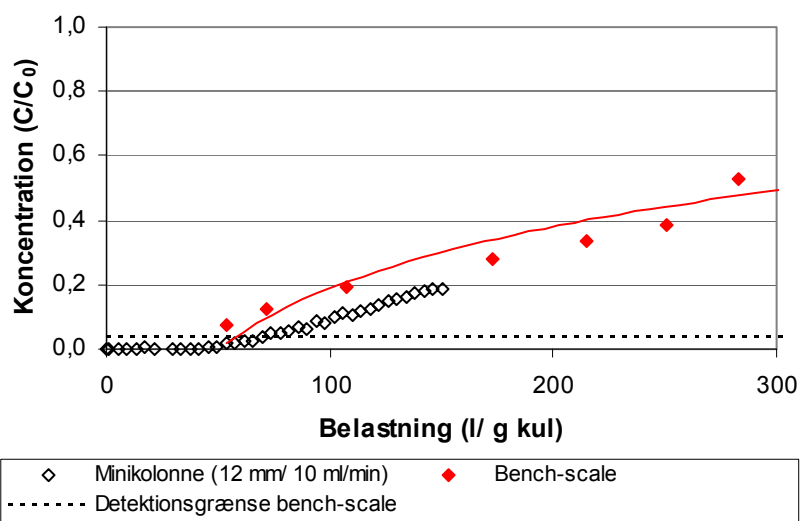
Da det er muligt at skalere minikolonner for Hvidovre vand med BAM, er det ligeledes undersøgt om det er muligt at skalere minikolonnesforsøg til bench-scale anlægget med atrazin. Der er udført forsøg med kultyperne: F400 og Norit med det design, der gav god skalering for BAM.

Minikolonnesforsøget med F400 viser, at der ligeledes opnås en god skalering til bench-scale anlægget ved at anvende  $X=0,51$  i modelligningen for atrazin (figur 5.8). For Norit kultypen opnås ligeledes en god skalering til bench-scale anlægget for atrazin, dog ses minikolonnen at have lidt højere kapacitet end bench-scale anlægget (figur 5.9). Denne forskel formodes at skyldes, at flowet i forsøget har været 6 % for lavt pga. problemer med pumpen.

Resultaterne viser dermed, at det ligeledes er muligt at skalere minikolonner til bench-scale anlæggets udløb nr. 1 for Hvidovre vand med atrazin ved at anvende de samme skaleringsformler, som gav god skalering med BAM.



Figur 5.8. Minikolonnesforsøg med atrazin og kultypen Chemviron Filtrasorb F400 skaleret ved at anvende  $X = 0,51$  i modelligningen.



Figur 5.9. Minikolonnesforsøg med atrazin og kultypen Norit ROW 0.8 skaleret efter konstant diffusivitet.

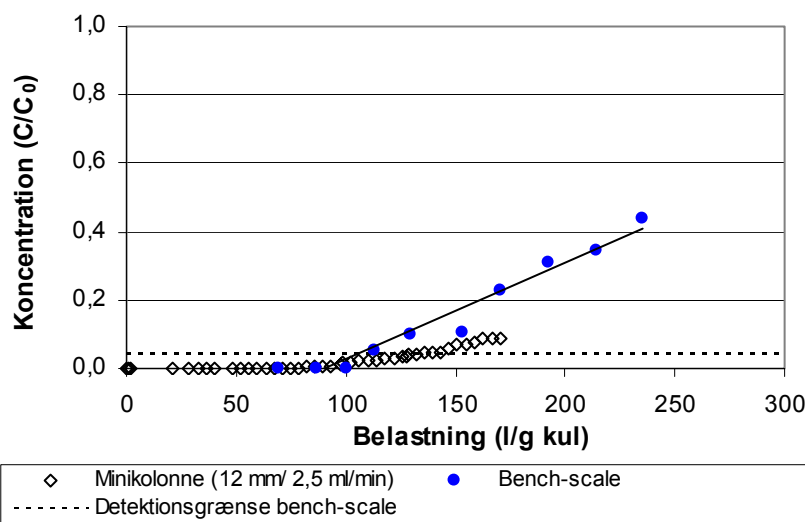


### 5.3.3 Skalering til delkolonne 2

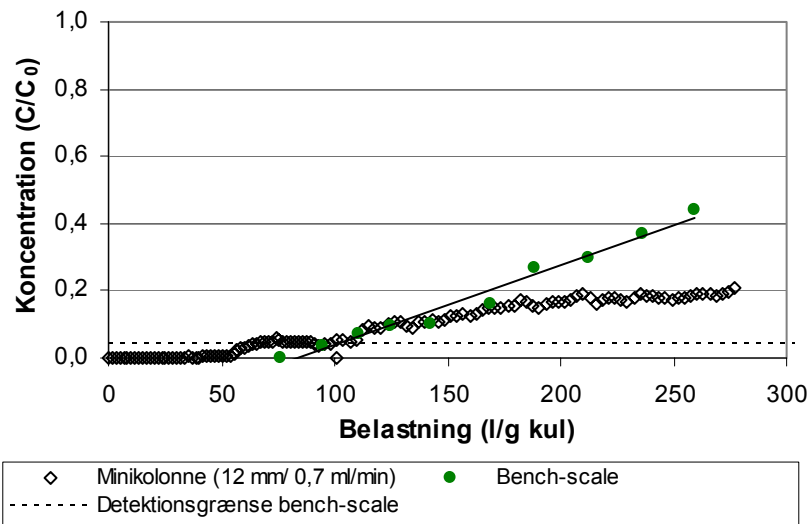
Modelligningerne har vist sig at give god skalering til udløb nr. 1 i bench-scaleanlægget for både BAM og atrazin. Det er derfor ligeledes undersøgt, om det er muligt at opnå en god skalering med minikolonner til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2. Der er udført et minikolonnesforsøg for hver af de tre kultyper. Skaleringen er udført med den modelligning, der gav succesfuld skalering til bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 (afsnit 5.3.1).

Resultaterne af de tre minikolonnesforsøg viser, at der ikke opnås en lige så god skalering til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2, som der sås til udløb nr. 1 (figur 5.10, 5.11 & 5.12). Gennembruddet af BAM, ses samtidigt i minikolonnesforsøgene og bench-scaleanlægget, men gennembrudskurven for minikolonnesforsøgene har herefter en væsentlig højere kapacitet end bench-scaleanlægget. Denne forskel kan skyldes, at de nederste dele af et bench-scaleanlæg eller et fuldskalaanlæg eksponeres for naturligt organisk materiale over en længere periode. Naturligt organisk materiale har en langsommere adsorptionskinetik end pesticider, og forbelaster (preloader) derfor kullet i og foran forureningsfronten, hvorved kapaciteten i de nedre dele af kolonnen reduceres. Preloading ses imidlertid ikke i minikolonner pga. den korte driftstid på få dage.

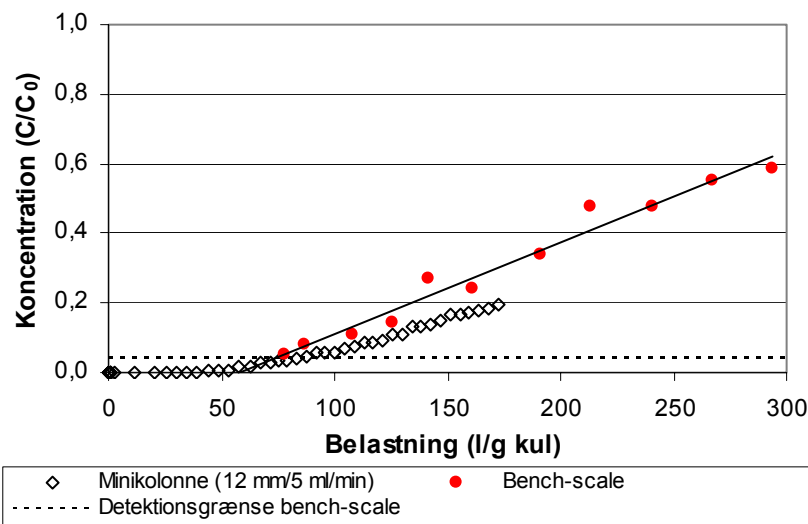
Som nævnt tidligere i teoriafsnittet (afsnit 5.1) fremgår det af litteraturen, at preloading med naturligt organisk stof sammen med valg af den rigtige modelligning er de hovedproblemer, der gør, at minikolonnetoden kan være problematisk at anvende. Det er tidligere forsøgt, i en undersøgelse af Knappe et al. (1997), at udsætte minikolonner for preloading ved at lede pesticidfrit vand gennem kolonnen inden minikolonnesforsøget udføres. Metoden viste sig dog kun anvendelig til bench-scaleanlæg med en driftstid på under 5 måneder. Det er dermed på nuværende tidspunkt ikke muligt at tage højde for preloading ved design af minikolonner.



5.10. Minikolonnesforsøg med BAM og kultypen Chemviron Filtrasorb F400. Skalering til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 ved at anvende  $X=0,51$ .



5.11. Minikolonneforsøg med BAM og kultypen Lurgi Hydradin CC8x30. Skaleret til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 ved at anvende teori for proportional diffusivitet.



5.12. Minikolonneforsøg med BAM og kultypen Norit Row 0.8. Skaleret til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 ved at anvende teori for konstant diffusivitet.

Effekten af naturligt organisk stof gør det derfor problematisk at anvende minikolonner til at bestemme kapaciteten for aktivt kul i storskalaanlæg, da preloading her må formodes at have en betydelig effekt. Hvis minikolonner skal kunne forudsige kapaciteten i storskalaanlæg, vil det være nødvendigt ligeledes at kunne udsætte minikolonne for preloading. Det vurderes derfor på nuværende tidspunkt, at ikke er muligt at anvende minikolonner til at forudsige gennembrudskurver i storskalaanlæg. Minikolonner skaleret til storskalaanlæg vurderes på nuværende tidspunkt kun at kunne forudsige gennembruddets placering.

#### 5.4 Rensningskapaciteter

Rensningskapaciteterne for minikolonneforsøgene er beregnet ved udløbskoncentrationer på 0,01 µg/l (Detektionsgrænse GC-MS) og ved grænseværdien på 0,1 µg/l (tabel 5.4 & 5.5). For minikolonneforsøg, hvor der ikke er observeret 0,1 µg/l gennembrud, er værdien estimeret ved at anvende en lineær model. For minikolonneforsøg med BAM skaleret til bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 er der beregnet rensningskapaciteter for forsøg

skaleret efter både konstant og proportional diffusivitet, dog er den modelligning, der gav succesfuld skalering fremhævet med gråt (tabel 5.4).

Tabel 5.4. Kapaciteter estimeret for BAM for minikolonnesforsøg skaleret til udløb nr. 1 og 2 i bench-scaleanlægget ved udløbskoncentrationer på 0,01 og 0,1 µg/l.

Kultype Modelligning	Kapacitet udløbskonc. 0,01 µg/l (µg/g kul)		Kapacitet udløbskonc. 0,1 µg/l (µg/g kul)	
	Udløb nr. 1	Udløb nr. 2	Udløb nr. 1	Udløb nr. 2
<b>F400</b>				
Konstant	0,5	-	9	-
Proportional	62	-	89 <sup>1</sup>	-
<b>X=0,51</b>	<b>14</b>	<b>33</b>	<b>37</b>	<b>95<sup>1</sup></b>
<b>Lurgi</b>				
Konstant	0,3	-	4	-
<b>Proportional</b>	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>49</b>	<b>113<sup>1</sup></b>
<b>Norit</b>				
<b>Konstant</b>	<b>10</b>	<b>21</b>	<b>27</b>	<b>61<sup>1</sup></b>
Proportional	45	-	69	-

-: Ikke udført.  
<sup>1</sup>Værdien er ekstrapoleret, da der ikke endnu ikke er 0,1 µg/l gennembrud i kolonnen.

Tabel 5.5. Kapaciteter estimeret for atrazin ved udløbskoncentrationer på 0,01 og 0,1 µg/l.

Kultype Modelligning	Kapacitet udløbskonc. 0,01 µg/l (µg/g kul)		Kapacitet udløbskonc. 0,1 µg/l (µg/g kul)	
	<b>F400</b>			
<b>X=0,51</b>	<b>23</b>		<b>63<sup>1</sup></b>	
<b>Norit</b>				
<b>Konstant</b>	<b>16</b>		<b>54<sup>1</sup></b>	

<sup>1</sup>Værdien er ekstrapoleret, da der ikke endnu ikke er 0,1 µg/l gennembrud i kolonnen.

En sammenligning af rensningskapaciteterne for minikolonnesforsøg skaleret til bench-scaleanlæggets udløb nr. 1 for BAM skaleret efter proportional og konstant diffusivitet viser en betydelig forskel, afhængigt af hvilken skaleringsformel der anvendes. Anvendes konstant diffusivitet til design af minikolonnesforsøg er rensningskapaciteterne ved 0,01 og 0,1 µg/l betydeligt lavere end tilsvarende rensningskapaciteter fra forsøg designet efter proportional diffusivitet. Forskellen ved anvendelse af de to ligninger er i de undersøgte tilfælde mellem en faktor 5-125.

Generelt ses en god overensstemmelse mellem kapaciteter bestemt for bench-scaleanlægget og minikolonnes skaleret til udløb nr. 1 for både BAM og atrazin. De forskelle, der observeres, vurderes at være forårsaget af de mindre forskelle, der er på gennembrudskurverne. For skaleringer med BAM til bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 ses god overensstemmelse mellem kapaciteter ved en udløbskoncentration på 0,01 µg/l. Ved en udløbskoncentration på 0,1 µg/l ses derimod at kapaciteterne er en faktor 2 større for minikolonnesforsøg med kultyperne F400 og Lurgi, mens der for Norit kun ses en faktor 1,3 til forskel. Denne store forskel formodes, som nævnt i afsnit 5.3.3, at skyldes preloading. De beregnede kapaciteter tyder på, at preloading har den største effekt for kolonnerne med kultyperne F400 og Lurgi.

## 5.5 Erfaringer med minikolonnesforsøg

I forbindelse med de udførte minikolonnesforsøg, er der gjort flere erfaringer, der vurderes at have betydning for, at minikolonnesforsøg giver anvendelige resultater:

- **Vandtypen**, der anvendes i et minikolonnesforsøg, vil have stor betydning for den estimerede kapacitet. Anvendes vand med et meget lavere indhold af naturligt organisk materiale end den vandtype, der ønskes renses, vil kapaciteten overestimeres. Minikolonnesforsøg med MilliQ-vand viser 34 gange højere kapacitet end forsøg med vand fra Hvidovre Vandværk (Christensen & Kagstrup, 2002).
- **Kolonnelængden** kan ikke vælges ukritisk, når der udelukkende skaleres efter modelligningen, der antager at indre massetransport er dominerende, idet forsøg med korte kolonner på 5 mm udført ved lavt flow viser, at der opnås en for høj kapacitet.
- **Modelligningerne** er anvendelige til at simulere gennembruddet i et bench-scale anlæg, men det er ikke muligt på forhånd at vælge, hvilken af de to typer af diffusivitet, der skal anvendes. De tre kultyper, der er undersøgt, skal alle tre skaleres forskelligt for at opnå en god sammenligning med bench-scale anlægget på Hvidovre Vandværk.
- **Preloading** af storskala anlæg gør, at det på nuværende tidspunkt ikke er muligt at forudsige gennembrudskurver for storskala anlæg med minikolonner.

Generelt viser de udførte forsøg, at det er vigtigt, at minikolonnesforsøg udføres ved samme betingelser, som findes i stor skala anlægget. Foruden de allerede nævnte effekter, kan stofsammensætningen af forureningen og pH-værdien også have betydning for resultaterne.

## 5.6 Sammenfatning

Minikolonnesforsøg skaleres til udløbet fra bench-scale anlæggets delkolonne 1 viser, at det er muligt at simulere gennembrudskurver for bench-scale anlægget på Hvidovre Vandværk med minikolonner for både BAM og atrazin. Der opnås gode resultater ved at anvende modelligningen, der antager at indre massetransport er den begrænsende proces.

Problemet med at designe minikolonnesforsøg er, at de tre kultyper skaleres til bench-scale ved anvendelse af tre forskellige modelligninger (konstant diffusivitet  $X=0$ , proportional diffusivitet  $X=1$  og specialtilfældet  $X=0,51$ ). Dette kompliceres af, at det ikke er muligt at bestemme, hvilken modelligning der skal anvendes uden at verificere resultaterne med et kulfilter i stor skala. Da der på nuværende tidspunkt ikke findes nogen metode til at forudsige, om diffusiviteten afhænger af kulpartiklernes størrelse, anbefales det at anvende konstant diffusivitet i de tilfælde, hvor det ikke er muligt at verificere forudsætningerne. Ved at anvende konstant diffusivitet opnås den laveste kapacitet for kullet, så kapaciteten af kullet ikke overestimeres.

Skaleringer til bench-scale anlæggets udløb 2 viser, at det kun er muligt at bestemme gennembruddets placering med minikolonnerne. Efter gennembruddet overestimerer minikolonnen kapaciteten af kullet sammenlignet med bench-scale anlægget. Der ses derfor god overensstemmelse mellem kapaciteter bestemt ved en udløbskoncentration på 0,01  $\mu\text{g/l}$ , men ved en udløbskoncentration på 0,1  $\mu\text{g/l}$  overestimeres

kapaciteten. Dette formodes at skyldes preloading af bench-scalekolonnen med naturligt organisk stof. Det vurderes derfor, at det ikke på nuværende tidspunkt er muligt at forudsige gennembrudskurver i storskalaanlæg ved hjælp af minikolonneforsøg.



# 6 Modellering

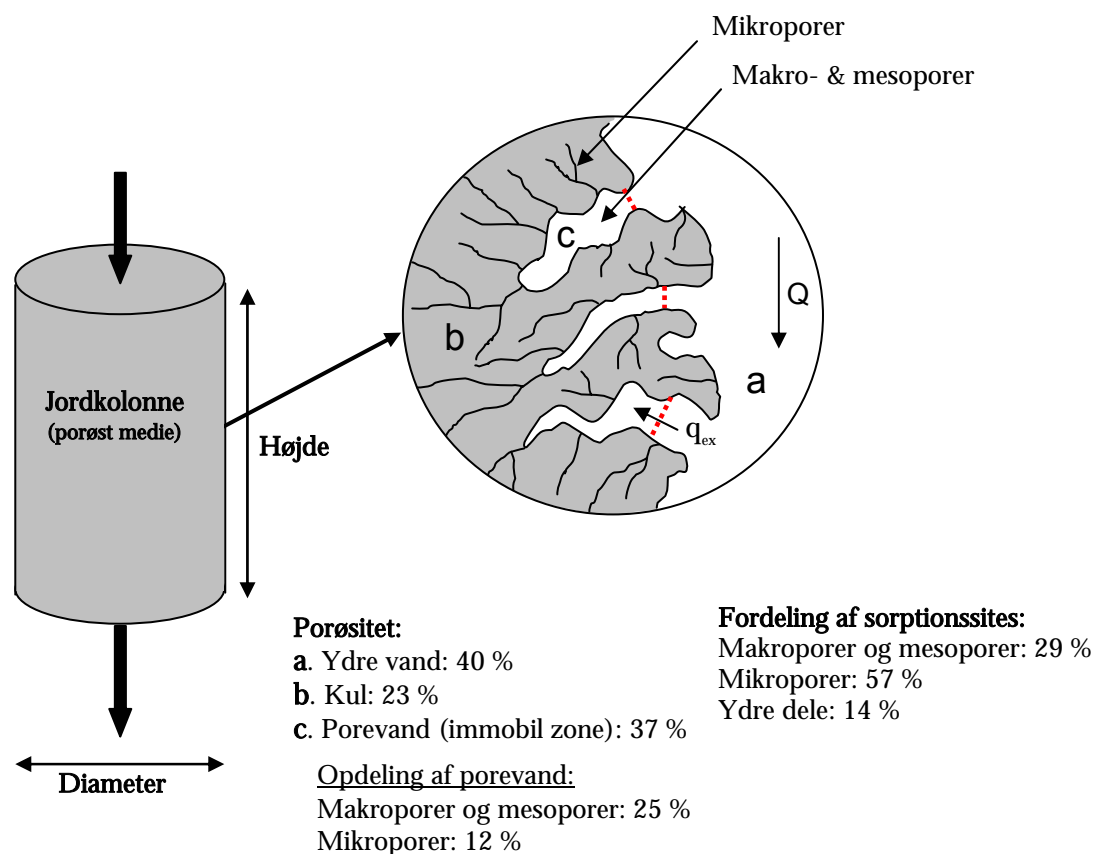
## 6.1 Modellering af eksperimentelle data

Modellering af eksperimentelle data har blandt andet til formål at give grundlag for generalisering af resultaterne, så data kan anvendes i andre situationer end de, der er omfattet af forsøgene. I dette projekt kan modellering især give grundlag for mere sikker opskalering fra laboratorieforsøg til fuldskaalanlæg. Modelleringen kan endvidere bidrage til en øget forståelse af de mekanismer, der bestemmer gennembrud af pesticider i udløbet fra kulkolonnen, hvorved en given kulkolonnes rensningskapacitet kan bestemmes mere sikkert.

I det følgende gennemgås resultaterne fra modellering af fjernelsen af BAM ved hjælp af Chemviron Filtrasorb F400 i bench-scale anlæg og minikolonner. For bench-scale anlægget rapporteres endvidere om modellering af sporstofforsøget, hvor der blev tilsat NaCl som puls. Modelleringen er dels foretaget med simuleringssprogrammet AQUASIM, dels med en analytisk model implementeret i EXCELL.

## 6.2 Modellering med AQUASIM

Modellering af aktivt kul kolonnerne er foretaget med en mættet jordkolonnemodell ("Soil column compartment"), som findes i simuleringssprogrammet AQUASIM (Reichert, 1998) (figur 6.1). Ved at anvende jordkolonnemodellen er det muligt at inkludere indre massetransport, som ifølge forsøgene med minikolonner har vist væsentlig betydning. I modellen er det muligt at definere immobile zoner, dvs. zoner uden vandtransport, der repræsenterer makro- og mesoporer (i det følgende blot kaldet makroporer) samt mikroporer i kullet (figur 6.1). I modellen defineres udvekslingen af stof mellem vandfasen uden for kulpartiklerne, makroporerne og mikroporerne ved hjælp af exchange-koefficienter,  $q_{ex}$ , der bl.a. afspejler pesticidernes diffusionskoefficienter (figur 6.1). Modellen inkluderer yderligere processerne: advektion, dispersion og sorption. For sorptionsprocessen antages der, for at holde modellen simpel, lineær sorption udtrykt ved en  $K_d$ -værdi, hvilket også indebærer, at der antages lokal ligevægt mellem væskefasen og kulfasen. I alle tilfælde er der benyttet  $K_d$ -værdien for BAM og vand fra Hvidovre Vandværk på  $1,15 \text{ m}^3/\text{g}$  bestemt ved isothermforsøgene (tabel 4.8).



Figur 6.1. Skitse af jordkolonnemodellen i AQUASIM.

Det er muligt at tilpasse modellen, "fitte", til målte data ved at ændre dispersionskoefficienten,  $D$ , diffusionshastigheden af BAM ind i kulpartiklen udtrykt ved exchangekoefficienten,  $q_{ex}$ , indre og ydre porøsitet af det aktive kul, samt fordelingen af sorptionssites mellem mobil og immobil zone (strømmende vand og stationært vand i porerne) (figur 6.1).

Når der er så mange parametre at variere, er det muligt, at god tilpasning mellem model og måledata ikke er udtryk for en sand model. Vurdering af efterfølgende resultaters mere generelle gyldighed må derfor afvente sammenligning med yderligere modelleringer, dels på basis af de øvrige forsøg inden for dette projekt, og dels på basis af data fra andre systemer.

Der er generelt gjort følgende antagelser:

**Porøsitet:** Den mobile zones porøsitet (ydre porøsitet) er skønnet til 0,4 og porevands porøsitet til 0,37 (boks 6.1). Den indre og ydre porøsitet for aktivt kul F400 er dermed nogenlunde ens, og den samlede porøsitet er 0,77. Hovedparten af et givet volumen aktivt kul er dermed fyldt med vand eller gasser, afhængigt af anvendelsen. Porøsiteten af makroporer er 0,25 og porøsiteten af mikroporer er 0,12. Forholdet mellem volumen af makroporer og mikroporer er dermed 2:1 (boks 6.1).

**Fordeling af sorptionssites.** Af tabel 2.5 er det skønnet, at forholdet mellem overfladearealet i makroporer og mikroporer er 1:2. Antages det endvidere, at sorptionssites er homogent fordelt over de indre overflader i kullet, er fordelingen af sorptionssites mellem makroporer og mikroporer også 1:2. Fordelingen er altså omvendt i forhold til fordelingen af porevolumener. Gyldigheden af antagelsen om homogen fordeling af sorptionssites kendes ikke. I de ydre lag af det aktive kul, der er i kontakt med det mobile vand, vil



der findes sorptionssites, men mængden heraf i forhold til mængden af sorptionssites i de indre dele af kullet skønnes at være forholdsvis ringe. Modelberegningen muliggør beregning af andelen af sorptionssites i kontakt med det mobile vand.

Boks 6.1. Estimering af porøsiteter anvendt i AQUASIM modellen.

Porøsiteterne der er anvendt i modellen er estimeret ud fra antagelsen at den samlede porøsitet er 1:

$$\text{Ydre porøsitet} + \text{Indre porøsitet} + \text{Kul porøsitet} = 1 \Rightarrow$$

$$\varepsilon + SV_p \cdot \rho_b + \frac{\rho_b}{\rho_c} = 1$$

**Hvor:**

$\varepsilon$  er Ydre porøsitet.

$SV_p$  er specifikt volumen af porer.

$\rho_b$  er bulk densitet (tørt kul).

$\rho_c$  er kuldensiteten.

Den **ydre porøsitet** antages at være 0,4 (Crittenden et al., 1986)

Det **specifikke volumen af porer** antages at være 0,8 cm<sup>3</sup>/g. BET-volumen er bestemt til 0,54-0,59 cm<sup>3</sup>/g (tabel 2.5). Det eksakte volumen vil dog være større.

**Bulk densiteten** af tørt kul er målt til 0,47 g/cm<sup>3</sup> for F400 (tabel 3.1)

**Kuldensiteten** angives i Sontheimer et al. (1988) til at være 1,945 g/cm<sup>3</sup> og 1,901 g/cm<sup>3</sup> for to kultyper fremstillet af stenkul og til 1,981 g/cm<sup>3</sup> for en kultype fremstillet af tørv. Det antages derfor at kuldensiteten er 2 g/cm<sup>3</sup>.

**Dermed kan de enkelte porøsiteter estimeres:**

$$\varepsilon + SV_p \cdot \rho_b + \frac{\rho_b}{\rho_c} = 1 \Rightarrow$$

$$0,4 + (0,8 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 0,47 \text{ g/cm}^3) + \left( \frac{0,47 \text{ g/cm}^3}{2 \text{ g/cm}^3} \right) = 0,4 + 0,376 + 0,235 = 1,01$$

**Porøsitet i mikro-, meso- og makroporer:**

Den indre porøsitet opdeles i yderligere to porøsiteter, en for mikroporer og en for meso- og makroporer. Porøsiteten af meso- og makroporer skønnes at være ca. en faktor 2 større end porøsiteten af mikroporerne, da BET-analyser gav mikroporevolumen på 0,3 cm<sup>3</sup>/g, og det antages at det samlede porevolumen er 0,8 cm<sup>3</sup>/g.

## 6.2.1 Modellering af sporstofforsøg i bench-scale anlæg

For at kunne bestemme exchangekoefficienterne og dispersionskoefficienten uafhængigt af sorptionsprocessen er sporstofforsøgene med NaCl modelleret i jordkolonnemodellen som beskrevet i afsnit 6.2, dog er sorptionsprocessen ikke inkluderet.

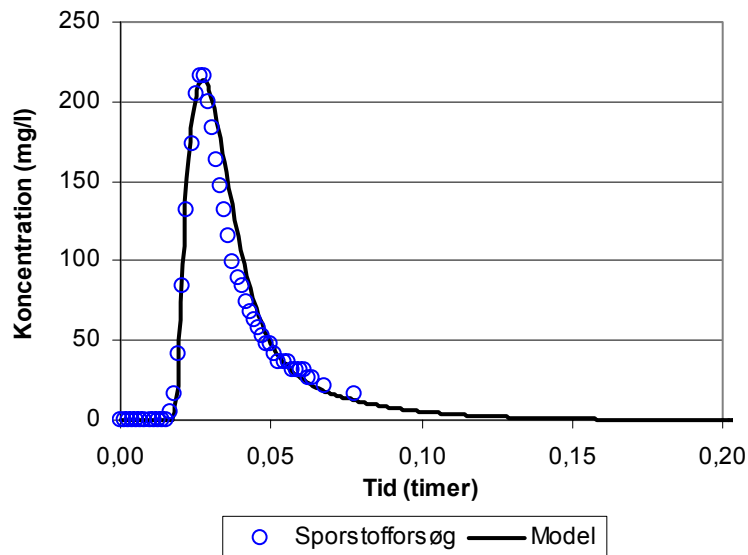
Resultaterne af sporstofforsøgene viste uventet, at det ikke var muligt at genfinde hele den tilsatte ledningsevne for den injicerede NaCl puls. For sporstofforsøg med sandkolonnen var det kun muligt at genfinde 83-89 % af den tilsatte masse. For kultypen F400 var genfindingen 73-78 %, for Lurgi 77-80 % og for Norit 78-86 %. Sporstofforsøgene med aktivt kul gav en lang hale på kurven pga. den store indre porøsitet (afsnit 3.2.1). I enkelte tilfælde er denne hale så lang, at sporstofforsøget er afsluttet inden NaCl koncentrationen igen er nul. Dette gør sig gældende for forsøgene over alle tre delkolonner for F400 og Lurgi, samt alle forsøg udført med Norit. I disse forsøg, forventes genfindingen at være lidt højere, dog er det stadig ikke muligt at genfinde den samlede masse.

Resultaterne tyder på, at NaCl ikke er en konservativ tracer. Den manglende genfindning kan evt. skyldes at NaCl ionbytter med andre ioner i kolonnerne. Til modellering af sporstofforsøg er det derfor valgt at bruge forsøgene med NaCl ved at korrigere modellen for den forsvundne masse. Modellen korrigeres ved at antage, at koncentrationen, der kan genfindes i forsøgene, er den injicerede mængde.

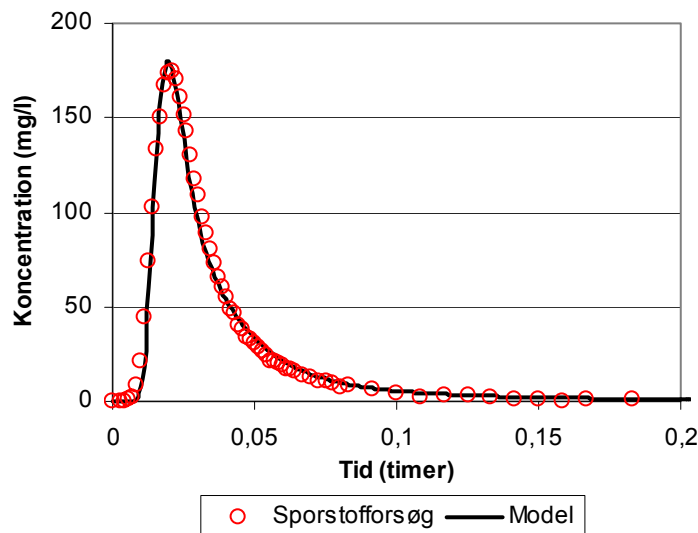
Sporstofforsøgene udført på delkolonne 1 med F400 er modelleret i jordkolonnemodellen ved at "fytte" dispersionen og exchangekoefficienterne for mikro- og makroporer. Modelleringen viser, at det er muligt at opnå god overensstemmelse mellem eksperimentelt data fra sporstofforsøgene og jordkolonnemodellen (figur 6.2 og 6.3). Den modellerede dispersionskoefficient for sporstofkurven udført inden drift i delkolonne 1 er en faktor 20 mindre end dispersionskoefficienten for sporstofkurven udført efter 488 dages drift (tabel 6.1). Dette er betydelig ændring, der formodes at skyldes udfældninger i toppen af delkolonnen af f.eks. jern (afsnit 3.2.3). Exchangekoefficienterne for mikro- og makroporer bliver mindre efter lang tids drift (tabel 6.1), hvilket tyder på at transporthastigheden ind porerne reduceres i takt med, at der sker en tilstopning af porerne.

Tabel 6.1. Parametre estimeret i jordkolonnemodellen i AQUASIM for sporstofforsøgene udført inden drift og efter 488 dages drift på bench-scale anlæggets delkolonne 1.

Parametre	Enhed	Inden drift	Efter 488 dages drift
D	(m <sup>2</sup> /time)	0,01	0,2
q <sub>ex1</sub> , makroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,6	0,15
q <sub>ex2</sub> , mikroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,05	0,02



Figur 6.2. AQUASIM modellering af sporstofforsøget udført inden start i bench-scale anlæggets delkolonne 1 med kultypen Chemviron Filtrasorb F400.



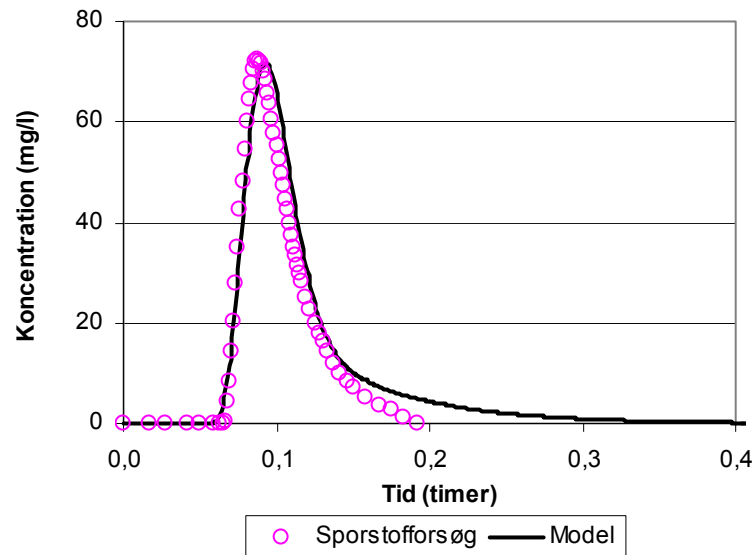
Figur 6.3. AQUASIM modellering af sporstofforsøget udført efter 468 dages drift i bench-scale anlæggets delkolonne 1 med kultypen Chemviron Filtrasorb F400.

Foruden modellering af sporstofforsøgene udført på delkolonne 1 med F400 i bench-scale anlægget er sporstofforsøgene for alle delkolonnerne modelleret (figur 6.4 & 6.5). Igen ses en god overensstemmelse mellem model og eksperimentelle data, dog ses en dårligere modellering af halen på sporstofforsøget udført inden drift. Dette formodes at skyldes eksperimentelle usikkerheder, da de resterende sporstoffkurver udført på aktivt kul alle har en lang hale.

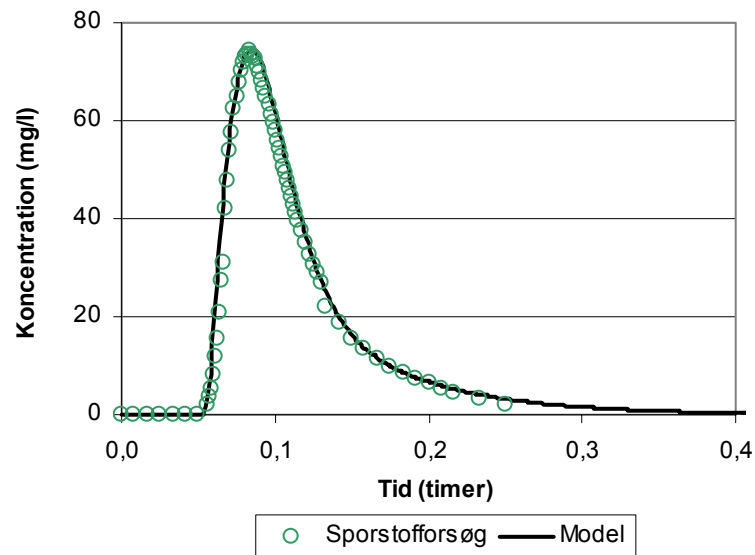
Den estimerede dispersionskoefficient er en faktor 2 større i sporstofforsøget udført inden drift end forsøget udført efter 488 dages drift (tabel 6.2). Denne forskel er mindre end for sporstofforsøgene udført på delkolonne 1, hvilket kan skyldes, at dispersionen i delkolonne 1 påvirkes af udfældninger af jernoxider i toppen af kolonnen (afsnit 3.2.3). I modsætning til sporstofforsøgene for delkolonne 1 ses ingen ændring i exchangekoefficienten for mikroporer under drift, mens exchangekoefficienten for makroporer reduceres ved drift (tabel 6.2).

Tabel 6.2. Parametre estimeret i jordkolonnemodellen i AQUASIM for sporstofforsøgene udført inden drift og efter 488 dages drift på alle tre delkolonner i bench-scale anlægget.

Parametre	Enhed	Inden drift	Efter 488 dages drift
D	(m <sup>2</sup> /time)	0,005	0,01
q <sub>ex1</sub> , makroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,55	0,25
q <sub>ex2</sub> , mikroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,02	0,02



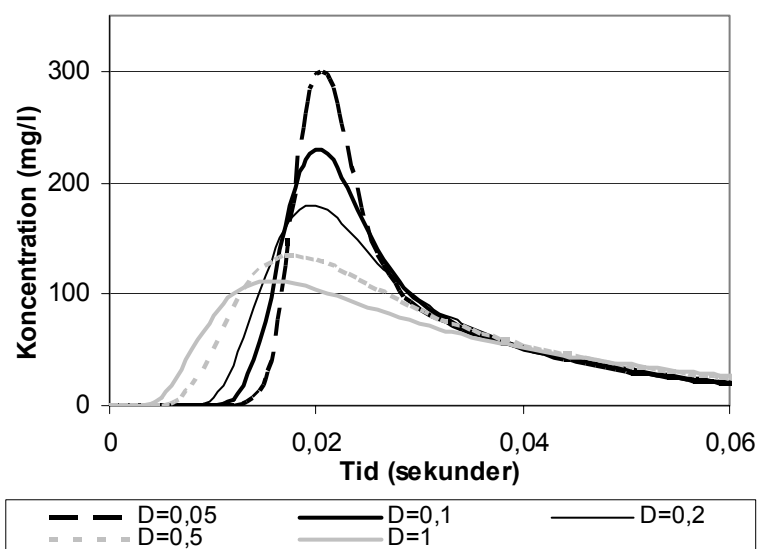
Figur 6.4. AQUASIM modellering af sporstofforsøget udført inden drift for alle tre delkolonner i bench-scale anlægget med kultypen Chemviron Filtrasorb F400.



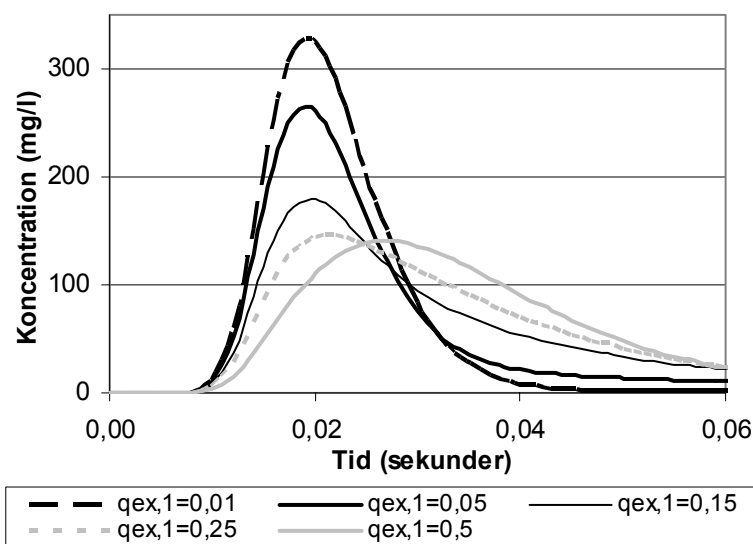
Figur 6.5. AQUASIM modellering af sporstofforsøget udført efter 488 dages drift for alle tre delkolonner i bench-scale anlægget med kultypen Chemviron Filtrasorb F400.

Følsomheden af de "fittede" parametre er undersøgt med modellen for sporstofforsøget udført efter 488 dages drift som udgangspunkt. Følsomheden for dispersionen og de to exchangekoefficienter er undersøgt ved at variere én parameter, mens de to andre holdes konstante. Resultaterne viser, at når dispersionskoefficienten øges, ses et tidligere gennembrud og en kurve med større spredning (figur 6.6). En stigning i exchangekoefficienten for makroporer giver ligeledes en kurve med større spredning, dog ændres

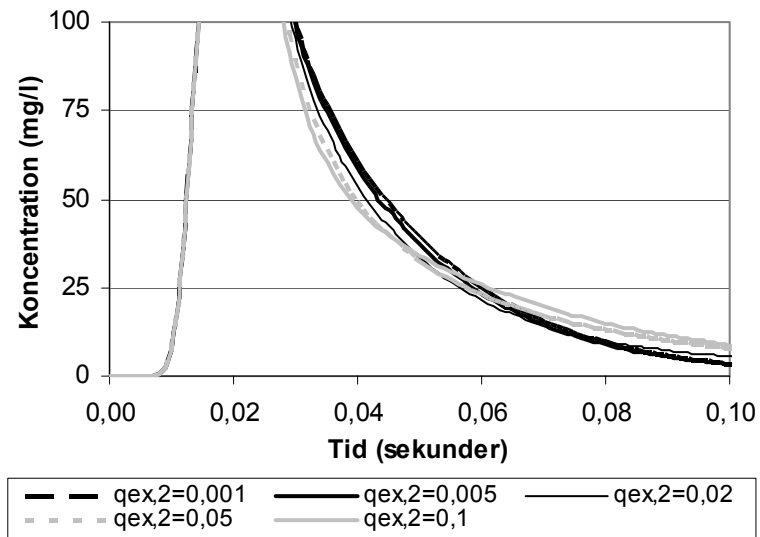
tidspunktet for gennembruddet ikke (figur 6.7). En ændring i exchangekoefficienten for makroporer giver ydermere en stor ændring af kurvens hale, mens dette ikke er tilfældet ved ændringer i dispersionskoefficienten. Det vil dermed være muligt at bestemme dispersionskoefficienten og exchangekoefficienten for makroporer uafhængigt af hinanden. Resultaterne viser, at exchangekoefficienten for mikroporer har meget lille indflydelse på kurvens forløb (figur 6.8). Ændringer i exchangekoefficienten for mikroporer resulterer i en lille ændring af halens forløb, dog uden at have indflydelse på kurvens initielle del. Det vurderes umiddelbart, at de tre parametre ikke er afhængige af hinanden, og at modellen er mest følsom over for ændringer i dispersionskoefficienten og exchangekoefficienten for makroporer.



Figur 6.6. Følsomhedsanalyse af dispersionskoefficienten, D. Modellen for sporstofforsøget udført efter 488 dage i bench-scale anlæggets delkolonne 1 med Chemviron Filtrasorb F400 er anvendt som udgangspunkt.  $q_{ex,1}=0,15 \text{ m}^2/\text{time}$  og  $q_{ex,2}=0,02 \text{ m}^2/\text{time}$ .



Figur 6.7. Følsomhedsanalyse af exchangekoefficienten for makroporer,  $q_{ex,1}$ . Modellen for sporstofforsøget udført efter 488 dage i bench-scale anlæggets delkolonne 1 med Chemviron Filtrasorb F400 er anvendt som udgangspunkt.  $D=0,2 \text{ m}^2/\text{time}$  og  $q_{ex,2}=0,02 \text{ m}^2/\text{time}$ .



Figur 6.8. Følsomhedsanalyse af exchangekoefficienten for mikroporer,  $q_{ex,2}$ . Modellen for sporstofforsøget udført efter 488 dage i bench-scaleanlæggets delkolonne 1 med Chemviron Filtrasorb F400 er anvendt som udgangspunkt.  $D=0,2 \text{ m}^2/\text{time}$  og  $q_{ex,1}=0,15 \text{ m}^2/\text{time}$ .

### 6.2.2 Modellering af sorption af BAM i bench-scaleanlæg

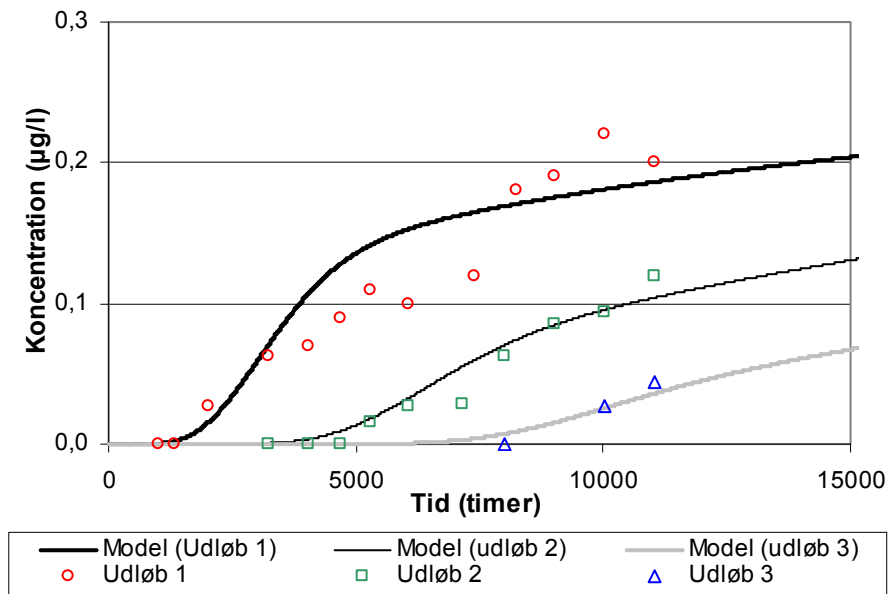
Gennembrudskurverne for BAM i bench-scaleanlæggets 3 delkolonner med F400 er modelleret i AQUASIM ved at modellere alle tre kolonner i en samlet model (figur 6.9). Modelleringen viser, at der opnås bedst sammenligning mellem modellen og eksperimentelle data for bench-scaleanlæggets udløb nr. 2 og 3. Dette kan skyldes, som modelleringen af sporstofforsøgene viste, at der er en højere dispersion i delkolonne 1, end det observeredes for alle tre delkolonner samlet.

Dispersionskoefficienten estimeret for bench-scaleanlægget stemmer godt overens med den værdi der er estimeret i sporstofforsøget efter 488 dages drift (tabel 6.3). Der ses derimod lavere exchangekoefficienter for makro- og mikroporer, hvilket kan skyldes forskelle i diffusionshastigheder for salt og BAM (tabel 6.3).

Ifølge modelberegningen findes ca. 14 % af sorptionssites i kontakt med det mobile vand. Dette bekræfter, at hovedparten af sorptionen finder sted i de indre dele af kullet med immobil vand (tabel 6.3).

Tabel 6.3. Parametre estimeret i jordkolonnemodellen i AQUASIM for gennembrud af BAM i delkolonne 1 med Chemviron Filtrasorb F400 i bench-scaleanlægget.

Parametre		
D	( $\text{m}^2/\text{time}$ )	0,01
$q_{ex,1}$ , makroporer	( $\text{m}^2/\text{time}$ )	0,1
$q_{ex,2}$ , mikroporer	( $\text{m}^2/\text{time}$ )	0,01
Andel sorptionssites i kontakt med mobilt vand	(%)	14



Figur 6.9. Modelling af gennembrudskurver for BAM i udløb 1,2 og 3 i bench-scale anlægget med kultypen Chemviron Filtrasorb F400.

### 6.2.3 Modellering af fuldskalaanlæg

Det er på nuværende tidspunkt ikke muligt at modellere gennembrudskurverne for fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk. Da der kun findes få usikre data må videre modellering afvente udførelsen af pålidelige sporstofforsøg, således at exchangekoefficienter og dispersionskoefficienten kan estimeres sikkert.

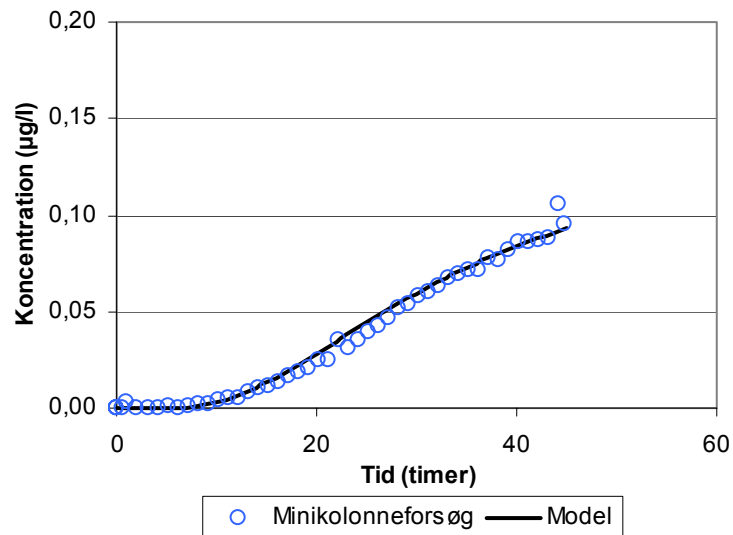
### 6.2.4 Modellering af minikolonner

Minikolonnen, der skaleres til bench-scale anlæggets udløb 1 med F400 er ligeledes modelleret ved hjælp af jordkolonnemodellen. Til forskel fra bench-scale anlægget og fuldskalaanlægget, hvor der benyttes kulpartikler med diameter ca. 1 mm, er partikeldiameteren ca. 54 µm i minikolonnen.

Resultaterne viser, at det er muligt at opnå en god modellering af gennembrudskurven med jordkolonnemodellen (figur 6.10). Dispersionskoefficienten er højere end for bench-scale anlægget, hvilket kan skyldes, at minikolonnen opereres ved en højere filterhastighed (4 gange større) eller randeffekter i kolonnen (tabel 6.4). Exchangekoefficienten for makroporerne er ca. 5 gange lavere end for bench-scale anlægget (tabel 6.4). Dette kan være en effekt af, som minikolonnesforsøgene indikerede, at diffusionen ind i kulpartiklerne for F400 afhænger af partikelstørrelsen, og at exchangekoefficienten for makroporer derfor bliver mindre, når kullet knuses.

Tabel 6.4. Parametre estimeret i jordkolonnemodellen i AQUASIM for minikolonnesforsøget med F400, der gav god skalering til bench-scale anlægget (12 mm kul og flow = 5 ml/min).

Parametre		
D	(m <sup>2</sup> /time)	0,2
q <sub>ex1</sub> , makroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,02
q <sub>ex2</sub> , mikroporer	(m <sup>2</sup> /time)	0,01
Andel sorptionssites i kontakt med mobilt vand	(%)	14



Figur 6.10. Modellering af gennembrudskurven for BAM i minikolonneforsøget med Chemviron Filtrasorb F400, der gav god skalering til bench-scale anlæggets udløb nr. 1.

### 6.3 Analytisk model

Udover modellering med jordkolonnemodellen i AQUASIM er der udført en modellering med en analytisk model udviklet af Genuchten & Alves (1982) til simulering af stofgennembrud i kulkolonner. Den analytiske model er vist i boks 6.2. I modellen medtages advektion, dispersion og lineær ligevægtssorption. I modellen indsættes ligevægtsadsorptionskonstanten,  $K_d$ , bestemt i isotermforsøgene (kapitel 4) og data fittes til måledata ved at ændre dispersionskoefficienten,  $D$ .



Stofgennembrud i et aktivt kulfilter bestemmes ud fra følgende sammenhæng:

$$C_u(x, t) = C_i \cdot \left[ 0,5 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{R \cdot x - u \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D \cdot R \cdot t}} \right) + 0,5 \cdot \exp \left( \frac{u \cdot x}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{R \cdot x + u \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D \cdot R \cdot t}} \right) \right]$$

$$R = 1 + \frac{X_T \cdot k_d}{\varepsilon} \quad \text{og}$$

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} \exp(-\tau^2) \cdot d\tau$$

Symbolforklaring:	
$C_u(x, t)$	Stofkoncentration i dybden $x$ i kulfilteret til tiden $t$
$C_i$	Stofkoncentration i vandet tilledt kolonnen
$D$	Dispersionskoefficienten
$\varepsilon$	Den effektive porøsitet
$X_T$	Bulk densitet af kulfilteret
$K_d$	Lineær fordelingskoefficient
$u$	Gennemsnitlig porehastighed I filteret

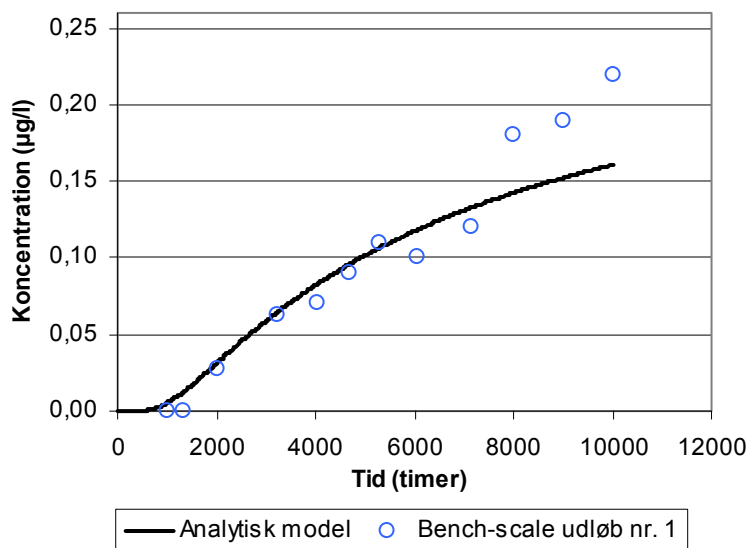
### 6.3.1 Bench-scaleanlæg

Den analytiske model er anvendt på gennembrudskurven for delkolonne 1 med kultypen F400 i bench-scaleanlægget. I nedenstående tabel 6.5 ses parametre anvendt i modellen.

Tabel 6.5. Parametre for bench-scaleanlægget anvendt i den analytiske model.

Parametre		
Diameter	(m)	0,0985
Længde	(m)	0,32
Flow	(ml/min)	800
Effektiv porøsitet af kullet	-	0,65
$K_d$	(l/mg)	1,15
$D$	(m <sup>2</sup> /time)	7

Resultatet af modelleringen fremgår af figur 6.11, hvor der ses bedst fit til måledata initielt. Efter ca. 7000 timer overestimerer modellen kapaciteten. Dette kan skyldes, at bench-scaleanlægget preloads med naturligt organisk materiale, således at kapaciteten nedsættes, hvilket ingen af modellerne er i stand til at modellere. Den estimerede dispersionskoefficient er meget høj sammenlignet med den anvendt i AQUASIM. Den høje værdi kan skyldes, at modellen ikke medtager den indre porestruktur, og dermed er det nødvendigt at operere med en kunstigt høj dispersionskoefficient. Selv om modellen kun giver et godt fit initielt, er den stadigvæk anvendelig. Fordelen ved den analytiske model er, den er simpel at anvende og hurtigt kan anvendes til at modellere gennembrudskurverne for et kolonneforsøg. Det er dog vigtigt, at estimatet for dispersionskoefficienten ikke betragtes som en "sand værdi".



Figur 6.11. Analytisk model anvendt på data fra bench-scale anlæg.

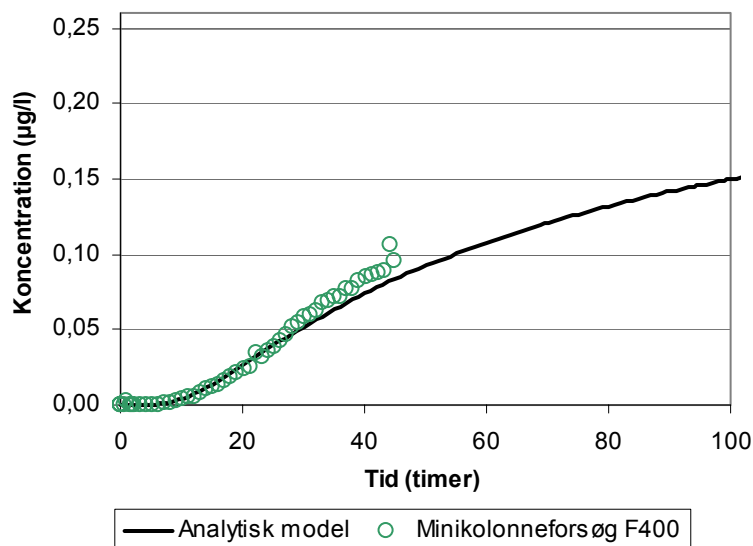
### 6.3.2 Minikolonner

Den analytiske model er ligeledes anvendt på data for samme minikolonnesforsøg, som er modelleret i AQUASIM. I nedenstående tabel 6.6 ses parametre anvendt i modellen.

Tabel 6.6. Parametre for minikolonnen anvendt i den analytiske model.

<b>Parametre</b>		
Diameter	(m)	0,004
Længde	(m)	0,012
Flow	(ml/min)	5
Effektiv porøsitet af kullet	-	0,65
$K_d$	(l/mg)	1,15
D	(m <sup>2</sup> /time)	1

Resultatet af fit med den analytiske model ses på figur 6.12, hvor det ses, at der er god overensstemmelse mellem modellen og måledata initielt. Efter ca. 30 timer ses en lidt lavere kapacitet for modellen sammenlignet med minikolonnesforsøget. I modelleringen med AQUASIM sås en god sammenligning mellem måledata og model for hele gennembrudskurven. Igen ses en høj dispersionskoefficient sammenlignet med den værdi, der er estimeret i AQUASIM, hvilket igen tyder på, at det er nødvendigt at medtage indre massetransport i modellen.



Figur 6.12. Analytisk model anvendt på data fra minikolonneforsøg.

#### 6.4 Sammenfatning

Modellering af sporstofforsøg udført på delkolonne 1 i bench-scale anlægget inden drift og efter 488 dages drift viser, at gennem forsøgsperioden stiger dispersionskoefficienten en faktor 20, exchangekoefficienten for makroporer reduceres en faktor 4 og exchangekoefficienten for mikroporer reduceres en faktor 2,5. Disse ændringer formodes at skyldes udfældninger af jern og kalk samt tilstopning af porer. For sporstofforsøget udført på alle delkolonner ses dispersionskoefficienten imidlertid kun at stige en faktor 2 under drift og kun exchangekoefficienten for makroporer reduceres.

Følsomhedsanalyse på sporstofmodellen viste, at det var muligt at bestemme de tre parametre: dispersionskoefficienten, exchangekoefficienten for mikroporer og exchangekoefficienten for makroporer uafhængigt af hinanden. Analysen viste ydermere, at modellen er mest følsom over for ændringer i dispersionskoefficienten og exchangekoefficienten for makroporer.

Modellering af gennembrudskurver i bench-scale anlægget i en samlet model for alle tre delkolonner, viser at det er muligt at opnå god sammenligning mellem model og eksperimentelle data. Der ses bedst modellering af gennembrudskurver for udløb 2 og 3, hvilket kan skyldes at delkolonne 1 påvirkes af udfældning af jernoxider, og dermed er udsat for større dispersion.

Det er muligt at opnå en god modellering af minikolonneforsøget, der skalerede til bench-scale anlæggets udløb 1 for F400. For at modellere minikolonneforsøget skal der anvendes en meget lav exchangekoefficient for makroporer, hvilket kan skyldes at diffusionen ind i makroporerne reduceres, når kulparklerne knuses. Dette understøttes af minikolonneforsøgene, der viste, at diffusionen ind i partiklerne afhænger af partikelstørrelsen for F400.

Modellering af kulkolonner med AQUASIM har vist sig at være lovende, det vil dog kræve yderligere udvikling af modellen og modellering af data både fra denne undersøgelse og fra andre anlæg. Det er derfor på nuværende tidspunkt ikke muligt at anvende modellering som basis for opskalering til fuldscale anlæg.

Generelt viser resultaterne at den analytiske model giver god sammenligning med måledata, men at det er nødvendigt at medtage indre massetransport, hvis et bedre fit ønskes. Ligeledes er den estimerede dispersionskoefficient kunstigt høj, således at den må betragtes som en modelparameter og ikke en "sand" værdi.

# 7 Generel diskussion

## 7.1 Rensningskapaciteter

I bench-scale anlægget er der anvendt realistiske hydrauliske opholdstider og filterhastigheder og må betragtes som værende repræsentativt for et fuldskalaanlæg med den givne indløbskoncentration af pesticid og NVOC. Der er således god overensstemmelse mellem bench-scale anlæggets gennembrudskurver og data fra fuldskalaanlægget på Hvidovre Vandværk, om end der kun er relativt få og usikre data fra fuldskalaanlægget.

**Bench-scale forsøget** gav meget flade gennembrudskurver for både BAM og atrazin, hvilket indikerer en lang massetransportzone. Det vil sige, at rensningskapaciteterne i de undersøgte kultyper vil være særdeles afhængige af, hvilke udløbskrav der sættes. Ved lave udløbskrav (f.eks. detektionsgrænsen 0,01 µg/l) havde kultypen Chemviron Filtrasorb F400 den største rensningskapacitet for både BAM og atrazin. Denne kultype havde dog en stejlere gennembrudskurve end de øvrige undersøgte kultyper, og vil derfor have en lavere kapacitet ved højere udløbskrav. Ved et udløbskrav på 0,1 µg/l havde kultypen Lurgi Hydrarffin CC 8×30 den højeste kapacitet for BAM, mens det stadig var kultypen Chemviron Filtrasorb F400, der havde den højeste kapacitet for atrazin. Generelt var de forskellige kulturens kapacitet dog overraskende ens set i lyset af de forskellige fremstillingsmaterialer og forskellige porestrukturer. Endvidere var rensningskapaciteten for BAM af samme størrelsesorden som for atrazin, hvilket er overraskende, idet BAM er væsentlig mere polær (hydrofil) end atrazin.

Bench-scale forsøg er langvarige og kostbare, og der blev derfor også udført en række simple **adsorptionsisotermforsøg**. Rensningskapaciteterne bestemt i disse forsøg var 2-4 gange højere end rensningskapaciteterne bestemt i bench-scale anlægget. Denne forskel skyldes sandsynligvis, at der i bench-scale forsøget ikke var ligevægt mellem den sorberede koncentration og koncentrationen i væskefasen pga. den korte opholdstid i kolonnerne. Dette understøttes af, at der i adsorptionsisotermforsøgene først blev opnået ligevægt efter ca. 17 døgn. Den lange ligevægtstid var overraskende, idet sorptionen i litteraturen ofte måles efter blot 1-7 døgn. Når der kræves så lang kontaktid, før der blev opnået ligevægt, skyldes det sandsynligvis det store overfladeareal i mikroporestrukturen, og det tager derfor lang tid inden pesticidmolekylerne diffunderer ind i bunden af mikroporerne.

Foruden vand fra Hvidovre Vandværk blev rensningskapaciteten for to andre vandtyper (vand fra Kisserup Vandværk og vand uden indhold af salte og organisk stof (MilliQ-vand)) bestemt i adsorptionsisotermforsøgene. Rensningskapaciteten for BAM var stort set ens for de to naturlige vandtyper, mens rensningskapaciteten for atrazin var 2-3 gange større med vand fra Kisserup Vandværk end i vand fra Hvidovre Vandværk. Indholdet af NVOC i de to vandtyper var ikke væsentligt forskelligt (tabel 2.6), men karakteren af det organiske stof formodes at være forskellig, idet vandet stammer fra to forskellige magasintyper. Karakteren af det organiske stof formodes derfor at have større indflydelse på sorptionen af atrazin end på sorptionen af BAM. For begge stoffer var sorptionskapaciteten i de naturlige vandtyper væsentligt

lavere (11-36 gange) end sorptionskapaciteten bestemt i MilliQ-vand (11-36 gange lavere). Rensningskapaciteter i MilliQ-vand er imidlertid ofte de eneste data som opgives fra aktivt kul leverandører, selv om disse data i bedste fald kun kan bruges til en grov indbyrdes sammenligning mellem kultypers rensningskapacitet. Selv dette skal tages med stort forbehold, da der er mange faktorer, der bestemmer en given kultypes evne til at fjerne et bestemt stof.

## 7.2 Opskalering

Et væsentligt aspekt af projektet har været at undersøge, hvordan der ressourceeffektivt kan opskaleres fra lille skala til virkelighedsnær skala. I dette projekt er resultaterne fra bench-scale anlægget brugt som reference for virkelighedsnære forhold.

**Isotermforsøg:** Det simpleste ville være at nøjes med at bestemme adsorptionsisotermene og herfra vurdere kapaciteten i fuld skala. I den forbindelse er det væsentligt at udføre laboratorieforsøgene med den aktuelle vandtype. For BAM og vand fra Hvidovre Vandværk gav isotermforsøgene en ca. 3 gange større kapacitet sammenlignet med bench-scale forsøget. Ved at anvende en sikkerhedsfaktor på 3 kunne isotermforsøgene således anvendes til kapacitetsbestemmelse i det aktuelle tilfælde.

**Minikolonneforsøg:** Minikolonneforsøg er i princippet velegnede til at forudsige rensningskapaciteter i virkelighedsnær skala, når der anvendes en korrekt skaleringsmodel. Det er dog på nuværende tidspunkt ikke muligt at anvende minikolonneforsøg til at forudsige rensningskapaciteter i fuldskalaanlæg, da der er en del problemer med metoden. Et af problemerne er, at det ikke uden forudgående erfaring er muligt at udpege den rette skaleringsformel. Hvis en forkert formel vælges, risikerer man enten en stor over- eller en stor underestimering af kapaciteten. Ydermere er minikolonner ikke i stand til at medtage effekten af preloading med naturligt organisk stof. Dette gør, at minikolonnerne kraftigt overestimerer kapaciteten af kullet, når der opskaleres til fuldskalaanlæg.

**Modellering:** Modellering vha. programmet AQUASIM på basis af viden om adsorptionsisotermene med den aktuelle vandtype kan vise sig at være et godt supplement til minikolonneforsøg til at forudsige rensningskapaciteten i virkelighedsnær skala. Men dette kræver forudgående viden om det aktive kuls og forureningsstoffets egenskaber, bl.a. vedrørende indre massetransport i kulparklerne. En sådan viden kan delvis opnås gennem sporstofforsøg med den aktuelle kultype.

## 7.3 Praktiske aspekter

**Tryktab/tilbageskyl:** Både i forsøgene med bench-scale kolonner og forsøgene med minikolonner opstod der væsentlige problemer med trykfald. For bench-scale anlægget kunne problemet løses enkelt ved manuel afskrabning af det tynde overfladelag, der var tilstoppet med jernoxider. Tilsvarende manuel afskrabning kan i princippet let udføres i fuldskalaanlæg, såfremt der afsættes plads i konstruktionen og der etableres et mandehul.

I praksis udstyres aktivt kulanlæg ofte med et arrangement for tilbageskyl. Erfaringer fra aktivt kulkolonner i Hvidovre kunne tyde på, at tilbageskylningen kan omplacere kullet, så pesticidbelastede kulparkler kan vandre ned i kolonnen, hvorved der kan afgives pesticid til det frie vand. I

sådanne tilfælde vil der være gennembrud før hele kolonnens kapacitet er opbrugt. Det kan derfor muligvis være økonomisk fordelagtigt at udelade tilbageskylsarrangementet og i stedet give mulighed for manuel rengøring af kuloverfladen. Ved at have mulighed for manuel inspektion kan det også let undersøges, om det aktive kul er ensartet fordelt i kulkolonnen og dermed, hvor kuloverfladen er placeret i forhold til prøveudtagningspunkterne.

***Sporstofforsøg:*** Det er i projektet uventet konstateret, at den tilsatte "ledningsevne" i form af NaCl ikke kunne genfindes fuldt ud. Der er endnu ikke fundet et alternativ til salttilsætningen. En ideel tracer ville være tritium.





# 8 Konklusioner

Forsøgene med fjernelse af BAM og atrazin i forskellige vandtyper, med forskellige alment anvendte aktivt kultyper, og i forskellige skalaer, har vist følgende:

## Bench-scale anlæg

1. De undersøgte tre kultyper, dvs. Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0.8 og Lurgi Hydraffin CC 8×30, har stort set samme kapacitet til at fjerne BAM og atrazin fra grundvand fra Hvidovre Vandværk.
2. Forsøgene viste overraskende, at rensningskapaciteten for BAM og atrazin er i samme størrelsesorden på trods af, at BAM er væsentligt mere hydrofilt (polært) end atrazin.
3. Bench-scale kolonner med en kolonnelængde på mindst 64 cm opsat på Hvidovre Vandværk viste en rensningskapacitet for BAM på 48-57 µg BAM/g AC, hvis indløbskoncentrationen for BAM var 0,27 µg/l og udløbskoncentrationen skal være mindre end 0,01 µg/l. Hvis udløbskoncentrationen skal være mindre end 0,1 µg/l var kapaciteten 20-34 µg BAM/g AC. De tilsvarende kapaciteter for atrazin var 43-66 µg atrazin/g AC, ved en udløbskoncentration mindre end 0,1 µg/l, og 15-27 µg atrazin/g AC ved en udløbskoncentration mindre 0,01 µg/l.

## Isotermforsøg

4. Adsorptionsisotermer blev bestemt med konstant kulkoncentration. Dette anses for mere virkelighedsrelevant end forsøg med varierende kulkoncentration, hvor dækningsgraden af organisk stof i sådanne forsøg vil variere, hvorved der både bestemmes en isoterm for pesticid og en isoterm for organisk stof.
5. For at opnå ligevægt i isotermforsøg skal forsøgene strække sig over 2-3 uger. Ifølge den internationale litteratur udføres mange isotermforsøg kun over få timer eller få dage.
6. Sorptionseffektiviteten for BAM angivet som  $K_d$ -værdi er 1,15 – 1,68 m<sup>3</sup>/g AC afhængig af kultype og vandtype. De tilhørende  $K_d$ -værdier for atrazin er 0,91 – 2,54 m<sup>3</sup>/g AC.
7. Rensningskapaciteter for BAM og atrazin bestemt vha. adsorptionsisotermer er 2-4 gange større end bestemt ud fra bench-scale forsøg. Med vand fra Hvidovre Vandværk fandtes for BAM kapaciteter på 167-186 µg BAM/g AC. Anvendes MilliQ-vand er kapaciteten for BAM 2700-3600 µg BAM/g AC. Et indhold af NVOC på 1-2 mg/l reducerer således rensningskapaciteten væsentligt i forhold til rent vand.

## Minikolonneforsøg

8. Minikolonner kan på nuværende grundlag ikke anvendes til at forudsige rensningskapaciteter og gennembrud i fuldskaalanlæg, da minikolonner ikke kan tage højde for preloading med organisk stof. Herudover er det ikke muligt på forhånd at forudsige, hvilken

skaleringsformel, der skal bruges. Dette kræver forudgående erfaring med den aktuelle kulstype.

### **Modellering:**

9. Ved hjælp af programmet AQUASIM synes det muligt at forudsige rensningskapaciteten for BAM i virkelighedsnær skala (bench-scale) ved at anvende  $K_d$ -værdien bestemt i isotermforsøg og ved at anvende data fra sporstofforsøg i bench-scale anlægget. Det er dog på nuværende tidspunkt ikke muligt at anvende modellen til en generel opskalering af kulkolonner. Dette vil kræve yderligere udvikling og modellering.
10. Både forsøgene med minikolonner og computer-modelleringen har vist, at aktivt kuls effektivitet over for BAM og atrazin er begrænset af diffusionen inde i kulpartiklernes fine porestruktur. Dette afspejles også af, at ligevægt i isotermforsøgene først opnås efter 2-3 uger på trods af, at kulpartiklernes diameter kun var ca. 50  $\mu\text{m}$ . Computer-modelleringen har dog vist, at ca. 14 % af den samlede sorptionskapacitet for BAM med F400 er knyttet til det mobile vand på og i nærheden af kuloverfladen.

Overordnet har projektet vist, at aktivt kul kan anvendes til effektivt at fjerne BAM fra grundvand, og at rensningskapaciteten for BAM overraskende er af samme størrelsesorden som mindre polære stoffer, f.eks. atrazin. Endvidere var rensningskapaciteten for de undersøgte kultyper relativt ens på trods af, at kultyperne er fremstillet af forskellige råmaterialer.

## 9 Referencer

- Arvin, E., H-J. Albrechtsen, J.P. Arcangeli, R. Boe-Hansen, J.N. Andersen og C. Stamer. 1998. Miljøprojekt Nr. 391. Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfilre. Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., og E. Teller. 1938. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309-319.
- Cerminara, P.J., G.A. Sorial, S.P. Papadimas, M.T. Suidan, M.A. Moteleb, og T.F. Speth. 1995. Effect of influent oxygen concentration on the GAC adsorption of VOCs in the presence of BOM. *Water Research*, **29**, (2), pp 409-419.
- Christensen, T. og T. Kagstrup. 2002. Fjernelse af BAM og atrazin fra grundvand med aktivt kul i minikolonnesøg. Eksamensprojekt fra Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- Clausen, Liselotte, Niels P. Arildskov og Flemming Larsen. 2002. Nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 35 2002.
- Crittenden, J C., J.K. Berrigan og D.W. Hand. 1986. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **58**, (4), pp312 -319.
- Crittenden, J. C., J.K. Berrigan og D.W. Hand. 1987. Design of rapid fixed bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *J. of Environmental Engineering* **113**, (2), pp243-259.
- Crittenden, J. C., P.S. Reddy, H. Arora, J. Trynoski, D.W. Hand, D.L. Perram og S.R. Summers. 1991. Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal American Water works association*, **83**, (1), pp 77-87.
- Edell Å. 1997. Effects of Natural Organic Matter on Herbicide Adsorption to Activated Carbon. Doktorsavhandlingar vid Department of Sanitary Engineering, Chalmers University of Technology, **1298**.
- Genuchten, M. Th. Van og W.J. Alves. 1982. Analysis solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S. department of agriculture. Technical Bulletin no. 1661.
- Grundvandsovervågning 2002. Rapport udarbejdet af Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse samt Miljø og Energiministeriet.
- Haist-Gulde, B., G. Baldauf og H.J. Brauch. 1995. Removal of organic micropollutants by activated carbon. In: *Drinking Water and Drinking Water Treatment*, Ed. J. Hrubec. pp. 103-108.

Knappe, D.R.U. og V.L. Snoeyink. 1995 (a). Predicting the removal of Atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport til Compagnie Générale des Eaux. University of Illinois at Urbana-Champaign.

Knappe, D.R.U., V.L. Snoeyink, M.J. Prados, M.M. Bourbigot, og K. Alben. 1995 (b). Determining life of fresh and operating GAC filters for atrazine. In proc. of the AWWA annual conference, Anaheim, CA, June 18-22.

Knappe, D.R.U., V.L. Snoeyink, P. Roche, M.J. Prados og M.M. Bourbigot. 1997. The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of Atrazine removal by GAC adsorbent. Water Research, 31:2899-2909.

Knappe, D.R.U., Y. Matsui og V.L. Snoeyink. 1998. Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters. Env. Sci. Technol., 32:1694-1698.

Lebeau, T., C. Lelièvre, D. Wolbert, A. Laplanche, M. Prados og P. Coté. 1999. Effect of natural organic matter loading on the Atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. Water Research, 33:1695-1705.

Linders, J.B.H.J., J.W. Jansma, B.J.W.G. Mensink og K. Otermann. 1994. Pesticides: Benefaction or Pandora's box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides. Rapport no. 679101014. National institut of public health and environmental protection. Bilthoven, The Netherlands.

Jørgensen, Peter R. og Jens P. Kistrup. 2002. Vurdering af koncentration og varighed af BAM-forurening i grundvand. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 36 2002.

Matsui, Yoshihiko, Tasuku Kamei, Etsuro Kawase, Vernon L. Snoeyink, og Norihito Tambo. 1994. GAC adsorption of intermittently loaded pesticides. Journal American Water works association, **86**, (9), pp. 91-102.

Miljøstyrelsen. 1997. Boringskontrol på vandværker. Vejledning fra miljøstyrelsen nr. 2 1997. Miljø og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 2002. Miljøstyrelsesprojekt Nr. 732 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Miljø- og Energiministeriet.

Miljøstyrelsen. 2000. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 12 2000. Afgivelse af stoffer fra filtermaterialer til drikkevand. Miljø- og Energiministeriet.

Najm, Issam N., Vernon L. Snoeyink, W. Lykins Jr., Jeffrey Q. Adams. 1991. Using powdered activated carbon: A critical review. J. Am. Water Works asso., **83**, pp. 65-76.

Nakagawa, Y., K. Izumi, N. Oikawa, T. Sotomatsu, M. Shigemura og T. Fujita. 1992. Analysis and prediction of hydrophobicity parameters of substituted acetanilides, benzamides and related aromatic compounds. Environmental Toxicology and Chemistry, 11: 901-916.

Pelekani, C. og V.L. Snoeyink. 2001. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. Carbon **39**, pp. 25-37.

PhysProp database. 2002. Syracuse research corporation. Url: <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm>

Reichert, P. 1998. AQUASIM 2.0 – Tutorial. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic systems. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG). CH-8600 Dübendorf, Switzerland. Url: [www.aquasim.eawag.ch/e\\_aquasim\\_manual.html](http://www.aquasim.eawag.ch/e_aquasim_manual.html) (Download af tutorial).

Shmidt, J.L., A.W. Pimenov, A.I. Lieberman og H. Y. Cheh.1997. Kinetics of adsorption with Granular, powdered carbon and fibrous activated carbon. *Separation Science and technology*, **32**, (13), pp 2105-2114.

Snoeyink, Vernon L. 1990. Adsorption of Organic Compounds. In *Water Quality and Treatment*. F.W. Pontius, ed. (United States: McGraw-Hill, inc.). pp. 781-875.

Sontheimer, H., J.C. Crittenden og R.S. Summers.1988. Activated Carbon for Water Treatment. DVGW Forschungsstelle, Engler Bunte Institut. University Stuttgart, Germany.

Tomlin, C. (ed.). 1994. *The Pesticide Manual. Incorporating the Agrochemicals Handbook*. 10<sup>th</sup> Ed. Crop Protection Publications.

Verschuere, K. (ed.). 1996. *Handbook of Environmental data on Organic Chemicals* (3<sup>rd</sup> Ed.), Van Nostrand Reinhold.

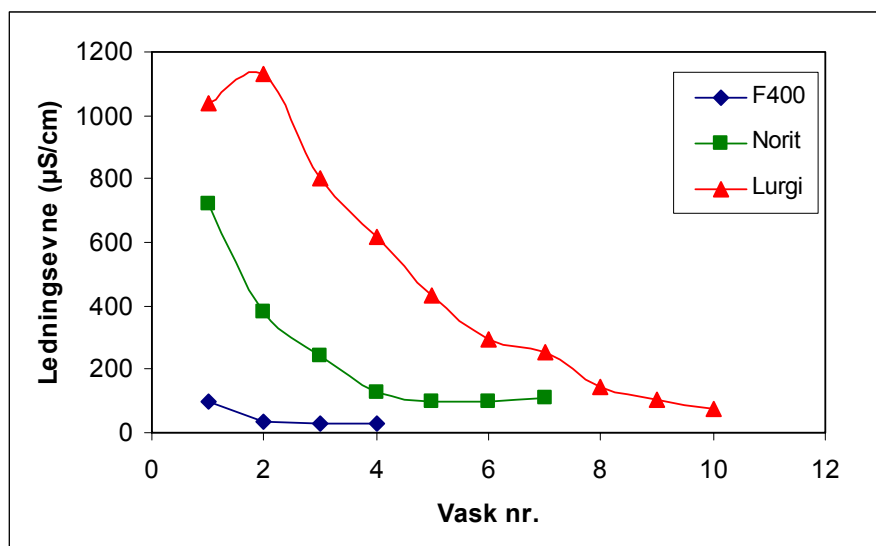
Vidic, R.D., G.A. Sorial, S.P. Papadimas, M.T. Suidan, og T.F. Speth.1992. Effect of molecular oxygen on the scaleup of GAC adsorbers. *Journal American Water Works Association* **84** (8), pp 98-105.

Wang, Gen-Shuh og Alben K.T. 1998. Effect of preadsorbed background organic matter on granular activated carbon adsorption of atrazin. *The Science of the Total Environment* **224**, pp 221-226.



## Bilag A. Vask af kul til forsøg

Vask af kul foregår ved at der til 300 g kul er tilsat 3 l MilliQ-vand. Efter sedimentering udskiftes vandfasen (ca. 2 l), og ledningsvejen måles (figur A.1).



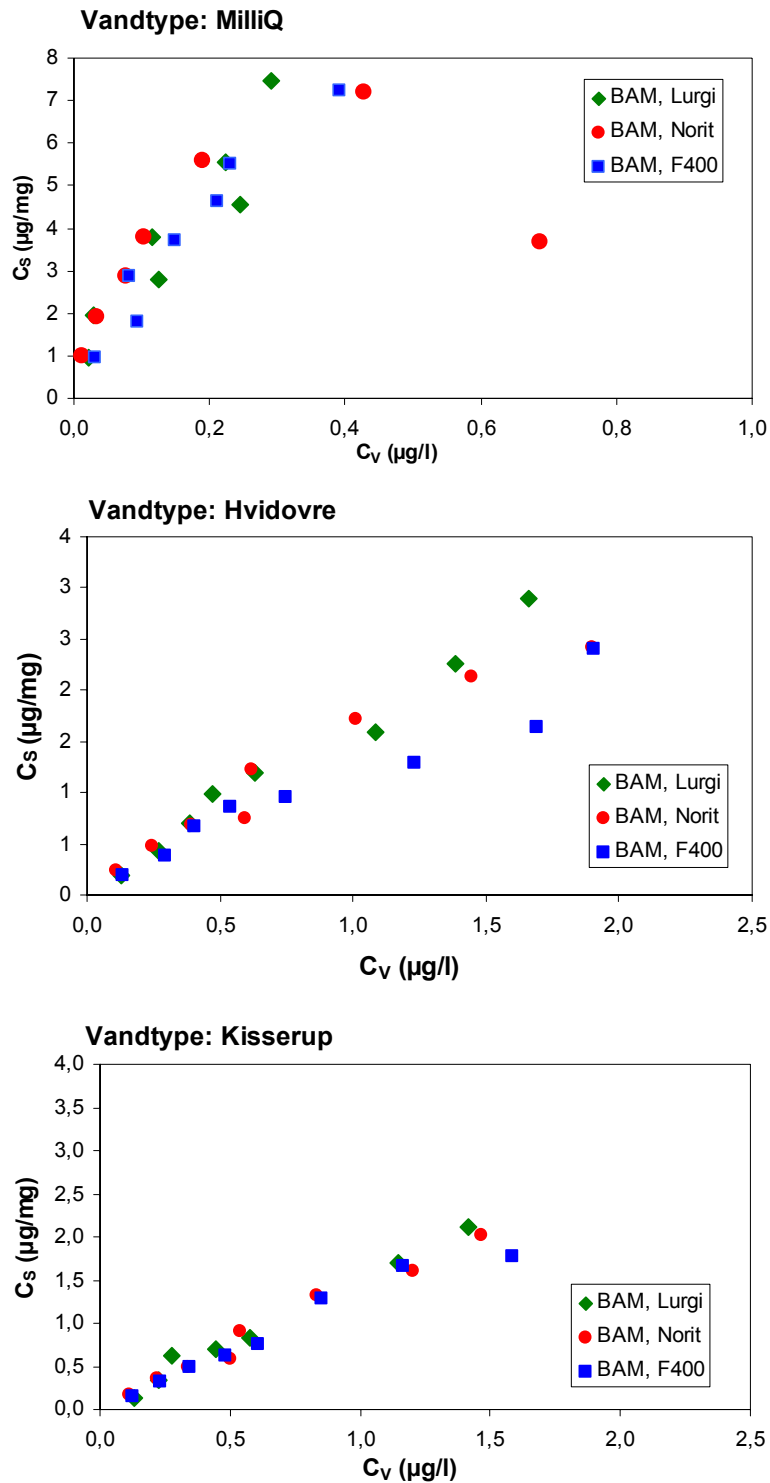
Figur A.1: Ledningsevne målt i "vaskevand" fra kulsuspensionerne.

Der er stor forskel på den målte ledningsevne i vandet fra de valgte kultyper, men ledningsevnen falder dog for alle kultyper ved gentagne udskiftninger af vandfasen.

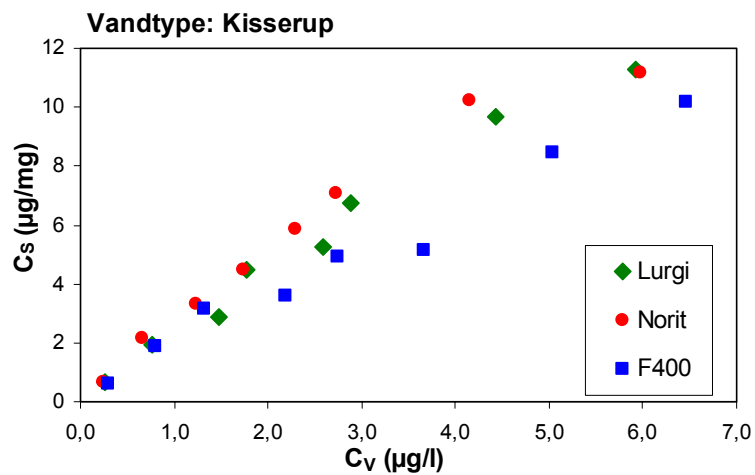
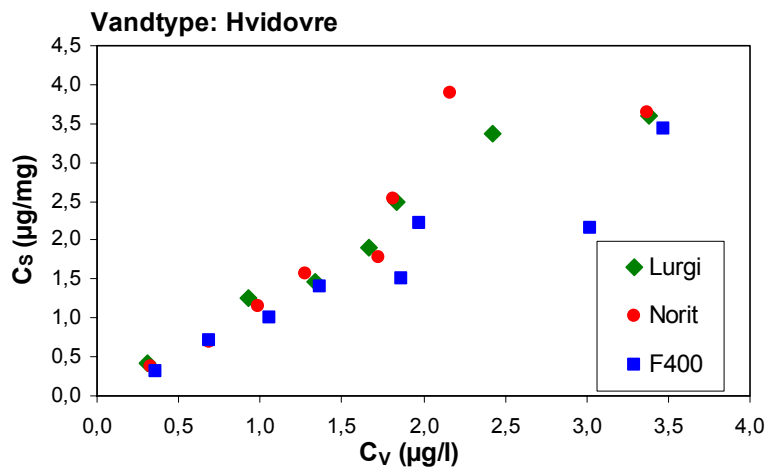
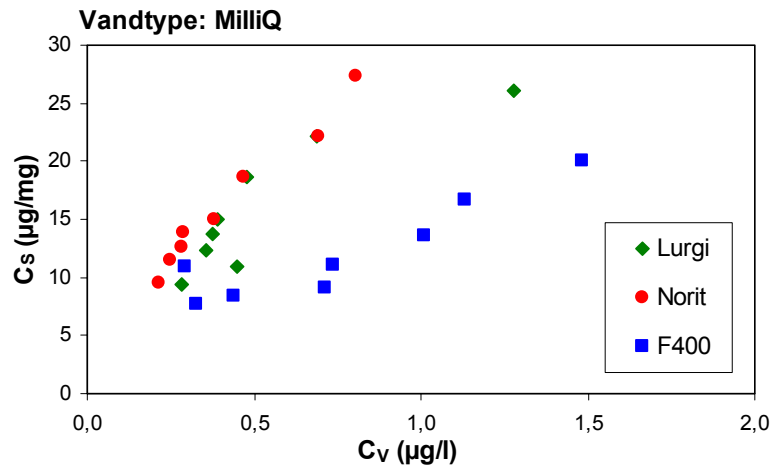




# Bilag B. Adsorptionsisotermer for de udvalgte kultyper



Figur B.1. Data fra isothermforsøg med BAM og kultyperne Chemviron Filtersorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydr Raffin CC 8 x 30. Forsøgene er udført med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk.



Figur B.2. Data fra isothermforsøg med atrazin og kultyperne Chemviron Filtrasorb F400, Norit ROW 0,8 og Lurgi, Hydriffin CC 8 x 30. Forsøgene er udført med MilliQ-vand, vand fra Hvidovre Vandværk og vand fra Kisserup Vandværk.