MILJØMINISTERIET

Miljøstyrelsen

Arsenfjernelse på danske vandværker

Loren Ramsay
Watertech a/s

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 8 2005

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

1 STRATEGI OG UDFØRTE AKTIVITETER 15

1.1 STRATEGI 15
1.2 FASE 1 15
1.2.1 Litteraturgennemgang 15
1.2.2 Dataindsamling 15
1.2.3 Udvælgelse af vandværker 15
1.2.4 Besigtigelse og prøvetagning 16
1.2.5 Kemiske analyser 16
1.3 SEMINAR 17
1.4 FASE 2 17
1.5 PJECE OM ARSEN 17

2 RENSNINGSMETODER I LITTERATUREN 18

2.1 FLOKKULERING/FILTRERING 18
2.2 JERNDOSERING 19
2.3 JERNOXID SORPTIONSMEDIE 20
2.4 AKTIVERET ALUMINA 20
2.5 IONBYTNING 21
2.6 ENHANCED LIME SOFTENING 21
2.7 OMVENDT OSMOSE 22
2.8 FYTOFILTRERING 22

3 PROJEKTRESULTATER OG TOLKNINGER 23

3.1 ANLÆG 24
3.1.1 Indvindingsboringer 24
3.1.2 Beluftning 25
3.1.3 Reaktionsbassin 25
3.1.4 Filter 26
3.1.5 Rentvandstank 27
3.2 DRIFT 28
3.2.1 Årlig produktion 28
3.2.2 Udnyttelse af driftstimer 29
3.2.3 Opholdstid i reaktionsbassin 29
3.2.4 Filterhastighed 30
3.2.5 Kapacitet af rentvandstank 31
3.2.6 Skyllehyppighed 32
3.2.7 Udskiftning af filtersand 33
3.2.8 Bortskaffelse af arsen 33
3.2.9 Driftsforhold ved vandværksbesøget 34
3.3 GRUNDVANDSKEMI 35
3.3.1 pH 35
3.3.2 Redoxforhold 36
3.3.3 Arsenindhold 39
3.3.4 Jern og mangan 40
3.3.5 Anionerne nitrat, sulfat og klorid 41
3.3.6 Ionbytningsgrad 42
3.3.7 Konkurrerende ioner 43
3.3.8 Teoretisk iltbehov 44
3.4 BEHANDLINGSKEMI 45

3.4.1 Jern gennem anlægget 46
3.4.2 Arsen gennem anlægget 48
3.4.3 Arsenfjernelse 52
3.4.4 Skyllevand 53
3.4.5 Filtersandets sammensætning 57
3.4.6 Frigivelse fra filtersandet 59
3.4.7 Jern/arsen-forholdet 59
3.5 FASE 2 TILTAG 61
3.5.1 Vandværk 2: Spentrup 61
3.5.2 Vandværk 4: Højballegård 61
3.5.3 Vandværk 8: Nøbbet-Svinsbjerg 61
3.5.4 Vandværk 9: Kalkerup 62
3.5.5 Vandværk 10: Hørning Stationsby 62

4 DISKUSSION OG KONKLUSIONER 63

4.1 DISKUSSION 63
4.1.1 Konceptuelle forståelse 63
4.1.2 Reaktionsbassin 64
4.1.3 Jerndosering 64
4.2 KONKLUSIONER 64
4.2.1 Hovedkonklusioner 64
4.2.2 Projektresultater 66

5 ANBEFALINGER 69

5.1 ARSEN RENSNING 69
5.2 PJECE TIL VANDVÆRKER 69
5.3 BEHOVET FOR VIDERE UNDERSØGELSER 70

6 REFERENCER 71

Bilag A Oplysninger om indvindingsboringer
Bilag B Anlægs- og driftsdata
Bilag C Feltmålinger
Bilag D Analyseresultater, vand
Bilag E Analyseresultater, skyllevand
Bilag F Analyseresultater, filtersand
Bilag G Pjece: Arsen i drikkevandet

Appendiks Vandværksrapporter

Forord

Projektet ”Arsenfjernelse på 10 danske vandværker” blev gennemført af Watertech a/s og studerende fra Vitus Bering Danmark i samarbejde med 10 vandværker. Projektgruppen bestod af følgende personer:

Loren Ramsay, Watertech a/s, projektleder
Jette Karstoft, Vitus Bering Danmark
Tommy Abrahamsen, Vitus Bering Danmark
Lærke Overgaard, Vitus Bering Danmark
Stefan Schmidt, Vitus Bering Danmark

De 10 vandværker i projektet bestod af:

1 Dyrehaveværket, Skanderborg Kommune
2 Spentrup Vandværk I/S
3 Hover Vandværk, TRE-FOR VAND
4 Højballegård Vandværk, Horsens Kommune
5 Vibyværket, Århus Kommunale Værker
6 Farstrup Vandværk
7 Kongsted Vandværk
8 Nøbbet-Svinsbjerg Vandværk
9 Kalkerup Vandværk
10 Hørning Stationsby Vandværk

Projektet blev finansieret af midler fra Miljøstyrelsen og de 10 vandværker. En følgegruppe med nedenstående medlemmer var tilknyttet projektet:

Martin Skriver, Miljøstyrelsen (formand)
Susanne Rasmussen, Miljøstyrelsen
Solveg Nilsson, Foreningen af vandværker i Danmark, FVD
Gert Nielsen, Dansk Vand- og Spildevandsforening, DANVA

Baggrunden for projektet er, at det giftige stof arsen forekommer naturligt i visse grundvandsmagasiner i Danmark. Selv om en del af råvandets arsen fjernes i forbindelse med vandværkernes normale vandbehandling, er denne fjernelse ikke altid tilstrækkelig. Antallet af vandværker, der ikke overholder kvalitetskravet for arsen, er ikke opgjort på landsplan, da mange vandværker endnu ikke har foretaget kemiske analyser for arsen og/eller afrapporteret dette til amterne. Det formodes, at der kan være tale om 100 vandværker på landsplan. Et nyt kvalitetskrav for arsen i drikkevand trådte i kraft i december 2003. Kravet blev sat ned fra 50 µg/l til 5 µg/l ved afgang vandværk og 10 µg/l ved forbrugerens taphane.

Formålet med projektet er at belyse forhold, der har betydning for arsenfjernelse på danske vandværker ved normal behandling samt at afprøve forskellige tiltag til at forbedre arsenfjernelsen. Den omtalte belysning og afprøvning er foregået i fuldskala ved hjælp af en detaljeret gennemgang af værkerne, udtagning af prøver og kemiske analyser. Projektet har ikke haft til formål at belyse geokemiske forhold i grundvandsmagasiner.

Dette projekt supplerer et andet projekt finansieret af Miljøstyrelsen og udført af Danmarks Tekniske Universitet i 2004 på Fensmark Vandværk /Jessen, et al., 2004/.

Sammenfatning og konklusioner

Baggrund og formål

Normalt betragter vi kvaliteten af grundvandet i Danmark som god, men der findes en række undtagelser. I byområder kan grundvandet være forurenet med pesticider eller chlorerede opløsningsmidler. I sårbare landområder kan grundvandet være forurenet med nitrat. Hertil kommer, at visse magasiner kan indeholde vand med en dårlig kvalitet fra naturens egen hånd. Det drejer sig om fx saltvand eller fluorid.

I forbindelse med de nye kvalitetskrav til drikkevand, der trådte i kraft i december 2003, er et nyt problematisk stof kommet på landkortet. Stoffet er arsen, et giftigt stof, der forekommer naturligt i visse grundvandsmagasiner. Kvalitetskravet blev sat ned fra 50 µg/l til 5 µg/l "ved indgang til ejendom" og 10 µg/l "ved forbrugers taphane". Dette har medført, at mange vandværker ikke længere kan overholde kvalitetskravet.

Stoffet arsen kom for alvor i verdens søgelys omkring 1993, hvor koncentrationer på flere hundrede µg/l blev fundet i drikkevandet i Bangladesh og den østlige del af Indien. Disse koncentrationer er så høje, at titusinder er blevet syge med diverse kroniske lidelser eller kræft. I dag ved vi, at mange andre lande verden over har alvorlige problemer med arsen i grundvandet. Verdens Sundhedsorganisation (WHO) har kaldt arsen i drikkevand "Den største masseforgiftning i historien".

I Danmark overstiger koncentrationen af arsen i grundvandet sjældent 50 µg/l. En del arsen fjernes i forbindelse med vandværkernes normale vandbehandling, og koncentrationer i drikkevandet overstiger derfor sjældent 25 µg/l. Arsen findes hovedsagelig i visse magasiner i Østjylland, på Fyn samt på Vest- og Sydsjælland. Råvand fra omkring 16 % af alle undersøgte vandværksboringer i Danmark indeholder mere end 5 µg/l.

Principielt kan det danske arsenproblem løses enten ved at flytte indvindingsboringer til uforurenede magasiner eller ved at rense specifikt for arsen på vandværkerne. Da arsenforurenet grundvand ofte findes i større geografiske områder, vil det ofte ikke være praktisk at flytte indvindingsboringer. Der er derfor behov for metoder til specifik rensning af arsenforurenet grundvand.

Formålet med projektet var at belyse forhold, der har betydning for arsenfjernelse på danske vandværker ved normal behandling samt at undersøge muligheder for rensning.

Undersøgelsen

Projektet involverede 10 vandværker for at sikre, at arsenfjernelsen kunne undersøges under en bred vifte af forskellige forhold. På hvert vandværk blev der indledningsvist indsamlet detaljerede oplysninger om anlæg, drift og vandkvalitet. Disse oplysninger gav et godt grundlag for at forstå hele vandbehandlingsprocessen på det enkelte vandværk frem for at kigge isoleret på arsenfjernelse.

Herefter blev der udført en besigtigelse af hvert vandværk. Under besigtigelsen blev der udført feltmålinger og udtaget prøver af vand på forskellige trin igennem anlægget samt af filtersand og skyllevand. Prøverne blev analyseret på et laboratorium.

På basis af de indsamlede oplysninger, blev arsenfjernelsen vurderet på hvert vandværk. Der blev udarbejdet forslag til optimering af arsenfjernelsen til hvert vandværk. Disse optimeringer blev drøftet med vandværkspersonalet ved et seminar. Ved projektets afslutning havde enkelte vandværker iværksat optimeringstiltag i fuldskala. Andre vandværker udførte videre undersøgelser eller vurderinger frem for direkte optimeringer.

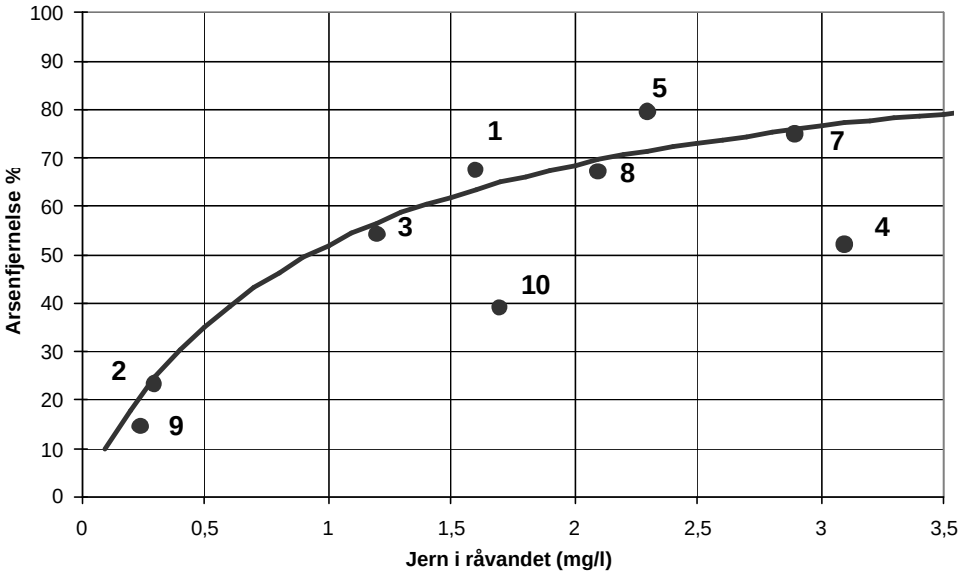
Hovedkonklusioner

Projektet har vist, at råvandets indhold af arsen typisk findes hovedsagelig på den reducerede form As(III). Arsen bliver oxideret til formen As(V) på vandværkernes sandfiltre. Oxidationen er afgørende, da As(V) fjernes betydeligt bedre end As(III). Det bemærkes, at denne konklusion er i overensstemmelse med de få tidligere undersøgelser, hvor arsens tilstandsform er blevet målt (speciering). Nu er datagrundlaget så stort, at denne konklusion kan anses som generel.

Projektet har vist, at den arsenfjernelse, der opnås ved normal vandbehandling, ofte alene afhænger af råvandets indhold af jern. Jo mere jern i råvandet, jo mere arsenfjernelse, se figuren nedenfor. Sammenhængen mellem jern og arsenfjernelsen i dette projekt følger denne ligning:

$$\text{Arsenfjernelse} = \frac{K \cdot C_{Fe}}{1 + K \cdot C_{Fe}} \cdot 100\%$$

hvor C_{Fe} er råvandets indhold af jern i mg/l, og hvor K er en konstant bestemt i dette projekt til 1,1.



Figur 1 Sammenhæng mellem jern og arsenfjernelse

To vandværker i projektet udviste en ringere arsenfjernelse end angivet ved ovenstående ligning. Målinger af filtrerede og ufiltrerede prøver for jern viste,

at en stor del af råvandets jernindhold på disse værker udfælder som små partikler i reaktionsbassinet mellem iltning og sandfiltrene. Det formodes, at dette partikulære jern "går til spilde", da arsen findes som As(III) i reaktionsbassinet og derfor binder dårligere til jernet. Målinger viser, at de frafiltrerede jernpartikler ikke indeholder særlig meget arsen. I disse tilfælde kan der formodentlig opnås en forbedret arsenfjernelse ved at bypasse reaktionsbassinet.

Projektet har vist, at råvandets indhold af mangan, jern og arsen til dels ophobes på sandfiltre gennem årene i stedet for at blive skyllet ud. Overslagsberegninger viser, at næsten al mangan tilbageholdes på filtersandet, mens mængden af tilbageholdt jern og arsen varierer fra værk til værk. Det var oftest mere end halvdelen af både jern og arsen, der blev fjernet ved returskylning.

Med undtagelse af de før omtalte vandværker med dannelse af jernpartikler allerede i reaktionsbassinet, er der ikke fundet tegn på muligheder for at optimere arsenfjernelse ved normal vandbehandling. De deltagende vandværker repræsenterer store variationer i pumpeydelse, beluftningseffektivitet, filterhastighed, filtermateriale, biologisk aktivitet i filtrene m.m. Alligevel afhænger arsenfjernelsen ved normal vandbehandling alene af råvandets jernindhold.

For god ordens skyld skal det nævnes, at der var relativ lille variation i vandværkernes pH og fosforindhold. Det kan ikke afvises, at større variation i disse eller andre parametre kunne medføre ændringer i effektiviteten af arsenfjernelsen ved normal vandbehandling.

Der findes mange metoder til specialrensning, som kan være egnede til arsenfjernelse. Disse omfatter flokkulering efterfulgt af filtrering, dosering af opløst jern uden flokkulering, efterpolering med jernoxidgranulat eller aktiveret alumina, ionbytning, enhanced lime softening og omvendt osmose. Projektet peger specielt på jerndosering og efterpolering med jernoxidgranulat som bedst egnede under danske forhold.

Jerndosering medfører en meget begrænset stigning i driftsomkostningerne og kan anvendes hvor råvand indeholder meget lidt jern i forvejen, eller hvor en overkapacitet på vandværket muliggør ombygning fra sandfiltre i parallel drift til sandfiltre i serie. Her doseres jern på efterfiltret.

Anvendelse af et efterpoleringsfilter med jernoxidgranulat er mere omkostningskrævende, men har sin berettigelse, hvor man ikke ønsker at forstyrre den nuværende vandbehandling, og hvor rentvandstanken har en tilstrækkelig kapacitet til, at råvandspumpernes ydelse kan sættes ned til et minimum. Teknikken er desuden bedre egnet end jerndosering, hvor råvandet indeholder meget arsen, samt hvor vandværket ikke ønsker at håndtere jernsalte.

Projektresultater

1) Anlægsresultater

- Dybden af de fleste indvindingsboringer varierede typisk fra 30-90 m under terræn. Enkelte boringer var kun ca. 15 m dybe, mens enkelte var ca. 150 m dybe.
- Af de 10 vandværker var der 4 med åbne enkeltfiltre, 3 med åbne dobbeltfitlre, 2 med et enkelt trykfilter samt 1 uden filteranlæg.
- Rentvandstankene varierede fra 28 m^3 til 3.000 m^3.

2) Driftsresultater

- Den årlige produktion blandt de 10 vandværker varierede fra 15.000 m^3/år til 1.174.000 m^3/år.
- Filterhastigheder på de fleste vandværker var mindre end de grænser, der typisk dimensioneres efter. Et enkelt vandværk har en filterhastighed, der kan være for stor.
- De fleste vandværker har en kapacitet i rentvandstanken, der svarer til ca. 0,5 til 1 døgns vandforbrug.
- De fleste vandværker udnytter behandlingsanlægget kun ca. 25 % af døgnets timer. Kun 2 vandværker udnytter anlægget ca. 50 % af timerne. Dette er formentlig resultat af det faldende vandforbrug over de senere år.
- De fleste vandværker har en skyllehyppighed svarende til at 500 gram jern per kvadratmeter filterareal er løbet ind til værket med råvandet. Et enkelt vandværk skyller først efter mere end 1.500 g/m^2.

3) Råvandsresultater

- I de 10 vandværkers indvindingsboringer ligger arsenindholdet normal mellem 5 og 20 µg/l. Arsenindholdet i enkelte boringer er op til ca. 30 µg/l.
- Grundvandets arsenindhold er typisk hovedsagelig As(III). Flere boringer indeholder en mindre del As(V).
- Grundvandets jernindhold varierer fra ca. 0,2 mg/l til ca. 3,0 mg/l.
- Råvandets pH-værdi var typisk i intervallet 7,5 – 8,0.
- Redoxforholdet i råvandet viste generelt nitratfrit, reduceret vand. Der var dog små mængder nitrat i råvandet fra 2 vandværker. Derfor er det konkluderet at oxidation af arsenholdigt pyrit ikke er den normale årsag til arsenforurenet grundvand i Danmark.
- Ioner som fosfat og silikat kan konkurrere med arsen i forbindelse med binding til jernoxider. Fosfatindholdet var generelt under 0,2 mg/l mens silikatindholdet var ca. 15 – 30 mg/l. Der fandtes kun ubetydelige mængder selenat i råvandet, under 0,2 µg/l, dvs. langt under koncentrationen af arsen.

4) Resultater fra vandbehandlingen

- Råvandets jernindhold omdannes til partikulært jern i reaktionsbassinet i nogle værker, men ikke i andre. Ofte bæres dette jern videre til filtrene, men i 2 vandværker, sker der en betydelig udfældning af jern i reaktionsbassinet.
- To af værkerne har betydelig biologisk aktivitet på sandfiltrene. Denne aktivitet ser ikke ud til at have indflydelse på arsenfjernelsen.
- Der blev ikke observeret forskelle i arsenfjernelse som funktion af filterhastighed eller filtermateriale.
- Filterskylning ændrer ikke meget på filtersandets indhold af jern, mangan eller arsen.
- Partikler i vandet, der løber til forfilter og efterfilter samt tørstoffet i skyllevand har et væsentlig lavere arsenindhold (i forhold til jern) end filtersand.

Summary and conclusions

Background and purpose

With a few exceptions, we consider the quality of groundwater in Denmark to be excellent. In cities, groundwater may be contaminated with pesticides or chlorinated solvents. In vulnerable areas in the open country, groundwater may be contaminated with nitrate. In addition, certain aquifers may contain poor quality groundwater from natural sources. This is the case with saltwater or fluoride.

The new set of drinking water limit values which came into force in December, 2003, shed light on a new problematic parameter. This parameter is arsenic, a poison which occurs naturally in certain groundwater aquifers. The limit value was reduced from 50 µg/l to 5 µg/l at the property line and 10 µg/l at the point of use. This means that the limit value is exceeded at many water supplies.

Arsenic came to the attention around the world in 1993, when concentrations of several hundreds of µg/l were found in drinking water in Bangladesh and the eastern part of India. These concentrations are so high that tens of thousands of people are suffering from various chronic illnesses or cancer. Today, we know that many countries all over the world have problems with arsenic in groundwater. The World Health Organization (WHO) calls arsenic in drinking water "the worst mass poisoning in history".

In Denmark, concentrations of arsenic in groundwater seldom exceed 50 µg/l. Some of the arsenic is removed during normal water treatment and concentrations in drinking water seldom exceed 25 µg/l. Arsenic is mainly found in aquifers in eastern Jutland, the island of Fünen, as well as in western and southern Zealand. Raw water from approximately 16 % of all investigated abstraction wells in Denmark contain more that 5 µg/l arsenic.

In principle, the Danish arsenic problem could be solved by moving abstraction wells to uncontaminated aquifers or by treating the water specifically for arsenic. Since arsenic contamination is often found in larger geographical areas, it is often impractical to move abstraction wells. Therefore, there is a need for establishing specific treatment methods for removing arsenic from groundwater.

The purpose of this project is to investigate conditions which have an effect on the removal of arsenic at Danish waterworks during normal water treatment, as well as to investigate possibilities of specific arsenic treatment.

Investigations

The project involved 10 waterworks in order to ensure that arsenic removal could be investigated in a wide variety of conditions. At each waterworks, detailed information on the treatment plant, operation and water quality was initially collected. This information provided a useful basis for a holistic understanding of the water treatment process as opposed to an isolated investigation of arsenic removal.

Subsequently, an inspection round was carried out at the waterworks. During the visits, field measurements were carried out, and samples of water at different steps throughout the treatment plan were collected. In addition, samples of filter sand and backwash water were collected. The samples were analysed at a commercial laboratory.

On the basis of the collected information, the arsenic removal at each waterworks was evaluated. Recommendations for optimising arsenic removal were prepared for each waterworks. These recommendations were discussed with the personnel at a seminar. At the conclusion of the project, several waterworks had carried out full scale improvements. Other waterworks opted to carry out additional investigations.

Main conclusions

The project shows that the content of arsenic in raw water is typically found primarily in the reduced form As(III). The arsenic is oxidised to As(V) while passing through the sand filters. This oxidation is crucial, since As(V) is removed better than As(III). It should be noted that oxidation on the sand filters is in agreement with the sparse data from previous Danish investigations where the speciation of arsenic was carried out. The data is now so well-founded, that this conclusion is now considered general.

The project shows that arsenic removal during normal water treatment is often only dependent on the concentration of iron in the raw water. The more iron, the better the removal, see below. The relationship between iron and arsenic removal in this project follows the equation:

$$\text{Arsenic removal} = \frac{K \cdot C_{Fe}}{1 + K \cdot C_{Fe}} \cdot 100\%$$

where C_{Fe} is the content of iron in raw water in mg/l, and K is a constant with the value in this project of 1.1.

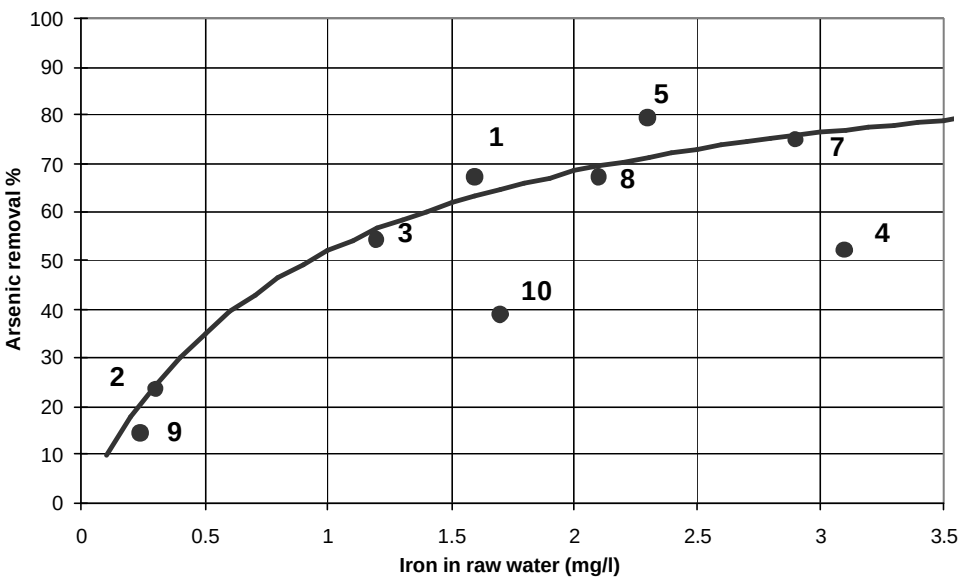


Figure 1: Relationship between iron and arsenic removal

Two waterworks in this project show poorer arsenic removal than expected according to the figure above. Measurements of iron in filtered and unfiltered samples show that a significant proportion of the iron in these waterworks precipitates as small particles in the holding basin between aeration and filtration. It is assumed that this iron "goes to waste", since arsenic is found as As(III) in the holding basin and therefore binds more poorly to the iron. Measurements have shown that these particles do not contain much arsenic. In this type of situation, improved arsenic removal can be expected if the holding basin is bypassed.

The project shows that the contents of manganese, iron and arsenic in the raw water are accumulated through the years on the sand filter rather than being removed during backwash. Rough estimates show that almost all the manganese is accumulated on the filter sand, while the proportion of iron and arsenic that is accumulated varies from waterworks to waterworks. Most often, more that half of the iron and arsenic is removed during backwash.

With the exception of the previously mentioned waterworks with formation of iron particles in the holding basin, additional possibilities for optimising the removal of arsenic using normal water treatment were not found. The participating waterworks represent a wide variety of pump yields, with varying effectiveness of aeration, filtering rates, filter material, biological activity in the filter, etc. Despite this variation, arsenic removal appears to depend solely on the iron content of the raw water.

For the sake of completeness, it should be mentioned that there was relatively small variation in the pH and phosphate content of the raw water. It is possible that greater variations of these or other parameters would have an effect on the arsenic removal during normal water treatment.

Many specific methods for the removal of arsenic are found. These include addition of iron with coagulants followed by filtration, addition of dissolved iron salts without coagulants, absorption on granular media such as iron oxides or alumina, ion exchange, enhanced lime softening and reverse osmosis. The project points to addition of iron salts without coagulants and absorption on iron oxides as most suitable under Danish conditions.

Addition of iron salts results in a limited increase in operational costs and can be used when raw water contains very little iron or where extra capacity makes it possible to change parallel filters to filters in series. In this case, iron is added to the second filter.

Absorption media such as iron oxides are more costly, but may be suitable where there is a need to leave the current treatment process undisturbed, or where the treated water tank has sufficient capacity to allow reducing the yield of the raw water pumps to a minimum. The technique is more suitable than iron salt addition where raw water contains high concentrations of arsenic or where the waterworks does not want to handle iron salts.

Project results

1) Treatment plant results
   - The depth of most supply wells varied from 30-90 m below surface level. A few wells were only about 15 m deep, while others were about 150 m deep.

- Out of the 10 waterworks, there were four with gravity filters in parallel, three with gravity filters in series, two with pressure filters in parallel and one with no filtration.
- Clean water tanks varied from 28 m^3 to 3,000 m^3.

2) Operational results

- The annual production among the 10 waterworks varied from 15,000 m^3/year to 1,173,739 m^3/year.
- Filter rates at most waterworks were less than the limits that are generally used for the design phase. One waterworks had a filter rate that may be too large.
- Most waterworks have a capacity in their clean water tank equalling approximately 0.5 to 1 day of water use.
- Most waterworks utilise the treatment plant only about 25 % of the day. Only two waterworks utilise the plant about 50 % of the day. This is probably due to the reduction in water use during recent years.
- Most waterworks backwash filters after approximately 500 gram iron per square meter filter area have entered the waterworks. One waterworks backwashes after more than 1500 g/m^2.

3) Raw water results

- The abstraction wells at the 10 waterworks contain about 5 to 20 µg/l arsenic. In a few wells, the concentration was up to about 30 µg/l.
- Typically, the arsenic content of the groundwater was composed primarily of As(III). Several wells contained a smaller portion As(V).
- The iron content of groundwater varied from about 0.2 mg/l to about 3.0 mg/l.
- The pH-value of raw water was typically in the interval from 7.5 to 8.0.
- Redox conditions in the raw water were generally reduced, with no nitrate. There were, though, small amounts of nitrate in raw water at two waterworks. From this information, it was concluded that oxidation of arsenic-containing pyrite is not the normal source of arsenic in Danish groundwater.
- Ions such as phosphate and silicate can compete with arsenic in connection with binding to iron oxides. The raw water content of phosphor was generally under 0.2 mg/l while the content of silicate was 15-30 mg/l. Insignificant amounts of selenate (under 0.2 µg/l) were found in the raw water, which is far less than the amount of arsenic in the raw water.

4) Resultats from water treatment

- The content of dissolved iron in raw water was precipitated in some waterworks to particulate iron in the holding basin following aeration, but not in others. Often, the particulate iron is carried with the water flow to the sand filters, but in two waterworks, a significant settling of particles was found in the holding tank.
- Two of the waterworks had considerable biological activity on the sand filters. This activity does not seem to have an influence on the removal of arsenic.
- Differences in the removal of arsenic were not seen as a function of filter rate or filter material.
- Backwashing did not significantly change the concentration of iron, manganese or arsenic precipitated on the filter sand.

Particles in the water entering the sand filters as well as solids in the backwash water had a significantly lower content of arsenic (relative to iron) than filter sand.

1 Strategi og udførte aktiviteter

1.1 Strategi

En af projektets strategiske overvejelser var at belyse arsenfjernelse på vandværker med forskellige råvandskvaliteter samt forskellige anlægs- og driftsmæssige forhold. Formålet med denne strategi var at sikre, at projektets resultater ville være generelle og kunne overføres til andre vandværker med arsenproblemer. For at undgå eventuelle opskaleringsproblemer blev det endvidere valgt at udføre undersøgelserne i fuldskala. En tredje strategisk overvejelse var at anvende en helhedsindgang til problematikken. Hermed blev alle anlægs- og driftsmæssige forhold undersøgt frem for at fokusere alene på processer på vandværkernes sandfiltre. Denne helhedsindgang gjorde det muligt at inddrage en bredere vifte af potentielle løsninger til arsenproblematikken. Endelig blev projektet opdelt i en første fase, hvor forhold, der havde betydning for arsenfjernelse ved normal behandling, blev belyst, et seminar, hvor resultaterne fra fase 1 blev drøftet med de forskellige interessenter samt en anden fase, hvor forskellige tiltag til at forbedre arsenfjernelsen blev afprøvet.

1.2 Fase 1

Fase 1 bestod af belysning af arsenfjernelse på vandværker ved normal vandbehandling. Til denne fase blev der udført et litteraturstudie, en dataindsamling, udvælgelse af vandværker til deltagelse i projektet, besigtigelse og prøvetagning hos de udvalgte vandværker samt kemiske analyse af de udtagne prøver.

1.2.1 Litteraturgennemgang

Den internationale litteratur blev gennemgået for at fremskaffe viden om arsenfjernelse samt for at identificere, hvilke rensningsmetoder, der anses som mest hensigtsmæssige i forbindelse med arsenfjernelse.

1.2.2 Dataindsamling

Kemiske analyser for de 10 involverede vandværker blev indhentet elektronisk fra de relevante amters databaser. Vandværkernes borejournaler blev udskrevet fra databasen "PC-Jupiter" via Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelses (GEUS) hjemmeside på Internettet. Oplysninger om anlæg og drift blev indsamlet ved interviews med vandværkspersonale samt via skriftligt materiale fra værkerne.

1.2.3 Udvælgelse af vandværker

Der blev udvalgt 10 vandværker til at deltage i projektet. Et krav for deltagelse var, at vandværkerne selv skulle betale for samtlige kemiske analyser samt eventuelle optimeringstiltag. Det var derfor afgørende i forbindelse med udvælgelsen, at de enkelte vandværker var motiverede for at deltage i projektet. Herudover blev det forsøgt at medtage vandværker, der repræsenterede forskellige forhold med hensyn til følgende parametre:

- Råvandets sammensætning (arsen/jern-forhold, pH, redoxforhold)
- Behandlingsanlæggets opbygning (enkelt-/dobbeltfiltrering, åbne/lukkede filtre)
- Geografisk spredning (både Jylland og øerne)

1.2.4 Besigtigelse og prøvetagning

Samtlige vandværker blev besøgt af projektgruppen. Under besøget blev der indsamlet oplysninger om anlæg og drift ved hjælp af et spørgeskema udarbejdet på forhånd. Der blev taget digitale fotos af anlægget til dokumentation. Under besøget blev en filterskylning overværet.

Der blev udført feltmålinger af pH, ledningsevne, opløst ilt, redox potentiale og temperatur ved hjælp af feltudstyr fra firmaet WTW.

Der blev udtaget prøver af vand, skyllevand og filtersand, se tabel 1.1. Nogle vandprøver blev filtreret ved hjælp af en sprøjte og et 0,2 µm filter. Speciering af arsen blev udført ved hjælp af en sprøjte og en cartridge fra Metal Soft Center, New Jersey, USA, der tilbageholder As(V). Prøver til svovlbrinte blev konserveret i felten med natriumhydroxid og zinkacetat.

Prøvetype	**Lokalitet**	**Bemærkning**
Vand	Råvand	Blandet råvand, hvis mere end én boring
Vand	Iltet råvand	
Vand	Mellem filtre	Kun ved dobbeltfiltrering
Vand	Rentvand	Før rentvandstanken
Filtersand	Forfilter, før skylning	
Filtersand	Forfilter, efter skylning	
Filtersand	Efterfilter, før skylning	Kun ved dobbeltfiltrering
Filtersand	Efterfilter, efter skylning	Kun ved dobbeltfiltrering
Skyllevand	Skyllevandsrenden eller hane	Efter ca. 15 s, 1, 2, 3 osv. minutter af skylleprocessen

Tabel 1.1 Oversigt over prøvetagningslokaliteter

1.2.5 Kemiske analyser

Kemiske analyser blev udført af Eurofins Danmark, Viborg. Tabel 1.2 viser analyseprogrammet og de anvendte analysemetoder. Herudover blev der udført mikroskopi af skyllevandsslam for at bestemme, om jernfældning foregår ved hjælp af jernbakterier. Disse undersøgelser blev udført af Aalborg Universitet, Esbjerg.

Parameter	**Matrix**	**Analysemetode**
Arsen	Vand, skyllevandsslam, filtersand	ICP/MS
Jern	Vand, skyllevandsslam, filtersand	ICP
Mangan	Vand, skyllevandsslam, filtersand	ICP
Ammonium	Vand	Spektrofotometrisk
Selen	Vand	ICP/MS
Silicium	Vand	Spektrofotometrisk
Svovlbrinte	Vand	Spektrofotometrisk
Tørstof	Skyllevand	Gravimetrisk
Bakterier	Skyllevand	Mikroskopi

Tabel 1.2 Oversigt over analyseprogrammet.

1.3 Seminar

Den 4. oktober 2004 blev der afholdt et seminar på Vitus Bering Danmark, Horsens. Deltagerne omfattede repræsentanter fra vandværkerne, følgegruppen og myndighederne samt udvalgte gæster. Om formiddagen blev resultaterne fra fase 1 fremlagt i plenum. Om eftermiddagen blev konkrete optimeringstiltag for det enkelte vandværk drøftet i grupper. Nedenfor ses en dagsorden fra seminaret.

Tidspunkt	**Emne**	**Person**
10:00-10:30	Velkomst, kaffe & introduktion	Inga Sørensen & Loren Ramsay
10:30-11:00	Anlægsgennemgang	Stefan Schmidt
11:00-11:30	Hydraulisk gennemgang	Tommy Abrahamsen
11:30-12:00	Kemisk gennemgang	Jette Karstoft & Lærke Overgaard
12:00-13:00	Frokost	
13:00-13:30	Oversigt over rensemuligheder	Loren Ramsay
13:30-14:30	Gruppearbejde; løsninger	
14:30-15:00	Kaffe	
15:00-16:00	Fremlæggelse af konklusioner	

Tabel 1.3 Seminarprogram.

1.4 Fase 2

Formålet ved fase 2 var at afprøve forskellige løsninger hos de vandværker, der var parate til at udføre ændringerne. Enkelte vandværker iværksat optimerings tiltag. Andre vandværker udførte videre undersøgelser eller vurderinger frem for direkte optimeringer. Det bemærkes, at flere af vandværkerne i projektet i forvejen producerer behandlet vand, der ikke overskrider kvalitetskravet for arsen.

1.5 Pjece om arsen

Der blev udarbejdet en pjece om arsen. Pjecen har vandværker som målgruppe og inkluderer oplysninger om kvalitetskriteriet, de vigtigste resultater fra dette projekt, og hvilke løsningsmuligheder, der vurderes at være bedst egnede under danske forhold.

2 Rensningsmetoder i litteraturen

Når drikkevand overskrider grænseværdien for arsen, kan problemet løses ved én af følgende strategier:

- arsenindholdet i råvandet sænkes ved at oprette en ny kildeplads, tage én eller flere boringer ud af drift eller neddrosle indvinding fra de(n) hårdest ramte boring(er)
- vandbehandlingen på vandværket optimeres for at opnå en større arsenfjernelse

Ulemper forbundet med den første strategi kan omfatte store økonomiske udgifter (fx udbygning af en ny kildeplads) eller manglende råvandskapacitet (neddrosling eller sløjfning af en boring). Det formodes, at optimering af vandbehandlingen vil være en fornuftig strategi i de fleste tilfælde. Dette afsnit giver en kort beskrivelse af udvalgte behandlingsmetoder angivet i litteraturen.

Der findes en del forskellige behandlingsmetoder for arsen i litteraturen. Dette kan skyldes, at der endnu ikke er tilstrækkelige driftserfaringer for at fastlægge hvilken metode, der virker bedst. Alternativt kan de mange metoder være udtryk for, at den mest egnede metode for hvert vandværk varierer og afhænger af de aktuelle forhold (fx vandværkets størrelse, råvandets jernindhold og pH-værdi, om vandet skal desinficeres osv.).

De fleste af metoderne i litteraturen er baseret på udfældning, sorption eller membranfiltrering. Det kan være vanskeligt at skelne mellem udfældning og sorption, da begge processer kan foregå samtidig og i samme rensningsmetode.

2.1 Flokkulering/filtrering

Proces: Ved at tilsætte et flokkuleringsmiddel (fx jern(III)sulfat eller alum) kan man binde arsen(V) til flokkerne. Processerne inkluderer blanding af flokkuleringsmiddel i vandet, henstand til flokkulering og filtrering af flokkerne. Filtrering sker typisk i et 2-medie filter for at opnå en tilstrækkelig kapacitet og undgå for hyppig tilbageskylning. Jern(III)sulfat er fundet mere effektiv end alum. Arsen(III) skal oxideres til arsen(V) inden flokkulering. En såkaldt ”jar test” kan afgøre, om der er behov for pH-justering inden flokkulering. Denne metode er bedst egnet til større vandforsyninger.

Anlæg: Anlægget skal have udstyr til opbevaring og dosering af flokkuleringsmiddel. Ved dosering skal udstyr sikre en grundig opblanding i råvandet. Den øverste del af filtersandet skal muligvis skiftes ud med antracit.

Drift: Denne metode indebærer en ekstra driftsopgave, nemlig dosering af flokkuleringsmiddel. På grund af det tilsatte kemikalie kræver denne løsning hyppigere returskylning af filtrene. Dette kan medføre ekstraudgifter i forbindelse med skyllevandsafledning. Hvis laget af kvartssand i filtret formindskes, kan dette forstyrre manganudfældning og ammoniumomsætning. Hvis dette problem ikke kan løses ved driftsmæssige tilpasninger, kan der være behov for

anlægsændringer. Skyllevandsslammet indeholder en meget høj koncentration af arsen, hvorfor deponeringsmetoden bør overvejes nøje.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003.

Eksempel på et fuldskalaanlæg
Fallon, Nevada, ligger i det vestlige USA, i et område med meget lidt nedbør. Byen Fallon ejer og driver et vandværk, der udnytter grundvand til at producere drikkevand til byen samt til Naval Air Station Fallon. Grundvandet er stærkt belastet med naturligt-forekommende arsen. I det følgende beskrives forholdene i Fallon på basis af personlig kommunikation /Runnells, 2004/ og /White, 2004/.

I modsætning til grundvand i Danmark forekommer arsen ved Fallon i den iltede tilstandsform As(V). Herudover er råvandets pH meget høj, nemlig omkring 9,2. Grundvandet er meget blødt, og temperaturen er ca. 21 ºC. Arsenkoncentrationen i råvandet ligger omkring 100 µg/l. Grænseværdien i USA er pt. 50 µg/l, men sænkes til 10 µg/l i 2006.

Det rådgivende firma MFG i Fort Collins, Colorado, dimensionerede et nyt vandværk til byen Fallon. Vandværket blev taget i brug den 13. april 2004 efter en indkøringsperiode. Vandværket har efterfølgende opnået en arsenkoncentration i rentvand på under 10 µg/l. Så vidt vides, er værket det eneste større vandværk i USA med specialrensning for arsen. Vandværket producerer 13,4 mio. m^3/år (svarende til 9,7 mio. gallons pr. dag ved anvendelse af omregningsfaktoren 1 gallon = 3,785 liter).

Ved design af anlægget lagde byen vægt på, at driften skulle være økonomisk og kunne udføres af eget personale. Desuden var der ønske om så vidt muligt at undgå patenterede processer/materiale. Endelig var der ønske om at have så lille en spildprocent ved skylleprocesser som mulig på grund af den knappe vandressource i området.

Den valgte løsning er baseret på følgende processer:

- pH-justering til pH 6,6 med saltsyre (HCl)
- dosering af ca. 3,4 mg/l jern i form af jern(III)sulfat
- tilsætning af en anionisk organisk polymer som flokkuleringsmiddel
- bassin til at forøge opholdstiden til flokkulering er ikke påkrævet
- filtrering på et 3-medie filter bestående af antracit, kvarts og fingranat
- pH-justering til 7,4 med hydratkalk (pH stiger ved forbruger op til 7,6 – 7,8)
- slutdesinfektion med natrium hypochlorit

Tilbageskylning foretages med 24 timers mellemrum på grund af den ekstra mængde tilsatte jern. Skyllevandet ledes til et sedimentationsbassin, hvor fra vandet efter sedimentering ledes tilbage til processen. Vandforbruget til skylning er hermed < 0,5 % af produktionen. Slammet afvandes i en filterpresse og deponeres på en almindelig losseplads, da slammet er kategoriseret som ”non-hazardous”.

2.2 Jerndosering

Proces: En del af råvandets arsen fjernes ved traditionel vandbehandling i forbindelse med udfældning af opløst jern. Denne arsenfjernelse kan i mange

tilfælde forøges ved dosering af supplerende jern i opløst form. Dosering af supplerende jern er mest nærliggende for råvand med et i forvejen lavt indhold af jern, dvs. under 1-2 mg/l. Der kan anvendes flere jernforbindelser, fx jernklorid eller jernsulfat.

Anlæg: Tilpasning af vandværkets anlæg er meget begrænset ved jerndoseringsløsningen. I sin mest enkle form kræves der blot en doseringspumpe og en beholder til jernopløsning.

Drift: Denne metode indebærer en ekstra driftsopgave, nemlig dosering af jernforbindelse. Normalt vil man med mellemrum opløse en fast jernforbindelse i en mængde vand, der efterfølgende automatisk doseres over en periode. På grund af det ekstra jern kræver denne løsning hyppigere returskylning af filtrene. Dette kan medføre ekstraudgifter i forbindelse med skyllevandsafledning. Metoden kræver ikke supplerende beluftning, da iltbehovet ved fældning af jern er meget begrænset (ca. 0,14 mg ilt pr. mg jern). Den ekstra jernbelastning af filtrene kan forstyrre manganudfældning og ammoniumomsætning. Hvis dette problem ikke kan løses ved driftsmæssige tilpasninger, kan der være behov for anlægsændringer. Skyllevandsslammet indeholder en meget høj koncentration af arsen, hvorfor deponeringsmetoden bør overvejes nøje.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003.

2.3 Jernoxid sorptionsmedie

Proces: Ved denne metode binder et granulat af jernoxid arsen både i arsen(III) og arsen(V) tilstandsform. Der findes flere producenter af sorptionsmedier, som typisk lægges i et trykfilter, men også kan lægges i et åbent filter. Materialet adsorberer arsen ret specifikt, men binder også andre stoffer. Specielt fosfor og i mindre grad sulfat binder stærkt til jernoxid og konkurrerer med arsen, hvorfor fosfor nedsætter materialets kapacitet for arsenfjernelse. Andre stoffer som jern, mangan og silicium, der kan lave en belægning på sorptionsmediet, er også med til at reducere effekten af metoden. Materialet har størst kapacitet ved pH-værdier under 7. Når materialet er mættet, skal det udskiftes (få år).

Anlæg: Normalt vil der skulle anlægges et nyt filter som den sidste proces efter vandværkets sandfiltrering. Der skal endvidere anlægges mulighed for returskylning af det nye filter.

Dr*ift:* Drift er relativ ukompliceret. En ekstra driftsopgave er returskylning af jernoxid filtret.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003; Robins, et al., 2001; Jekel, M. & R. Seith, 1999; Driehaus, W., 2000.

2.4 Aktiveret alumina

Proces: Aktiveret alumina er aluminiumoxid (Al_2O_3), der er blevet aktiveret ved ekstrem opvarmning. Alumina forekommer som granulat, der placeres i et filter. Alumina fungerer som anionbytter, så andre anioner som fluorid, selen, klorid og sulfat kan forringe arsensorption, specielt ved høje koncentrationer. Sorption virker bedst ved lav pH (omkring 6) og iltet arsen(V), hvorfor syre-

dosering og præoxidation er påkrævet. Normalt vil man placere et aktiveret alumina filter efter sandfiltret, hvor arsen(III) er iltet til arsen(V), og hvor alt jern er udfældet. Når materialets sorptionspladser er mættede, skal alumina udskiftes eller regenereres.

Anlæg: Ofte vil der skulle anlægges et ekstra separat filter til alumina. Hertil kan der være behov for udstyr til præoxidation (iltning af arsen(III) med chlorforbindelser, permanganat, eller manganoxid), pH-justering samt regenerering (natriumhydroxid efterfulgt af svovlsyre).

Dr*ift:* Der er en del driftsopgaver forbundet med denne metode. Disse omfatter dosering af iltningsmiddel til præoxidation, dosering af syre til pH-justering, returskylning af aluminafiltret samt evt. regenerering af alumina. Normalt mistes 5-10 % sorptionskapacitet ved hver regenerering. Alumina har en meget lav vægtfylde, som er væsentlig i forbindelse med returskylning. Regenereringsvand indeholder en meget høj koncentration af arsen, hvorfor udledningen bør overvejes nøje.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003; USEPA, 2000

2.5 Ionbytning

Proces: Ionbytning er en proces, hvor ioner i opløsning og ioner på et fast ionbyttermateriale (resin) bytter pladser. Normalt er der tale om, at arsenat i vandet bytter med chorid eller hydroxid på en resin. Som ved aktiveret alumina vil andre anioner i råvand konkurrere med arsenat i ionbytningsprocessen. Generelt kræver ionbytning en inddampningsrest under 500 mg/l (Wang et al., 2000) og et sulfatindhold under 25 mg/l (Kempic, 2002). Når materialets sorptionspladser er mættede, skal de udskiftes eller regenereres. Ionbytning vil normalt blive placeret efter sandfiltret, hvor arsen(III) er iltet til arsen(V), og hvor alt jern er udfældet.

Anlæg: Ofte vil der skulle anlægges et ekstra separat filter til ionbyttermateriale, normalt efter sandfiltrene.

Drift: Ionbytningsfiltret skal jævnligt regenereres med natriumklorid. Regenereringsvand indeholder en meget høj koncentration af arsen (og klorid), hvorfor udledningen bør overvejes nøje.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003; USEPA, 2000

2.6 Enhanced lime softening

Proces: I denne proces tilsættes calciumhydroxid for at øge pH-værdien (over 10,5). Dette medfører, at calcium- og magnesiumcarbonat udfælder og får arsen til at medudfælde (tabet af calcium og magnesium medfører blødt vand). Processen afsluttes med tilsætning af flokkuleringsmiddel og filtrering. Hele processen er ret dyr og mindre effektiv og er derfor mest nærliggende, hvis processen i forvejen er anvendt af hensyn til hårdhed.

Anlæg: Der er behov for doseringsudstyr til calciumhydroxid samt flokkuleringsmiddel.

Drift: Denne metode indebærer en ekstra driftsopgave, nemlig dosering af calciumhydroxid og flokkuleringsmiddel. På grund af det udfældede materiale, er der behov for hyppigere skylninger. Kalkslammet indeholder en meget høj koncentration af arsen, hvorfor deponeringen bør overvejes nøje.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003

2.7 Omvendt osmose

Proces: Omvendt osmose (RO) er en proces, der anvender tryk til at få rent vand til at diffundere igennem en permeabel membran af fx. polyacetat, polyamid eller polysulfon. Membraner til RO har en meget lille porestørrelse (0,0001 µm – 0,001 µm), og udover arsen tillige tilbageholder ioner (natrium, klorid, sulfat, nitrat m.fl.) samt organiske stoffer. Der sker en tilklogning (fouling) af membranerne, når råvandet (fødevandet) indeholder høj inddampningsrest, højt indhold af hydrogencarbonat, silikat, sulfat, svovlbrinte, m.m. Derfor vil RO bedst kunne placeres efter vandværkernes sandfiltre. RO metoden indebærer en balance mellem udnyttelsesgrad og energiforbrug. Ved et tryk på ca. 7-25 bar kan der opnås en produktion af rent vand (permeat), der svarer til en udnyttelsesgrad på 60-80 %. Det resterende vand (koncentratet) skal bortskaffes. Såfremt myndigheder kræver, at dette vand skal ledes til rensningsanlæg frem for direkte til en recipient, vil udgifterne hertil være meget væsentlige. Hvorvidt dette vil blive afkrævet, er endnu ikke efterprøvet. Efter vandet er behandlet, er der behov for at erstatte de fjernede mineraler for at opnå en acceptabel hårdhed og pH. Metoden er mest udbredt til små systemer på forbrugerniveau (point of use). Da metoden er ret dyr, vil den være mest aktuel i tilfælde, hvor man kan løse flere problemer på én gang.

Anlæg: RO anlæg opbygges modulært i et eller flere trin. Hertil kommer doseringsudstyr til erstatning af mineraler efter rensning.

Drift: Membranerne har behov for rensning ved hjælp af kemikalier. Driften omfatter også dosering af erstatningsmineralerne.

Udvalgte referencer: USEPA, 2003; Miljøstyrelsen, 2004.

2.8 Fytofiltrering

En kinesisk bregne (Pteris vittata) har viste sig at opkoncentrere arsen i sin biomasse. Opkoncentreringen er så stor, at der nu udføres forsøg til oprensning af såvel arsenforurenet jord som behandling af drikkevand. Bregnen vokser hurtigt og tolererer store koncentrationer i biomassen. Der er set op til 2 % af bregnens tørstofindhold. Det ser ud til, at bregnen kan fjerne arsen fra vand ned til koncentrationer, der er relevante for drikkevand. Denne metode er endnu ikke udviklet til fuldskala anvendelse.

Udvalgte referencer: Ma, et al., 2001; Huang, et al., 2004.

3 Projektresultater og tolkninger

Figur 3.1 viser placering af de 10 vandværker, der deltog i projektet. Tabel 3.1 viser en liste over værkerne. Som det ses, er værkerne fordelt geografisk mellem de 4 amter, Nordjylland, Århus, Vejle og Storstrøm. Det bemærkes, at der er tale om 7 private og 3 kommunale vandværker. De kommunale vandværker har følgende tilhørsforhold: Dyrehaveværket (Skanderborg Kommune), Højballegård Vandværk (Horsens Kommune) og Vibyværket (Århus Kommunale Værker). Hover Vandværk tilhører vandselskabet TRE-FOR VAND A/S.

Figur 3.1 Placering af de 10 vandværker.

Nr.	Vandværk	Anlægsnr.	Amt
1	Dyrehaveværket	745-10-0027	Århus
2	Spentrup Vandværk I/S	729-20-0001	Århus
3	Hover Vandværk	631-10-0037	Vejle
4	Højballegård Vandværk	615-10-0020	Vejle
5	Vibyværket	751-10-215	Århus
6	Farstrup Vandværk	831-02-2021	Nordjyllands
7	Kongsted Vandværk	385-20-0007	Storstrøms
8	Nøbbet-Svinsbjerg	379-20-0009	Storstrøms
9	Kalkerup Vandværk	357-20-0007	Storstrøms
10	Hørning Stationsby Vandværk	715-20-0000	Århus

Tabel 3.1 Oversigt over de deltagende vandværker

3.1 Anlæg

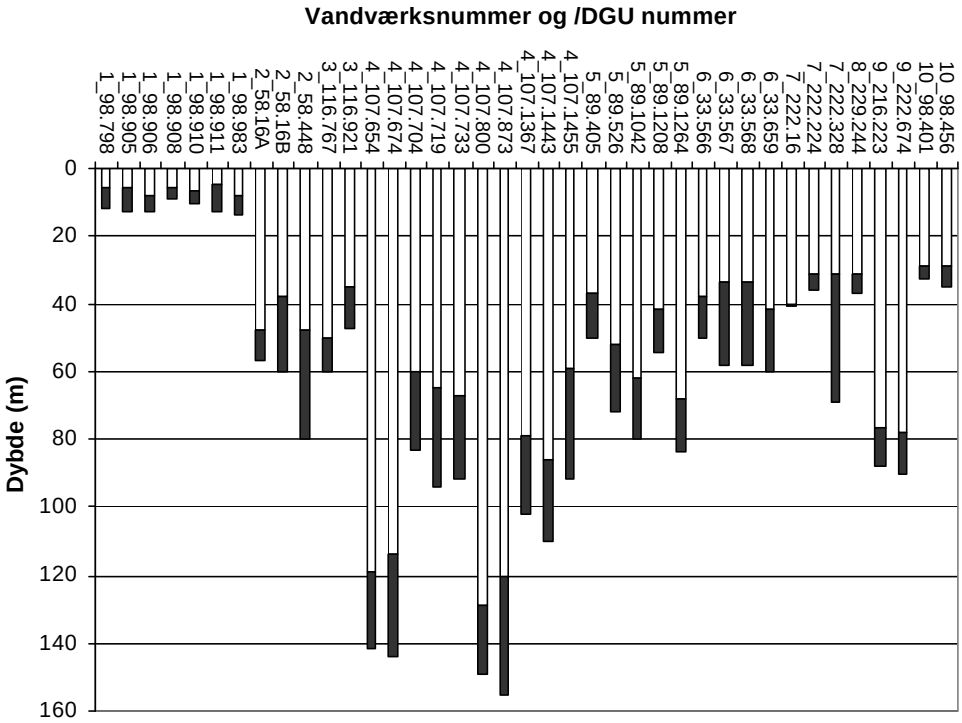
Vandværkernes anlægsmæssige forhold har betydning for den aktuelle arsenfjernelse på værkerne samt for værkernes muligheder for optimering af denne fjernelse. I de følgende tabeller og figurer vises de vigtigste anlægsmæssige forhold for de 10 vandværker. Anlægs- og driftsdata ses i Bilag B.

3.1.1 Indvindingsboringer

Bilag A er en oversigt over indvindingsboringerne ved vandværkerne. Som det ses af bilaget, er 2 af boringerne ikke i anvendelse. Det drejer sig om boring 58.16A ved Spentrup, der som et led i arsenhandlingsplanen kun anvendes få minutter om dagen, samt boring 98.983 ved Dyrehaveværket, der er taget ud af drift på grund af dårlig vandkvalitet, herunder jern, ammonium, NVOC og miljøfremmede stoffer.

Bilag A viser, at der både er tale om boringer i kalkmagasiner (Spentrup, Farstrup, Kongsted, Nøbbet-Svinsbjerg og Kalkerup) og boringer i sandmagasiner (Dyrehaveværket, Hover, Højballegård, Vibyværket og Hørning Stationsby).

Figur 3.2 viser boringernes filterdybde. Som det ses af figuren, har vandværk 1 (Dyrehaveværket) meget korte boringer, mens vandværk 4 (Højballegård) har 4 meget dybe boringer. De øvrige værker har indvindingsboringer, der er filtersat et sted i intervallet mellem 30 og 90 meter under terræn.



Figur 3.2 Filterintervallet for vandværkernes indvindingsboringer

3.1.2 Beluftning

Vandværkerne bruger forskellige metoder til beluftning af vandet. Tabel 3.2 giver en oversigt over metoderne.

Nr.	Vandværk	Primær metode	Sekundær metode
1	Dyrehaveværket	Luft fra kapselblæser tilføres ved råvandstilgang til filtrene	Prelplade i 3 niveauer over forfiltrene og efter-filtrene
2	Spentrup Vandværk I/S	Iltningstårn med passiv ventilation	Prelplade ved filter
3	Hover Vandværk	Kompressorluft før trykfilter	Ingen
4	Højballegård Vand-værk	Iltningskaskade med passiv ventila-tion	Prelplade ved forfilter og efterfilter
5	Vibyværket	Iltningstrappe med forceret ventila-tion	Prelplade ved filter
6	Farstrup Vandværk	Ingen	Ingen
7	Kongsted Vandværk	Iltningstårn med passiv ventilation	Prelplade ved forfilter og efterfilter
8	Nøbbet-Svinsbjerg	Kompressorluft før trykfilter	Prelplade ved råvands-tank
9	Kalkerup Vandværk	Rislebakke med passiv ventilation	Turbulens ved indløb til filter i skyllevandsrenden
10	Hørning Stationsby Vandværk	Risleplade med passiv ventilation	Turbulens ved indløb til filter i skyllevandsrenden

Tabel 3.2 Metoder til beluftning af råvand

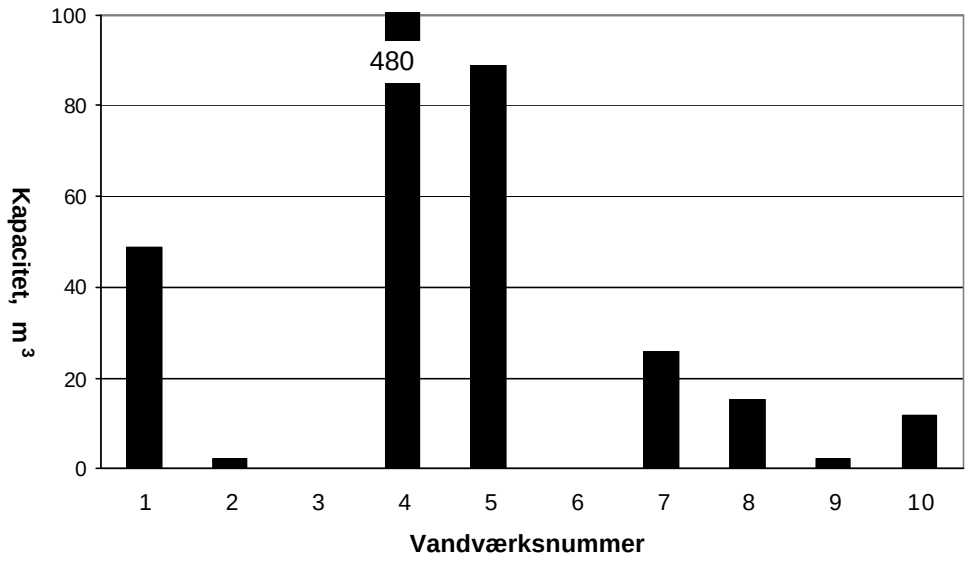
Som det ses af tabellen, er den primære beluftningsmetode passiv med undtagelse af de 2 vandværker med trykfiltre (Hover og Nøbbet-Svinsbjerg) samt Dyrehaveværket. Aktiv indblæsning af luft er typisk for trykfiltre, hvorfor dette er normalt for Hover og Nøbbet-Svinsbjerg. Ved åbne filtre bruges derimod normalt kun aktiv indblæsning, hvis der er specielt behov eller der af hensyn til hygiejnen ønskes en lukket beluftning. Det formodes, at råvandets indhold af ammonium er årsagen til, at der anvendes aktiv indblæsning ved Dyrehaveværket.

Ud over den primære beluftningsmetode findes ved de fleste vandværker også sekundær beluftning. Det drejer sig som regel om en prelplade ved vandets indløb til sandfiltret. Ved Dyrehaveværket er prelpladen specieludbygget med 3 niveauer. Ved Nøbbet-Svinsbjerg er der en prelplade ved indløb til råvands-tanken.

En begrænset yderligere beluftning kan ske ved vandets indløb til rentvand-stanken, selv uden prelplade.

3.1.3 Reaktionsbassin

Figur 3.3 viser størrelsen af vandværkernes reaktionsbassiner. Alle vandværk-erne med undtagelse af vandværk 3 (Hover har et trykfilter) og vandværk 6 (Farstrup har intet behandlingsanlæg) har et reaktionsbassin. Som det ses af figuren, har vandværk 4 (Højballegård) det største reaktionsbassin.



Figur 3.3 Størrelsen af vandværkernes reaktionsbassiner

Et reaktionsbassin giver det iltede råvand en vis opholdstid, hvor råvandets jernindhold iltes fra Fe(II) til Fe(III), og hvor partikler af jernoxider begynder at flokkulere samt eventuelt sedimentere. Reaktionshastighed for iltning af jern er meget pH-afhængig, med en langsom reaktionshastighed ved lav pH og en hurtig reaktionshastighed ved høj pH.

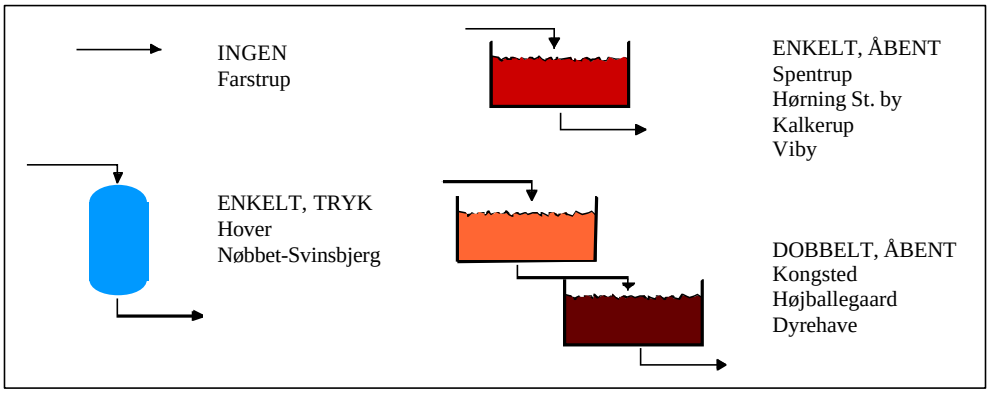
Behovet for reaktionsbassiner er generelt tvivlsom, da fjernelse af jern på filtre normalt foregår uproblematisk uden et reaktionsbassin. I visse tilfælde dannes små jernpartikler i reaktionsbassinet, som passerer filtrene uden at blive fjernet, med en forringet jernfjernelse til følge.

I de fleste tilfælde er reaktionsbassinet placeret i forbindelse med iltning, således at det iltede vand falder direkte ned i bassinet. Ved de følgende vandværker er reaktionsbassinernes placering usædvanlig:

- Dyrehaveværket: Her ligger forfiltrene i toppen af reaktionsbassinet, således at iltet råvand passerer forfiltret inden det har opholdstid i reaktionsbassinet
- Nøbbet-Svinsbjerg: Her pumpes råvandet op i en råvandstank inden iltning med kompressorluft. Da vandet plasker over en prelplade i råvandstanken, er vandet delvist iltet, og tanken kan opfattes som et reaktionsbassin.

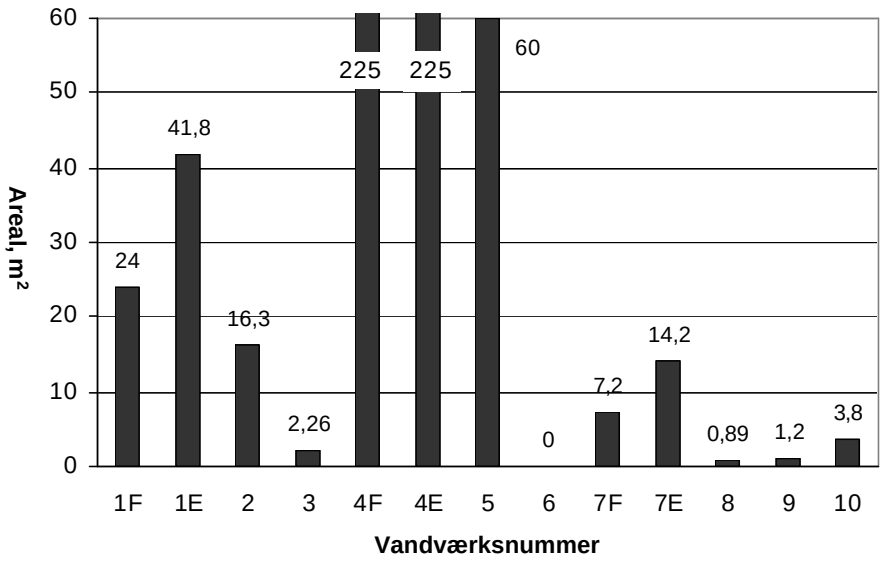
3.1.4 Filter

Figur 3.4 viser, at der er tale om forskellige filterforhold på vandværkerne. Bemærk, at Farstrup pumper råvand direkte ud til ledningsnettet og dermed intet filter har. Dette er muligt, da grundvandet indeholder meget lidt jern og mangan.



Figur 3.4 Oversigt over filtertyper

Figur 3.5 viser vandværkernes filterareal. Som det ses af figuren, har vandværk 4 (Højballegård) det største filterareal.



Figur 3.5 Oversigt over filterareal (F=forfilter, E=efterfilter)

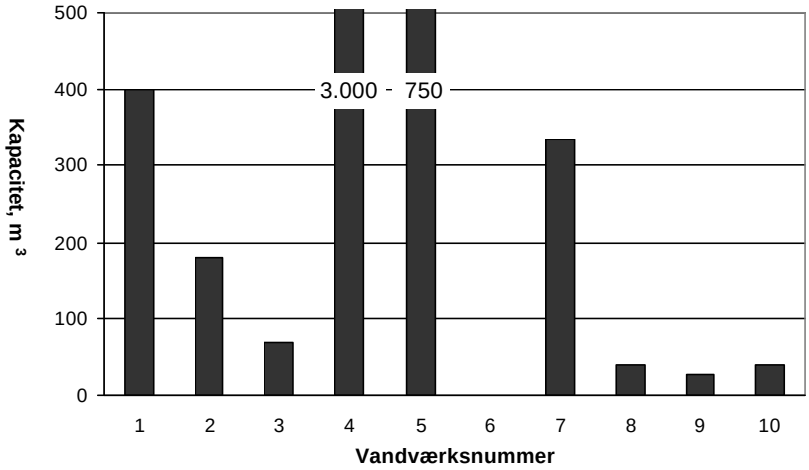
Hovedparten af værkerne anvender almindeligt kvartssand som filtermateriale (Farstrup har intet filter). Dog er der tilført antracit til Vibyværket, luxovit til Kongsted og akdolit eller magnodol til Kalkerup.

Filtermaterialets kornstørrelse ved forfiltrene er ved vandværk 1 (Dyrehaveværket) og vandværk 4 (Højballegård) ret stor.

3.1.5 Rentvandstank

Figur 3.6 viser størrelsen af vandværkernes rentvandstanke. En stor rentvandstank medfører en vis fleksibilitet. For eksempel kan et vandværk med en relativ stor rentvandstank bedre fungere med en jævn og lav belastning døgnet rundt, selv om vandforbruget svinger meget med spidsbelastning om morgenen og aftenen og meget lille forbrug om natten.

Som det ses af figuren, har vandværk 4 (Højballegård) den største rentvandstank. Specielt vandværk 7 (Kongsted) har en stor rentvandstank i betragtning af vandværkets produktion (her er der faktisk tale om 2 fysisk adskilte tanke), mens vandværk 5 (Vibyværket) har den mindste tank i forhold til vandværkets produktion.



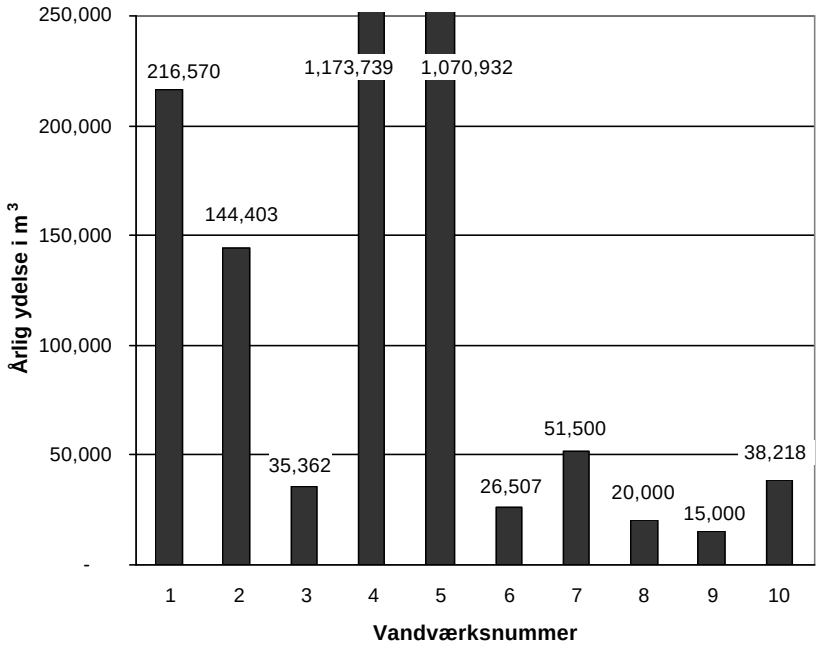
Figur 3.6 Oversigt over rumfanget af rentvandstankene

3.2 Drift

Vandværkernes driftsmæssige forhold har betydning for den aktuelle arsenfjernelse på værkerne samt for værkernes muligheder for at optimere fjernelsen. I dette afsnit vil de vigtigste driftsmæssige forhold blive beskrevet. Anlægs- og driftsdata ses i Bilag B.

3.2.1 Årlig produktion

Figur 3.7 viser, at Højballegård og Viby er store vandværker med en årlig produktion af drikkevand på over 1 million m^3/år. Dyrehaveværket og Spentrup er mellemstore med en produktion i størrelsesorden 150.000 - 200.000 m^3/år. De øvrige 6 vandværker er små med en produktion på under ca. 50.000 m^3/år.



Figur 3.7 Vandværkernes årlige produktion (tal fra 2003)

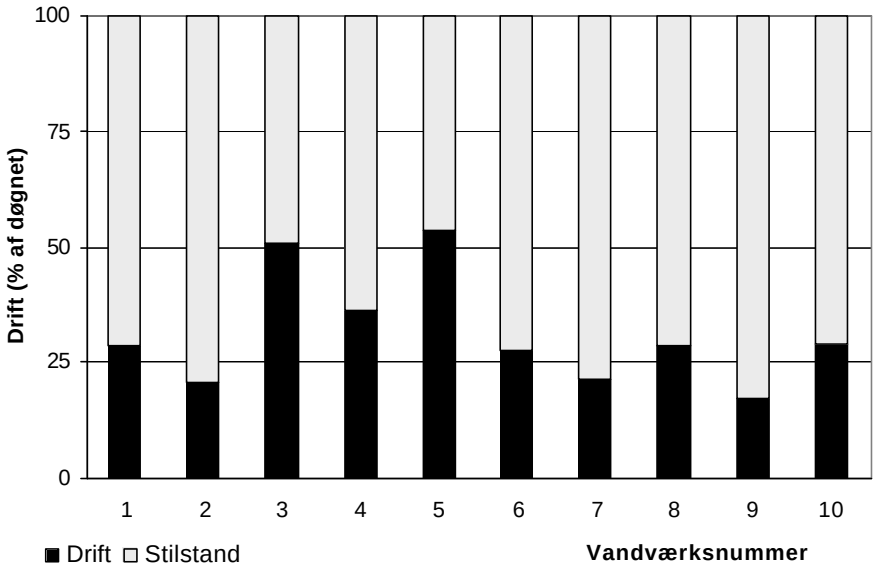
3.2.2 Udnyttelse af driftstimer

En vigtig driftsparameter er ”driftstimer pr. døgn”. Den fortæller, om vandværket har en overkapacitet ved den aktuelle belastning. En eventuel overkapacitet kan komme vandværket til gavn ved visse af de optimeringer, der kan udføres for at forbedre arsenfjernelse.

Driftsparameteren ”driftstimer pr. døgn” er ikke altid målt på et vandværk. Et SRO-system kan registrere driftstimer, men parameteren kan ellers beregnes ud fra den årlige vandproduktion og råvandspumpernes aktuelle ydelse.

Figur 3.8 viser vandværkernes drift i procent driftstimer pr. døgn. Som det ses af figuren, varierer driftsudnyttelsen fra 17 % for vandværk 9 (Kalkerup) til 54 % for vandværk 5 (Vibyværket).

Hermed er der generelt en del fleksibilitet på grund af overkapacitet på værkerne. En del af denne overkapacitet skyldes det faldende vandforbrug, der er set gennem 1990’erne.



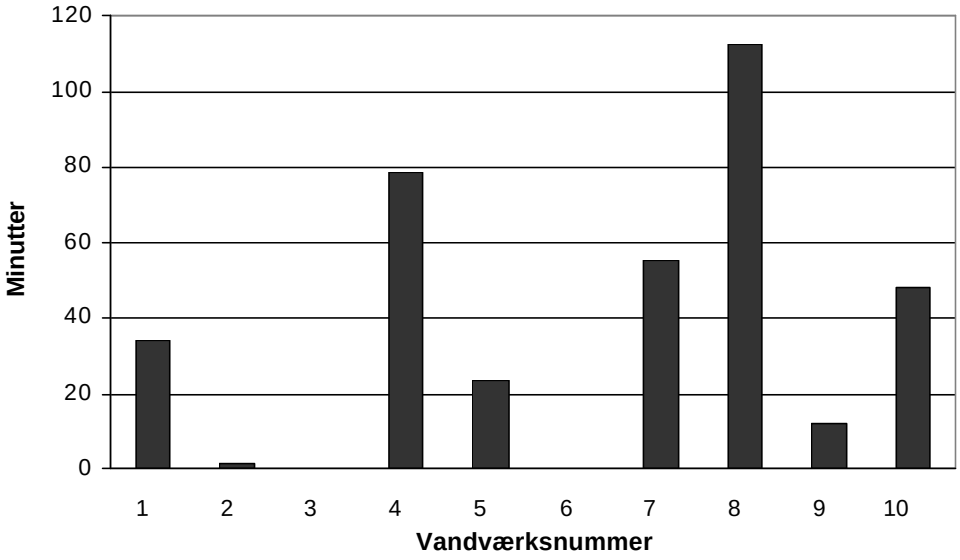
Figur 3.8 Vandværkernes driftstimer i procent af døgnet

3.2.3 Opholdstid i reaktionsbassin

Figur 3.9 viser vandets opholdstid i reaktionsbassinerne (vandværk 3 og 6 har intet bassin). Som det ses af figuren, er der store forskelle i opholdstiden, fra få minutter til over en time. Den største opholdstid ses i vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg), men også vandværkerne 4, 7 og 10 har lange opholdstider i deres reaktionsbassiner. Det gentages, at reaktionsbassinet ved vandværk 1 (Dyrehaveværket) er placeret efter forfiltret, mens reaktionsbassinet ved vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg) er placeret før iltning (råvandstank).

Den tid, der kræves for, at det opløste jern i råvandet iltes og flokkuleres til partikelform, afhænger blandt andet af pH. Ved de aktuelle pH-værdier (7,4 – 8,0) vil man forvente, at opholdstiden i mange tilfælde er tilstrækkelig til, at der dannes jernpartikler i reaktionsbassinerne.

Man skal være opmærksom på, at opholdstiderne i figur 3.9 gælder for en driftssituation. Hver gang råvandspumperne slukker, står anlægget stille, og opholdstiden for vandet i reaktionsbassinet er på det tidspunkt noget større. Hvis råvandspumperne har en hyppig start/stop (på grund af en lille afstand mellem sætpunkter i rentvandstanken), kan den andel af vandet, der står længere tid i reaktionsbassinet, være betydelig.

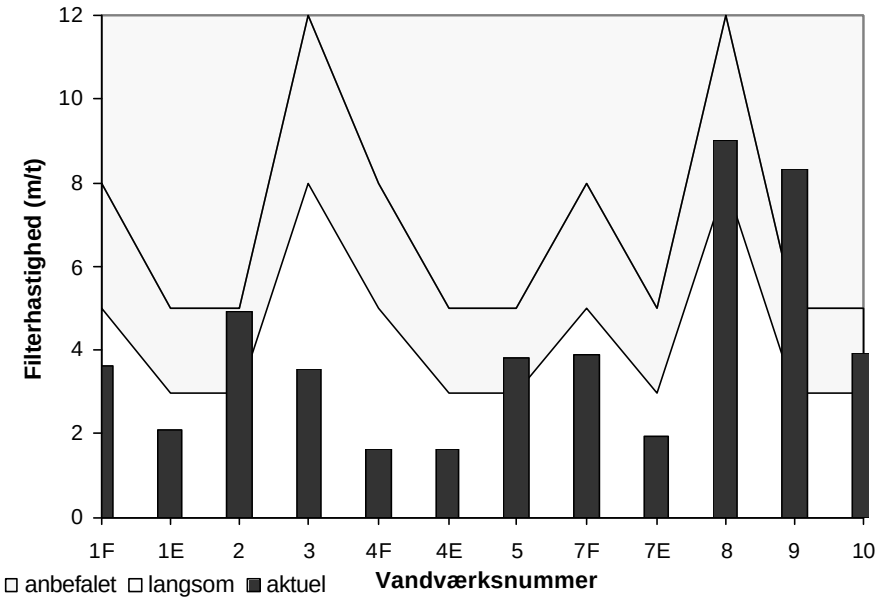


Figur 3.9 Oversigt over opholdstiden i reaktionsbassin

3.2.4 Filterhastighed

Figur 3.10 viser vandets opholdstid i filtrene, udtrykt som en filterhastighed. Her benyttes enhederne m^3/t pr. m^2 filterareal, som ofte forkortes til m/t. Generelt bruges højere filterhastigheder (og grovere filtermateriale) i trykfiltre (8-12 m/t) og åbne forfiltre (5-8 m/t), mens mindre filterhastigheder bruges i åbne enkeltfiltre og åbne efterfiltre (3-5 m/t) (Karlby & Sørensen, 1998). Filterhastigheden skal altid afpasses råvandets sammensætning.

I modsætning til skyllehyppigheden (se senere) er filterhastigheden normalt ikke fastlagt ud fra råvandets jernindhold. Det er specielt ammoniumfjernelse, der kræver en lang opholdstid og ofte er dimensionsgivende for filterhastigheden.



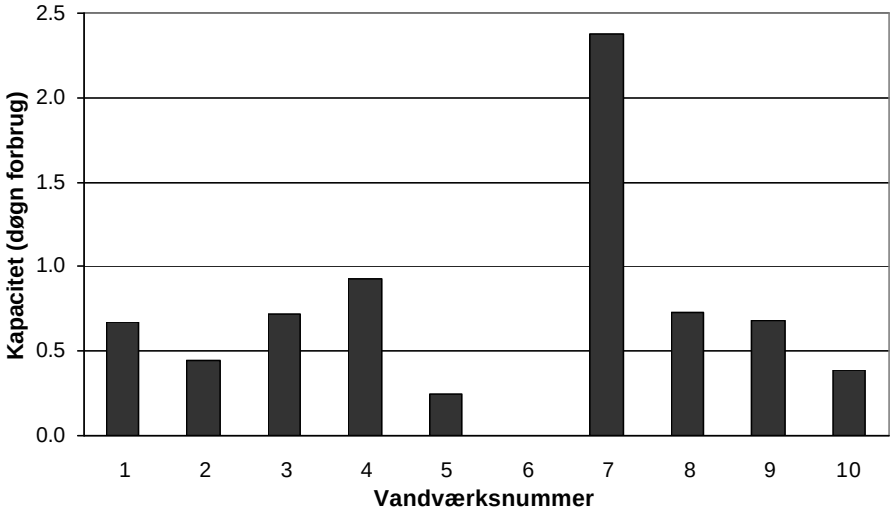
Figur 3.10 Oversigt over filterhastighed (F=forfilter, E=efterfilter)

Som det ses af figuren, er der en del vandværker, der kører med en filterhastighed, der er mindre end nødvendig. Her kan specielt nævnes vandværk 4 (Højballegård), der forventer at producere betydeligt mere vand i fremtiden, samt vandværk 3 (Hover), der har trykfiltre. Som det eneste vandværk overskrider Kalkerup den vejledende filterhastighed. Samtidig indeholder råvandet en del ammonium, hvorfor filterhastigheden anses som kritisk på dette vandværk.

Som angivet under afsnittet om opholdstiden i reaktionsbassin, er der her også tale om værdier i en driftssituation. Hyppig stilstand af anlægget vil medføre, at en del af vandet har en længere opholdstid i filtret.

3.2.5 Kapacitet af rentvandstank

Figur 3.11 viser kapaciteten af vandværkernes rentvandstanke. På grafen er kapaciteten relateret til den mængde vand, som værket producerer i løbet af en gennemsnitsdag. Hermed er kapaciteten angivet i døgn.



Figur 3.11 Oversigt over rentvandstankens kapacitet i forhold til produktion

Som det ses af figuren, er der med undtagelse af vandværk 7 (Kongsted) tale om mindre end ét døgns kapacitet. Hermed er muligheden for at udnytte en eventuel overkapacitet mindre.

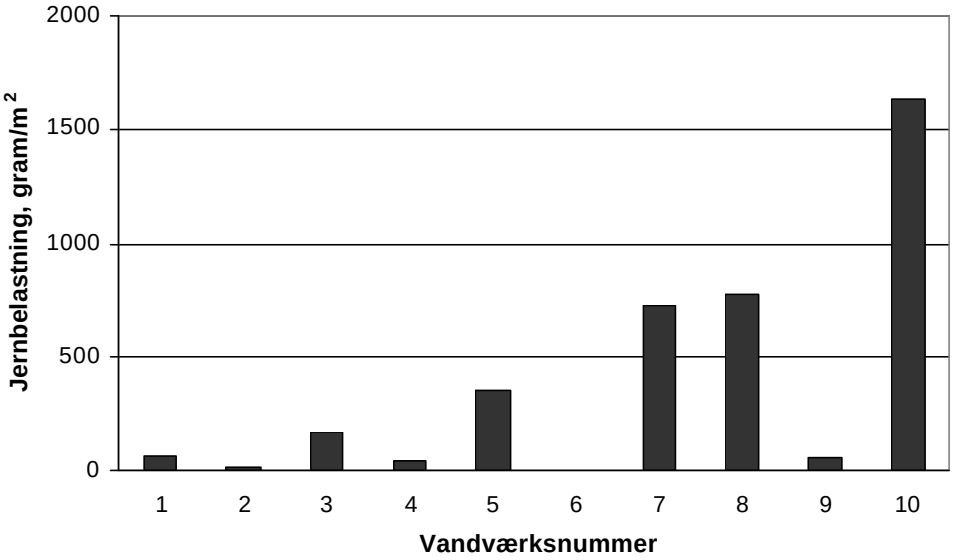
Specielt ved vandværk 7 (Kongsted) er der mulighed for at køre med mindre råvandspumper for at opnå en mindre filterhastighed uden, at dette går ud over forsyningssikkerheden i timer med spidsbelastning. Som det ses af den anbefalede filterhastighed vist i figur 3.10, er der intet umiddelbart behov for en lavere filterhastighed ved Kongsted.

3.2.6 Skyllehyppighed

Sandfiltrenes gangtid (tidsintervallet mellem to filterskylninger) bestemmes normalt af den mængde jern, der afsættes i filtrene. Efterhånden som jern afsættes i filtrene, stiger risikoen for, at jern ikke tilbageholdes (jern gennembrud), samt at pladsen i filtrene til mangan- og ammoniumfjernelse fortrænges. Herudover stiger filtrenes modtryk i takt med, at hulrummet mellem sandkornene fyldes ud med jernoxider.

En tommelfingerregel for skyllehyppigheden er, at der skal foretages returskylning, efter ca. 500 g jern pr. m^2 filter er afsat. Denne regel er meget grov, da den ser bort fra filtersandets kornstørrelse, om jern udfælder på sandfiltrene eller før sandfiltrene, råvandets øvrige sammensætning osv. Ved anvendelse af groft filtermateriale og en stor filterhastighed opnås en såkaldt "dybdefiltrering", hvor en større dybde af filtret anvendes til jernafsætning. I dette tilfælde vil der kunne afsættes mere end 500 g jern pr. m^2, før der er behov for returskylning.

Figur 3.12 viser filtrenes skyllehyppighed udtrykt i gram jern pr. m^2 filterareal.



Figur 3.12 Filternes skyllehyppighed målt i gram jern afsat pr. m^2 filterareal

Som det ses, afsættes der relativt meget jern specielt i vandværk 10 (Hørning Stationsby), men også i vandværk 7 (Kongsted) og vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg) inden returskylning. Hermed er der større risiko for forringet rensning umiddelbart før returskylning. Såfremt dette ikke sker, er der dog ingen grund til at ændre skyllepraksis. Det bemærkes, at der kan ske fx jern gennembrud uden, at dette bliver opdaget. Dette skyldes, at det ved udtagning

af almindelige tilsynsprøver normalt ikke noteres, hvornår i intervallet mellem skylninger prøven er udtaget, ej heller om anlægget overhovedet er i drift.

Flere af vandværkerne skyller tilsyneladende oftere end nødvendigt med øget ressourceforbrug (skyllevandsmængden) og udgifter (afledningsafgift) til følge. I teorien anses hyppig skylning som uønsket, da skylning afbryder filtrenes kemiske og mikrobiologiske processer (katalytiske overflader og hinder af mikroorganismer slides af og skylles væk), og giver risiko for ringere funktion, specielt i perioden umiddelbart efter skylning. Dette gælder fx vandværk 2 (Spentrup).

3.2.7 Udskiftning af filtersand

Returskylning af filtersand fjerner en del mikroorganismer samt en del af de udfældede stoffer, men ikke det hele. Gennem årene opbygges der et lag hovedsagelig bestående af jern- og manganoxider på sandkornene. Der opbygges også en vis mængde arsen i filtersandet over årene. Undersøgelser har vist /Jessen et al., 2004/, at noget af dette arsen under visse omstændigheder kan frigives fra filtersandet og være med til at begrænse arsenfjernelsen på vandværket. Hermed kan filtersandets alder være en vigtig parameter i forbindelse med arsenfjernelse.

Tabel 3.3 viser den anslåede alder af filtersandet i anlæggene. Som det ses af tabellen, har specielt vandværk 1 (Dyrehaven) gammelt sand, mens vandværk 3 (Hover) og vandværk 4 (Højballegård) har udskiftet sandet indenfor de seneste 6-7 år.

Nr.	Vandværk	Sidst udskiftet	Alder (år)
1	Dyrehaveværket, forfilter	1976	38
1	Dyrehaveværket, efterfilter	1976	38
2	Spentrup Vandværk I/S	1992	12
3	Hover Vandværk	1998	6
4	Højballegård, forfilter	1999	5
4	Højballegård, efterfilter 7-9	1999	5
5	Vibyværket	1992	12
6	Farstrup Vandværk	Intet filter	Intet filter
7	Kongsted Vandværk	før 1985	>19
7	Kongsted Vandværk	før 1985	>19
8	Nøbbet-Svinsbjerg	1991 (delvis)	13
9	Kalkerup Vandværk	Uvist	Uvist
10	Hørning Stationsby Vandværk	Ca. 1984	Ca. 20

Tabel 3.3 Oversigt over filtersandets alder

3.2.8 Bortskaffelse af arsen

En del af det arsen, der fjernes på sandfiltrene, ophobes på sandkornene gennem årene. Hermed er det vigtigt, at det gamle filtermateriale ved udskiftning af filtersandet bortskaffes på en acceptabel måde. Arsenindholdet i gammelt filtermateriale kan være i størrelsesordenen 500 mg/kg (se senere) og dermed udgøre en risiko for forgiftning.

Resten af det arsen, der fjernes fra råvand, fjernes fra filtrene ved returskylning. Der anvendes forskellige metoder til bortskaffelse af slammet i skyllevand:

- skyllevand ledes til kloak (med eller uden bundfældningsbassin)
- skyllevand ledes til recipient (med eller uden bundfældningsbassin)

Hvis der anvendes bundfældningsbassin, skal det sikres, at slammet i bassinet bortskaffes på en acceptabel måde. Ved udledning til kloak havner det fjernede arsen i spildevandsslammet. I dette tilfælde skal det sikres, at spildevandsslammet bortskaffes på en acceptabel måde. Udledning af skyllevand til recipient uden forudgående bundfældning bør ikke forekomme.

Nr.	**Vandværk**	**Bortskaffelse af skyllevand**
1	Dyrehaveværket	recipient efter slambassin deponering af slam på losseplads
2	Spentrup Vandværk I/S	kloak uden bundfældning
3	Hover Vandværk	å uden bundfældning
4	Højballegård Vandværk	sø efter slambassin deponering af slam på losseplads
5	Vibyværket	kloak uden bundfældning
6	Farstrup Vandværk	intet skyllevand
7	Kongsted Vandværk	recipient efter bundfældning, deponering af slam lidt tilfældigt
8	Nøbbet-Svinsbjerg	grundvand via bevist utæt slambassin slam til rensningsanlæg via slamsuger
9	Kalkerup Vandværk	kloak uden bundfældning
10	Hørning Stationsby Vandværk	kloak uden bundfældning

Tabel 3.3 Oversigt over bortskaffelse af skyllevand.

3.2.9 Driftsforhold ved vandværksbesøget

Inden prøvetagningsbesøget blev vandværkerne opfordret til at forberede besøget på følgende punkter:

1) Undgå at skylle filtrene umiddelbart før besøget for at sikre, at der var et friskt lag jernoxider på sandkornene
2) Sikre at der var egnede prøvetagningshaner forskellige steder på anlægget
3) Vælge en typisk driftssituation i perioden op til besøget

Tabel 3.4 viser enkelte forhold, der var gældende ved besøget.

Nr.	Vandværk	Boringer i drift ved besøg	Ydelse ved besøg m^3/t	Normal ydelse m^3/t
1	Dyrehaveværket	Alle 7	87	87
2	Spentrup	58.16B	30	80
3	Hover	116.767	8	8
4	Højballegård	Gruppe 1	367	367
5	Vibyværket	89.526	45	228
6	Farstrup	330.566 & 330.568	3,2	11
7	Kongsted	222.328	18,5	38
8	Nøbbet-Svinsbjerg	229.244	8	8
9	Kalkerup Vandværk	216.674	8	10
10	Hørning Stationsby	98.456	15	15

Tabel 3.4 Driftsforhold ved vandværksbesøg

Som det ses af tabellen, var ydelsen ved besøget i flere tilfælde mindre end det, som her er defineret som ”normal”. Generelt var disse mindre ydelser udtryk for en driftssituation, der forekommer på visse tidspunkter i løbet af dagen.

Ved besøget på vandværk 4 (Højballegård) var der gået for lang tid siden sidste filterskylning. Prøverne viste, at der var sket gennembrud af jern. Arsenprojektet var årsagen til den usædvanlig lange gangtid. Her blev vandværket bedt om ikke at skylle umiddelbart inden besøget. Vandværket blev besøgt igen senere, for at udtage et nyt sæt prøver, hvor gangtiden var mere normal.

3.3 Grundvandskemi

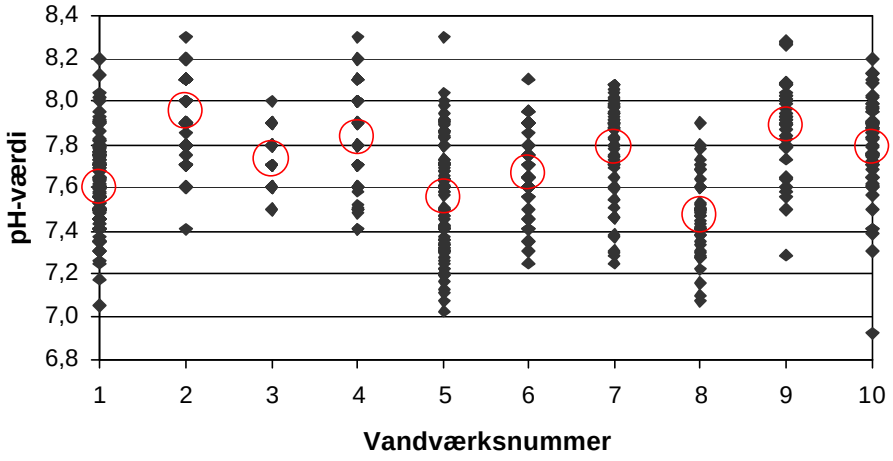
I dette afsnit gennemgås sammensætningen af råvandet fra vandværkernes indvindingsboringer. Gennemgangen anvendes dels til belysning af, i hvilke magasintyper arsen findes (ikke indeholdt i projektets formål) og dels til at fremhæve de aspekter, der kan have betydning for behandling af arsen på vandværket.

Datagrundlaget for dette afsnit er eksisterende boringskontrolanalyser fra perioden efter den 1. januar 2000 samt analyser udført i forbindelse med dette projekt.

3.3.1 pH

Råvandets pH-værdi er en vigtig parameter i forbindelse med arsenfjernelse på vandværker. De fleste arsenfjernelsesmetoder virker bedst ved lav pH, arsen adsorberer bedst til jernoxider ved lav pH.

Figur 3.12 viser samtlige eksisterende pH-målinger for de 10 vandværker, både råvand og rentvand. Den røde cirkel ved hvert vandværk viser middelværdien.



Figur 3.13 pH i rentvand og råvand med angivelse af middelværdien (eksisterende målinger)

Som det ses af figuren, ligger middelværdien fra 7,4 – 8.0. Hermed er der ingen vandværker med værdier i den lave ende af det normale pH-interval.

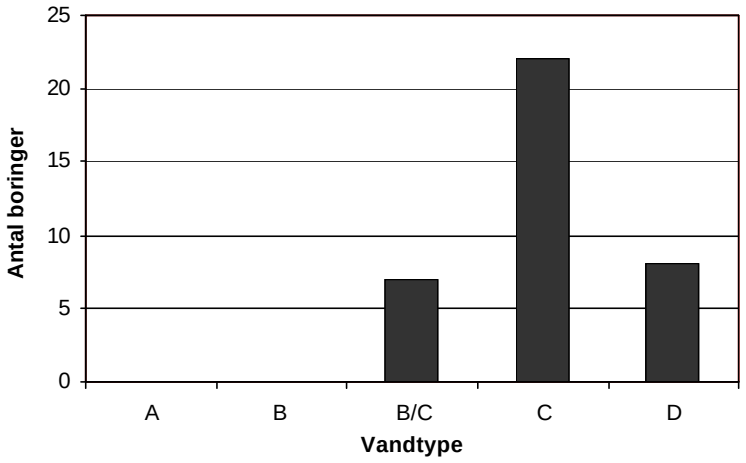
3.3.2 Redoxforhold

Grundvandets redoxforhold er meget vigtig for arsenfrigivelse fra sedimenter. I fx Bangladesh findes arsen i den reducerede As(III) form, mens arsen i fx det vestlige USA findes i den oxiderede As(V) form. Hver indvindingsboring blev derfor tildelt en redox vandtype: A, B, C eller D efter følgende retningslinier:

Parameter	**A**	**B**	**C**	**D**
Beskrivelse	stærk oxideret	svagt oxideret	svagt reduceret	stærk reduceret
Ilt	>3	<3	<3	<3
Nitrat	>2	>2	<2	<2
Sulfat	>15	>15	>15	<15
Forvitringsgrad	>1	>1	>1	<1
Svovlbrinte og/eller methan	<0,1	<0,1	<0,1	kan være >0,1

Tabel 3.5 Kriterier for fastlæggelse af vandtyper

Ud fra disse kriterier fordeles råvandsprøver fra indvindingsboringer som vist i figur 3.14. Som det ses af figuren, dominerer vandtyperne C og D, der hvor man vil forvente, at tilstandsformen As(III) dominerer. Der findes ingen råvandsprøver, der indeholder over 3 mg/l ilt.



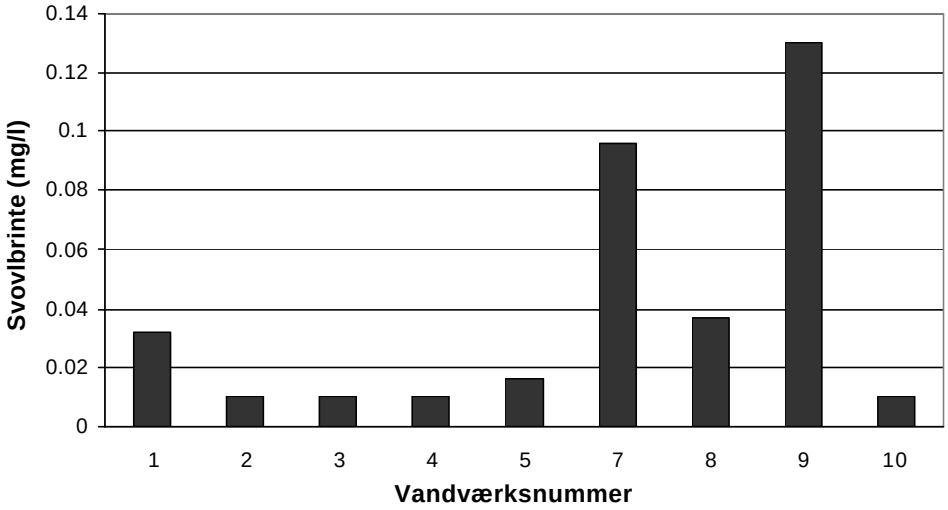
Figur 3.14 Fordeling af vandtype i indvindingsboringer

I 7 boringer findes der nitrat. Disse boringer stammer fra vandværk 1 (Dyrehaveværket) og vandværk 6 (Farstrup). Disse værker er dermed af speciel interesse i forbindelse med arsens tilstandsform, da der teoretisk set kan være tale om tilstedeværelse af den oxiderede As(V). Disse boringer har dog samtidig et indhold af de reducerende stoffer ammonium og jern. Når en boring indeholder både oxiderende og reducerende stoffer, er der tale om en redoxkonflikt. Det formodes, at filtrene ved disse boringer er sat hen over nitratfronten, således at den øvre del af filtret indvinder oxideret vand og den nedre del indvinder reduceret vand. Hermed er der formentlig tale om en blandingsvandtype (blanding af typerne B og C).

Der findes 8 boringer med den stærkt reducerede vandtype D. Disse boringer stammer fra vandværk 4 (Højballegård), vandværk 7 (Kongsted), vandværk 9 (Kalkerup) og vandværk 10 (Hørning Stationsby). Denne vandtype kan indeholde svovlbrinte og methan, se nedenfor.

Figur 3.15 viser indholdet af svovlbrinte i blandet råvand. Disse resultater stammer fra prøver udtaget i forbindelse med dette projekt. Svovlbrinte kan være vigtig for arsenfjernelse, da der er risiko for, at arsen og svovlbrinte danner de såkaldte thioarsenit-komplekser /Wilkins 2003/. Det er muligt, at disse komplekser vil forhindre udfældning og sorption af arsen i vandværkernes sandfiltre.

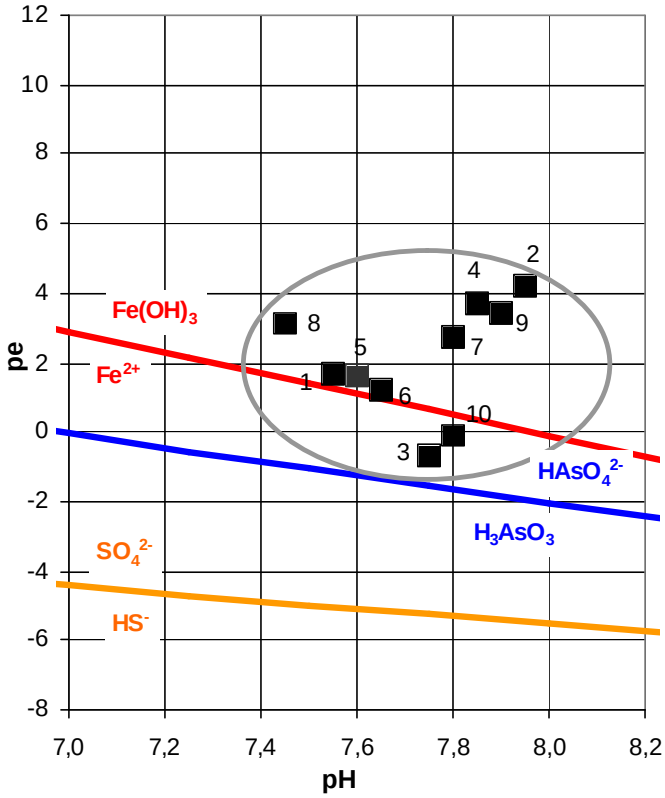
Som det ses af figuren, er det specielt vandværk 7 (Kongsted) og vandværk 9 (Kalkerup), der indeholder svovlbrinte. Da grundvandet ved Farstrup er svagt oxideret, blev der ikke målt for svovlbrinte ved disse boringer. Analysemetodens detektionsgrænse er 0,01 mg/l.



Figur 3.15 Indhold af svovlbrinte i blandet råvand (nye målinger)

I felten er redoxpotentialet målt i råvandet fra de 10 vandværker, se Bilag C. Målingerne for råvandet lå i intervallet -1,0 til +4,2 (omregnet til pe).

Et tilstandsdiagram, hvor vandprøvernes redoxpotentiale plottes mod pH-værdien, er en god måde at orientere sig om, hvilken tilstandsform forskellige stoffer (fx jern og arsen) kan befinde sig i. Figur 3.16 viser redoxpotentialet for hvert vandværk (målt i felten i denne undersøgelse) som funktion af middelværdien for alle pH-målinger foretaget i laboratoriet for samme vandværk.



Figur 3.16 pe/pH-diagram med angivelse af de 10 vandværker. Redoxpotentialet fra feltmålinger, pH-værdi er middelværdien fra af laboratoriemålinger. (Bemærk: Konstanter fra Wateq databasen, molforholdet svovlbrinte/sulfat er 10^{-6}, molforholdet As(III)/As(V) er 1, Fe^{2+} koncentrationen er 10^{-6} M).

Som det ses af diagrammet, er der et område mellem de 2 øverste linier, hvor As(V) kan sameksistere med Fe^{2+}. Teoretisk set bør arsen i området over den blå linie befinde sig som As(V).

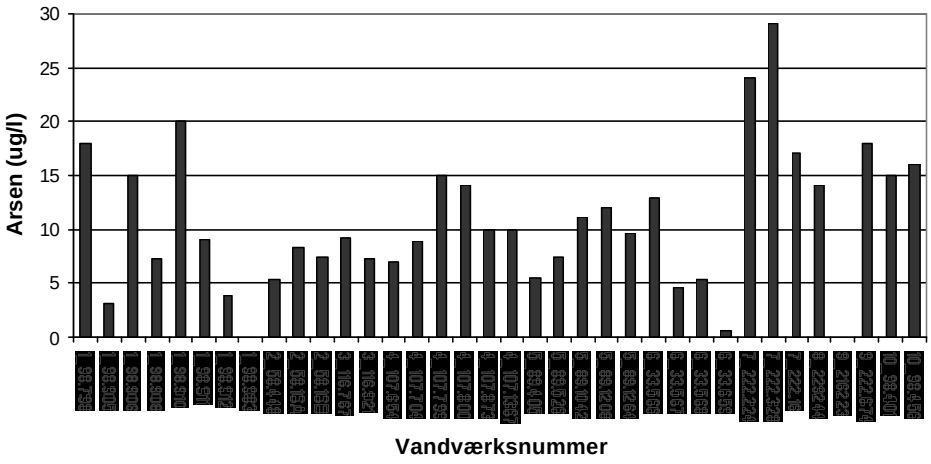
De sorte firkanter viser placering af vandprøver fra de forskellige vandværker. Som det ses af figuren:

1. hovedparten af vandværkerne ligger i området, hvor jern ikke bør findes som opløst jern(II)
2. alle vandværkerne ligger i området, hvor arsen bør findes som As(V)
3. alle vandværkerne ligger i området, hvor der ikke bør forekomme svovlbrinte

Målinger har vist (se andetsteds), at der er jern i vandet, at arsen hovedsagelig findes som As(III), samt at der er svovlbrinte tilstede ved nogle vandværker. Hermed kan det konkluderes, at redoxmålingerne er for høje. Dette kan skyldes en dårlig redox elektrode, eller generelle vanskeligheder ved redoxmålinger. For eksempel har tidligere undersøgelser vist, at tilstedeværelse af svovlbrinte ikke sænker redoxpotentialet i så stor grad som teorien siger /Deutsch, 1997, figur 2-3/.

3.3.3 Arsenindhold

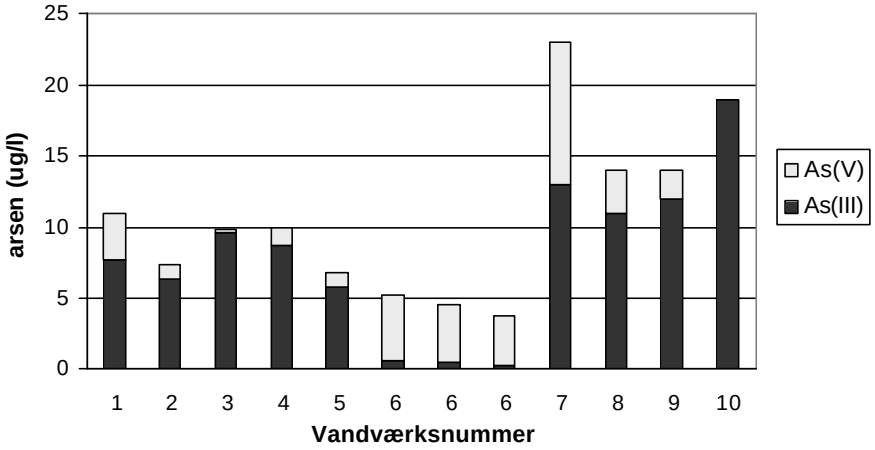
Figur 3.17 viser boringernes indhold af arsen. Til figuren er der – hvor det er muligt - anvendt de seneste boringskontrolanalyser. Såfremt disse ikke fandtes, er der anvendt enkeltanalyser af arsen eller de nye målinger udført i forbindelse med dette projekt.



Figur 3.17 Indhold af arsen i indvindingsboringers råvand (nye målinger)

Som det ses af figuren, er der to boringer, hvor arsenindholdet endnu ikke er målt. Det drejer sig om vandværk 1 (stand-by boringen) og den ene boring ved vandværk 9. Arsenindholdet varierer i de aktuelle boringer generelt fra ca. 5 til 30 µg/l. En enkelt boring ved vandværk 6 (Farstrup, boring 33.659) indeholder mindre arsen. Det højeste arsenindhold blandt de 10 vandværker findes ved vandværk 7 (Kongsted, boring 222.328).

Figur 3.18 viser arsens tilstandsform på grundlag af målinger udført i forbindelse med dette projekt.

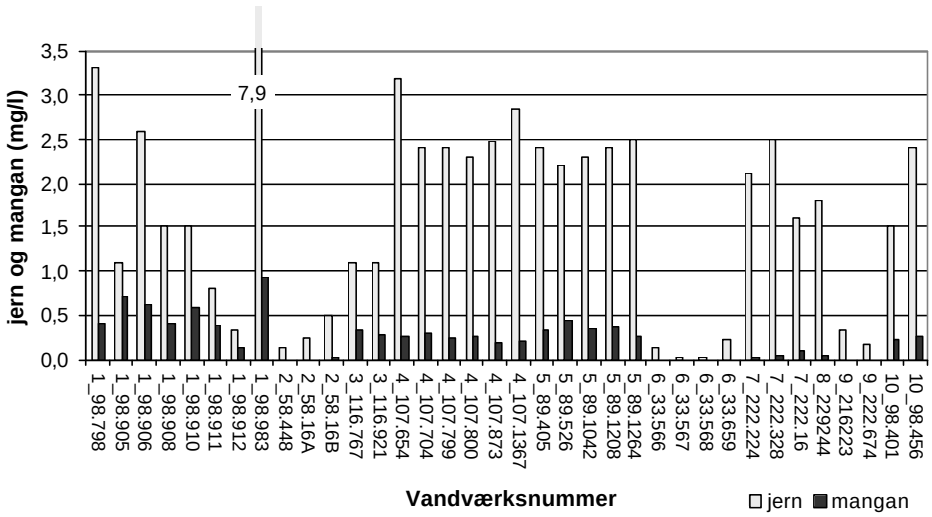


Figur 3.18 Speciering af arsen i vandværkernes råvand

Som det ses af grafen, er arsenindholdet overvejende på As(III) form. I vandværk 1 (Dyrehaven) og 6 (Farstrup) er der mere end 25 % As(V). Disse værker har samtidig råvand med nitrat. Det er overraskende, at vandværk 7 (Kongsted) også indeholder > 25 % As(V), da råvandet er stærkt reduceret.

3.3.4 Jern og mangan

Figur 3.19 viser råvandets indhold af hhv. jern og mangan. Medudfældning af arsen sammen med jern er den vigtigste proces for arsenfjernelse på vandværksfiltre (Waychunas, et al., 1993). Mangan spiller en rolle i forbindelse med oxidation af As(III) til As(V), se Driehaus, et al., 1995 og Ghurye & Clifford, 2001.



Figur 3.19 Indholdet af jern og mangan i råvand fra indvindingsboringerne

Som det ses af figuren, indeholder boringerne mindre end 3,5 mg/l jern med undtagelse af stand-by boringen ved vandværk 1 (Dyrehaven).

Vandværk 2 (Spentrup), vandværk 6 (Farstrup) og vandværk 9 (Kalkerup) har generelt et lille indhold af jern (mindre end 0,5 mg/l). Hermed er disse vandværker særlige kandidater for tilsætning af supplerende jern i forbindelse med optimering af arsenfjernelse. De samme 3 vandværker har et mindre indhold af mangan (mindre end 0,01 mg/l) og hermed en teoretisk risiko for en

forringet oxidation af As(III) til As(V) på grund af færre manganoxider i sandfiltrene.

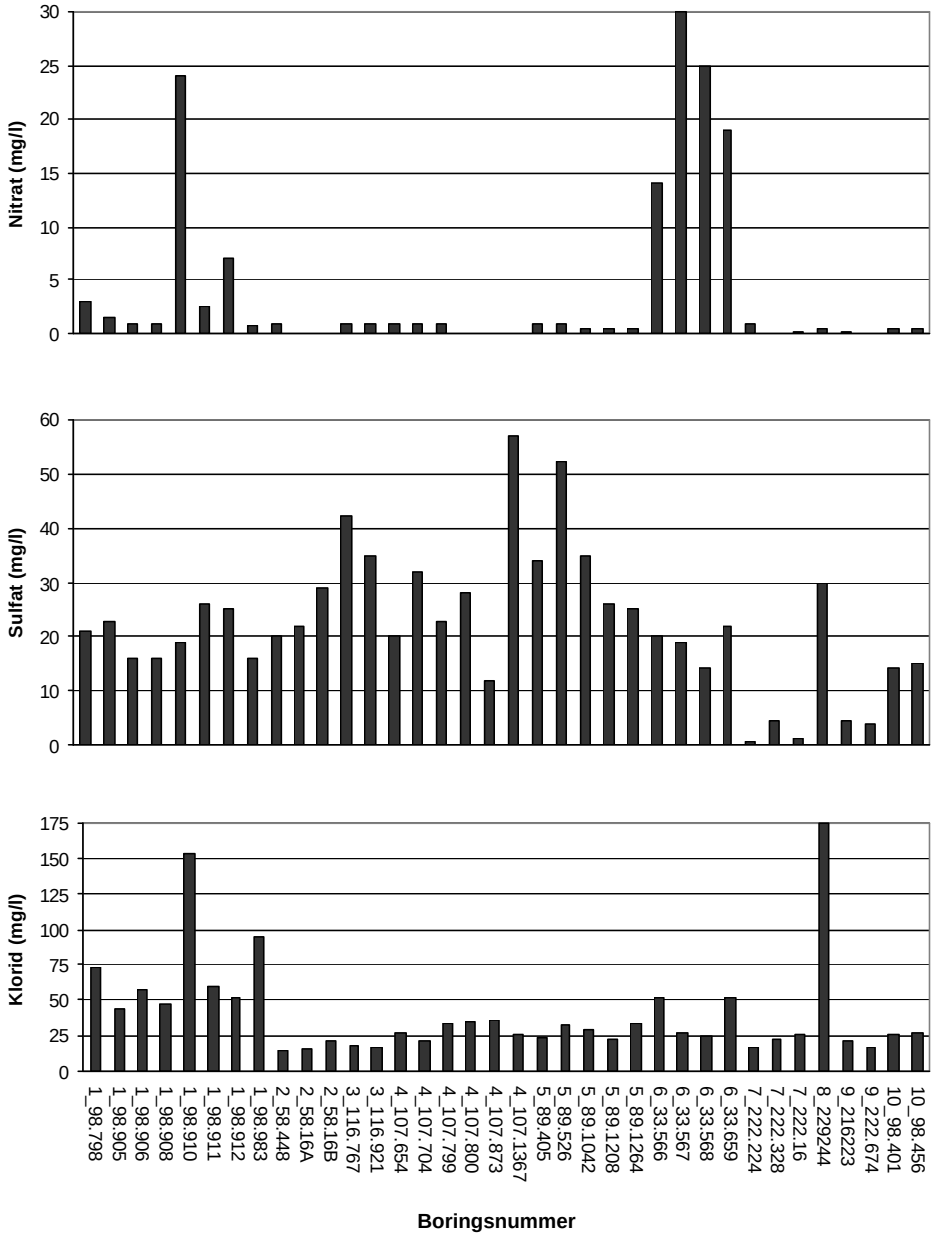
Der fleste andre vandværker har indvindingsboringer med råvand, der indeholder jern på 1-3 mg/l og mangan på 0,1-0,4 mg/l.

3.3.5 Anionerne nitrat, sulfat og klorid

Figur 3.20 viser boringernes indhold af nitrat, sulfat og klorid. Der findes kun nitrat i boringer ved vandværk 6 (Farstrup) og 1 (Dyrehaveværket).

Ingen boringer indeholder mere end 60 mg/l sulfat, hvorfor der ikke er tegn på pyritoxidation. Pyritoxidation medfører forhøjet sulfatindhold og kan frigive arsen, hvis det findes som urenhed i pyritten. Det formodes, at pyritoxidation ikke spiller nogen rolle i arsenfrigivelsen i de aktuelle boringer. Sulfatindholdet er lavest ved vandværk 7 (Kongsted) og vandværk 9 (Kalkerup), som er de vandværker, der har det højeste indhold af svovlbrinte, se figur 3.15.

Der findes et højt kloridindhold ved vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg) og vandværk 1 (Dyrehaven). Det formodes, at kilden til klorid ved Nøbbet-Svinsbjerg er dybtliggende saltvand i kalken, mens kilden er menneskeskabt (fx nedsivning af vejsalt) ved Dyrehaven.



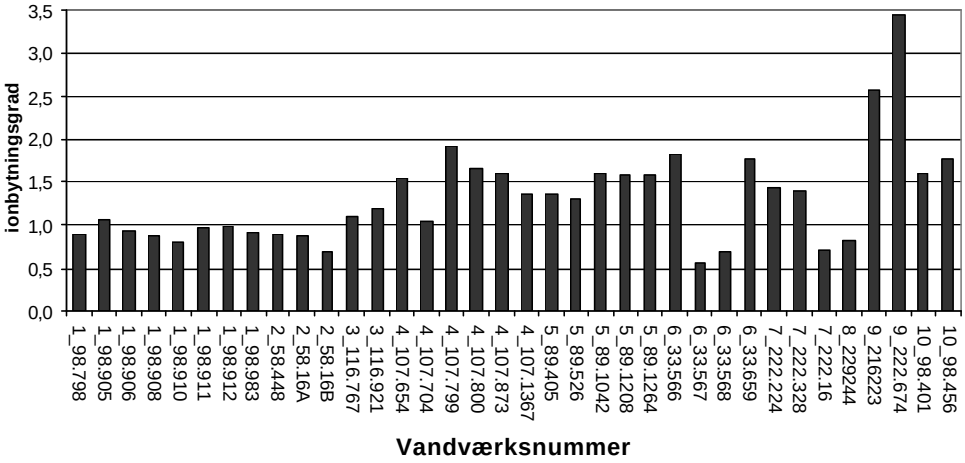
Figur 3.20 Råvandets indhold af anioner

3.3.6 Ionbytningsgrad

Ionbytningsgraden beregnes som forholdet mellem natrium og klorid udtrykt i milliækvivalenter pr. liter. Den beskriver i hvor høj grad, der sker en udskiftning af natriumioner, der er løsbundet til overfladen af fx lermineraler med calcium- og magnesiumioner i grundvandet. En typisk ionbytningsgrad ligger i intervallet mellem 0,6 og 0,9, mens højere værdier generelt anses som indikation af, at denne proces er foregået (Ramsay, 2004). En forhøjet ionbytningsgrad indikerer samtidig en forringet gennemstrømning af vand i magasinet.

Figur 3.21 viser de enkelte boringers ionbytningsgrad. Generelt er der tale om ionbyttet vand, da ionbytningsgraden overstiger 0,9 for de fleste boringer. De højeste værdier findes ved vandværk 9 (Kalkerup).

De laveste værdier findes ved vandværk 6 (Farstrup). Det er interessant at iagttage, at kun to af Farstrups fire boringer har en lav ionbytningsgrad. Disse to boringer (33.567 og 33.568) har samtidig et lavere saltindhold og er mere iltede (mere nitrat, mindre ammonium og jern) end de øvrige boringer. De fire boringer er filtersat i nogenlunde den samme dybde, men alligevel udviser grundvandskemien store forskelle. Andre boringer uden ionbytning findes ved vandværk 1 (Dyrehaven), vandværk 2 (Spentrup), vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg) samt en enkelt boring ved vandværk 7 (Kongsted). Ved de sidste to nævnte værker, kan der være tale om omvendt ionbytning, da kloridindholdet er højt i nogle boringer.



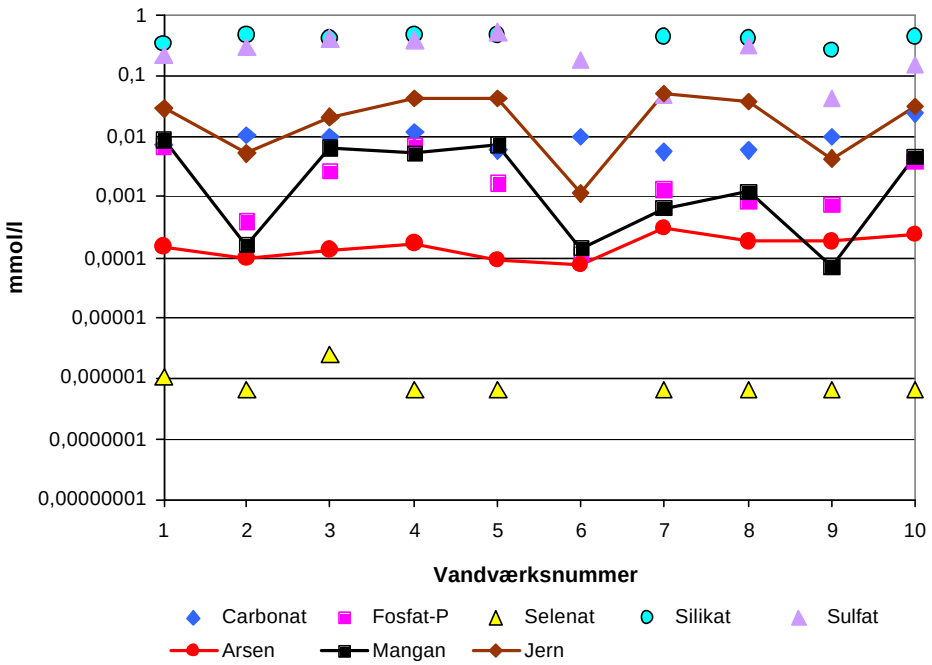
Figur 3.21 Ionbytningsgrad i råvandsprøver

3.3.7 Konkurrerende ioner

Fosfat og andre ioner kan konkurrere med arsen for bindingspladser på jernoxider (Holm, 2002, Herring et al., 1996 og Meng et al., 2002). Rækkefølgen for anioners affinitet for jernoxider er i /Jessen et al., 2004/ foreslået som følger:

As(V) > fosfat > As(III) > silicium > sulfat > bicarbonat > klorid

Figur 3.22 viser boringernes indhold af konkurrerende ioner. For at kunne sammenligne niveauer er arsen, jern og mangan medtaget på figuren. Til denne figur er der anvendt målinger udført i dette projekt (selen og silicium) samt gennemsnittet i indvindingsboringerne for de øvrige parametre.



Figur 3.22 Råvandets indhold af jern, mangan og arsen i forhold til konkurrerende ioner

Det ses af figuren, at der er betydelig større molær koncentration af silikat, sulfat, carbonat og fosfat, end der er af arsen. Indholdet af selenat er derimod så lavt, at der ingen konkurrence forventes fra denne ion. Ved at sammenligne figuren med bindingsrækken ovenfor, formodes det, at fosfat og silikat er de vigtigste konkurrerende ioner.

3.3.8 Teoretisk iltbehov

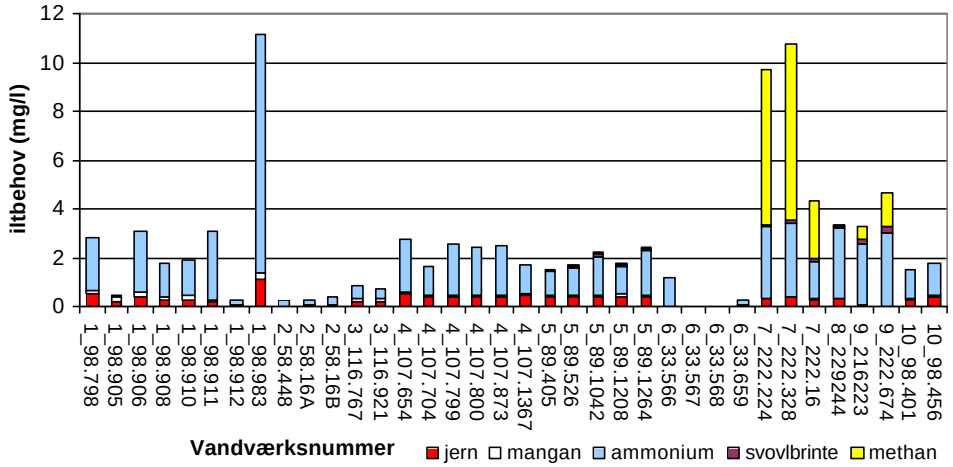
Det teoretiske iltbehov beskriver hvor meget ilt, der skal bruges i vandværkernes sandfiltre for at oxidere de reducerede stoffer, der findes i råvandet. Tabel 3.6 viser de stoffer, der er indgået i beregning af det teoretiske iltbehov. Det bemærkes, at hvis gasarterne svovlbrinte og methan afgasser i forbindelse med beluftning af råvandet, så er de ikke relevante i forbindelse med iltbehovet.

Reduceret stof	**Iltbehov** **mg O_2/mg stof**
Jern	0,14
Mangan	0,29
Ammonium	3,6
Svovlbrinte	1,3
Methan	4,0

Tabel 3.6 Beregningsgrundlaget for det teoretiske iltbehov

Figur 3.23 viser indvindingsboringernes teoretisk iltbehov. Som det ses af figuren, er det generelt ammonium, der bidrager kraftigst til råvandets iltbehov. Herudover ses, at iltbehovet er højest ved vandværk 7 (Kongsted) samt stand-by boringen ved vandværk 1 (Dyrehaven). Det formodes, at en del methan på Kongsted afgasser i forbindelse med beluftning af råvandet. Til sammenligning med iltbehovet, indeholder beluftet råvand ofte 7-11 mg ilt pr. liter. Hermed ses, at det kun er Kongsted, der kan have et problem med at

tilføre vandet tilstrækkeligt med ilt. Det formodes, at methanen afgasser, hvorfor der heller ikke er et problem på Kongsted.



Figur 3.23 Det teoretiske iltbehov for råvand fra indvindingsboringerne

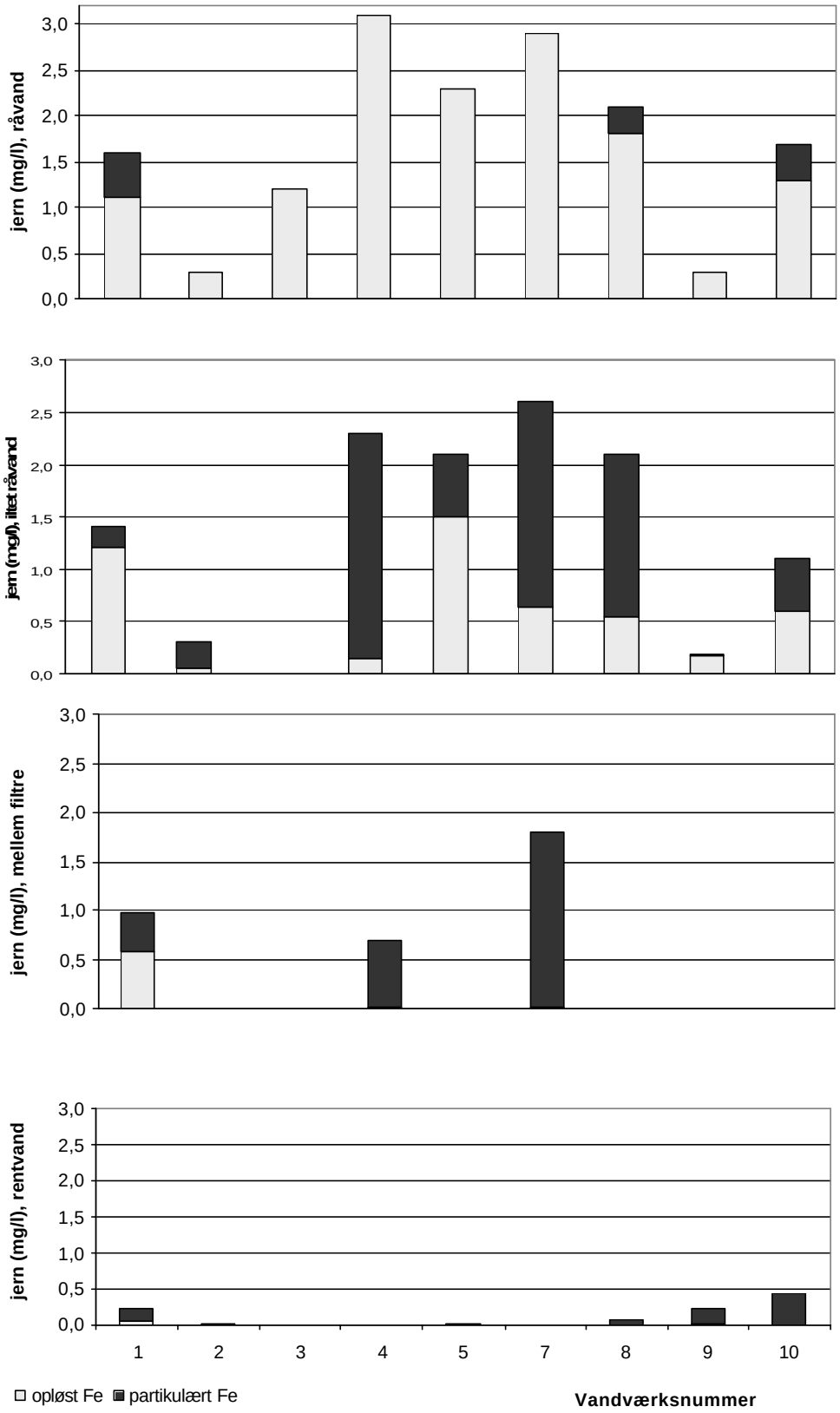
3.4 Behandlingskemi

I dette afsnit gennemgås kemiske aspekter af vandbehandling på vandværkerne. Gennemgangen anvendes til at belyse arsenfjernelsen på værkerne samt for at belyse den almindelige vandbehandling.

Datagrundlaget for dette afsnit er hovedsageligt analyser udført i forbindelse med dette projekt.

3.4.1 Jern gennem anlægget

Vandets indhold af opløst og partikulært jern er målt flere steder på hvert vandværk ved hjælp af et 0,2 µm filter. Figur 3.24 viser disse målinger (her er der anvendt den anden målerunde ved vandværk 4).



Figur 3.24 Jern (opløst og partikulært) gennem anlægget

Råvand. Som det ses af figuren, er der som forventet hovedsagelig tale om opløst jern i råvandet. En smule partikulært jern findes i vandværk 1, 8 og 10 (Dyrehaven, Nøbbet-Svinsbjerg og Hørning Stationsby). Vandværk 1 indvinder vand fra omkring nitratfronten, hvorfor det ikke er overraskende, at der er lidt partikulært jern i råvandet. Det vides ikke, hvorfor der er lidt partikulært jern i vandværk 8 og 10.

Iltet råvand. Efter iltning og eventuelt ophold i reaktionsbassin er en stor del af jernet iltet og der blev dannet en del partikler, der var store nok til at kunne filtreres fra. Det er specielt tilfældet for vandværk 4, 7, 8 og 10 (Højballegård, Kongsted, Nøbbet-Svinsbjerg og Hørning Stationsby). Disse fire vandværker er samtidig de eneste vandværker med en opholdstid i reaktionsbassinet på mere end 40 minutter. Som det eneste er der ikke sket omdannelse af opløst jern i vandværk 1 (Dyrehaven) mellem råvand og iltet råvand. Dette skyldes, at dette vandværk - som det eneste - ikke har noget reaktionsbassin mellem iltning og forfiltret (her undtages vandværk 3 Hover, hvor iltning sker i et trykfilter, hvorfor der ikke er udtaget en prøve af iltet råvand).

Herudover ses et fald i den totale jernkoncentration for nogle vandværker mellem råvand og iltet råvand. Dette ses specielt ved vandværk 4 og 10 (Højballegård og Hørning Stationsby). Hos disse vandværker formodes det, at jern til dels bundfældes og ophobes i reaktionsbassinet, hvilket kan medføre behov for oprensning ved længere tids mellemrum. Det er oplyst, at en hel del slam er blevet fjernet fra reaktionsbassinet ved vandværk 4 (Højballegård). Det bemærkes, at netop disse 2 vandværker udviser den ringeste arsenfjernelse i forhold til råvandets jernindhold (se senere).

Mellem filtre. Kun vandværk 1, 4 og 7 har dobbeltfiltrering, hvorfor der kun findes "mellem filtre" målinger for disse værker. Som det ses af figuren, er jern udelukkende på partikulær form i vandværk 4 og 7 (Højballegård og Kongsted), mens der stadig findes opløst jern på vandværk 1 (Dyrehaven). Den manglende iltning fra jern(II) til jern(III) ved vandværk 1 kan forklares ved, at forfiltret består af et relativt tyndt sandlag med stor kornstørrelse, hvor der er en begrænset overflade, der kan ilte jernet. Ved vandværk 4 og 7 slipper jern igennem forfiltret, selv om det er omdannet til partikler. Dette kunne formentlig undgås enten ved at anvende en mindre kornstørrelse i filtret eller ved at forkorte opholdstiden i reaktionsbassinet.

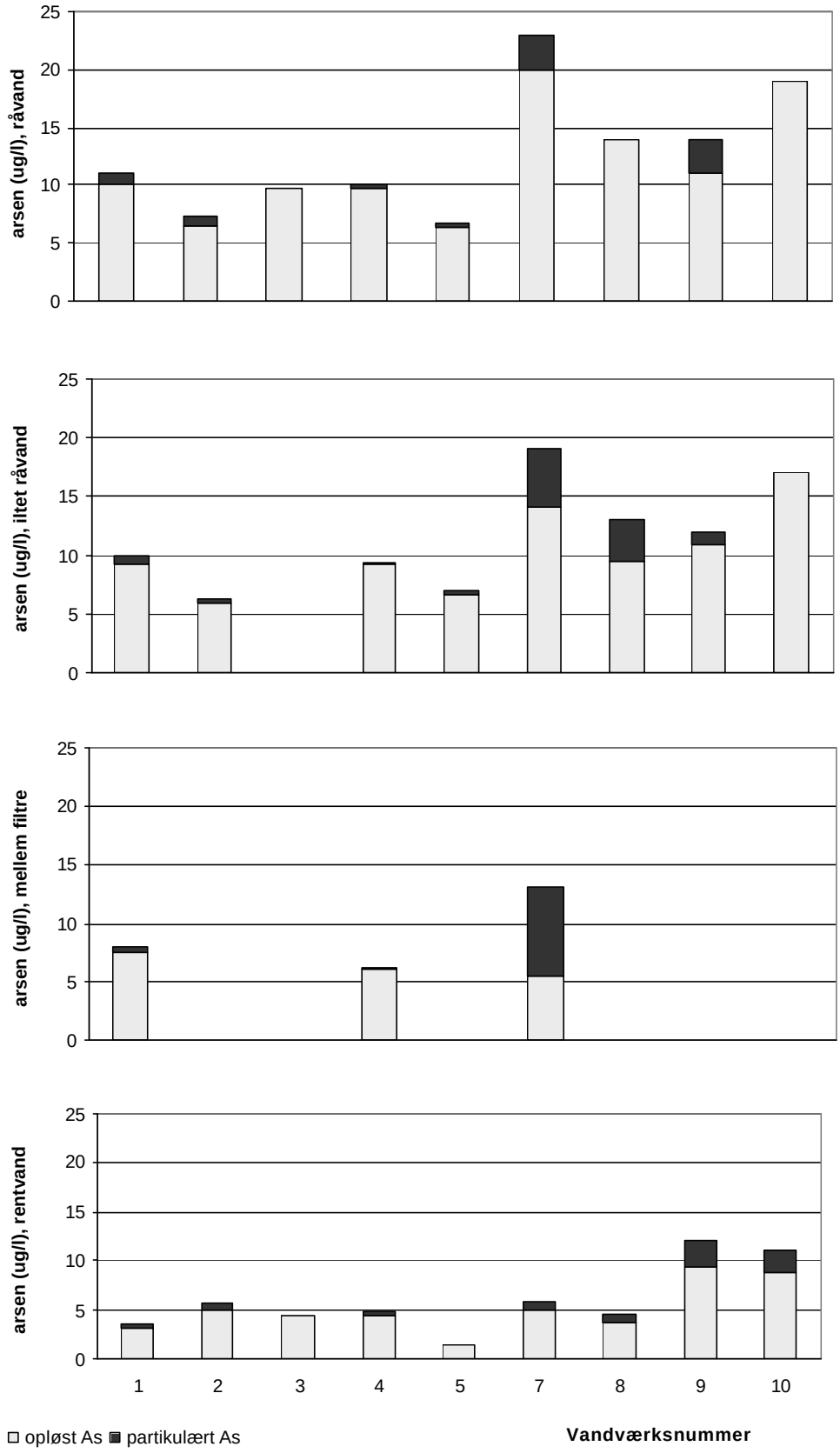
Som forventet sker der et fald i indholdet af totaljern mellem iltet råvand og mellem filtre ved vandværk 1, 4 og 7. Vandværk 7 (Kongsted) viser det mindste procentvise fald, hvorfor forfiltrene på dette vandværk ikke opnår en særlig høj grad af jernfjernelse.

Rentvand. I rentvandet er jern som forventet næsten fjernet. Eventuelt resterende jern findes udelukkende på partikelform. Hermed er iltning af jern(II) til jern(III) løbet til ende og eventuelt jern i rentvand skyldes transport af partikler gennem filtret frem for manglende iltning. Der ses specielt i vandværk 10 (Hørning Stationsby) jern i rentvandet. Dette vurderes ikke til at være repræsentativt for en normal driftssituation. Prøven blev udtaget efter rentvandstanken, da det ikke var muligt at udtage prøven ved tilløb til rentvandstanken. Da vandspejlet i tanken var lavere end normalt, vurderes jernindholdet til at skyldes ophvirvling af bundfald i rentvandstanken. Årsagen til jern i rentvandstan-

ken kan være den lave skyllehyppighed ved vandværk 10, der medfører jerngennembrud sidst på filtrenes gangtid.

3.4.2 Arsen gennem anlægget

Vandets indhold af opløst og partikulært arsen er målt flere steder på hvert vandværk ved hjælp af et 0,2 µm filter. Figur 3.25 viser disse målinger (her er der anvendt den anden målerunde ved vandværk 4).



Figur 3.25 Arsen (opløst og partikulært) gennem anlægget

Råvand. Som det ses af figuren, er der som forventet hovedsagelig tale om opløst arsen i råvandet. Specielt vandværk 7 (Kongsted) og 9 (Kalkerup) har noget partikulært arsen i råvandet. Da der ikke er fundet partikulært jern i

råvandsprøven fra disse vandværker, som arsen kunne binde sig til, kan forekomsten af partikulært arsen ikke forklares.

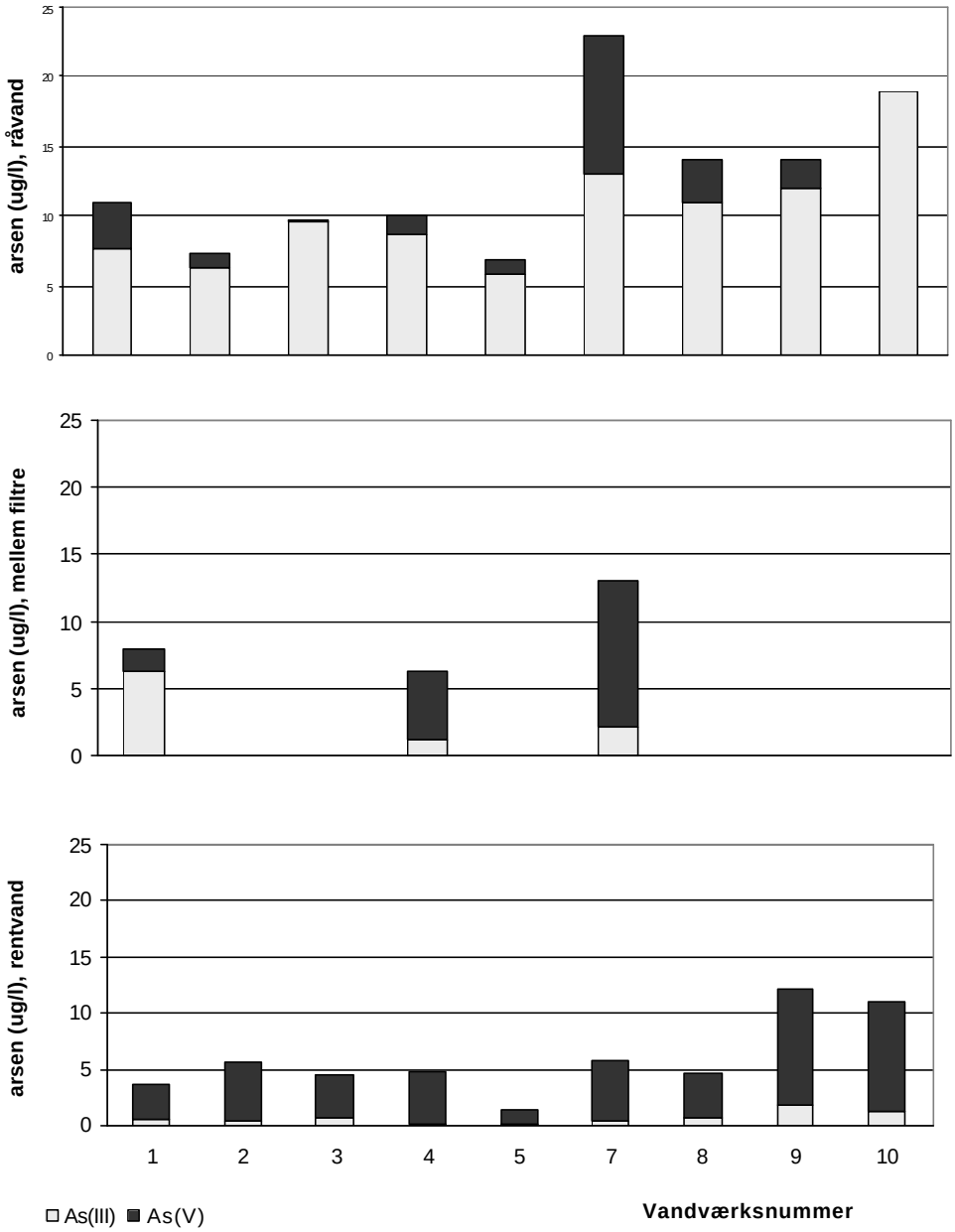
Iltet råvand. Man ville forvente, at vandværker med meget partikulært jern (4, 7, 8 og 10) også vil have meget partikulært arsen, da arsen bindes til udfældet jern. Dette er tilfældet for vandværkerne 7 og 8 (Kongsted og Nøbbet-Svinsbjerg), mens dette ikke er tilfældet for vandværkerne 4 (Højballegård) og 10 (Hørning Stationsby). Netop disse to vandværker udfælder jern i reaktionsbassinet samt udviser en meget dårlig arsenfjernelse i forhold til jernmængden (se næste afsnit). Det formodes, at det jern, der danner partikler i reaktionsbassinet, ikke formår at binde arsen, da arsen er på reduceret As(III) form på dette tidspunkt. Dette jern har derfor ingen gavnlig virkning på arsenfjernelsen.

Herudover ses et fald i koncentrationen af totalarsen mellem råvand og iltet råvand specielt i vandværk 7 (Kongsted). Der er samtidig sket et næsten tilsvarende fald i jernindholdet. Det bemærkes, at netop vandværk 7 har en stor andel As(V) i råvandet. Det er bemærkelsesværdigt, at de 2 vandværker (4 og 10), hvor der er sket det største fald i jernindholdet mellem råvand og iltet råvand, ikke tillige er sket et tilsvarende fald i arsenindholdet. Disse vandværker har samtidig den ringeste arsenfjernelse i forhold til råvandets indhold af jern (se næste afsnit).

Mellem filtre. Kun vandværk 1, 4 og 7 har dobbeltfiltrering og er derfor målt mellem filtrene. Som det ses af figuren, er der en stor andel partikulært arsen ved vandværk 7, formentlig bundet til den store mængde partikulært jern, der findes på dette vandværk.

Rentvand. Figuren viser, at hovedparten af det arsen, der ikke fjernes ved vandbehandling, findes som opløst frem for partikulært arsen. Vandværk 9 (Kalkerup) og 10 (Hørning Stationsby) har det største indhold af partikulært jern i rentvandet. Samtidig har disse værker også et signifikant indhold af partikulært arsen. Det formodes, at dette arsen er bundet til jernpartiklerne.

Vandets indhold af arsen er specieret flere steder på hvert vandværk ved hjælp af en cartridge, der tilbageholder As(V). Figur 3.26 viser disse målinger (her er der anvendt den anden målerunde ved vandværk 4).



Figur 3.26 Arsen (III) og (V) gennem anlægget

Råvand. Som det ses af figuren, er der som forventet hovedsagelig tale om As(III) i råvandet. Specielt vandværk 7 (Kongsted) har lidt As(V) i råvandet. Dette kan ikke umiddelbart forklares.

Iltet råvand. Der er ikke foretaget arsenspeciering af prøve af iltet råvand.

Mellem filtre. Kun vandværk 1, 4 og 7 har dobbeltfiltrering og er derfor målt mellem filtrene. Som det ses af figuren, er arsen hovedsagelig omdannet til As(V) i vandværk 4 og 7, mens arsen stadig findes som As(III) i vandværk 1. Dette formodes at skyldes det meget grove og tynde lag filtersand på forfiltrene ved Dyrehaven. Her udfældes ikke mangan, hvorfor der ikke findes manganoxider til at katalysere oxidation af As(III) til As(V) for forfiltrene.

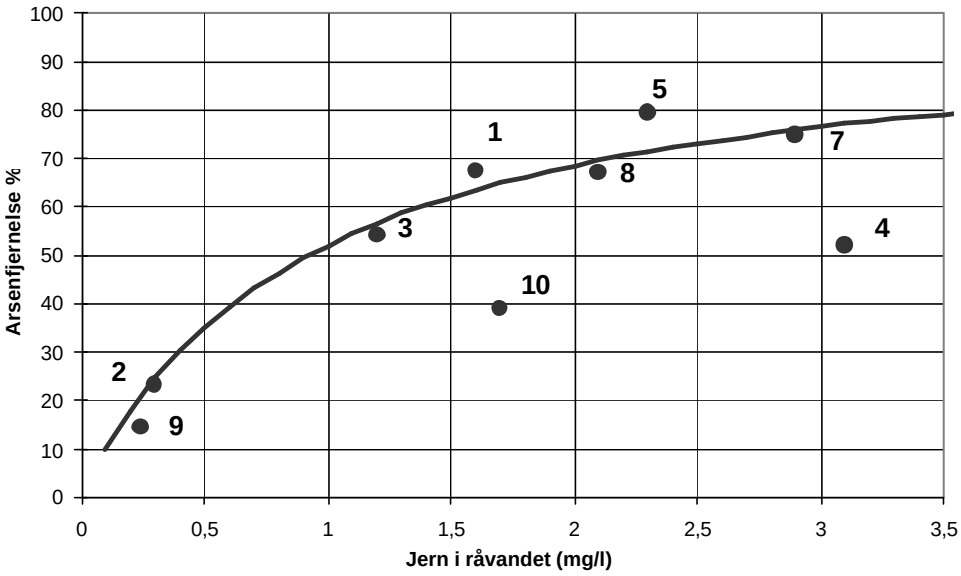
Rentvand. Figuren viser, at langt hovedparten af det arsen, der ikke fjernes ved vandbehandling, findes som As(V).

3.4.3 Arsenfjernelse

Figur 3.27 viser forholdet mellem råvandets jernindhold og arsenfjernelsen i procent. Denne graf er én af de mest centrale i projektet. På grafen angives den bedste kurve ud fra følgende ligning:

$$\text{Arsenfjernelse} = \frac{K \cdot C_{Fe}}{1 + K \cdot C_{Fe}} \cdot 100\%\,\% \qquad (\text{hvor } C_{Fe} \text{ angives i mg/l})$$

Denne kurve giver 0 % fjernelse ved 0 mg/l jern og går mod 100 % fjernelse med uendeligt højt jernindhold. Ligningen er tidligere anvendt af McNeill & Edwards /1997/ til at beskrive fjernelse af arsen(V) på vandværker i USA.



Figur 3.27 Arsenfjernelse som funktion af råvandets jernindhold

Som det ses af grafen, ligger vandværk 4 (Højballegård) og vandværk 10 (Hørning Stationsby) under det forventede. Dette formodes at skyldes, at jern på disse vandværker omdannes til partikulært jern og til dels udfælder allerede i reaktionsbassinet koblet med, at arsen næsten udelukkende findes som As(III) på dette tidspunkt.

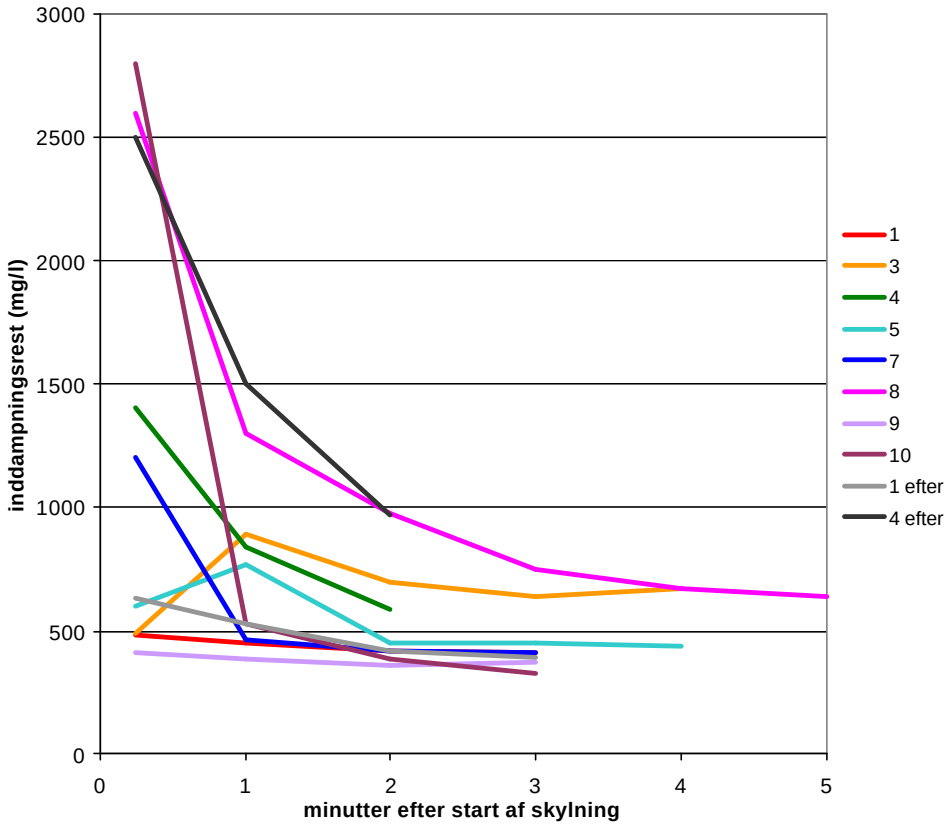
Ved at undlade vandværk 4 og 10 fås den fuldoptrukne kurve i figur 3.27. Konstanten er bestemt til K = 1,1 ved denne kurve.

3.4.4 Skyllevand

Ved besøg på de deltagende vandværker blev der udtaget skyllevandsprøver. Disse prøver blev målt for inddampningsrest, og enkelte prøver blev målt for jern og arsen. Endelig blev der udført mikroskopi af nogle prøver. Resultaterne fra skyllevandsanalyserne vises i Bilag E.

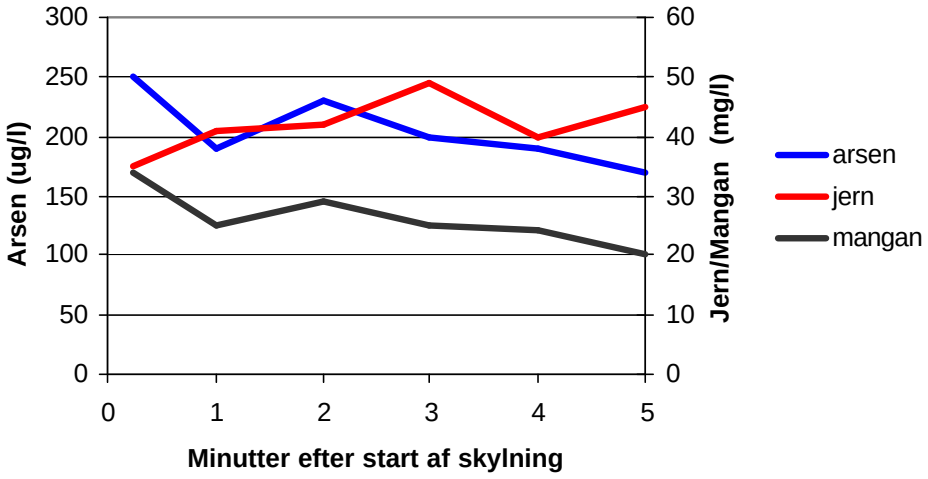
Figur 3.28 viser inddampningsrest i skyllevandsprøver udtaget med jævne mellemrum efter start af filterskylleprocessen. Figuren viser en generel tendens til, at inddampningsresten falder med skylletiden, men stadig er omkring 500 mg/l, når skylningen stoppes. Specielt vandværk 4 (Højballegård efterfilter), 8 (Nøbbet-Svinsbjerg) og 10 (Hørning Stationsby) har et højt indhold af inddampningsrest ved start af skylleprocessen.

Figur 3.12 viser, at dette ikke er overraskende for vandværkerne 8 og 10, da disse værker belaster filtrene relativt meget (med jern), før der skylles. Derimod er jernbelastningen ved vandværk 4 ikke særlig stor. Det formodes, at forklaringen er, at jernet "kagefiltreres" i toppen af filtret, da det allerede findes som partikulært jern ved indgang til efterfiltret. Hermed skylles forholdsvis meget jern ud i starten af skylleprogrammet.



Figur 3.28 Inddampningsrest i skyllevand som funktion af tid efter skyllestart

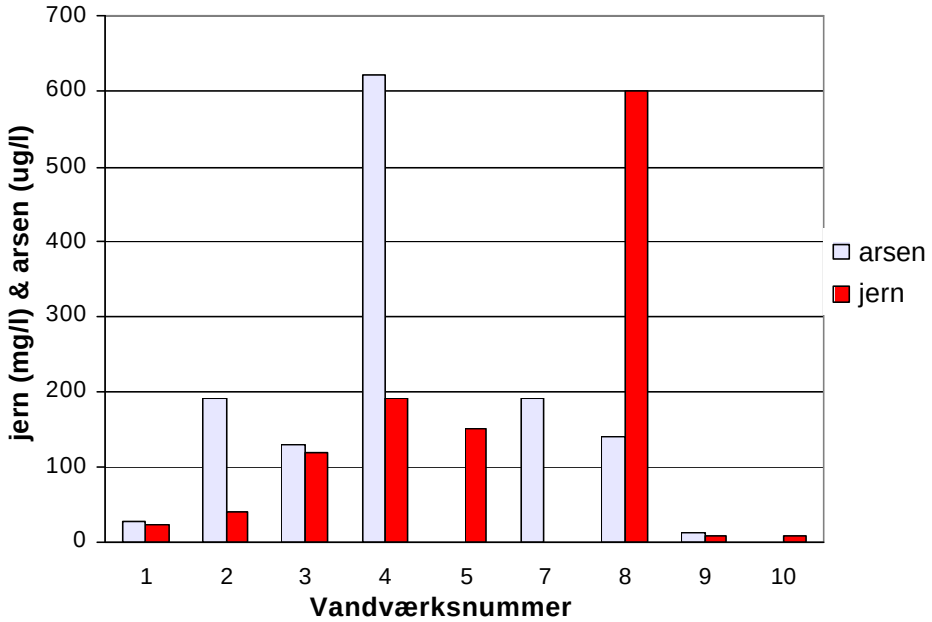
Figur 3.29 viser skyllevandets indhold af jern, mangan og arsen som funktion af tid for vandværk 2 (Spentrup)



Figur 3.29 Oversigt over skyllevandets indhold af stoffer i vandværk 2

Som det ses af grafen, findes der mere jern i skyllevandet end mangan eller arsen. I forhold til jernet findes der ca. 50 % så meget mangan samt ca. 0,5 % så meget arsen. For at sammenligne disse tal med inddampningsrest i figur 3.28, skal man gange med ca. en faktor 2, da inddampningsrest måler såvel metallet (fx jern) som ilt (oxidforbindelse). Der er ikke målt for silikater, hvorfor denne undersøgelse ikke kan afvise, at der også skylles noget filtersand ud.

Figur 3.30 viser skyllevandets indhold af jern og arsen for alle vandværkerne. Prøven er udtaget 1 minut efter start af skylning. Som det ses af figuren, er der ikke noget jern i skyllevandet fra vandværk 7 eller arsen i skyllevandet fra vandværk 5. Disse resultater formodes at bero på fejl.

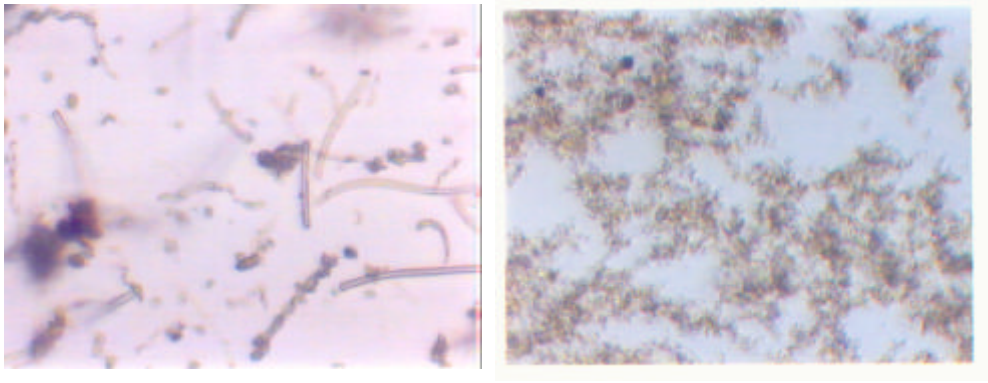


Figur 3.30 Oversigt over skyllevandets indhold af jern og arsen, 1 minut efter start af skylning

Mikroskopi

Fjernelse af jern på et sandfilter kan ske abiotisk eller ved hjælp af jernbakterier. Disse bakterier – ofte Gallionelle ferruginea eller Leptothrix Ochracea – indbygger jern i lange kæder udenfor cellemembranen – i såkaldte exopolymere. Teoretisk set kan disse bakterier vokse, når der er jern(II) tilstede (energikilde), når iltindholdet er lavt, når pH er lav, samt når der er bicarbonat (kulstofkilde), phosphor og kvælstof (næring) til stede. Det er ikke tidligere undersøgt, om arsenfjernelse forbedres eller forringes, når jernbakterier medvirker til jernfjernelsen på et sandfilter.

Skyllevandsprøver blev udtaget på vandværkerne (efter 1 minuts skylning) med henblik på en kvalitativ bedømmelse af tilstedeværelse af jernbakterier. Skyllevandet blev filtreret, og slammet blev undersøgt i mikroskopet. Figuren nedenfor viser eksempler fra denne undersøgelse.



(a) (b)

Figur 3.31 Billeder fra mikroskopi af skyllevandsslam. (a) tydelige exopolymere fra Hover. (b) almindelige ikke-biologiske jernudfældninger fra Højballegård forfilter

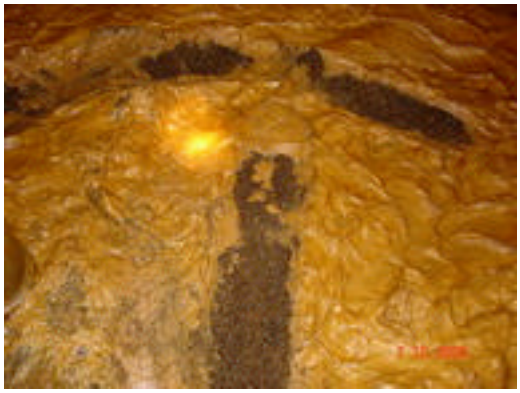
Alle de undersøgte prøver blev bedømt kvalitativ på en skala fra 1 til 10, hvor 1 repræsenterer ingen tegn på biologisk aktivitet og 10 repræsenterer udpræget biologisk aktivitet. Tabellen nedenfor er en oversigt over denne bedømmelse.

Nr.	Vandværk	Bedømmelse	Bemærkning
1	Dyrehaven forfilter	8	Tydelig biologisk, ukendt bakterietype
1	Dyrehaven efterfilter	5	Mindre exopolymere og aggregater uden struktur
2	Spentrup	1	Ingen spor af exopolymere
3	Hover	10	Spækket med exopolymere af typen Lepthothrix og lidt Gallionella
4	Højballegård forfilter	2	Ingen spor af exopolymere
4	Højballegård efterfilter	2	Ingen spor af exopolymere
5	Vibyværket	3	Svagt biologisk med mindre aggregater
6	Farstrup	ingen prøve	
7	Kongsted forfilter	1	Ikke biologisk, meget adskilte små partikler
8	Nøbbet-Svinsbjerg	3	Mindre forekomster af exopolymere
9	Kalkerup	5	Enkelte små tynde exopolymere – ikke Gallionelle, muligvis Lepthothrix
10	Hørning Stationsby	3	Enkelte spredte exopolymere

Tabel 3.7 Oversigt over mikrobiel aktivitet bedømt ved mikroskopi af skyllevandsslam

Som det ses af tabellen, udskiller vandværk 1 (Dyrehaven, forfilter) og vandværk 3 (Hover, trykfilter) sig ved at have udpræget biologisk aktivitet. Det formodes, at årsagen til denne aktivitet hovedsagelig findes i den begrænsede iltning, der finder sted på disse vandværker.

Den biologiske aktivitet på Hover var også synlig uden mikroskopi. Figuren nedenfor er et billede af toppen af filtermassen i trykfiltret ved vandværk 3 (Hover). Her ses et tykt slamlag.

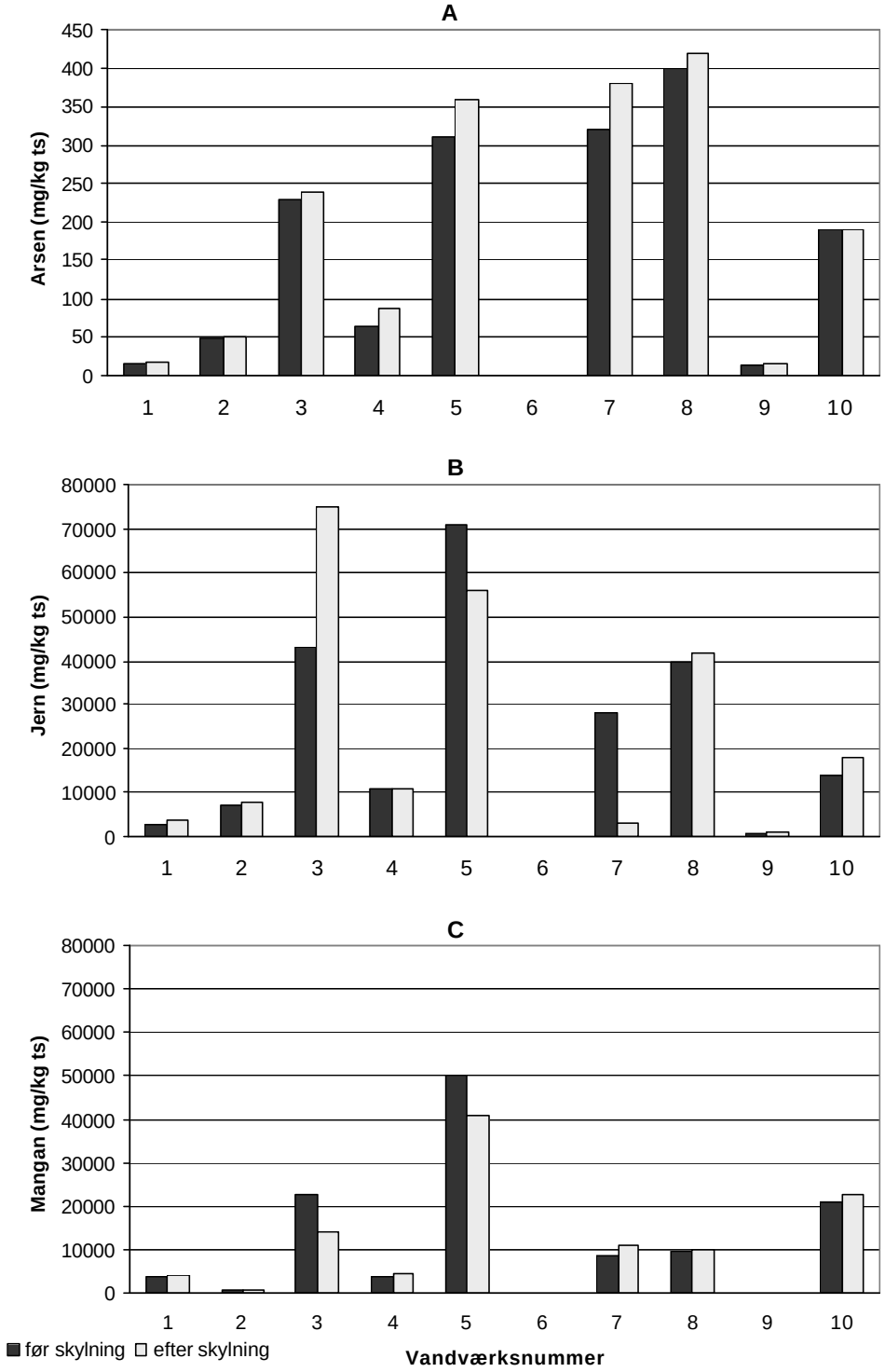


Figur 3.32 Slamlag af jernbakterier på toppen af filter ved Hover.

Vandværk 1og 3 opnår en normal fjernelse af arsen til trods for den biologiske aktivitet. Hermed er der ikke tegn på, at biologisk jernfjernelse har afgørende indflydelse på arsenfjernelsen.

3.4.5 Filtersandets sammensætning

Der blev udtaget prøver af vandværkernes filtersand umiddelbart før og efter returskylning. Prøvernes indhold af arsen, jern og mangan ved 4 ekstraktioner blev målt. Resultater vises i Bilag F. Figurerne nedenfor viser indholdet målt ved syreekstraktion. Denne ekstraktion opløser alle oxider, men ikke silikater. Bemærk, at der vises forfiltret for vandværkerne med dobbeltfiltrering.

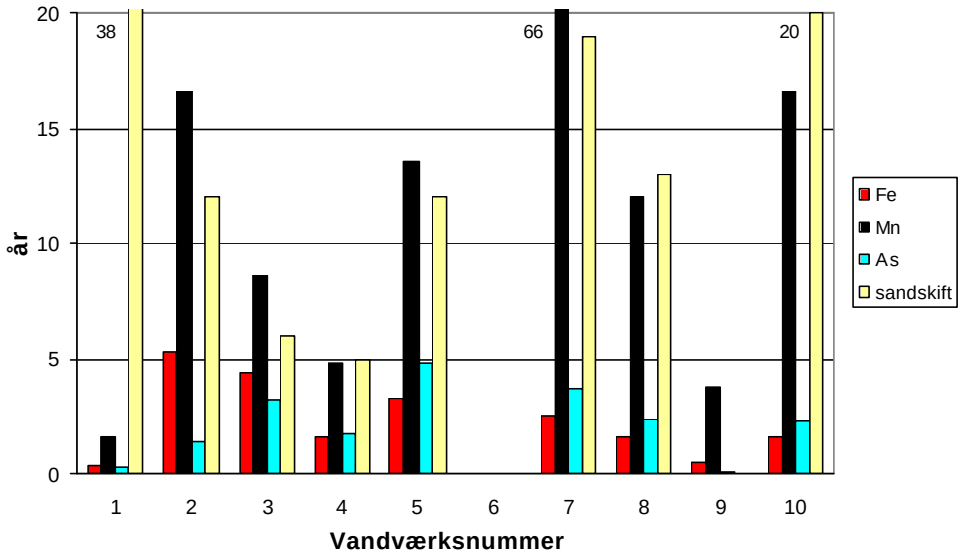


Figur 3.33 Filtersandets indhold af arsen(A), jern(B) og mangan(C) før og efter skylning. Prøver fra forfiltre, ekstraheret af syre.

Som det ses af figurerne, er der ikke signifikant forskel i indhold af arsen, jern og mangan før og efter skylning med undtagelse af enkelte værdier, fx lavt jern efter skylning ved vandværk 7 (Kongsted) og højt jern efter skylning ved vandværk 3 (Hover). Hermed kan det konkluderes, at den mængde arsen, jern og mangan, der fjernes ved returskylning er ubetydelig i forhold til den mængde, der er permanent ophobet på filtersandet.

Den absolutte mængde arsen på filtersand er meget stort, generelt i intervallet 50 – 400 mg/kg. En regenerering af filtermaterialet med fosfat eller syre med henblik på at fjerne den ophobede arsen vil medføre ekstrem høje arsenkoncentrationer i vandet i størrelsesorden 100 – 1.000 mg/l arsen. Den akuttoksiske LD_{50}-værdi (dødelig dosis) for uorganisk arsen er i størrelsesorden 10 mg/kg legemsvægt. Hermed er det fastslået, at regenerering af filtersand med henblik på at opløse arsen under ingen omstændigheder bør foregå på et vandværk.

Figuren nedenfor viser filtersandets indhold af arsen, jern og mangan angivet som antal års ophobning af det pågældende stof, der tilføres filtret via råvandet. På grafen er også vist, hvor mange år, der er gået, siden filtersandet er udskiftet sidst (ingen data for vandværk 9). Det skal fremhæves, at denne graf er meget grov. Ophobning er angivet som antal år med en rentvandsproduktion som i 2003 samt et råvandsindhold af arsen, jern og mangan som et gennemsnit af den seneste måling af alle indvindingsboringer.



Figur 3.34 Ophobning af jern, mangan og arsen på filtersand, målt i år

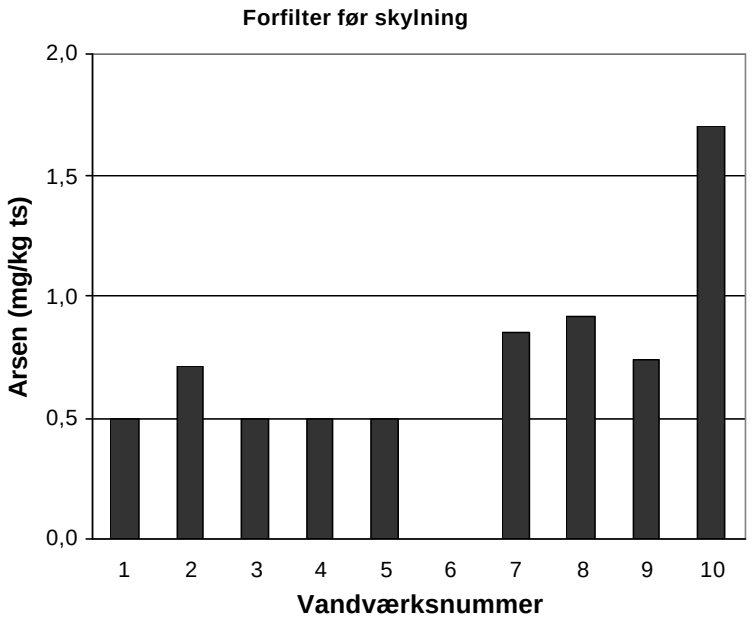
Trods disse forenklinger ses en meget fin sammenhæng mellem manganophobning og filtersandets alder. Grafen viser, at stort set alt mangan, der tilføres filtrene ved råvand, er tilbageholdt permanent på filtrene. Dette betyder, at der stort set ikke fjernes mangan ved returskylning. Dette kan have betydning for arsenfjernelsen, da de udfældede manganoxider kan oxidere As(III) til As(V). Forfiltret ved vandværk 1 (Dyrehaveværket) afviger på grafen ved at have gammelt filtersand uden at have særlig meget ophobet mangan. Dette forklares ved, at forfiltret består af et tyndt lag meget grovkornet materiale, der kun fjerner lidt jern og ingen mangan (mangan fælder så ud på efterfiltret). Ved flere vandværker er der tilsyneladende ophobet mere mangan end det,

der er tilført filtrene via råvandet. Dette er ikke muligt og skyldes usikkerheder i beregningen.

For jern og arsen ses, at der tilbageholdes fra 10 – 70 % af den mængde, der tilføres via råvandet (her ses bort fra Dyrehaveværkets forfilter). Det formodes, at en lav tilbageholdelsesprocent er ensbetydende med, at vandværkets skylleproces fungerer godt. Den mindst effektive skylning ses ved vandværk 3 (Hover), som har et lukket filter. Det andet vandværk med et lukket filter, vandværk 8 (Nøbbet-Svinsbjerg), har til gengæld en effektiv skylleproces.

3.4.6 Frigivelse fra filtersandet

Filtersandsprøver blev ekstraheret med vand for at se, hvor meget arsen, der desorberes. Som det ses af figuren nedenfor, har man i flere tilfælde ekstraheret ca. 0,8 mg arsen pr. kg filtersand. Det bemærkes, at 0,5 mg/kg var metodens detektionsgrænse. I metoden anvendte man 10 g filtersand i 500 ml deioniseret vand. Dette svarer til, at ekstraktionsvandet indeholdt op til 16 µg/l arsen. Dette er i overensstemmelse med tidligere desorptionsforsøg /Jessen et al., 2004/ og tyder på, at brugt filtersand forurener rent vand op til en koncentration, der eventuelt er styret af en ligevægt. Ekstraktion af filtersand fra vandværk 10 (Hørning Stationsby) med vand viste en koncentration, der oversteg råvandets arsenindhold.

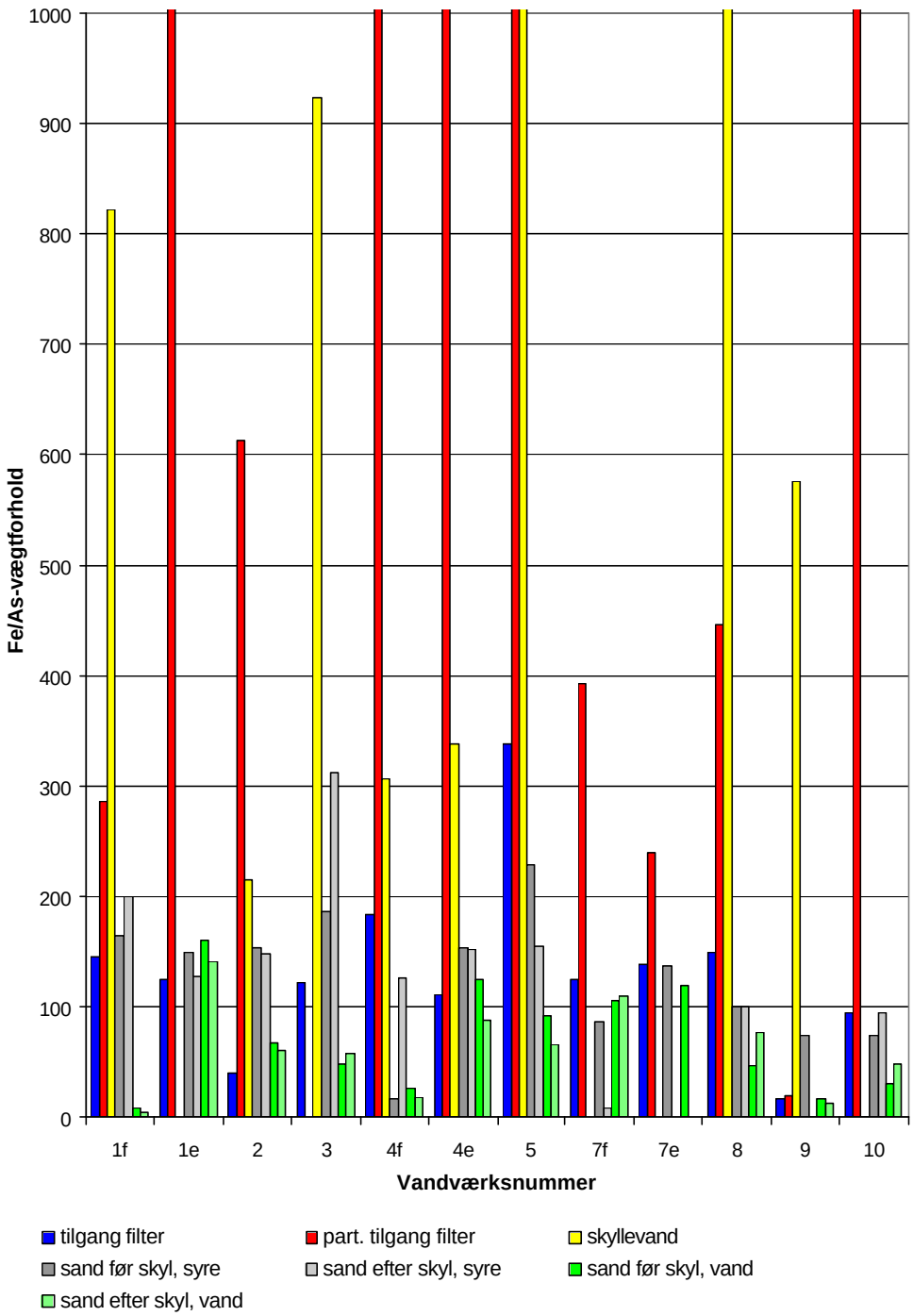


Figur 3.35 Desorption af arsen fra filtersand; ekstraktion med vand

3.4.7 Jern/arsen-forholdet

Forholdet mellem jern og arsen er meget centralt for dette projekt. Det er her valgt at bruge et forholdstal, hvor begge stoffer er målt på vægtbasis, dvs. µg/l for vandfasen og mg/kg for filtersand.

Figur 3.36 viser jern/arsen-forholdet for forskellige målinger.



Figur 3.36 Forholdet mellem jern og arsen på vægtbasis

Tilgang. Ved tilgang menes ”råvand”, når der er tale om et forfilter og ”prøve mellem filtre”, når der er tale om dobbeltfiltrering. Forholdet mellem jern og arsen ved tilgang er grundlaget for sammenligning med de øvrige forholdstal. Som det ses af figuren, er dette forhold generelt i intervallet 100-200, også på efterfiltre. Det ringeste forhold (set fra et arsenfjernelses perspektiv) findes på vandværk 9 (Kalkerup) og vandværk 2 (Spentrup). Det bedste forhold findes på vandværk 5 (Vibyværket). Som det ses af figur 3.27, medfører disse forhold, at der opnås de ringeste arsenfjernelsesprocenter på vandværkerne 2 og 9, og den bedste arsenfjernelsesprocent på vandværk 5.

Partikler i iltet råvand. Her er der tale om små partikler, der svæver i vandet frem for at bundfælde. Forholdet mellem jern og arsen i disse partikler er klart større end forholdet ved "tilgang". Hermed indeholder svævepartikler forholdsvis lidt arsen.

Skyllevand. Det formodes, at resultaterne for forfiltret på vandværk 7 (7f) samt vandværk 10 er fejlagtige. Der er ikke nogen måling for efterfiltret på vandværk 7 (7e), da det ikke lykkedes at skylle filtret på vandværksbesøget. Som det ses af de øvrige tal, er der dog et klart højere forhold (mindre arsen) i skyllevandsslammet. Det kan skyldes, at skyllevandsslam hovedsagelig består af svævepartikler (der også har et højt forholdstal), der er blevet fysisk filtreret (kagefiltrering).

Filtersand, syreekstraktion. Hverken jern eller arsenkoncentration eller forhold mellem disse to stoffer ændres signifikant om prøven var udtaget før eller efter en returskylning. Generelt er forholdet mellem jern og arsen i samme størrelsesorden som forholdet i råvandet. Der er dog en del variation.

Filtersand, vandekstraktion. Dette forholdstal er misvisende, da der i 4 tilfælde er fundet arsen under detektionsgrænsen. Hermed er det viste forhold et minimums højde. Ellers er forholdet i samme størrelsesorden som forholdet i råvandet, evt. lidt beriget i arsen.

3.5 Fase 2 tiltag

Fase 2 bestod af en opfølgning med de deltagende vandværker for at se om de forslåede eller andre drifts- og anlægsmæssige tiltag er blevet iværksatte. I det følgende gennemgås de enkelte vandværker.

3.5.1 Vandværk 2: Spentrup

Spentrup har planer om at anvende jerndosering for at forbedre deres rensning. Til dette formål har de søgt Århus Amt og nu også modtaget tilladelse til denne rensning. Rensningen er endnu ikke iværksat.

3.5.2 Vandværk 4: Højballegård

Vandværket har planer om at opstille pilotskala filtre for at bestemme effekten af bypass af reaktionsbassinet. Der foreligger endnu ikke resultater herfra.

3.5.3 Vandværk 8: Nøbbet-Svinsbjerg

Vandværket har tidligere kun haft mulighed for at måle flow på det behandlede vand, der sendes ud til forbrugere. Hermed har det ikke været muligt at bestemme flowet for vandet i gennem anlægget. Der er nu etableret denne mulighed. Samtidig er der etableret mulighed for at bestemme vandspejlet i rentvandstanken (en proces, der tidligere var meget besværlig). Tilsammen har disse tiltag gjort det muligt at reducere flowet gennem anlægget fra ca. 8 til 3 m^3/t.

For at mindske omdannelse af opløst jern til partikulært jern i råvandstanken, er iltningspladen i tanken drejet nedad for at formindske vandplask. Desuden er lufthuller ved denne tank dækket til. Der er endnu ikke udført målinger for at se, om disse tiltag har forbedret arsenrensning.

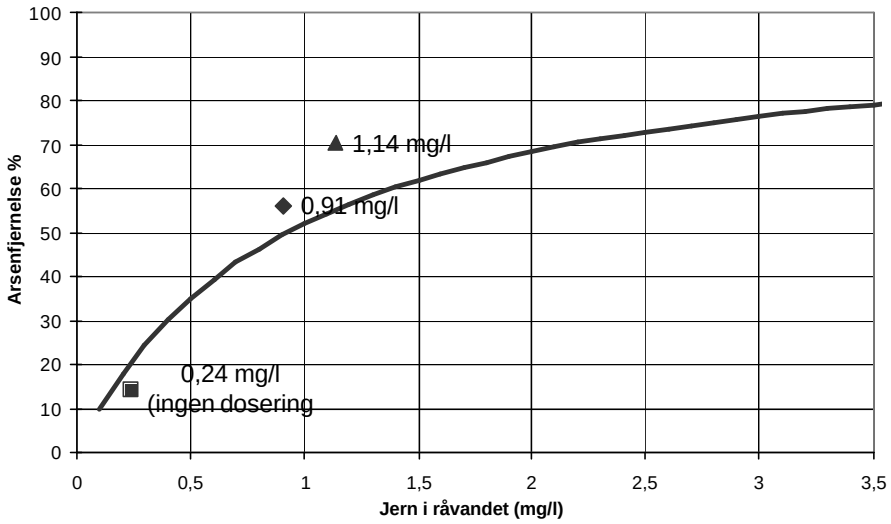
3.5.4 Vandværk 9: Kalkerup

Kalkerup har gennemført en del anlægsmæssige ændringer. På grund af ujvæn filterskylning var det vurderet, at filtersandet var kittet sammen og skulle udskiftes. Dette blev gjort, og det viste sig, at rørene til fordeling af skyllevandet var mangelfulde. Dette blev udbedret og nyt filtersand blev sat ind.

Vandværket har endvidere søgt og modtaget tilladelse til jerndoseringsløsningen fra Storstrøms Amt.

Herefter indkøbte vandværket en doseringspumpe med tilhørende væskebeholder og kemikalier (jernsulfat). Selv om det nye filtersand blev podet med lidt gamle filtersand, gik der lidt tid før jernfældning gik i gang.

Siden har vandværket indkørt anlægget med dosering af varierende mængder jern. Under denne indkøring er der udtaget prøver til kemiske analyser. Figur 3.37 viser de foreløbige resultater af denne indkøring.



Figur 3.37 Foreløbige resultatet af fuldskala arsenrensning på Kalkerup vandværk.

Ved at supplere råvandets jernindhold på 0,2 mg/l med en dosering på 0,9 mg/l er der opnået en arsenkoncentration i rentvand på 4,3 µg/l. Hermed er grænseværdien for arsen overholdt og løsningen anses som en succes. Som det ses af figuren, er der opnået en bedre rensning end forventet med de tilsatte jernmængder. Det kan ikke afvises, at dette skyldes at der er tale om nyt filtersand uden ophobet arsen.

Metoden har medført, at der skal skyldes oftere end tidligere (ca. hver 3.-4. døgn i stedet for en gang om ugen). Desuden kan jernkoncentration i rentvandet ikke altid overholdes. Det vurderes, at dette skyldes den for høje filterhastighed på værket. Løsningen er derfor at udjævne indvindingen mere jævnt over døgnet ved at bruge en mindre ydelse.

3.5.5 Vandværk 10: Hørning Stationsby

Vandværket har planer om at by-passe reaktionsbassinet samt at etablere nogle haner for at lette udtagning af prøver på bestemte steder gennem anlægget. Der foreligger ikke resultater endnu.

4 Diskussion og konklusioner

I denne kapitel findes en diskussion af den konceptuelle forståelse, der er opnået i forbindelse med fjernelse af arsen i forbindelse med vandbehandling. Desuden angives et oversigt over projektets konklusioner.

4.1 Diskussion

Dette projekt sammen med projektet udført af DTU /Jessen et al., 2004/ samt den øvrige litteratur har frembragt en god konceptuel forståelse for de forhold, der har betydning for arsenfjernelse på danske vandværker. Desuden har projektet belyst muligheder for videregående rensning.

4.1.1 Konceptuelle forståelse

Den konceptuelle forståelse indebærer 9 del-elementer, der beskrives nedenfor.

1) Arsen forekommer i dansk råvand hovedsagelig som As(III). Denne undersøgelse har vist, at arsen i 9 ud af de 10 deltagende vandværker domineres af As(III).
2) Mangan ophobes på filtersand gennem årene. Denne undersøgelse viser, at hovedparten af råvandets manganindhold forbliver på sandkornene og ikke fjernes ved returskylning af filtersandet.
3) Filtersandet omlejres ved returskylning således, at manganoxider findes jævnt fordelt over hele filtret. Dette underbygges af dette projekt, hvor der i den øverste del af filtersandet blev fundet høje koncentrationer af mangan (til trods for viden om, at mangan udfælder dybt i et filter), samt af Jessen et al. /2004/ hvor profiler af manganindhold ned igennem filtersandet viste stort set ens koncentrationer af bl.a. mangan.
4) Omdannelsen af As(III) til As(V) er langsom (flere dage), når der alene oxideres med luftens ilt. Dette er vist i litteraturen.
5) Manganoxider katalyserer omdannelsen af As(III) til As(V) (sekunder/minutter). Dette er ikke direkte undersøgt i dette projekt eller i Jessen et al. /2004/ men vist i den øvrige litteratur.
6) Arsenfjernelse afhænger hovedsagelig af råvandets indhold af jern, fordi arsen binder til/udfælder med jernoxiderne på sandfiltrene. Denne undersøgelse viser en fin sammenhæng mellem disse parametre (med to undtagelser). Sammenhængen følger ligningen $KC/(1+KC)$, hvor C er råvandets jernindhold i mg/l og $K=1,1$ l/mg.
7) Der er forskel på arsens evne til at binde til/udfælde med jernoxider afhængig af redoxtilstand – As(V) binder bedre end As(III). Resultater fra dette projekt er i overensstemmelse med dette. Forskellen er i øvrigt vist i den øvrige litteratur.
8) Reduceret jern Fe(II) i råvand omdannes til partikulært jern Fe(III), når der oxideres med luftens ilt. Processen tager minutter/timer.
9) Binding af arsen til jernoxider på filtersand er i nogen grad en reversibel proces. Som konsekvens vil et fald i råvandets arsenkoncentration (fx ved skift til anden boring) ikke nødvendigvis blive afspejlet ved

en lavere arsenkoncentration i rentvand, da det brugte filtersand kan ”smitte af”. Dette er underbygget af ekstraktion af filtersand med arsenfrit vand i dette projekt samt ved jerndoseringsforsøg og måling af arsen i forskellige dybder i filtret i Jessen et al. /2004/. Under hvilke forhold og over hvor lang tid denne effekt har betydning, er endnu ikke undersøgt.

Så godt som alle resultater i dette projekt er i overensstemmelse med disse 9 konceptuelle delelementer. I det følgende omtales nogle vigtige konsekvenser af denne forståelse.

4.1.2 Reaktionsbassin

Ved hjælp af kurven i figur 3.27 kan man afgøre, om et vandværk opnår den forventede arsenfjernelse. Hvis ikke kan undersøgelser vise, om jern omdannes til partikulært jern og til dels udfælder allerede i reaktionsbassinet. I et sådant tilfælde kan der opnås forbedret rensning ved at by-passe reaktionsbassinet.

4.1.3 Jerndosering

Kurven i figur 4.1 viser, at der er en grænse for hvor meget arsen, der kan fjernes ved tilsætning af opløst jern til råvandet uden, at der skal tilsættes en overordentlig stor mængde jern. En god tommelfingerregel vurderes at være, at der kan fjernes 70 % arsen ved tilsætning af ca. 2 mg/l jern. På et eventuelt efterfilter (hvor arsen er omdannet til As(V) og eventuelle konkurrerende ioner allerede er fjernet fra vandet) kan det forventes at opnå en 75 % arsenfjernelse ved tilsætning af yderligere ca. 2 mg/l jern. Ved at opstille to filtre i serie vil der være 0,30 * 0,25 = 0,075 eller ca. 8 % af det oprindelige arsen tilbage, svarende til en rensning på ca. 92 %. Bedre rensning kan ikke opnås ved denne metode uden at bruge store mængder jern.

4.2 Konklusioner

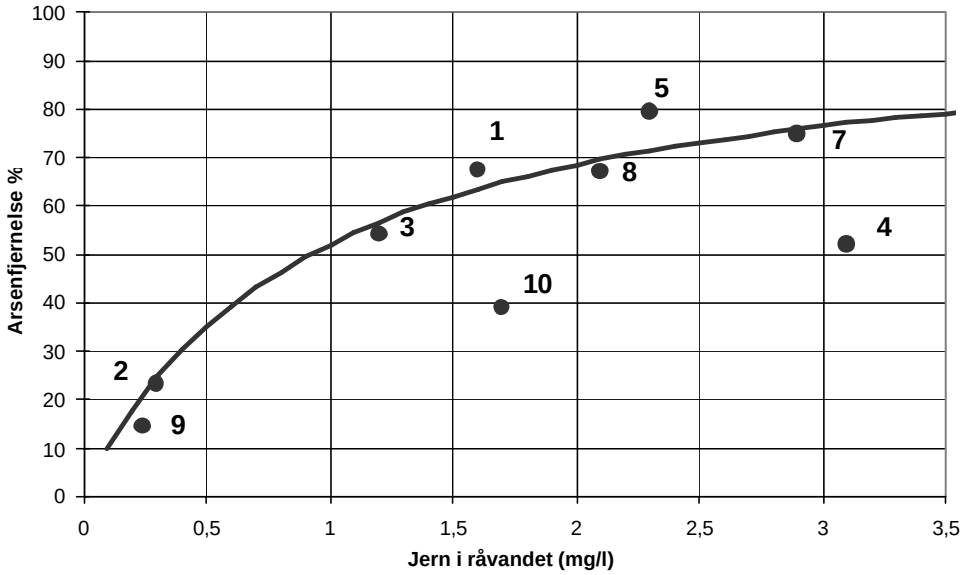
4.2.1 Hovedkonklusioner

Projektet har vist, at råvandets indhold af arsen hovedsagelig findes på den reducerede form As(III). Arsen bliver oxideret til formen As(V) på vandværkernes sandfiltre. Oxidationen er afgørende, da As(V) fjernes betydeligt bedre end As(III). Det bemærkes, at denne konklusion er i overensstemmelse med de få tidligere undersøgelser, hvor arsens tilstandsform (speciering) er blevet målt. Nu er datagrundlaget så stort, at denne konklusion anses som generel.

Projektet har vist, at den arsenfjernelse, der opnås ved normal vandbehandling, ofte alene afhænger af råvandets indhold af jern. Jo mere jern i råvandet, jo mere arsenfjernelse, se figuren nedenfor. Sammenhængen mellem jern og arsenfjernelsen i dette projekt følger denne ligning:

$$\text{Arsenfjernelse} = \frac{K \cdot C_F}{1 + K \cdot C_{Fe}} \cdot 100\%$$

hvor C_{Fe} er råvandets indhold af jern i mg/l, og hvor K er en konstant bestemt i dette projekt til 1,1.



Figur 4.1 Sammenhæng mellem jern og arsenfjernelse

To vandværker i projektet udviste en ringere arsenfjernelse end angivet ved ovenstående ligning. Målinger af filtrerede og ufiltrerede prøver for jern viste, at en stor del af råvandets jernindhold på disse værker udfælder som små partikler i reaktionsbassinet mellem iltning og sandfiltrene. Det formodes, at dette partikulære jern "går til spilde", da arsen findes som As(III) i reaktionsbassinet og derfor binder dårligere til jernet. Målinger viser, at de frafiltrerede jernpartikler ikke indeholder særlig meget arsen. I disse tilfælde kan der formodentlig opnås en forbedret arsenfjernelse ved at bypasse reaktionsbassinet.

Projektet har vist, at råvandets indhold af mangan, jern og arsen til dels ophobes på sandfiltre gennem årene i stedet for at blive skyllet ud. Overslagsberegninger viser, at næsten al mangan tilbageholdes på filtersandet, mens mængden af tilbageholdt jern og arsen varierer fra værk til værk. Det var oftest mere end halvdelen af både jern og arsen, der blev fjernet ved tilbageskylning.

Med undtagelse af de før omtalte vandværker med dannelse af jernpartikler allerede i reaktionsbassinet, er der ikke fundet tegn på muligheder for at optimere arsenfjernelse ved normal vandbehandling. De deltagende vandværker repræsenterer store variationer i pumpeydelse, beluftningseffektivitet, filterhastighed, filtermateriale, biologisk aktivitet i filtrene m.m. Alligevel afhænger arsenfjernelsen ved normal vandbehandling alene af råvandets jernindhold.

For god ordens skyld skal det nævnes, at der var relativ lille variation i vandværkernes pH og fosforindhold. Det kan ikke afvises, at større variation i disse eller andre parametre kunne medføre ændringer i effektiviteten af arsenfjernelsen ved normal vandbehandling.

Der findes mange metoder til specialrensning, som kan være egnede til arsenfjernelse. Disse omfatter flokkulering efterfulgt af filtrering, dosering af opløst jern uden flokkulering, efterpolering med jernoxidgranulat eller aktiveret alumina, ionbytning, enhanced lime softening og omvendt osmose. Projektet peger specielt på jerndosering og efterpolering med jernoxidgranulat som bedst egnede under danske forhold.

Jerndosering medfører en meget begrænset stigning i driftsomkostningerne og kan anvendes hvor råvand indeholder meget lidt jern i forvejen, eller hvor en

overkapacitet på vandværket muliggør ombygning fra sandfiltre i parallel til sandfiltre i serie. Her doseres jern på efterfiltret.

Anvendelse af et efterpoleringsfilter med jernoxidgranulat er mere omkostningskrævende, men har sin berettigelse, hvor man ikke ønske at forstyrre den nuværende vandbehandling, og hvor rentvandstanken har en tilstrækkelig kapacitet til, at råvandspumpernes ydelse kan sættes ned til et minimum. Teknikken er desuden bedre egnet end jerndosering, hvor råvandet indeholder meget arsen, samt hvor vandværket ikke ønsker at håndtere jernsalte.

4.2.2 Projektresultater

1) Anlægsdata

- Dybden af de fleste indvindingsboringer varierede typisk fra 30-90 m under terræn. Enkelte boringer var kun ca. 15 m dybe, mens enkelte var ca. 150 m dybe.
- Af de 10 vandværker, var der 4 med åbne enkeltfiltre, 3 med åbne dobbeltfitlre, 2 med et enkelt trykfilter samt 1 uden filteranlæg.
- Rentvandstankene varierede fra 28 m^3 til 3.000 m^3.

2) Driftsdata

- Den årlige produktion blandt de 10 vandværker varierede fra 15.000 m^3/år til 1.170.000 m^3/år.
- Filterhastigheder på de fleste vandværker var mindre end de grænser, der typisk dimensioneres efter. Et enkelt vandværk har en filterhastighed, der kan være for stor.
- De fleste vandværker har en kapacitet i rentvandstanken, der svarer til ca. 0,5 til 1 døgns vandforbrug.
- De fleste vandværker udnytter behandlingsanlægget i kun ca. 25 % af døgnets timer. Kun 2 vandværker udnytter anlægget i ca. 50 % af timerne. Dette er formentlig resultat af det faldende vandforbrug over de senere år.
- De fleste vandværker har en skyllehyppighed svarende til at 500 gram jern per kvadratmeter filterareal er løbet ind til værket med råvandet. Et enkelt vandværk skyller først efter mere end 1.500 g/m^2.

3) Råvandsdata

- I de 10 vandværkers indvindingsboringer ligger arsenindholdet normal mellem 5 og 20 µg/l. Arsenindholdet i enkelte boringer er op til ca. 30 µg/l.
- Grundvandets arsenindhold er typisk hovedsagelig As(III). Flere boringer indeholder en mindre del As(V).
- Grundvandets jernindhold varierer fra ca. 0,2 mg/l til ca. 3,0 mg/l.
- Råvandets pH-værdi var typisk i intervallet 7,5 – 8,0.
- Redoxforholdet i råvandet var generelt nitratfrit, reduceret vand. Der var dog små mængder nitrat i råvand fra 2 vandværker. Det konkluderes herfra, at oxidation af arsenholdigt pyrit er ikke den normale årsag til arsenforurenet grundvand i Danmark.
- Ioner som fosfat og silikat kan konkurrere med arsen i forbindelse med binding til jernoxider. Fosfatindholdet var generelt under 0,2 mg/l mens silikatindholdet var ca. 15 – 30 mg/l. Der fandtes kun ubetydelige mængder selenat i råvandet, under 0,2 µg/l, dvs. langt under koncentrationen af arsen.

4) Data fra vandbehandlingen

- Råvandets jernindhold omdannes til partikulært jern i reaktionsbassinet i nogle værker, men ikke i andre. Ofte bæres dette jern videre til filtrene, men i 2 vandværker, sker der en betydelig udfældning af jern i reaktionsbassinet.
- To af værkerne har betydelig biologisk aktivitet på sandfiltrene. Denne aktivitet ser ikke ud til at have indflydelse på arsenfjernelsen.
- Der blev ikke observeret forskelle i arsenfjernelse som funktion af filterhastighed eller filtermateriale.
- Filterskylning ændrer ikke meget på filtersandets indhold af jern, mangan eller arsen.
- Partikler i vandet, der løber til forfilter og efterfilter samt tørstoffet i skyllevand har et væsentlig lavere arsenindhold (i forhold til jern) end filtersand.

5 Anbefalinger

Dette kapitel lister de specifikke anbefalinger, der er givet til de 10 deltagende vandværker. Desuden angives en liste over emner, hvor der er behov for videre undersøgelser.

5.1 Arsen rensning

Tabel 5.1 viser de specifikke anbefalinger, der blev udarbejdet til de enkelte vandværker i dette projekt. I flere tilfælde er der udtænkt alternative forslag. Disse alternative forslag samt flere detaljer angives ikke i tabellen, men ses i de enkelte vandværksrapporter.

Nr.	Dosering	Granulat	Reaktionsbassin	Andet
1	Evt. på efterfilter		Sløjfes ifm. ombygning af forfilter	Forfilter ombygges med mindre kornstørrelse & tykkere lag sand
2	Ja			Ydelsen i boring 3 reduceres
3	På efterfilter			Ombygges til dobbeltfiltrering Bedre iltning
4			Bypass	3 boringer tages evt. ud af produktion
5				Intet behov
6	Enten dosering	Eller efterpolering		I begge tilfælde kræves etablering af trykfilter & rentvandstank
7		Ja		Trykfilter til granulat, mindre transportpumpe mellem 2 rentvandstanke
8		Ja	Bypass	Trykfilter til granulat
9	Ja			Filter udskiftes, ny filterbund, mindre råvandspumper
10		Ja	Bypass	Ilæg fint filtersand, trykfilter til granulat og transportpumpe

Tabel 5.1 Anbefalinger til de 10 vandværker

5.2 Pjece til vandværker

I forbindelse med projektet blev der udarbejdet en pjece om arsen i drikkevandet. Målgruppen for pjecen er ledelses- og driftspersonale hos vandværker. Formålet er at introducere vandværker til arsenproblematikken og hjælpe dem i gang med en velovervejet arsenrensning.

Pjecen findes som Bilag G.

5.3 Behovet for videre undersøgelser

Dette projekt sammen med /Jessen et al., 2004/ har skabt et godt grundlag for forståelse af de vigtigste processer i arsenfjernelse på vandværker samt for dimensionering rensningsløsninger. Der er dog stadig uafklarede spørgsmål. Nogle af de emner, der bør undersøges nærmere er beskrevet nedenfor.

Forskellige jernsalte bør undersøges for arsenfjernelsesvirkning, praktiske egenskaber i forbindelse håndtering af stofferne, urenheder og økonomiske forhold af forskellige kvaliteter.

Der er behov for langtidsforsøg, hvor gennembrudstiden for forskellige jernoxidgranulater sammenlignes.

Virkningen af præoxidation af As(III) til As(V) med forskellige oxidanter bør undersøges.

Betydningen af konkurrerende ioner, herunder fosfat og silikat bør undersøges.

Tilgængelighed af arsen i skyllevandsslam og brugt jerngranulat bør undersøges.

Efter en periode, bør projektet opfølges for at se virkningen af kommende fuldskala tiltag på de 10 deltagende vandværker, som ikke allerede er udført samt på andre vandværker.

6 Referencer

Deutsch, W.J. 1997. Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination. Lewis Publishers, New York, p. 37.

Driehaus, W., 2000. Arsenic removal from drinking water – The GEH-Process. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque, NM.

Driehaus, et al., 1995. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1), 297-305.

Ghurye & Clifford, 2001. Laboratory Study on the Oxidation of Arsenic III to Arsenic V. EPA/600/R-01/021.

Holm, T., 2002. Effects of CO_3^{2-}/bicarbonate, Si and PO_4^{3-} on Arsenic sorption to HFO. *Journal AWWA*, vol. 94, pp. 174-181.

Herring, J.G., P.Y. Chen, J.A., Wilkie, M. Elimelech & S. Liang, 1996. Arsenic removal by ferric kloride: Source water composition affects removal efficiency. *J. Am. Water Works Assoc.*, April 1996, 155-167.

Huang, J., C. Poynton, L. Kochian & M. Elless, 2004. Phytofiltration of Arsenic from Drinking Water Usning Arsenic-Hyperaccumulating Ferns. *Environ. Sci. Technol.* 38(12) pp. 3412-3417.

Jekel, M. & R. Seith, 1999. Comparison of conventional and new techniques for the removal of arsenic in a full scale water treatment plant. World Water Congress, Buenos Aires, Proceedings.

Jessen, S., F. Larsen, M. Vidkjær, E. Arvin, & H. Mosbæk, 2004. Rensning for arsen i en traditionel vandbehandling. Arbejdsrapport, Miljøstyrelsen. In Press.

Karlby, H. & I. Sørensen, 1998. Vandforsyning. Teknisk Forlag A/S, København.

Ma, L.Q., M. Kenneth & C. Tu, 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409 (6820): 579.

McNeill, L.S. & M. Edwards, 1997. Predicting As removal druing metal hydroxide precipitation. *Journal AWWA*, Vol. 89, issue 1, pp. 75-86.

Meng, X. G.P. Korfiatis, S. Bang & K.W. Bang, 2002. Combined effects of anions on arsenic removal by hydroxides. *Toxicology Letters*, 133, 103-111.

Miljøstyrelsen, 2004. Membranfiltrering, erfaringer og muligheder i dansk vandforsyning. Miljøprojekt 882. Udarbejdet af Watertech a/s.

Ramsay, L., 2004. The Chemistry of Groundwater Systems, rev. 2. Lærebog til diverse kurser i grundvandskemi.

Robins, R. T. Nishimura & P. Singh, 2001. Removal of Arsenic from Drinking Water by Precipitation, Adsorption or Cementation. In BUET/UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water.

Runnells, T., 2004. Personlig kommunikation med MFG consultant.

USEPA, 2000. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants. Udarbejdet af Battelle. EPA/600/R-00/088.

USEPA, 2003. Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems. Office of Water, EPA 816-R-03-014.

White, L., 2004. Personlig kommunikation med Fallon City Engineer.

Wilkin, R.T., D. Wallschläger & R.G. Ford, 2003. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochem. Trans.*, 4(1), pp. 1-7.

Waychunas, G.A, B.A. Rea, C.C. Fuller & J.A. Davis., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite. Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251-2269.