



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Aluminiumoxid- coatet sand

Udvikling og test af et jordforbedrings-
middel til nedsivningsløsninger

2016

**Titel: Aluminiumoxidcoatet sand –
Udvikling og test af et jordforbedrings-
middel til nedsivningsløsninger.**

Projektgruppe:

Simon Toft Ingvertsen (EnviDan A/S)
Karin Cederkvist (Københavns Universitet)
Peter Engelund Holm (Københavns Universitet)
Johannes von Siebenthal (Dansand A/S)
Martin Abrahamsen Vester (HOFOR A/S)
Jan Burgdorf Nielsen (Københavns Kommune)

Udgiver:

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.nst.dk

År:

2016

ISBN nr.

978-87-7175-549-7

Ansvarsfraskrivelse:

Naturstyrelsen offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord.....	5
Sammenfatning.....	7
Summary.....	8
1. Indledning	9
1.1 Baggrund	9
1.2 Aluminiumoxider.....	9
1.3 Kort om udviklingsprojektet	10
1.3.1 Organisering.....	10
1.3.2 Tidsplan.....	10
1.3.3 Projektoutput	11
2. Projektfase 1.....	13
2.1 Baggrund	13
2.2 Formål	13
2.3 Metoder og materialer	13
2.3.1 Litteraturscreening	13
2.3.2 Coating af sand.....	15
2.3.3 Karakterisering og test af coatet sand	16
2.4 Resultater	17
2.4.1 Metodeudvikling og -optimering.....	17
2.4.2 Undersøgelser af operationelle egenskaber	18
2.5 Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering.....	19
2.6 Anbefalinger til fase 2: storskalaproduktion	20
3. Projektfase 2	21
3.1 Baggrund	21
3.2 Formål	21
3.3 Metoder og materialer	22
3.3.1 Optimering af laboratoriemetode.....	22
3.3.2 Storskalaproduktion	22
3.3.3 Karakterisering og test af coatet sand	25
3.4 Resultater	26
3.4.1 Metodeudvikling og -optimering.....	26
3.4.2 Praktiske erfaringer med storskalaproduktionen.....	26
3.4.3 Resultater for storskalaproduktionen	27
3.4.4 Undersøgelser af operationelle egenskaber	27
3.5 Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering.....	28
4. Projektfase 3	29
4.1 Baggrund	29
4.2 Formål	29
4.3 Metoder og materialer	29
4.3.1 Kolonneforsøg	30
4.3.2 Sorptionsforsøg	33
4.4 Resultater	35

4.4.1	Kolonneforsøg	35
4.4.2	Sorptionsforsøg	38
4.5	Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering	45
5.	Konklusion.....	47
5.1	Metode- og produktudvikling.....	47
5.2	Test og dokumentation	47
5.3	Generelt	48
5.4	Perspektiver	48
Litteratur		49

Forord

Denne rapport er udarbejdet på baggrund af projektet ”Aluminiumoxidcoatet sand – udvikling og test af et jordforbedringsmiddel til nedsivningsløsninger”, der er gennemført med tilskud fra Miljøministeriets Program for Grøn Teknologi 2013.

Projektgruppen har bestået af:

Simon Toft Ingvertsen (EnviDan A/S)
Karin Cederkvist (Københavns Universitet)
Peter Engelund Holm (Københavns Universitet)
Johannes von Siebenthal (Dansand A/S)
Martin Abrahamsen Vester (HOFOR A/S)
Jan Burgdorf Nielsen (Københavns Kommune)

Udviklingsprojektet har desuden været finansielt støttet af en række af Danmarks forsyningsselskaber, nærmere betegnet:

NK Spildevand A/S
SK Forsyning A/S
Århus Vand A/S
Vejle Spildevand A/S
Furesø Egedal Forsyning A/S

Sammenfatning

Beplantede regnbæde og grøfter benyttes i stigende omfang til nedsivning og rensning af vejvand, f.eks. i form af vejbede og vadi'er. Det er særligt den filterjord, der anvendes i løsninger, som bidrager til effektiv rensning af det potentielt forurenede vejvand. Nyere undersøgelser af filterjord har dog peget på at der ligger et potentiale i at optimere sammensætningen af filterjord, så den i højere grad kan stabilisere jordens organiske materiale, som kan være årsag til udvaskning af nogle af de forurenende stoffer, som jorden har akkumuleret over tid. Inspireret af naturlige jorddannende processer var det derfor formålet med dette udviklingsprojekt at udvikle en metode til at producere aluminiumoxidcoatet sand og efterfølgende teste effekten af at blande produktet i almindelig filterjord.

I projektets første fase blev en egnet fremstillingsmetode systematisk tilvejebragt via afprøvning og optimering af adskillige metoder i laboratoriet. Med metoden var det muligt at fremstille aluminiumoxidcoatet sand, som i tests viste sig stabilt overfor mekanisk slid simuleret i form af tørrystning, høje saltkoncentrationer i form af NaCl (vejsalt) samt flere ugers vandmætning uden tilførsel af ilt. En sænkning af pH afslørede dog, som det i øvrigt er tilfældet for alle metaller, at aluminiumoxiderne er følsomme overfor sure forhold, men på den anden side kunne det bekræftes, at de er meget stabile inden for det pH-vindue, som er normalt for filterjord (6,5 – 8).

I projektets anden fase blev fremstillingsmetoden fra laboratoriet skaleret op, og det lykkedes at producere 100 kg aluminiumoxidcoatet sand ad én omgang. Dette produkt blev udsat for samme stabilitetstests som i fase 1 og viste sig at være endnu mere stabilt end produktet fra laboratoriet. Forklaringen på dette skal sandsynligvis findes i en mere konstant omrøring gennem hele produktionsprocessen. Decideret industriel produktion med flere tons sand ad gangen viste sig dog at være mere besværlig end først antaget. Den største problematik er forbundet med en meget lav pH-værdi i begyndelsen af produktionsprocessen, som stiller meget høje krav til det udstyr, der skal anvendes. Bl.a. viste senere forsøg, at der fandtes høje koncentrationer af krom og nikkel i det producerede aluminiumoxidcoatede sand, som kun kunne stamme fra det rustfrie stål i det anvendte produktionsudstyr.

Udover at være stabilt er det også vigtigt, at det aluminiumoxidcoatede sand har den tilsigtede virkning i forhold til at binde opløst organisk materiale i filterjorden samt forurening fra vejvand. Derfor blev det producerede aluminiumoxidcoatede sand i projektets tredje fase testet i kolonneforsøg, hvor produktet, under kontrollerede forhold i laboratoriet, blev blandet med filterjord i forskellige forhold og udsat for simuleret regnvejr. Ved kolonneforsøg med jordblandinger er det normal praksis, at man, forud for de egentlige tests, skyller kolonnerne igennem med en ren opløsning for at få skyllet den mobile andel af fine partikler væk og få jordene til at sætte sig. I dette projekt viste jordblandingerne sig dog kontinuerligt at lække mange partikler af ler og organisk materiale. På den baggrund var den potentielle effekt af det aluminiumoxidcoatede sand ikke mulig at demonstrere. Det kunne dog konstateres, at selve produktet var stabilt i filterjorden. For at supplere kolonneforsøgene og skabe klarhed over reaktionshastighederne for det aluminiumoxidcoatede sand, blev der udført en række ekstra rysteforsøg i laboratoriet, som viste at produktet isoleret set effektivt binder opløst organisk stof samt de fleste tungmetaller og fosfor.

Projektets samlede resultater peger stadig på, at aluminiumoxidcoatet sand iblandet filterjord vil forbedre en given filterjords generelle bindingsegenskaber overfor opløst organisk stof, tungmetaller og fosfor, om end dette ikke var muligt at eftervise i de gennemførte kolonneforsøg. Desuden må aluminiumoxidcoatet sand konstateres at være et effektivt filtermedium i sig selv, som sandsynligvis vil kunne finde god anvendelse i andre renseløsninger end filterjord. Der hersker dog usikkerhed om produktionsmetoden i industriel skala, som vil kræve en betydelig investering i specialudstyr.

Summary

Vegetated rain gardens and swales are increasingly used for infiltration and treatment of road runoff, e.g. curb extensions and bioswales. It is namely the filter soil (engineered soil media) that contributes to efficient treatment of the potentially polluted road runoff. Recent research on filter soil has indicated that there may be reason to optimize the soil mixture, in order to increase the stability of soil organic matter which may cause leaching of some of the pollutants that have accumulated in the soil over time. Inspired by natural soil forming processes it was the purpose of this innovation project to develop a method to produce aluminum oxide coated sand and subsequently test the effects of mixing the product into conventional filter soil.

In the first phase of the project a production method was systematically developed through trial and optimization of several methods in the laboratory. This method allowed us to produce aluminum oxide coated sand that proved stabile towards mechanical stress simulated through “dry shaking”, high salt concentrations (NaCl, road salt), as well as several weeks of water logging and oxygen depletion. However, lowering pH revealed that the aluminum oxides are sensitive towards acid conditions which, by the way, is the case for all metals. On the other hand the product proved stabile within the pH range that is common for filter soils (6,5 – 8).

In the second phase of the project the production method from the laboratory was successfully up-scaled to a quantum of 100 kg aluminum oxide coated sand in one batch. This product was subjected to the same stability tests as in phase 1 and proved to be even more stabile than the product from the laboratory. This could probably be explained by more constant stirring through the entire production process. Real large scale, i.e. several tons, proved to be more complex than anticipated, due to a very low pH level at a certain stage in the production process requiring equipment of high technical standards. For example, later tests showed high concentrations of chromium and nickel in the produced aluminum oxide coated sand that could only originate from the stainless steel parts of the large scale equipment used in this particular study.

Besides being stabile, it is also of high importance that the aluminum oxide coated sand demonstrates the intended effects towards stabilization of soil organic matter in filter soil as well as pollution from road runoff. Thus, in the third phase of the project, the product was tested in controlled soil column experiments in the laboratory, where it was mixed with filter soil in different ratios and exposed to simulated rain events. In such experiments it is common practice to flush the freshly packed soil columns with clean water to flush out any fraction of mobile fine particles and let the soil settle itself. Unfortunately, in this project all soil columns turned out to continuously leach a great number of clay- and organic particles rendering the potential effects of the aluminum oxide coated sand virtually impossible to see. It was, however, clear that the product itself was stabile in the filter soil. To supplement the soil column experiments and understand the reaction kinetics of the aluminum oxide coated sand, a range of extra batch test were conducted in the laboratory. These results proved that the product, on its own, effectively binds dissolved organic matter as well as most heavy metals and phosphorus.

The overall results strongly indicate that aluminum oxide coated sand mixed in filter soil will improve the general sorption properties of filter soil towards dissolved organic matter, heavy metals and phosphorus, although this was not possible to prove in the soil column studies carried out within this project. Furthermore, aluminum oxide coated sand in itself is an effective filter medium which likely could be successfully utilized in other treatment solutions than filter soil. There is, however, still some doubts about the production method at industrial level, which will require significant investments in specialized and high standard technical equipment.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Regnvand fra trafikbelastede arealer som veje, p-pladser o.l. bidrager for det meste betydeligt til den samlede afstrømning i byområder, og lokal håndtering af dette vand forudsætter ofte, at vandet renses inden det udledes eller nedsives. Der er således stor efterspørgsel efter veldokumenterede teknologier til dette formål, og ofte anføres anvendelsen af *filterjord* og beplantning i regnbede, vejbede, grøfter o.l., som løsning til at opnå tilfredsstillende rensning.

Selvom hidtidige udenlandske og danske erfaringer indikerer, at filterjord er en effektiv renseløsning overfor de fleste forureningskomponenter, så har nylige studier også vist, at der er potentiale for at videreudvikle og forbedre filterjorden. Det skyldes navnligt, at der over tid udvaskes organisk stof fra jorden (Ingvertsen et al. 2012a og 2012b; Cederkvist et al. 2013). Udvaskning af organisk stof er en naturlig og uundgåelig proces i sådanne vegetationsdækkede jord-plante-systemer og skyldes nedbrydning af organisk materiale i rodzonen, herunder plantemateriale. Når dette bliver et miljøproblem, skyldes det ikke det organiske materiale i sig selv, men det faktum at udvaskningen også forårsager forhøjede mængder af eksempelvis fosfor og tungmetaller i det vand, der har passeret filterjorden. Fænomenet er et resultat af, at det organiske materiale i og omkring filterjordens rodzone binder en stor del af forureningen fra vejvandet, men via mikrobiel nedbrydning udvaskes de selv samme organiske molekyler lettere og lettere med tiden. Tilbageholdelse og/eller stabilisering af organisk stof kan derfor betragtes som en nøgleparameter for filterjordens overordnede og langsigtede rensningseffektivitet.

Det overordnede formål med dette udviklingsprojekt er derfor at udvikle et produkt, som netop kan binde og stabilisere det mobiliserede organiske materiale, inden det vaskes ud af filterjorden. Udfordringen ligger i at udvikle et produkt, som er reproducerbart, veldokumenteret og praktisk anvendeligt, dvs. transportabelt og muligt at blande homogent i den eksisterende filterjord.

1.2 Aluminiumoxider

I de fleste naturligt dannede jordbundsprofiler findes der i større eller mindre grad metaloxider, primært jern-, mangan- og aluminiumoxider. Metallerne stammer fra diverse bjergarter (primære mineraler), som er forvitret gennem tusinder af år og har dannet den jordskorpe og de mineralsammensætninger, vi ser i dag. Metallerne udfælder som metaloxider (også kaldet sesquioxider) under visse fysiske og kemiske omstændigheder i jorden, bl.a. afhængig af iltmængden og pH. I jorden er metaloxiderne netop kendt for at binde og stabilisere organisk stof, men også fosfor, tungmetaller o.l.

Når projektet fokuserer på aluminiumoxiderne, og ikke jern- eller manganoxider, skyldes det, at aluminiumoxider er stabile under skiftende iltforhold (redoxkemi) i jorden, f.eks. i forbindelse med længere tids vandmætning af jorden, hvorimod jern- og manganoxider er mere følsomme og kan undergå reduktion og gå i opløsning. Blandt metaloxiderne vurderes aluminiumoxider altså at resultere i det mest stabile produkt.

Det vurderes desuden at være hensigtsmæssigt at coate sand med aluminiumoxider i stedet for at blande eksempelvis et granuleret aluminiumprodukt direkte i jorden. Fordelene ved coatet sand er:

1. der kan opnås et meget stort *relativt overfladeareal* af eksponeret aluminiumoxid (areal per vægtenhed, f.eks. målt i m²/g), dvs. en optimal udnyttelse af det aluminium, der anvendes i produktet.

2. der udvikles et let-håndterbart og fleksibelt produkt, som på flere måder kan iblandes eksisterende eller ny filterjord.
3. produktet vil være kompatibelt med filterjorden både form- og vægtfyldemæssigt, eftersom sand i forvejen udgør en væsentlig del af jorden. Produktet giver derfor de bedst mulige forudsætninger for stabil og homogen fordeling i filterjorden, som også kan bibeholdes lang tid efter udlægning i nedsivningsanlægget.

Der findes flere tidlige eksempler på coatning af jord og sand med metaloxider (f.eks. Vaishya and Gupta 2003; Genc-Fuhrman et al., 2006; Lee et al., 2010;), primært i forskningsøjemed på laboratorieskala, hvor det bl.a. har været anvendt til rensning af spildevand. Det er derfor overvejende sandsynligt, at det til nærværende projekt ønskede produkt kan fremstilles i både stor og lille skala. Men det er vigtigt at begynde i laboratoriet, dels for at mestre teknikken og dels for at kunne optimere produktet under kontrollerede forhold med mindst mulig tids- og materialeforbrug.

1.3 Kort om udviklingsprojektet

Projektet støttes af Miljøministeriets Program for Grøn teknologi 2013.

1.3.1 Organisering

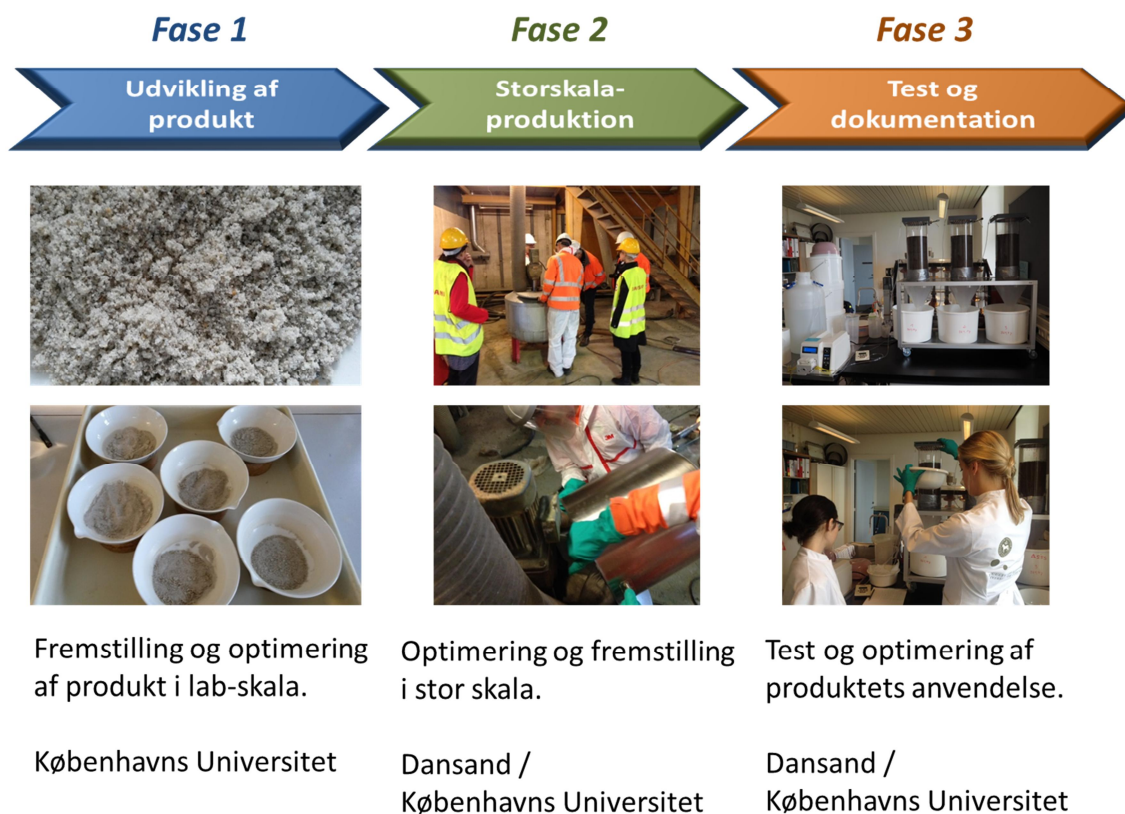
Projektet gennemførtes i et samarbejde mellem EnviDan A/S (projektleder), Dansand A/S, Københavns Universitet, Københavns Kommune og HOFOR A/S. Projektet var desuden finansielt støttet af en række forsyningsselskaber: Århus Vand, Næstved (NK) Spildevand, Slagelse-Korsør (SK) Forsyning, Vejle Spildevand, Furesø-Egedal Forsyning og Tårnby Forsyning. Den lange række af bidragydere til projektet vidner om et gennemgående ønske i branchen om at satse på filterjorden og en tro på denne som en af fremtidens renseløsninger.



Figur 1. Oversigt over projektparter og bidragydere

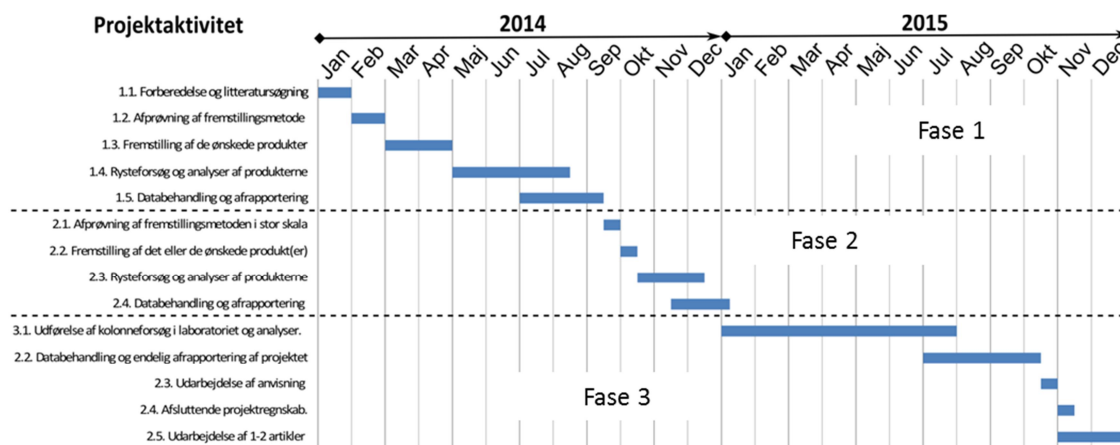
1.3.2 Tidsplan

Projektet er gennemført over godt to år fra januar 2014 – februar 2016 i et forholdsvis lineært forløb fordelt på tre faser.



Figur 2. Faseopdeling af projektet

Tidsplanen for de planlagte delaktiviteter fremgår af nedenstående diagram.



Figur 3. Oversigt over delaktiviteter i de tre faser samt "original" tidsplan for projektets gennemførelse.

1.3.3 Projektoutput

Udover nærværende projektrapport fremgår output og leverancer fra projektet af nedenstående tabel.

Tabel 1. Oversigt over projektoutput

Projektoutput
To velgennemførte specialeprojekter på Københavns Universitet – i alt 3 studerende: Johannsen (2014); Tanzer & Jeschkies (2015).
En videnskabelig artikel i et internationalt tidsskrift (Journal of Environmental Quality): Johannsen et al. (2016)
To artikler publiceret i danske fagtidsskrifter: Ingvertsen (2014); Ingvertsen og Cederkvist (2015)
Mundtlig præsentation ved EVA temadag og årsmøde 2015 (EVA 2015)
Mundtlig præsentation ved international conference (ICOBTE 2015)
Poster-præsentation ved Nordisk Sildevandskonference 2015 (NORDIWA 2015)
Mundtlig præsentation ved Dansk Vand konference 2015 (DANVA 2015)
Diverse mundtlig og skriftlig omtale i forbindelse med nedsivningsprojekter og faglige forums vedr. nedsivningsløsninger.

2. Projektfase 1

2.1 Baggrund

For at udvikle den bedst egnede metode til fremstillingsmetode for aluminiumoxidcoatet sand er det hensigtsmæssigt med en systematisk tilgang i laboratorieskala. Dette kapitel beskriver det gennemførte arbejde samt resultaterne fra projektets første fase, som har omhandlet udvikling af en egnet metode til fremstilling af aluminiumoxidcoatet sand i laboratoriet samt karakterisering og test af produktet.

2.2 Formål

Udviklingsprojektets fase 1 havde således til formål at udvikle og beskrive en velegnet metode til produktion af aluminiumoxidcoatet sand samt opnå en grundlæggende forståelse af produktets egenskaber. Erfaringerne fra denne fase skulle desuden munde ud i en række anbefalinger til storskalaproduktionen i projektets næste fase.

2.3 Metoder og materialer

Aktiviteterne i fase 1 er dels blevet udført via projektmidlerne og dels som en del af miljøkemistuderende Lisbeth Lolk Johannsens specialeprojekt (Johannsen 2014) ved Københavns Universitet. Arbejdet har omfattet et litteraturstudie samt udarbejdelse af en egnet metode til fremstilling af aluminiumoxidcoatet sand ved hjælp af systematisk afprøvning og optimering af adskillige metoder i laboratoriet. De fremstillede produkter er desuden blevet karakteriseret og testet med hensyn til stabiliteten af Al-oxiderne og deres evne til at binde opløst organisk stof (DOC).

Litteraturstudiet blev dels udført ved EnviDan A/S og dels ved Københavns Universitet, mens laboratoriearbejdet blev udført på *Institut for Plante- og Miljøvidenskab* ved Københavns Universitet, som råder over de nødvendige laboratoriefaciliteter samt måleudstyr.

2.3.1 Litteraturscreening

Coating af sandpartikler med metaloxider er i litteraturen beskrevet som en lovende teknologi til fjernelse af forureningskomponenter fra vand (Vaishya & Gupta, 2003), men relativt få studier beskriver coating af sandpartikler med aluminium-(hydr)oxider. Litteraturscreeningen har omfattet de studier, der fremgår af Tabel 2, som alle indeholder beskrivelse af den respektive anvendte coating-metode. Formål og metoder varierer blandt studierne.

Tabel 2. Studier, hvor Aluminiumoxidcoatet sand er brugt i forbindelse med vandrensning

Kilde	Formål med studie	Coating-metode
Lukasik et al. (1996)	Bakteriefjernelse fra vand	Opslæmning med AlCl_3 , tørring og udfældning med NH_4OH
Truesdail et al. (1998)	Bakteriefjernelse fra vand	Henviser til Lukasik et al. (1996)
Chen et al. (1998)	Bakteriefjernelse fra vand	Henviser til Lukasik et al. (1996)
Kuan et al. (1998)	Selenium-fjernelse fra vand	Opslæmning med $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og NaOH , forskellig pH (pH 5,98 nævnes som bedst)
Lukasik et al. (1999)	Mikroorganisme-fjernelse fra vand/spildevand	Identisk med Lukasik et al. (1996)

Ayoub et al. (2001)	Fosfor-fjernelse fra vand	Henviser til Lukasik et al. (1996) og Lukasik et al. (1999)
Lau et al. (2006)	Arsen- og bakteriefjernelse fra grundvand	Solution-gelation/nanoparticulate aluminum coating
Arias et al. (2006)	Fosfor-fjernelse fra vand	Opslæmning med AlCl_3 og NaOH, pH indstillet til 7,5
Joo et al. (2007)	Sorption af humussyrer til Aluminiumoxidcoatet sand	Henviser til Lukasik et al. (1999)
Arias et al. (2008)	Arsen-fjernelse fra vand	Identisk med Arias et al. (2006)
Kim et al. (2008)	Bakteriefjernelse fra vand	Identisk med Lee et al. (2010)
Han et al. (2009)	Fosfor-fjernelse fra spildevand	Identisk med Lee et al. (2010)
Lee et al. (2010)	Bakteriefjernelse fra vand	Opslæmning med $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i deioniseret vand, pH justeret til 7 med NaOH
Choi et al. (2011)	Bakteriefjernelse fra vand, påvirkning af surfaktanter	Opslæmning - stort set identisk med Lee et al. (2010)
Park et al. (2014)	Fjernelse af bakteriofager fra vand	Opslæmning med $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

2.3.1.1 Metoderne

Flere af studierne i Tabel 2 refererer til tidligere studier og samme metode går igen i flere af studierne. Således er metoden beskrevet af Lukasik et al. (1996) anvendt seks gange, metoden beskrevet af Arias et al. (2006) er anvendt to gange (begge gange dog med deltagelse af Arias), imens metoden beskrevet af Lee et al. (2010) er anvendt fire gange.

Overordnet set coates sandpartikler med aluminium ved at inddampe en opslæmning bestående af et opløst aluminiumsalt (i næsten alle tilfælde AlCl_3) og sandpartikler. Fremgangsmåden varierer dog lidt, eksempelvis i form af forskellige forbehandlinger af sandet, forskellige blandingsforhold, forskellige kontakttider inden inddampning og forskellige efterbehandlinger af det coatede sand.

pH-værdien af Aluminiumsalt-opløsningen varierer også. Eksempelvis indstiller Lee et al. (2010) og Arias et al. (2008) pH til hhv. 7 og 7,5 med NaOH, imens Lukasik et al. (1996) ikke nævner pH under selve coatingen, men efterbehandler sandet med NH_4OH for at udfælde aluminium som hydroxider. pH under coatingen har været genstand for tests én gang, hvor Kuan et al. (1998) fandt at adsorptionsforholdene for Se(IV) og Se(VI) var bedst, når sandet var coatet ved pH 5,98.

Eksempler på detaljerede fremgangsmåder for coatingen er metoderne anvendt af Lukasik et al. (1996) og Lee et al. (2010), og de er beskrevet kort i det følgende.

Lukasik et al. (1996)

Her blev sandet sigtet til en maskestørrelse på 50 eller 100 (svarende til mellem ca. 0,15 og 0,3 mm), hvorefter det blev blandet med opløsninger med "rigeligt" jern-, magnesium- eller aluminiumklorid (AlCl_3), til sandet var dækket. Efter henstand i 30 min blev den overskydende væske drænet, og sandet fik lov at tørre. Efterfølgende blev sandet blandet med ca. det dobbelte volumen 3 M NH_4OH og henstod i 10 min. Sluttelig blev det skyllet med deioniseret vand, tørret og skyllet igen. Lukasik et al. (1996) anvendte sekventiel coating, dvs. coating først med jernklorid og dernæst aluminiumklorid. I Lukasik et al. (1999) er metoden den samme, men kun anvendt ét metaloxid, dvs. enten jern- eller aluminiumklorid, i koncentrationerne 0,05; 0,1; 0,5 eller 1,0 M.

Metoden er angiveligt ikke beskrevet i ned i mindste detalje, men Chen et al. (1998), som også henviser til denne metode, angiver, at de tørrede deres sand i 24 timer, inden der tilsattes NH_4OH .

Lee et al. (2010)

Ved denne fremgangsmåde blev fraktionen 0,5-2,0 mm med en gennemsnitlig diameter på 1,0 mm brugt. Indledningsvis blev sandet vasket to gange i deioniseret vand, hvorefter det blev autoklaveret i 20 min ved 121 kPa og efterfølgende nedkølet til 25 °C. Dernæst blev det tørret i ovn ved 105 °C i to dage. Ved selve coatingen blev 200 g sand tilsat til en opløsning af AlCl_3 i vand (fremstillet ved opblanding af 4,9 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 100 mL deioniseret vand, hvor pH var justeret til 7 med 6 M NaOH) og mikset i en rotationsfordamper (90 °C, 80 rpm) i 20 minutter. Til sidst blev sandet tørret i 6 timer ved 150 °C, vasket med deioniseret vand og tørret i 6 timer ved 150 °C igen.

2.3.1.2 Stabilitet af coating

Ifølge Lukasik et al. (1996) er det ved tidligere forsøg set, at coatingen efterfølgende udvaskes fra sandkornene. Men både i studiet fra 1996 og 1999 målte Lukasik et al. metalkoncentrationen i vand efter kontakt med de coatede partikler (dvs. efter passage af en kolonne indeholdende coated sand), og fandt ingen tegn på udvaskning. Chen et al. (1998), som benyttede samme coating-metode, fandt dog, at aluminiumindholdet faldt med 25 % i løbet af de første to uger, hvorefter det forblev konstant. Dette forklarede med udvaskning af de udfældede aluminiumoxider. Chen et al. (2001) anvendte det coatede sand til filtrering af rensat spildevand og registrerede en ”mætning” af deres partikler, dvs. et fald i bindingskapacitet efter en periode på ca. fire måneder eller mindre, afhængig af lokale forhold og forureningsgraden af spildevandet.

Ayoub et al. (2001) anvendte også metoden beskrevet af Lukasik et al. (1996) og fandt ingen indikation på udvaskning baseret på pH-målinger og aluminiumkoncentrationen i effluenter fra deres kolonneforsøg. Ved deres forsøg fandt de dog indikationer på at pH og temperatur under coatingprocessen havde en effekt på stabiliteten af det endelige produkt, hvorfor dette anbefales undersøgt nærmere. Det er der, så vidt vides, ikke andre studier, der har gjort siden, og et studie af Kuan et al. (1998) står således som det eneste, hvor pH under coatingen er undersøgt. Her observeredes det, at jo lavere pH var under coatingen, des mere sensitiv var coatingen overfor syre/basepåvirkninger.

Joo et al. (2007) anvendte også metoden beskrevet af Lukasik et al. (1996) og beskrev på baggrund af avancerede teknikker, herunder SEM (Scanning Electron Microscopy), deres coating som ”relativ uniform og stabil”.

Lee et al. (2010) observerede et fald i pH, som de forklarede med en mulig opløsning af aluminium fra coatingen. Dette blev dog ikke eftervist ved målinger, og i de øvrige studier med anvendelse af samme metode er udvaskning/stabilitet af coatingen ikke nævnt.

2.3.1.3 Sammenfatning af litteraturscreening

Overordnet kan det siges, at coating af sand med aluminium(hydr)oxider er udført før og viser en øget adsorption af diverse forurenende stoffer til det coatede sand. Flere metoder til coating af sandkornene er beskrevet, men der mangler stadig viden. Dels om hvilken metode, der er bedst, herunder udvikling af de eksisterende metoder, som f.eks. ændring af pH under inddampningen, dels om hvor stabil coatingen er mod udvaskning, både i laboratoriet og i funktion under naturlige forhold eller i feltanlæg, og dels om hvor stor bindingskapacitet, det coatede sand har.

2.3.2 Coating af sand

Litteraturscreeningen peger således ikke entydigt på én metode, der er mere optimal end andre, hvorfor flere metoder blev afprøvet i nærværende projekt.

2.3.2.1 Forforsøg

Med udgangspunkt i den opnåede viden blev først 4 forskellige coating-metoder testet i et *forforsøg*, for at undersøge effekten af kontakttid, pH-justering og tørring. I Johannsen (2014) er disse metoder beskrevet i detaljer.

Det overordnede koncept i metoderne er at fremstille en opslæmning af vasket sand og et aluminiumsalt ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), som under kontrolleret pH inddampes under omrøring. Herved reagerer metallet med ilt og

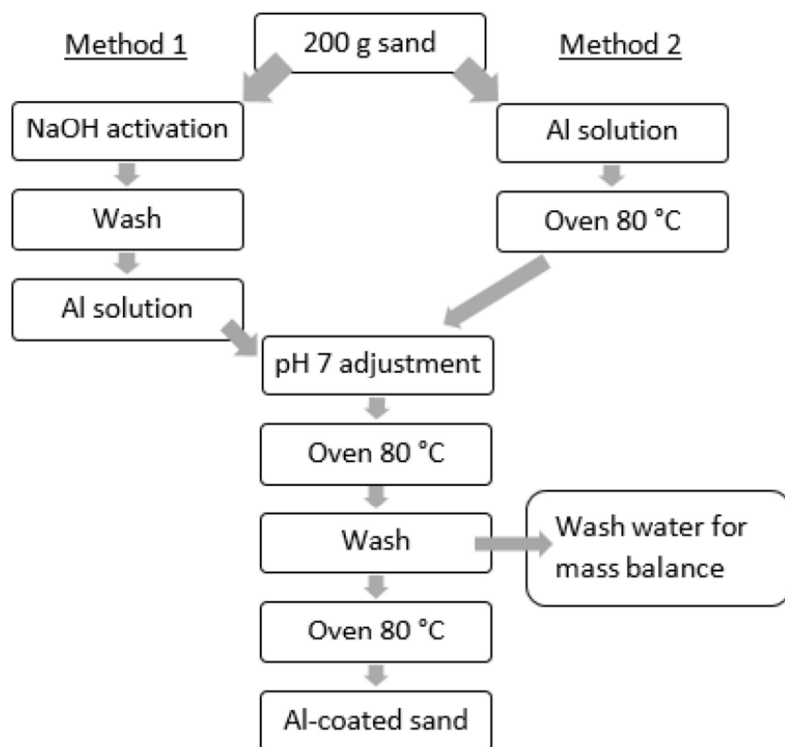
udfælder på sandpartiklernes overflade som metaloxider. Produktet vaskes efterfølgende, evt. i en svag syre for at fjerne de mindst stabile oxider og fjerne andre rester fra coatingprocessen, f.eks. Cl.

De forskellige metoder blev sammenlignet ved at analysere, hvor meget af det tilsatte aluminium, der var bundet til sandpartiklerne efter vask af det færdige produkt.

Forforsøgene resulterede i udvælgelsen af 2 metoder, *metode 1* og *metode 2*, som efterfølgende blev videre testet og optimeret.

2.3.2.2 Metodeoptimering

Fem forskellige korngraderinger leveret til projektet af Dansand A/S blev coatet efter følgende to metoder, *metode 1* og *metode 2*:



Figur 4. Oversigt over metode 1 og metode 2

Detaljer vedrørende metoderne og korngraderingerne fremgår af metodeafsnittet i bilag 1. Af ovenstående figur fremgår at hovedforskellen på de to metoder findes i behandlingen forud for pH-justeringen. Metode 1 "aktiverer" sandets overflader ved først at opslæmme sandet i natriumhydroxid inden aluminiumsaltet tilsættes. Metode 2, derimod, indbefatter en inddampning af sandet med aluminiumsaltet inden det igen tilsættes lidt vand og justeres til pH 7. Der er med andre ord tale om et ekstra inddampningsstep i metode 2.

2.3.3 Karakterisering og test af coatet sand

Produkterne frembragt ved de to metoder på de forskellige korngraderinger blev efterfølgende undersøgt og testet:

- Mængden af aluminium bundet til sandpartiklernes overflade blev målt ved at opløse de fremstillede produkter i syre og analysere på opløsningen.
- Overfladearealet af de coatede sandpartikler blev målt ved BET-metoden (Brunauer-Emmett-Teller) og elektronmikroskopi (SEM) blev anvendt til visuel inspektion af partikeloverfladerne efter coating.

- Stabiliteten af det coatede sand blev operationelt undersøgt ved hjælp af en række standard rysteforsøg, bl.a. med henblik på stabiliteten overfor mekanisk slid, ændringer i pH, ionstyrke og redoxforhold. Efterfølgende blev det analyseret hvor meget Al der blev frigivet under forsøgene.
- Til sidst blev det coatede sands evne til at adsorbere (binde) DOC undersøgt i rysteforsøg med forskellige fortyndinger af filtreret kompostperkolat med en startkoncentration på 52 mg organisk carbon/L.

Udførelsen af de nævnte undersøgelser og test er nærmere beskrevet i Johannsen (2014), med undtagelse af redoxstabiliteten, som derfor er beskrevet detaljeret nedenfor.

2.3.3.1 Stabilitet overfor ændring i redoxforhold

Sand coatet med aluminiumoxider efter hhv. metode 1 og metode 2 samt storskalaforsøg blev testet. For hvert produkt blev 5 g sand afvejet i 50 ml PE-prøverør (polyethylen) og placeret i en handskeboks under anaerobe (iltfrie) forhold. Testen blev udført på tre individuelle sandprøver (replikater), hver á 5 g. Efterfølgende blev der i hvert prøverør tilsat 25 ml ionbyttet vand, som forinden var blevet gennemboblet med argongas for at tvinge ilten ud. Prøverørene blev derefter hensat i tre uger, og redoxpotentiallet samt pH blev jævnlgt målt i vandfasen. Efterfølgende blev mængden af opløst Al i vandfasen analyseret.

2.4 Resultater

I dette afsnit opridses kort de vigtigste resultater vedr. coatingmetoder og de tilhørende karakteriseringer og test. Mere detaljeret fremstilling og diskussion af resultaterne findes i Johannsen (2014).

2.4.1 Metodeudvikling og -optimering

2.4.1.1 Forforsøg

Forforsøgene viste at:

- Stabil udfældning på sandets overflader ikke foregår med mindre opslemningen inddampes.
- Det optimale pH-niveau for udfældning af aluminiumoxider på partikeloverfladerne er omkring pH 7.

2.4.1.2 Metodeoptimering

- Afhængig af sandfraktion lykkedes det ved metode 1 og 2 at **tilføre** 0,39 – 1,7 g Al/kg sand (gennemsnitsværdier). Jo mindre sandpartikler der arbejdes med, des mere aluminium kan bindes til overfladerne. Det er i overensstemmelse med de forskellige sandfraktioners specifikke overfladeareal (areal pr vægtenhed, eks m²/g).
- Metodeoptimeringen viste at metode 2 fungerer marginalt bedre end metode 1, idet der på den mindste sandfraktion (Sand 10) i gennemsnit blev **bundet** 18% mere aluminium. Dvs. at indførelse af et ekstra inddampningstrin forud for pH-justeringen angiveligt er den bedste metode, alene set ud fra et kvantitativt synspunkt.
- Afhængig af sandfraktion viste resultaterne, at der ved efterfølgende **vask** med ionbyttet vand tabes 26-46% af det bundne aluminium ved anvendelse af metode 1. Coating med metode 2 ser ud til at være en smule mere stabilt i forhold til metode 1, da der kun tabes 25-35%.

2.4.1.3 Karakterisering

- Det **specifikke overfladeareal** af sandkornene (m²/g) blev øget med 49 – 193 % afhængig af sandfraktion og coatingmetode. Samlet set viste metode 2 sig at resultere i den største forøgelse af det specifikke overfladeareal (93 – 187 %), dog med størst relativ effekt på de større sandfraktioner.
- **Elektronmikroskopi** viste sig ikke at være egnet til entydigt at visualisere coatingen. Det skyldes dels at metoden opererer på mikroskala, mens det teoretiske lag af Al-oxider ikke er ikke

tykkere end et par nanometer, og dels at oxiderne formentlig ikke giver den fornødne kontrast i forhold til selve kvartssandet. Billederne fra mikroskopet fremgår af Bilag 1 side 31.

2.4.2 Undersøgelser af operationelle egenskaber

2.4.2.1 Stabilitet

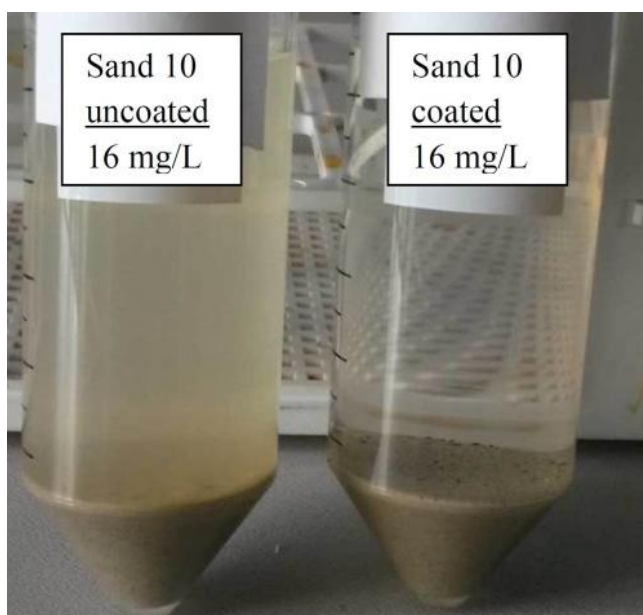
- **Mekanisk slid** (som simuleret i dette projekt) fjerner ikke efterfølgende yderligere aluminium fra produkterne, hverken ved anvendelse af metode 1 eller 2. Gennemsnitligt sås en fjernelse på 0,2 – 1,2 % afhængig af sandfraktion og metode.
- Ekstrem tilførsel af **salt** i form af NaCl (simulering af kraftig og langvarig vejsaltning) forårsagede ikke yderligere tab af aluminium i forhold til samme behandling uden salt. Den mindste samlede effekt sås ved sand coatet med metode 2 på den mindste sandfraktion, Sand 10.
- Ved at udsætte de coatede sandfraktioner for **pH 5** sås et tab på 18 – 41 % ved metode 1 afhængig af sandfraktion. Ved metode 2 var tabet 8 – 23 % med det laveste tab for den mindste sandfraktion, Sand 10. Ved højere pH var tabet generelt lavere for begge metoder, dog generelt mindst ved coating efter metode 2. pH 5 er dog noget lavere end den pH der normalt optræder i danske jorde, hvor pH typisk ligger omkring 7-8.
- Ændring i **redox**forhold til iltfrie forhold resulterede ikke i yderligere tab af aluminium, gennemsnitligt 0,03 – 0,78 %, igen med det mindste tab ved coating med metode 2 på den mindste sandfraktion, Sand 10.

Det skal understreges, at de udførte stabilitetstests på ingen måde er repræsentative for de faktiske forhold, som det coatede sand typisk vil operere under i jord eller andre filtreringssystemer til regnvand. De udførte forsøg er snarere designet til at være ”worst case” og under kontrollerede samt reproducerbare forhold.

2.4.2.2 Sorptionsegenskaber

Sandets evne til at binde opløst organisk stof (DOC), de såkaldte *sorptionsegenskaber* blev udelukkende undersøgt for coatet sand fremstillet efter metode 2.

- Ikke-coatet kvartssand kunne binde maksimalt 4,1 – 18 mg DOC/kg sand, mens det coatede sand bandt 38 – 82 mg DOC/kg sand (se billede nedenfor).
- Det viste sig, at det ikke var den mindste sandfraktion, Sand 10, der bandt mest DOC, men i stedet den lidt større fraktion, Sand 33. Det gjaldt både for det ikke-coatede og det coatede sand, hvilket var i modstrid med det forventede.



Figur 5. Forskellen på sorption af DOC mellem ikke-coatet og coatet sand

2.5 Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering

I fase 1 i nærværende projekt blev flere metoder til fremstilling af aluminiumoxid-coatet sand afprøvet i laboratoriet, hvoraf to metoder blev yderligere optimeret og produkterne karakteriseret og undersøgt.

Resultaterne af arbejdet viste, at produktet var forholdsvis stabilt overfor mekanisk slid, salt og lavt redoxpotentiale som følge af vandmætning. Bedste resultater opnåedes ved anvendelse af den såkaldte *metode 2*. En sænkning af pH afslørede, som det i øvrigt gælder for alle metaller, at aluminiumoxiderne er følsomme overfor sure forhold, mens resultaterne på den anden side også tyder på, at de er overvejende stabile inden for det pH-vindue, som er normalt for filterjord (6,5 – 8). Derudover viste undersøgelserne med al tydelighed, at det fremstillede sand effektivt binder opløst organisk materiale (DOC) sammenlignet med almindeligt ikke-coatet kvartssand.

Det er ikke ligegyldigt hvilken kornstørrelsesfordeling af sand, der arbejdes med, idet små kornstørrelser (eksempelvis Sand 10) så ud til at binde mest aluminiumoxid på overfladen og samlet set resulterede i det største overfladeareal efter coating. Desuden var det også de små kornstørrelser, som resulterede i det mest stabile produkt. På den anden side viste sorptionsforsøgene med DOC, at den lidt større kornstørrelse (Sand 33) bandt mere DOC per vægtenhed (kg sand) end de små i Sand 10. Sidstnævnte var et uventet resultat, men efterfølgende gentagelse af forsøget viste lignende resultater. Der er ikke nogen umiddelbare forklaringer på fænomenet, men kan være forbundet med vinkler og afstande mellem overfladegrupper på netop disse kornstørrelser, som gør aluminiumoxiderne mere reaktive overfor DOC. Det kan også være forårsaget af den type DOC (kompost-perkolat), der blev anvendt i forsøget, som, afhængig af kompostkilden, kan bestå af mange forskellige typer organiske syrer med vidt forskellige egenskaber. Der har ikke været ressourcer i projektet til at komme dette nærmere.

Slutteligt bør det nævnes, at rækken af undersøgelser foretaget i dette projekt langt fra er udtømmende, men valget beror på de tilgængelige ressourcer samt bedste viden på de givne tidspunkter i projektfasen. Der genstår således stadig en række ubesvarede spørgsmål vedr. de afprøvede metoder, undersøgelserne og resultaterne deraf, heriblandt

- Hvordan sidder aluminiumoxiderne fordelt på overfladerne af kvartsminerallerne?
- Hvilke typer af aluminiumoxider dannes ved den udviklede metode, og hvad betyder dette for produktets egenskaber?
- Vil stabiliteten af coatingen aftage eller øges over tid?

- Hvad vil der ske hvis man anvender andre blandingsforhold mellem sand, Al-salt og vand?
Kan dette optimeres?
- Hvor hurtigt foregår reaktionen mellem aluminiumoxid og DOC?

2.6 Anbefalinger til fase 2: storskalaproduktion

På baggrund af det i fase 1 udførte arbejde anbefales det i første omgang at efterligne laboriemetoden så godt som muligt i storskalaproduktionen. Hvis der introduceres for mange nye processer, vil det være ensbetydende med mange ubekendte parametre/fejkilder, som vil være svære at fortolke.

Via systematisk afprøvning af fire forskellige coatingmetoder fandtes nedenstående metode at fungere bedst; her er den skaleret op til 1 kg sand. Det anbefales således at tage udgangspunkt i denne i fase 2 og forsøge at opskalere metoderne fra laboratoriet så direkte som muligt.



Det er desuden vigtigt at arbejde med syrefaste materialer, da der udvikles en forholdsvis stærk syre når AlCl_3 opløses i vand. Derfor er det også vigtigt med det rette sikkerhedsudstyr (handsker, briller o.l.) samt udsugning i de lokaler, der arbejdes i.

Inddampning er et energikrævende step i processen, så det anbefales i fase 2 at undersøge om det er muligt at optimere på denne proces, eksempelvis ved at benytte mindre væske med stærkere Al-koncentration.

3. Projektfase 2

3.1 Baggrund

I projektets første fase blev der udviklet og afprøvet en optimeret fremstillingsmetode for aluminiumoxidcoatet sand. Men metoden blev alene udviklet og afprøvet i meget lille skala i laboratoriet. For at produktet skal kunne fremstilles og anvendes kommercielt, er det essentielt, at metoden også fungerer i stor skala. Der findes mange eksempler på at opskalering af kemiske processer fra laboratorie til produktion kan være kompliceret og nogle gange ligefrem slet ikke lader sig gøre. Derudover blev det også, på baggrund af resultaterne i fase 1, anbefalet at undersøge mulighederne for at optimere processen til storskalaproduktion ud fra tids- og energimæssige perspektiver.

Dette kapitel beskriver det gennemførte arbejde og resultaterne fra projektets 2. fase, som har omhandlet dels udvikling og afprøvning af metode til fremstilling af aluminiumoxidcoatet sand i stor skala hos Dansand A/S og dels karakterisering og test af det fremstillede produkt. Metoder og resultater fra dette arbejde er desuden beskrevet i Johannsen et al. (2016).

3.2 Formål

Fase 2 havde således til hovedformål at afdække muligheder og potentiale for storskalaproduktion af aluminiumoxidcoatet sand, dels igennem en optimering af metoden fra fase 1, dels igennem udvikling og afprøvning af metoden i stor skala, og dels ved karakterisering og test af det færdige produkt.

3.3 Metoder og materialer

Arbejdet i fase 2 har omfattet et teoretisk og teknisk forarbejde for at tilpasse laboratoriemetoden til større skala, opstilling og afprøvning af metode hos Dansand A/S samt karakterisering og test af det fremstillede sand ved *Institut for Plante- og Miljøvidenskab*, Københavns Universitet, som råder over de nødvendige laboratoriefaciliteter samt måleudstyr.

På baggrund af den opnåede viden i fase 1 blev det efter en stund klart, at Dansands eksisterende produktionsudstyr ikke umiddelbart egner sig til produktion af aluminiumoxidcoatet sand, primært pga. den stærke syre som udvikles og fordampes i produktionsmetodens første to step. Det vil således kræve en betydelig ombygning eller indhentning af alternativt udstyr. Derfor blev det besluttet at finde en alternativ produktionsmetode på baggrund af udstyr man kunne indhente; i første omgang med det formål at finde ud af, om det overhovedet var muligt at opskalere metoden fra laboratoriet. Såfremt denne produktionsmetode lod sig gøre, kunne en videre optimering af produktionsmetoden igangsættes. Det blev besluttet i første omgang at efterligne laboratoriemetoden fra projektets fase 1 så meget som muligt i storskalaproduktionen. Dette for at bevare et rimeligt sammenligningsgrundlag mellem laboratorie- og storskalaresultaterne, så det ville være lettere at afdække årsager til eventuelle afvigelser fra det forventede.

3.3.1 Optimering af laboratoriemetode

Den anbefalede laboratoriemetode fra projektets første fase, opskaleret til 1 kg sand, fremgår af afsnit 2.6. Det skal bemærkes at laboratoriemetoden omfatter to steps med tørring af sandproduktet, hvilket i stor skala vurderes at være både et tids- og energikrævende step. Derfor blev der igangsat undersøgelser for at vurdere, hvor meget disse steps kan optimeres, hvilket i sidste ende kan have stor indflydelse på prisen på et færdigt produkt. Det blev besluttet at undersøge følgende:

- Effekten af at halvere mængden af væske og i stedet fordoble koncentrationen af aluminiumsalt, dvs. at den totale mængde aluminium er uændret, mens der vil være mindre væske at inddampe.
- Effekten af benyttelse af vandhanevand i stedet for ionbyttet (deioniseret) vand til såvel produktion som vask af produktet.
- Effekten af at arbejde med sand, der i forvejen er 80 grader varmt samt at varme opløsningen med aluminiumsaltet op inden det tilsættes sandet. Formålet var at spare både tid og energi ved at benytte sand, der i forvejen er varmt fra forudgående forarbejdningsprocesser.

Tre forsøg blev således udført for at optimere metoden til storskalaproduktion og undersøge, hvorledes disse ændringer i proceduren indvirkede på coatingen med Al:

1) Halvering af væske i Al-opløsning

40 ml Al-opløsning med en koncentration på 0,4 M.

2) Anvendelse af vandhanevand

Som under 1), men Al-opløsningen blev lavet med vandhanevand fra Frederiksberg i stedet for demineraliseret vand. Sandet blev ligeledes vasket med vandhanevand.

3) Opvarmning af sand og Al-opløsning

Som under 2), men sand blev opvarmet i en 80 °C ovn og Al-opløsningen opvarmet på varmeplade til ca. 80-85 °C inden blanding.

Coating blev for alle forsøgs vedkommende udført som tidligere (jf. metode 2, figur 4, afsnit 2.3.2.2) og kun med de ovenfor nævnte ændringer. Vask af sandet foregik udelukkende på 50 µm si med 10 L vand. Fraktionerne Sand 10 og Sand 33 blev anvendt til forsøgene.

3.3.2 Storskalaproduktion

På baggrund af resultaterne i fase 1 blev det besluttet kun at arbejde videre med Sand 33 i storskalaproduktionen. Det skyldes dels pris og tilgængelighed og dels resultaterne fra sorptionsforsøgene i fase 1, som viste at Sand 33 var den sandfraktion med størst bindingskapacitet overfor DOC (opløst

organisk materiale); det på trods af at den indeholder mindre aluminium på overfladen end eksempelvis Sand 10.

3.3.2.1 Udstyr

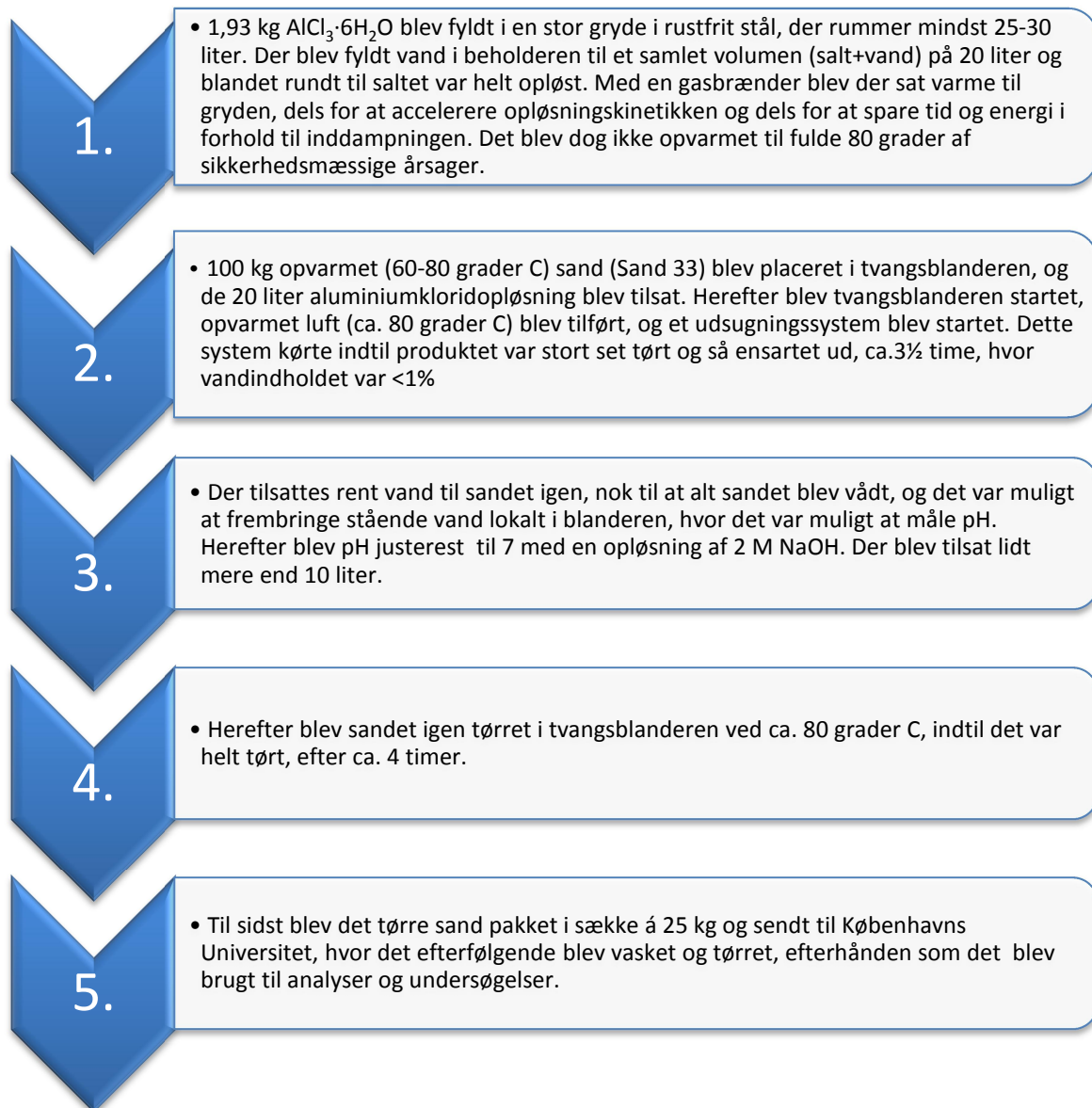
Til produktionen i fase 2 blev det besluttet at anvende en tvangsblender, som kendes fra byggebranchen til mørtel, beton o.l., idet en sådan anordning skønnedes at efterligne laboratiemetoden godt. Det anbefaledes desuden fra fase 1, at de fornødne sikkerhedsforanstaltninger sættes i værk i forbindelse med storskalaproduktionen. Det drejede sig om materialer, udluftning og beklædning, da der indtil pH-justeringen er foretaget arbejdes med stærk syre og stærk base.

Nedenstående er således en bruttoliste over det udstyr, der blev benyttet til produktionen hos Dansand A/S.

- 1 stk. tvangsblender med omformer til nedsættelse af omrøringshastighed samt indirekte varmekilde og udsugningsmulighed
- 1 stk. beholder med volumen på mindst 30 liter. Markering af 20 liter-niveauet
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (krystalform)
- Sikkerhedsudstyr: Briller, ansigtsskærm, dragter, handsker
- 10 liter 2 M NaOH
- 1 stk. pH-meter (inkl. kalibreringsudstyr)
- 1 stk. planteske el lign til udtagelse af 5 kg repræsentativ delprøve
- Poser til delprøver

3.3.2.2 Procedure

Nedenstående procesdiagram beskriver proceduren for storskalaproduktionen. Billeder af produktionen kan ses i **Fejl! Henvisningskilde ikke fundet..**





Figur 6. Billeder fra storskalaproduktion ved Dansand A/S, oktober 2014

3.3.3 Karakterisering og test af coated sand

Først blev der udtaget en repræsentativ delprøve fra den samlede batch på 100 kg storskalasand. Det foregik ved, at der fra hver 25 kg pose blev udtaget 600 g sand i små portioner. De 600 g fra hver sæk blev efterfølgende blandet grundigt sammen til en samlet repræsentativ delprøve på ca. 2,4 kg. Af denne delprøve blev der taget tre mindre delprøver på hver 200 g, som efterfølgende blev vasket med 10 liter vand (1 liter af gangen) på en 50 µm si.

Det vaskede sand blev efterfølgende undersøgt og testet efter samme protokol som nærmere beskrevet under fase 1 for følgende parametre:

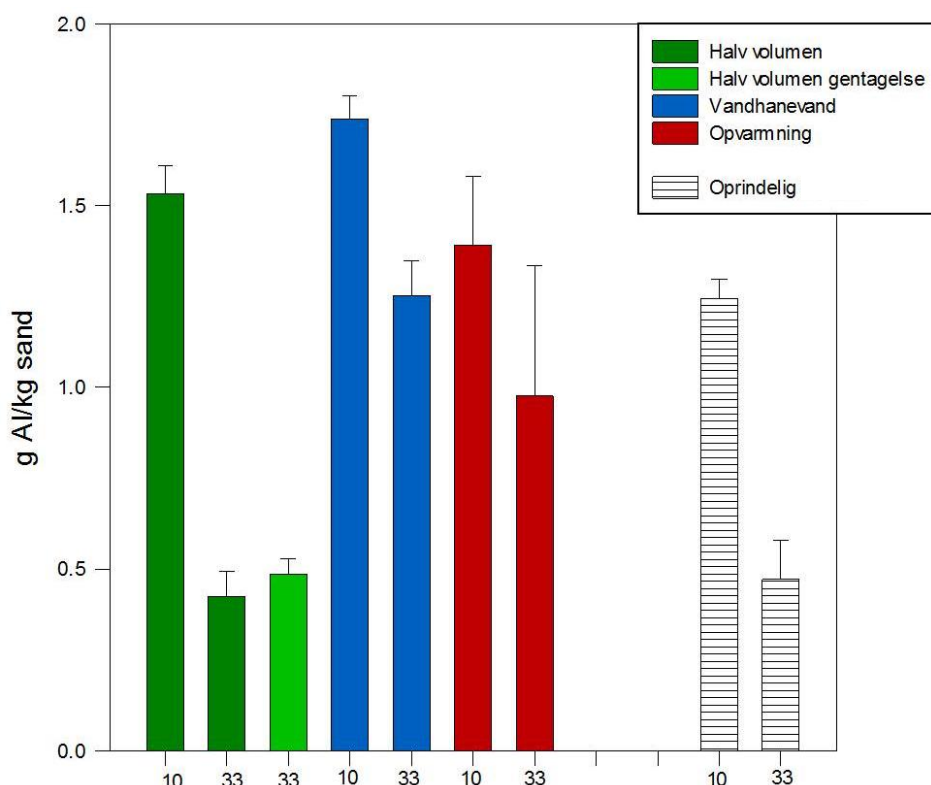
- Mængden af Aluminium bundet til sandpartiklernes overflade blev målt ved at opløse de fremstillede produkter i syre og analysere på opløsningen.
- Overfladearealet af de coatede sandpartikler blev målt ved BET-metoden (Brunauer-Emmett-Teller) ligesom elektronmikroskopi (SEM) blev anvendt til visuel inspektion af partikeloverfladerne efter coating.
- Stabiliteten af det coatede sand blev operationelt undersøgt ved hjælp af en række standard rysteforsøg, bl.a. med henblik på stabiliteten overfor mekanisk slid, ændringer i pH, ionstyrke og redoxforhold. Efterfølgende blev det analyseret hvor meget Al, der var opløst under forsøgene.
- Til sidst blev det coatede sands evne til at adsorbere DOC undersøgt i rysteforsøg med forskellige fortyndinger af filtreret kompostperkolat med en startkoncentration på 52 mg/L.

3.4 Resultater

I dette afsnit opridses de vigtigste resultater vedr. optimering, storskalaproduktion og de tilhørende karakteriseringer og test. Der henvises i øvrigt til Johannsen et al. (2016) for grundigere gennemgang og diskussion af flere af resultaterne.

3.4.1 Metodeudvikling og –optimering

Som det fremgår af Figur 7 nedenfor, er der ingen af optimeringsforsøgene, som forårsagede en dårligere coating end den originale ”metode 2” fra fase 1; tværtimod ser det ud til at forbedre coatingen i alle tilfælde, bortset fra ved anvendelsen af halv væskevolumen for Sand 33. Her er der dog ikke tale om en betydelig reduktion. Der er, med andre ord, ikke noget der antyder, at de foreslåede optimeringer ikke skulle kunne anvendes i storskalaproduktionen og dermed spare både tid og energi i forhold til metodeoplægget fra fase 1.



Figur 7. Resultater for optimeringen af laboratoriemetoden i forhold til tids- og energiforbrug. Søjlerne viser hvor meget Al der blev coatet på sandet, som følge af div. optimeringer og efterfølgende vask på 50 µm si med 10 liter vand. ”Oprindelig” henviser til den originale metode fra fase 1 efter samme vask.

3.4.2 Praktiske erfaringer med storskalaproduktionen

- Det til lejligheden indhentede udstyr og opbyggede system til produktion fungerede godt og vurderes med rimelighed at efterligne den fremstillingsproces, der blev udviklet i laboratoriet. Med en samlet tørretid på knap 8 timer for 100 kg sand, må det, på trods af optimeringerne, stadig siges at være en tidskrævende proces.
- Med den konstante omrøring fra tvangsblenderen viste det sig vanskeligt at undgå, at en del af sandet blev afsat op ad blenderens kanter og derfor tørrede ud i nærmest cementerede klumper. Det var ikke noget problem, så længe der var mandskab til stede, som løbende kunne løsne og knuse disse, men ved en evt. fremtidig og mere automatiseret metode, bør dannelsen af sådanne klumper minimeres.
- Det viste sig vanskeligt at justere pH op til 7 med NaOH efter første indtørring af aluminiumopløsningen. Sandopslemningen er en god buffer og derfor stiger pH kun ganske

langsom ved tilsætning af basen, men idet samme bufferkapaciteten er opbrugt sker omslaget og pH stiger drastisk ved tilsætning af kun få yderligere milliliter. Det betød i praksis, at pH havnede oppe over pH 10 inden den blev justeret ned igen til omkring neutral. Det er teoretisk muligt at beregne hvor meget base, der skal tilsættes for at neutralisere den tilsatte mængde aluminium, men i større skala forøges usikkerhederne og gør dette praktisk vanskeligt. Dette bør overvejes nøje i forhold til evt. fremtidig industriel produktion.

- Den anvendte metode fungerede som nævnt tilfredsstillende til formålet, men Dansand vurderede dog, at der må tænkes i andre baner, hvis det skal blive en rentabel kommerciel produktion. Efterfølgende har Dansand undersøgt forskellige muligheder for produktion af aluminiumoxidcoatet sand hos div. samarbejdspartnere. Det vurderes, at der findes andre potentielle metoder, som vil være attraktive at afprøve. Men set fra et kommercielt synspunkt, var det vigtigt at få dokumenteret effekten af det allerede fremstillede produkt, inden der indkøbes eksterne ydelser til udvikling af en egnet produktionsmetode.

3.4.3 Resultater for storskalaproduktionen

- Ved storskalaproduktionen lykkedes det at tilføre gennemsnitligt $2,0 \pm 0,2$ g Al/kg på Sand 33, hvilket er godt fire gange så meget som ved laboratorieproceduren i fase 1 efter vask gennem $50 \mu\text{m}$ si.
- Det **specifikke overfladeareal** af sandkornene (m^2/g) blev øget ca. 7 gange i forhold til ikke-coatet sand, dvs. fra $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ til $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Det svarer desuden til mere end en fordobling af overfladearealet i forhold resultaterne for Sand 33 ved laboratorieforsøgene, som var $0,87 - 0,89 \text{ m}^2/\text{g}$.

På baggrund af disse resultater kan det slutes at storskalaproduktionen formåede dels at tilføre væsentlig mere aluminium, formodentlig i form af oxider, og dels at hæve overfladearealet på sandkornene betragtelig mere end det var tilfældet ved laboriemetoden i fase 1. Disse resultater er givetvis et produkt af flere faktorer, men vigtigst er sandsynligvis den mere konstante omrøring, som kan have forårsaget en bedre omblending og mere konstant krystalliserings- og adsorptionsrate. Det kan desuden ikke afvises, at den momentant basiske pH-værdi, der opstod under neutraliseringsprocessen, også kan have haft en effekt.

3.4.4 Undersøgelser af operationelle egenskaber

3.4.4.1 Stabilitet

- **Mekanisk slid** (som simuleret i dette projekt) fjerner ikke efterfølgende væsentlige mængder aluminium fra produktet. Gennemsnitligt 1,5 %, hvilket er i samme størrelsesorden som for det laboriefremstillede produkt.
- Ekstrem tilførsel af **salt** i form af NaCl (simulering af kraftig og langvarig vejsaltning) forårsagede en smule mindre tab af aluminium i forhold til samme behandling uden salt. I forhold til det laboriefremstillede produkt var storskalaproduktet mere stabilt med et tab på kun 0,44 % aluminium ved eksponering for høj saltkoncentration. Uden salt tabtes i stedet 3 %.
- Ved at udsætte det storskalacoatede sand for **pH 5** sås et tab på 18 %. pH 5 er dog noget lavere end den pH der normalt optræder i danske jorde, hvor pH typisk ligger omkring 7-8, og ved pH 7,9 tabtes da også kun 0,49 %.
- Ændring i **redox**forhold til iltfrie forhold resulterede ikke i væsentlig yderligere tab af aluminium, gennemsnitligt ca. 0,5 %.

Overordnet kan det konstateres, at stabiliteten af det aluminiumcoatede sand fremstillet i stor skala var højere end det var tilfældet for laborieprodukterne. For eksakte værdier, standardafvigelser og direkte sammenligning mellem storskala- og laborieforsøg henvises til Johannsen et al. (2016).

Det skal understreges, som for laboratorieforsøgene i fase 1, at de udførte stabilitetstest på ingen måde er repræsentative for de faktiske forhold, som det coatede sand typisk vil operere under i jord eller andre filtreringssystemer til regnvand. De udførte forsøg er mere designet til at være ”worst case” og under kontrollerede og reproducerbare forhold.

3.4.4.2 Sorptionsegenskaber

I overensstemmelse med den højere mængde aluminium, der blev tilført sandkornene under coatingen, samt det betydeligt højere specifikke overfladeareal, viste sorptionsforsøgene også, at det aluminiumoxidcoatede sand fremstillet i stor skala er i stand til at binde større mængder DOC end det var tilfældet for det laboratoriefremstillede produkt. Den faktiske maksimumkapacitet kunne dog ikke determineres ved de gennemførte forsøg.

3.5 Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering

I fase 2 i nærværende projekt blev den anbefalede metode fra projektets fase 1 optimeret yderligere og opskalaret. Produktet fra storskalaproduktionen blev efterfølgende karakteriseret og testet for stabilitet og sorptionsegenskaber overfor DOC.

Resultaterne af arbejdet viste, at laboratoriemetoden fra fase 1 kunne optimeres yderligere i forhold til tids- og energiforbrug ved storskalaproduktion uden at kompromittere resultaterne af coatingprocessen.

Optimeringen havde primært til formål at reducere den samlede tørretid i fremstillingsprocessen. Det viste sig også praktisk muligt at opskalere den optimerede laboratoriemetode til produktion af 100 kg aluminiumoxidcoatet sand i én batch. På trods af optimeringerne må produktionen dog stadig konstateres at være, ikke mindst, tids- og energikrævende, men også en besværlig produktionsmetode, som kræver særligt udstyr. Årsagen til dette er primært den syre som aluminiumsaltet danner, når det opløses i vand samt den stærke base, der skal anvendes til neutralisering af syren.

Test af produktet viste imidlertid, at storskalaproduktionen resulterede i dels en bedre coating af sandets overflader med aluminiumoxider, dels et mere stabilt produkt og dels en højere bindingskapacitet overfor DOC.

Samlet set viser resultaterne fra projektets to første faser altså, at det er muligt at producere stabilt aluminiumoxidcoatet sand i både lille og stor skala, som effektivt binder DOC. Der genstår dog at undersøge hvor effektivt produktet kan fremme tilbageholdelsen eller stabiliseringen af DOC i filterjordssystemer, samt hvor hurtigt reaktionen mellem aluminiumoxiderne og DOC foregår.

Ligeledes indikerede forsøget med storskalaproduktion, at en egentlig industriel masseproduktion af aluminiumoxidcoatet sand vil kræve særligt specialudstyr, som sandsynligvis ingen producenter i Danmark råder over, og som derfor vil kræve en betydelig investering i nyt eller ombygning af det eksisterende udstyr. Hvorvidt dette skønnes rentabelt vil i første omgang komme an på resultaterne af projektets fase 3, hvor det primære formål er at teste og dokumentere effektiviteten af aluminiumoxidcoatet sand i filterjord.

4. Projektfase 3

4.1 Baggrund

Projektets to første faser viste, at det er muligt at coate sand med aluminiumsoxider i både laboratorie- og storskala med en coating, der er stabil overfor mekanisk slid, høje saltkoncentrationer og lavt redoxpotentiale (iltfrie forhold). Derudover viste de, at det coatede sand er i stand til at binde DOC meget mere effektivt end ikke-coatet sand.

Produktets potentiale afhænger dog i høj grad af den effekt, det kan dokumenteres at have som jordforbedringsmiddel i nedsivningsløsninger med filterjord, primært i relation til stabilisering af jordens organiske materiale, men også øget bindingskapacitet overfor forureningskomponenter som tungmetaller, PAH, osv.

Dette kapitel beskriver det gennemførte arbejde og resultaterne fra projektets tredje fase. En stor del af arbejdet blev gennemført i forbindelse med et specialeprojekt på Københavns Universitet, og for dybdegående beskrivelser af metoder og resultater henvises til (Tanzer og Jeschkies 2015).

4.2 Formål

Projektets tredje og sidste fase havde således til formål at teste, om det storskalaproducerede aluminiumoxidcoatede sand fra fase 2 har en stabiliserende effekt på organisk materiale samt tilbageholdelse af forurening i filterjord anvendt til rensning af regnvand. Derudover også at finde det optimale blandingsforhold mellem aluminiumoxidcoatet sand og filterjord, samt undersøge om der er en risiko for, at jorden lækker aluminium, når det iblandes det nye produkt.

Dette søgtes opnået gennem systematiske og kontrollerede kolonneforsøg i laboratoriet på Københavns Universitet samt yderligere rysteforsøg til undersøgelse af reaktionshastigheder mellem det aluminiumoxidcoatede sand og hhv. DOC og tungmetallerne cadmium (Cd), krom (Cr), kobber (Cu), nikkel (Ni), bly (Pb) og zink (Zn).

4.3 Metoder og materialer

Aktiviteterne i fase 3 blev udført via projektmidlerne og som en del af specialeprojektet af Julia Tanzer og Beke Jeschkies (Tanzer & Jeschkies 2015). Laboratoriarbejdet blev udført på *Institut for Plante- og Miljøvidenskab* ved Københavns Universitet, som råder over de nødvendige laboratoriefaciliteter samt måleudstyr.

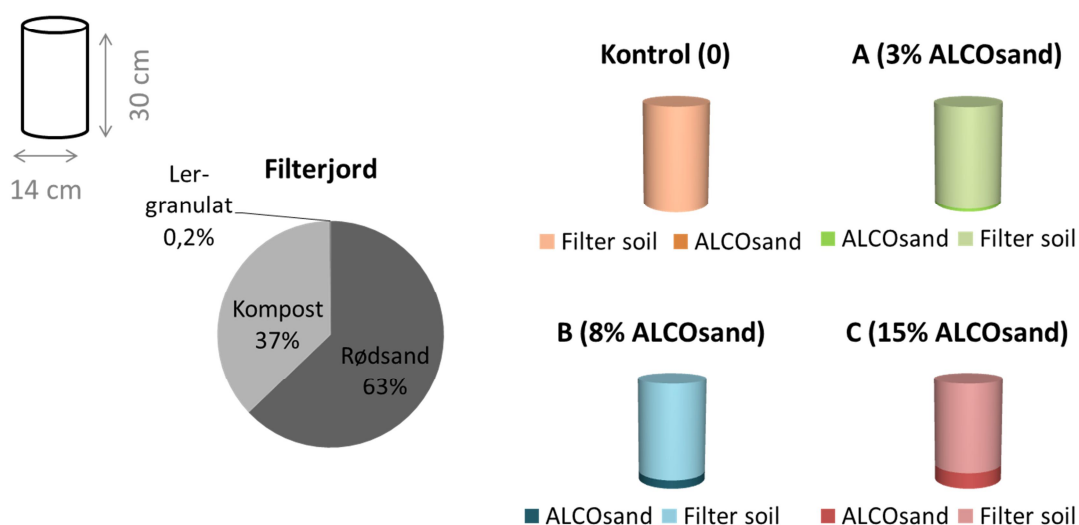
Der blev udført både kolonneforsøg og rysteforsøg. Ved kolonneforsøgene blev kolonner pakket med filterjord og aluminiumoxidcoatet sand fra projektets fase 2 i forskellige blandingsforhold og udsat for to forskellige regnintensiteter, hhv. en normal og en ekstrem regn. Regnen var tilsat en syntetisk vejvandsblanding, der indeholdt de metaller, der hyppigst findes i vejvand samt fosfor (P) i form af fosfat (PO_4^{3-}). Ved disse regnhændelser blev vandet opsamlet efter passage gennem filterjorden og vandprøverne analyseret for Al, DOC og de tilsatte tungmetaller.

De efterfølgende rysteforsøg blev udført med ikke-coatet Sand 33 og storskalaproduceret aluminiumoxidcoatet sand med den samme syntetiske vejvandsblanding som ved kolonneforsøgene og en DOC opløsning. Ved disse rysteforsøg blev der udtaget prøver ved forskellige tidspunkter for at undersøge reaktionshastigheder mellem aluminiumoxider og hhv. DOC og metaller.

4.3.1 Kolonneforsøg

4.3.1.1 Forsøgsopstilling

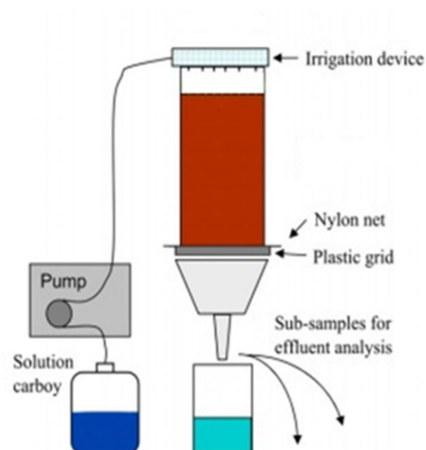
Kolonneforsøgene blev udført ved at pakke pvc-kolonner (diameter ca. 14 cm, højde ca. 30 cm) med en veldefineret jordblanding sammensat af en række velkendte og -dokumenterede ”produkter” fra Dansand. Den færdige jordblanding opfyldte de seneste danske anbefalinger for filterjord, jf. Ingvertsen et al. (2015), og bestod af 37% kompost, 63% rødsand og 0,2% lergranulat. Dele af rødsandet blev udskiftet med aluminiumoxidcoatet sand i forskellige forhold, således at alle søjler indeholdt samme mængde sand, men at fraktionen af aluminiumoxidcoatet-sand i søjlerne var hhv. 0, 3%, 8% og 15%. Der blev pakket tre ens kolonner af hver blanding, således at der i alt var 12 søjler. Overblik over sammensætningen af jordblandingerne kan ses i Figur 8.



Figur 8. Overblik over de enkelte jordblandingers sammensætning

Af statistiske årsager blev alle jordkolonner pakket samtidig og efter præcis samme standardmetode, som grundigt beskrevet i Tanzer & Jeschkies (2015). Da det kun var muligt at køre forsøg på tre kolonner ad gangen (se Figur 9), blev de resterende sat på køl ved 5°C i mellemtiden.

Kolonnerne blev alle udsat for en normal regnhændelse (8 ml/min svarende til ca. en 0,4 års regn) og en ekstrem regnhændelse (23 ml/min svarende til ca. en 5 års regn) med en syntetisk vejvandsblanding indeholdende de metaller, der hyppigst findes i vejvand og P, jf. Tabel 3. Inden selve testen af tilbageholdelse af metaller blev kolonnerne skyllet med en baggrundsopløsning (jf. Tabel 3), og også mellem de enkelte test.



Figur 9. Forsøgsopstilling, søjleforsøg

I udgangspunktet skulle der etableres græsvegetation på toppen af søjlerne, men pga. tidsmangel og usikkerheder vedr. variation blev det besluttet at undlade dette. Den anvendte jordblanding havde en væsentlig intern pulje af organisk stof via komposten, som blev vurderet tilstrækkelig til, at der ville opstå udvaskning, og at det på den baggrund ville blive muligt at dokumentere det coatede sands effekt overfor DOC.

Tabel 3. Koncentrationer af metaller i syntetisk vejvandblanding og baggrundsopløsning

Opløsning	Komponenter	Koncentration [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
Syntetisk regnvand (SRO)	Cd; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	5
	Cu; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	100
	Zn; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	300
	Cr(VI); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15
	Ni; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	20
	Pb; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	20
	P; NaH_2PO_4	300
Baggrundsopløsning (BO)	Ca^{2+} ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.83 mM; 137 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
	Na^+ ; NaNO_3	2.5 mM; 210 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

De fire jordblandinger blev blandet homogent og efterfølgende analyseret og karakteriseret. Teksturanalyserne viste, at alle fire jordblandinger havde ens tekstur, var homogent blandet og overholdt anbefalingerne for filterjordsblanding (Ingvertsen et al. 2015; Tanzer & Jeschkies 2015).

4.3.1.2 Forforsøg

Densitet

I forbindelse med pakning af jordene, blev der først udført forforsøg for at teste, hvilken densitet jordene skulle pakkes med for at undgå opstuvning af vand ovenpå kolonnerne samt præferentiel strømning under forsøgene. På baggrund af disse forforsøg blev kolonnerne pakket med en densitet på $1.3 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ (for fugtig jord, svarende til $1.1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ for tør jord).

Initialisering af kolonner

Ved kolonneforsøg med jordblandinger er det normal praksis, at man efter "pakning" skyller dem med en uforurennet opløsning, inden deres effektivitet skal testes, dels for at få skyllet den mobile andel af fine partikler væk, og dels for at få jordene til at sætte sig. Dette kaldes for en *initialisering*.

Inden selve forsøgene blev to testkolonner, der skulle bruges til bromid-forsøg initialiseret med baggrundsopløsningen, (Tabel 3). Intentionen med gennemskylningen var at få det perkolerede vand klart i en grad, så der hovedsagligt ville være metaller, fosfor og organisk stof på opløst form i perkolatet. Det blev dog hurtigt klart, at dette var en udfordring. Over 52 timer med hhv. gennemskyl med normal regnhændelse og drænperioder af jordene, blev der i alt tilsat 25.1 liter vand til kolonnerne (9 porevolumener). Perkolatet forblev desværre meget uklart på trods af flere forsøg på at ændre setup'et. Ved centrifugering af prøverne sås det, at det primært var små lerpartikler, der kontinuerligt lakkede fra jordene.

Det tydede altså på, at sammensætningen af de anvendte jordfraktioner ikke pakkede sig optimalt i kolonnerne, og at denne "umodne" struktur kontinuerligt lakkede lerpartikler og kompost i stedet for at stabilisere sig. Da dette stod klart, var projektet dog så tidsmæssigt fremskredet, at det ikke vurderedes realistisk at starte forfra med at udvikle en ny sammensætning. Så pga. tidspres og med ønsket om at få den bedst mulige viden ud af det eksisterende materiale, blev en justeret forsøgsprotokol udtænkt, så hovedforsøgene stadig kunne udføres.

Bromid - gennembrudskurver

I forbindelse med at planlægge prøveudtagning og undersøge flowforholdene i kolonnerne blev to testkolonner udsat for forsøg med bromid (Br^-), et stof der ikke tilbageholdes i jorden og derfor indikerer, hvornår det tilsatte vand findes i perkolatet. Bromid anvendtes med andre ord som *tracer*.

Baggrundsopløsningen blev tilsat Br (i form af KBr), og de to kolonner blev udsat for en normal regnhændelse, svarende til lavt flow og en ekstrem regnhændelse, svarende til højt flow på samme måde som beskrevet i Tabel 4 (hvor Br -opløsningen tilsattes på samme måde som det syntetiske regnvand). Delprøver af perkolatet blev udtaget under hele forsøget og bromid blev målt øjeblikkeligt med en ionselektiv bromidelektrode.

4.3.1.3 Hovedforsøg

På trods af det meget uklare vand, som i høj grad skyldtes udvaskning af lerpartikler, blev hovedforsøgene gennemført med henblik på at undersøge

- stabilitet af aluminiumoxidcoatet sand i blanding med filterjord
- udvaskning/stabilisering af DOC
- tilbageholdelse/udvaskning af udvalgte tungmetaller og P
- det optimale blandingsforhold mellem filterjord og aluminiumoxidcoatet sand

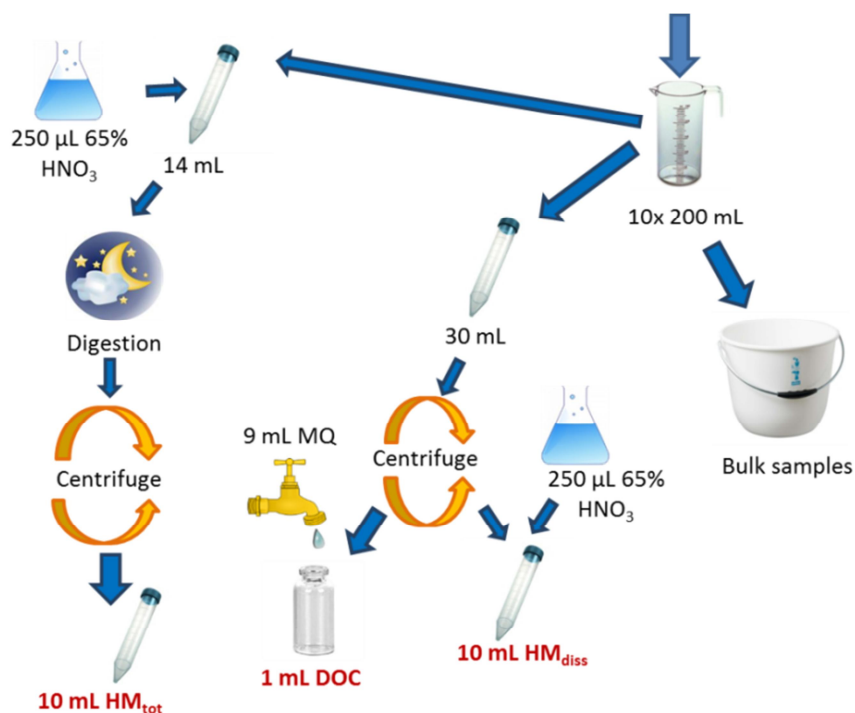
Af nedenstående tabel fremgår den eksperimentelle procedure, som hver af kolonnerne blev udsat for.

Tabel 4. Overblik over forsøgsprocedure for hver af kolonnerne. INI = initialisering, LF = lavt flow (8 ml/min) og HF = højt flow (23 ml/min). BO = baggrundsopløsning, SRO = syntetisk regnvand.

Hændelse	Varighed [t]	Vandingshastighed [$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$]	Opløsning (se Tabel 3)
INI 1	11	8	BO
Afdræning	12	x	X
INI 2	11	8	BO
Afdræning	36	x	X
LF	5	8	SRO
Afdræning	12	x	x
HF	3	23	SRO
Afdræning	60	x	x

Perkolatet indeholdt, som forventet på baggrund af forforsøgene, mange partikler som potentielt kan binde og transportere både P og de tungmetaller, der tilsattes med den syntetiske vejvandsblanding. Dette forårsagede unægtelig en usikkerhed i resultatfortolkning, men det forventedes at forskellen i de opløste stoffer (metaller, P og DOC) sammenlignet med totalværdierne ville være synlig.

Prøvetagningsproceduren for kolonneforsøgene er visualiseret i Figur 10. Flere forskellige prøver blev udtaget til forskellige analyser. Under hver regnhændelse (normal eller ekstrem) blev der udtaget 10x200 ml af perkolatet. Af disse 200 ml blev 30 ml centrifugeret med det samme. Her faldt alle partikler til bunds, og fra væskefasen blev der herefter udtaget 1 ml, som blev fortyndet med 9 ml MQ vand og 10 ml som blev forsuret med salpetersyre. Disse prøver blev analyseret for hhv. opløst organisk stof og opløste spormetaller, opløst P, samt opløst Al. Fra de 200 ml blev der også udtaget 14 ml, som blev tilsat salpetersyre, hvorefter prøverne henstod natten over, for efterfølgende at blive analyseret for det totale indhold af tungmetaller, P og Al. Det resterende af 200 ml delprøverne blev opsamlet til en bulk prøve og ved afslutningen af hver regnhændelse for hver kolonne blev denne bulkprøve analyseret for partikler, total organisk stof og DOC.



Figur 10. Illustration af prøvetagning

4.3.2 Sorptionsforsøg

I projektets fase 2 blev det dokumenteret at aluminiumoxidcoatet sand bandt DOC bedre end ikke-coatet sand. Dette gjaldt for sorptionsforsøg med en varighed på 24 timer. For at teste reaktionstider, blev der udført supplerende rysteforsøg efter samme fremgangsmåde som anvendt i DOC-sorptionsforsøgene i projektets fase 1 (Johannsen 2014; Johannsen et al., 2016), blot med den forskel, at fokus var på hvor hurtigt sorptionen skete.

De supplerende forsøg blev udført for at teste, hvor godt ikke-coatet Sand 33 og aluminiumoxidcoatet Sand 33 bandt hhv. DOC og udvalgte tungmetaller. En DOC-opløsning (ca. 10 mg DOC/L) og en metal-opløsning (indeholdende Cd, Cr, Cu, Ni, P, Pb og Zn) blev testet i hver sin forsøgsopstilling. Forsøgene blev af praktiske årsager udført i triplikater over 2 omgange, hvor prøver først blev udtaget efter hhv. 10, 20, 40, 60, 120 minutter og 24 timer. Herefter blev prøverne udtaget efter 2, 5 og 10 minutter. Opstilling er vist i Tabel 5Tabel 6.

I første kørsel var der også medtaget nulprøver, hvor metal og DOC-opløsning ikke var tilsat, for at undersøge om sandet afgav nogle af de testede stoffer, dvs. havde en baggrundskoncentration. Disse nulprøver blev analyseret efter 24 timers rystning.

Ved start og undervejs i forsøgene blev pH målt og justeret til omkring 7,5 med 0,1 M NaOH-opløsning. For at undgå forurening af prøverne, der skulle analyseres for DOC og metaller blev pH målingerne foretaget i et separat rør, magen til dem i forsøgsopstillingen og den nødvendige mængde NaOH blev herefter tilsat rørene i forsøgsopstillingen.

Tabel 5. Overblik over sorptionsforsøg med DOC. Al-coatet = aluminiumoxidcoatet

	Anden kørsel			Første kørsel						
DOC-opløsning	2 min	5 min	10 min	10 min	20 min	40 min	60 min	120 min	24 timer	0 prøve (24 timer)
Sand										
33 Al-coatet sand										

Tabel 6. Overblik over sorptionsforsøg med syntetisk vejvandsblanding (tungmetaller og P). Al-coatet = aluminiumoxidcoatet

	Anden kørsel			Første kørsel						
Metal-opløsning	2 min	5 min	10 min (10a)	10 min (10b)	20 min	40 min	60 min	120 min	24 timer	0 prøve (24 timer)
Sand										
33 Al-coatet sand										

Et overblik over forsøgsproceduren er skitseret nedenfor:

1. 5 g sand blev afvejet i triplikater til 50 ml PE-rør (polyethylen)
2. 25 ml metal- eller DOC-opløsning tilsattes
3. pH blev justeret med NaOH til ca. 7,5
4. PE-rørene blev sat i en top-over-bund-rotator
5. Efter hhv. 2, 5, 10, 20, 40, 60 og 120 minutter og 24 timer blev 15 ml udtaget (pH justeret med NaOH til ca. 7,5 efter 60 minutter og igen efter 19 timer)
6. 10 ml blev filtreret gennem 0,45 µm filter til 15 mL afvejet PE-rør. Inden analyse forsuredes prøven med salpetersyre, HNO₃.
7. Tungmetalprøver blev analyseret på ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) og DOC-prøver blev analyseret på TOC-analyzer (Total Organic Carbon Analyzer).

4.4 Resultater

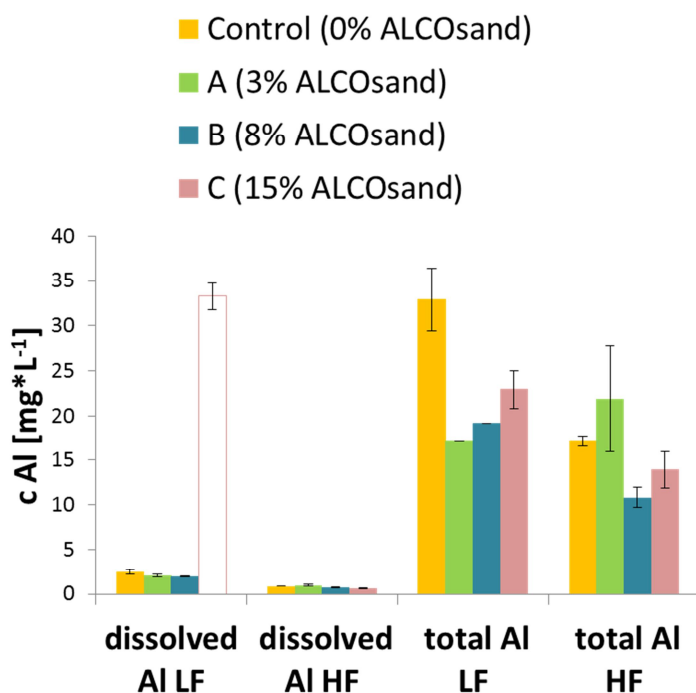
I dette afsnit opridses kort de vigtigste resultater vedr. hovedforsøget for kolonneforsøgene og de efterfølgende rysteforsøg.

4.4.1 Kolonneforsøg

På trods af nøje velgennemtænkt prøvetagning og -behandling af perkolatet fra kolonneforsøgene viste det sig stadig vanskeligt at tolke resultaterne pga. den markante udvaskning af partikler. Nedenfor er de vigtigste, om end også noget ”mudrede”, resultater præsenteret.

4.4.1.1 Stabilitet af aluminiumoxidcoatet sand i filterjorde

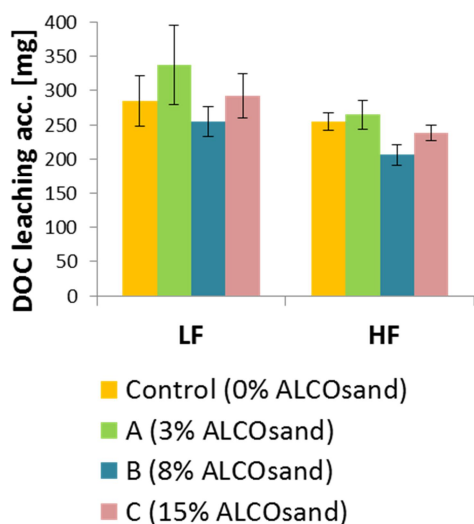
I Figur 11 ses andelen af opløst og total Al, der blev udvasket fra kolonnerne under hhv. normal (lavt flow = LF) og ekstrem (Højt flow = HF) regn for de 4 forskellige jordblandinger. Det bemærkes, at total Al er meget højere end opløst Al, med undtagelse af kolonnen indeholdende 15% aluminiumoxidcoatet sand (ALCOsand) ved LF. Værdierne for sidstnævnte er dog usikre, da de er højere end total Al udvasket, og der ses derfor bort fra dette resultat. De høje koncentrationer af total Al skyldes formodentlig overvejende den store mængde partikler i perkolatet. Der er ingen indikationer på, at kolonner med større andel aluminiumoxidcoatet sand taber mere Al end kontroljorden indeholdende 0%. Den lave udvaskning af opløst Al såvel som den sammenlignelige udvaskning af total Al fra kontroljorden indikerer, at det med rimelighed kan sluttes, at coatningen med aluminiumoxider også er meget stabil, når den iblandes en filterjord.



Figur 11. Koncentrationen af opløst og total Al udvasket fra kolonnerne under hhv. normal (LF) og ekstrem (HF) regn. Barrer viser standardafvigelsen mellem de tre replikate kolonner. ALCOsand = aluminiumoxidcoatet sand. (Tanzer & Jeschkies 2015).

4.4.1.2 Stabilisering af opløst organisk stof

I Figur 12 ses mængden af DOC udvasket fra de 4 forskellige jordblandinger under hhv. normal (LF) og ekstremregn (HF). Umiddelbart ses der ingen effekt af aluminiumoxidcoatet sand for de forskellige søjler. Indholdet af P i perkolatet fulgte samme mønster som DOC – og det var i praksis ikke muligt at skelne P tilsat med det syntetiske regnvand fra det P, der stammede fra komposten i jorden.



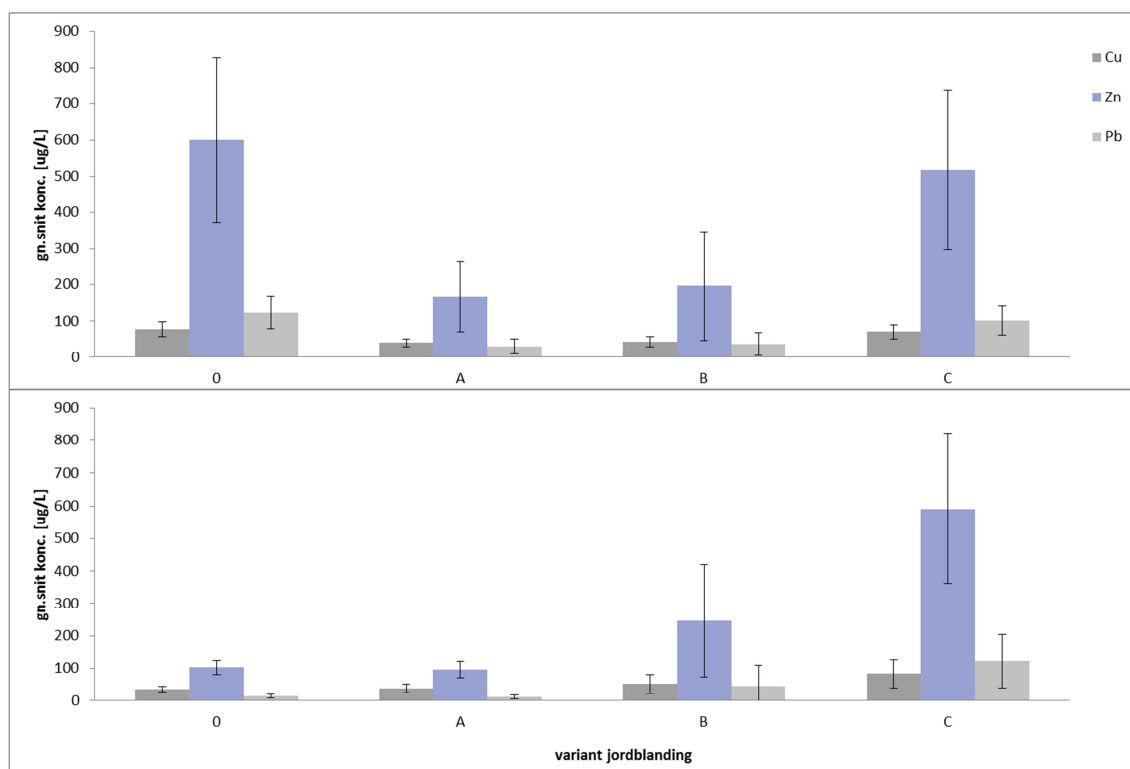
Figur 12. Total DOC udvasket fra de 4 forskellige jordblandinger ved hhv. normal (LF) og ekstremregn (HF). Barrer viser standardafvigelsen mellem de tre replikate kolonner. ALCOsand = aluminiumoxidcoatet sand. (Tanzer & Jeschkies 2015).

Formålet med det aluminiumoxidcoatede sand var netop at stabilisere det organiske stof i jorden, hvilket ikke viste sig muligt at demonstrere ved de gennemførte forsøg i dette projekt. Årsagen dertil er, med al sandsynlighed, at den massive partikeludvaskning har maskeret enhver potentiel effekt af aluminiumoxiderne, forstået på den måde, at de sandsynligvis ”drukner” i de langt højere koncentrationer, der findes i perkolatet som følge af partikeludvaskningen.

Ved rysteforsøgene i fase 1 og 2 sås en tydelig effekt af det aluminiumoxidcoatede sand mht. tilbageholdelse af DOC, hvorfor der i reglen også burde være en positiv effekt ved tilsætningen i filterjord, navnlig når produktet tilsyneladende er helt stabilt i jorden. Det stiller dog spørgsmålet, om kontaktiden mellem aluminiumoxiderne og DOC er tilstrækkelig lang i filterjorden til, at de kemiske processer i forbindelse med bindingen kan nå at forløbe.

4.4.1.2.1 Tilbageholdelse af tungmetaller

I Tanzer & Jeschkies (2015) er resultaterne for samtlige af tungmetallerne og P fra den syntetiske regnvandsopløsning fra Tabel 3 grundigt behandlet, men i nærværende rapport beskrives alene resultaterne for Zn, Cu og Pb, der generelt betragtes som de mest problematiske i relation til vejvand. Figur 13 viser totale og opløste gennemsnitskoncentrationer af Cu, Zn og Pb ved en normal regnhændelse (LF) for de fire forskellige jordblandinger.



Figur 13. Total (øverst) og opløst (nederst) gennemsnitskoncentrationer af Cu, Zn og Pb i µg/L ved en normal regnhændelse (LF) for de fire forskellige jordblandinger (0: kontrol, A: 3% aluminiumoxidcoatet sand, B: 8% aluminiumoxidcoatet sand, C: 15% aluminiumoxidcoatet sand) med konfidensintervaller på 95%.

På Figur 13, der kun viser resultaterne fra det lave flow, ses det, at for kontroljorden (0) og 15% aluminiumoxidcoatet sand (C) var totalkoncentrationer af metaller i perkolatet højere, end hvad der blev tilsat med det syntetiske regnvand (Tabel 3). For jorde tilsat hhv. 3% og 8% aluminiumoxidcoatet sand (A og B) var totalkoncentrationer af metaller i perkolatet lavere. Der var desuden ingen statistisk forskel mellem 3% og 8%.

Det var overraskende, at filterjorden med 15% aluminiumoxidcoatet sand generelt tilførte Zn og Pb til perkolatet, således at udløbskoncentrationen var højere, end det der blev tilsat med det syntetiske regnvand. Resultaterne indikerer desuden, at langt størstedelen af de udvaskede metaller fra jordblandingerne med hhv. 8% og 15% aluminiumoxidcoatet sand var på opløst form. Det tyder dels på, at der findes interne kilder til metallerne i den blandende filterjord, f.eks. i komposten, hvilket også bakkes op af udvaskningen fra kontroljorden, og dels på at det aluminiumoxidcoatede sand potentielt kan have en effekt på mobiliseringen af disse, evt. via en pH-påvirkning. Dette harmonerer dog dårligt med resultaterne fra Figur 11/12, som viser, at der hverken opløses eller udvaskes mere aluminium eller DOC som følge af den højere tilsætning af aluminiumoxidcoatet sand til filterjorden.

Ved det høje flow (resultater ikke vist her) ses der ingen statistisk signifikante koncentrationsforskelle i metalkoncentrationerne i perkolatet. Årsagen er formodentlig igen den høje partikelmobilitet i de pakkede jorde, som ved højere flow sandsynligvis udvaskes i endnu højere grad. Endvidere kan den kortere kontaktid mellem vandet og de aktive overflader i jorden spille en rolle. Opholdstiden i jordsøjlerne var gennemsnitligt 103 min ved lavt flow og 37 min ved højt flow.

4.4.1.3 Optimale blandingsforhold

Resultaterne fra kolonneforsøgene var flertydige, men alt i alt indikerer resultaterne, at det bedste resultat opnås ved en tilsætning på mellem 3 % og 8 % aluminiumoxidcoatet sand, idet de laveste udløbskoncentrationer af metaller blev observeret i disse kolonner. For de opløste metalkoncentrationer var resultaterne bedst ved 3 % tilsætning. På den anden side må resultaterne dog siges at være behæftet med så stor usikkerhed, primært pga. den kontinuerligt høje partikeludvaskning fra kolonnerne, at dette til enhver tid alene må betragtes som en indikation og ikke en konklusion.

4.4.2 Sorptionsforsøg

I modsætning til kolonneforsøgene beskrevet ovenfor, blev forsøgene vedr. reaktionshastighed ikke udført i forbindelse med et specialeprojekt, hvorfor resultaterne alene er beskrevet i nærværende rapport.

4.4.2.1 pH-justeringer

Ved start og undervejs i forsøgene blev pH justeret med NaOH til ca. pH 7,5. Et overblik over pH-forløbet gennem forsøgene fremgår af Tabel 7 nedenfor.

For både det ikke-coatede og det aluminiumoxidcoatede sand var pH i udgangspunktet væsentligt lavere end de tilsigtede 7,5. De anvendte opløsninger havde pH 4,17 for DOC-opløsningen og 5,93 for metalopløsning inden justeringen.

Tabel 7. Overblik over pH-målinger og justeringer ved første og anden kørsel af sorptionsforsøg. ALCOsand = aluminiumoxidcoatet sand

	Sand 33/DOC	Sand 33/metal	ALCOsand/DOC	ALCOsand/metal
Første kørsel				
start pH	4,46	6,38	5,33	6,31
Efter NaOH	7,48	7,47	7,56	7,52
pH 60 min	7,32	7,03	6,87	7,27
Efter NaOH	7,51	7,48	7,41	7,56
pH ca. 19 timer	7,06	7,1	7,42	7,16
Efter NaOH	7,53	7,52	7,51	7,45
Anden kørsel				
start pH	4,31	6,23	5,26	6,41
Efter NaOH	7,45	7,51	7,48	7,51

Af Tabel 7 ses det, at pH i test-rørene med sand og DOC-opløsningen var lavere end i forsøgene med metalopløsningen ved begge kørsler, hvilket stemmer fint overens med pH målt i de oprindelige opløsninger. Ved start var pH i alle rør justeret til cirka 7,5, men efter 60 minutter (i første kørsel) var pH for alle opløsninger faldet til mellem 6,87 og 7,27. pH justeredes herefter igen til cirka 7,5. Efter 19 timer var pH faldet til ca. 7,06 – 7,16, bortset fra røret med aluminiumoxidcoatet sand og DOC, som havde bevaret pH på samme niveau som ved justeringen 19 timer tidligere. pH blev da justeret igen, men ikke målt efter 24 timer, hvor de sidste prøver blev udtaget.

Årsagen til de svagt faldende pH-målinger skal formodentlig findes i den tid, det tager for disse systemer at indstille sin kemiske ligevægt.

I forbindelse med anden kørsel, som kun var af 10 minutters varighed, var det ikke relevant med yderligere pH-justering end ved forsøgets start.

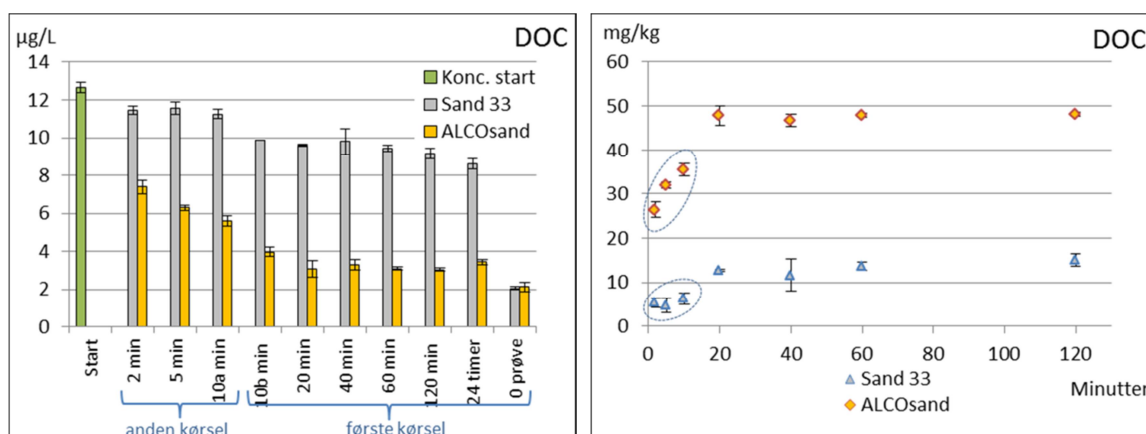
4.4.2.2 Sorption af DOC

Det var tilsigtet at arbejde med en DOC-koncentration i opløsningen på 10 mg/L. Efterfølgende analyser viste, at denne reelt var 12,7 mg/L. Dette vurderedes at udgøre et repræsentativt mål for, hvad der ofte ses i jordsystemer.

Nedenstående figur 8 viser både koncentrationen af DOC i opløsningen som funktion af tiden, samt *sorptionisothermer*, hvor det bundne DOC er angivet i mg/kg sand.

For sorptionsisothermerne er der ikke taget højde for DOC-analyserne på 0-prøverne i rysteforsøget, der viste at en baggrundskoncentration af DOC på ca. 2 mg/L. Værdien angivet for 10 minutter er den, der blev

fundet ved anden forsøgs kørsel, og som er lavere end ved første forsøgs kørsel. Koncentrationerne ved 24 timer er ikke vist i grafen, idet de stort set var identiske med værdierne ved 120 minutter.



Figur 14. Venstre: Gennemsnitlig DOC koncentrationen målt i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for DOC op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel er omkredset med stiplede linjer.

Som det ses af Figur 8, sker den væsentligste binding til sandet i første del af forsøget. Af grafen ses det, at det aluminiumoxidcoatede sand binder betydeligt mere DOC end Sand 33, samt at begge sandtyper når et forholdsvis stabilt sorptionsmaksimum efter ca. 20 minutter. Efter 24 timer er der omkring 3,5 mg DOC/l tilbage i opløsningen med aluminiumoxidcoatet sand og 8 mg DOC/l i opløsningen med Sand 33.

Det skal nævnes at der blev observeret ca. 2 mg/L DOC i o-prøverne for både aluminiumoxidcoatet sand og Sand 33, hvilket kan indikere at begge sandtyper afgiver DOC, eller, mere realistisk, at opløsningerne indeholdt stoffer, der influerer på DOC-målingerne.

4.4.2.3 Sorption af tungmetaller og P

Metalopløsningen, der blev brugt til forsøget, indeholdt koncentrationerne præsenteret i Tabel 8. De målte værdier stemmer fint overens med de tilsigtede værdier.

Tabel 8. Aktuelle og tilsigtede koncentrationer af parametrene i metalopløsning brugt til sorptionsforsøg, vist som gennemsnit af triplikater og standardafvigelse er angivet i parentes. Detektionsgrænserne for de enkelte metaller på ICP-OES fremgår af nederste række.

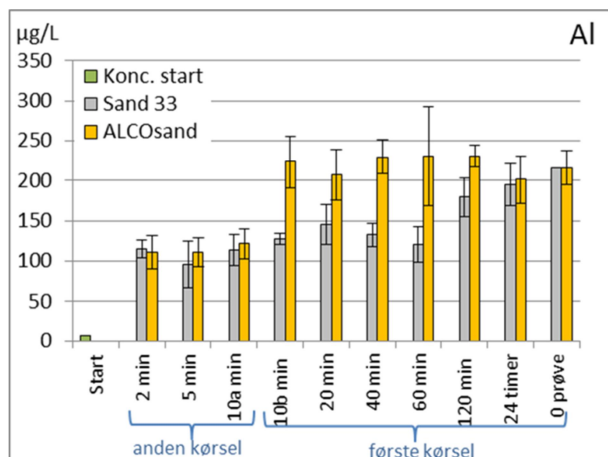
	Cd	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn
Gennemsnit [$\mu\text{g/L}$]	6,2	17,3	111,4	23,8	325,0	19,6	343,3
(stdafv.)	(0,1)	(0,1)	(0,3)	(0,2)	(1,2)	(0,3)	(1,6)
Tilslaget [$\mu\text{g/L}$]	5	15	100	20	300	20	300
Det.grænse [$\mu\text{g/L}$]	0,19	0,38	0,41	0,62	3,07	2,56	0,54

Resultaterne fra forsøgene med tungmetaller og P er vist i Figur 15 og Figur 21. Resultaterne præsenteres dels som opløste koncentrationer i væskefasen som funktion af tid, og dels som sorptionsisothermer, hvor bundet metal er angivet i mg/kg sand. Alle opløsninger blev filtreret gennem $0,45 \mu\text{m}$ filter og defineres derfor i henhold til standardprocedurer at være på opløst form. Da koncentrationerne ved 120 minutter og 24 timer stort set var ens for alle metaller, er sidstnævnte analyse ikke vist i sorptionsisothermerne. Værdien for sorptionsisothermerne for 10 minutter er for alle metaller vedkommende den, der blev fundet ved anden forsøgs kørsel. Alle resultater er vist som gennemsnit af triplikater med standardafvigelser. I de tilfælde hvor de målte koncentrationer var under detektionsgrænsen, er koncentrationen sat lig detektionsgrænsen.

Nedenfor præsenteres resultaterne for samtlige parametre enkeltvis.

Aluminium

Det var ikke hovedformålet med forsøget at teste binding af Al, som derfor heller ikke indgik i den tilsatte metalopløsning. Men Al blev alligevel analyseret i opløsningen for at undersøge afgivelse af Al fra både ikke-coatet sand og aluminiumoxidcoatet sand (hvilket også tidligere er undersøgt i fase 1). Resultaterne er præsenteret i Figur 15.

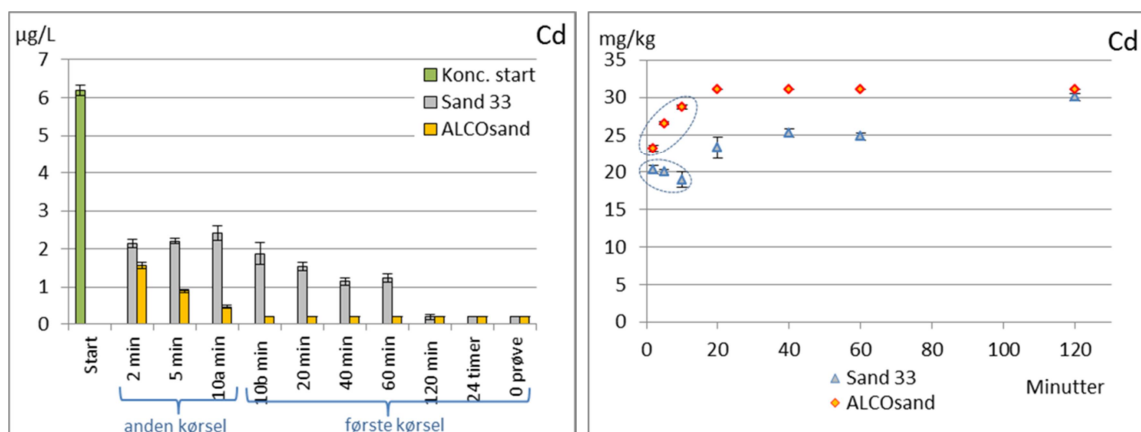


Figur 15. Gennemsnitlig aluminiumkoncentration målt i opløsningen som funktion af tid.

Af Figur 15 ses det, at Sand 33 og aluminiumoxidcoatet sand afgiver stort set samme mængde Al, hvis der fokuseres på koncentrationen ved 24 timer og 0-prøverne (som også har kørt 24 timer). Det samme gør sig gældende indenfor de første 10 minutter, mens der tilsyneladende er en let forhøjet koncentration i prøverne med aluminiumoxidcoatet sand i løbet af forsøgets efterfølgende første par timer. Der er dog tale om yderst beskedne koncentrationer på ppb-niveau (parts per billion). Resultaterne stemmer godt overens med tidligere resultater og viser altså at coatingen af aluminiumoxider kan betragtes som stabil under disse forhold, jf. afsnit 2.4.2.1 og 3.4.4.1.

Cadmium

Resultaterne for Cd er vist i Figur 16.



Figur 16. Venstre: Gennemsnitlig Cd koncentration målt i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm Cd op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel er omkredset med stiplede linjer.

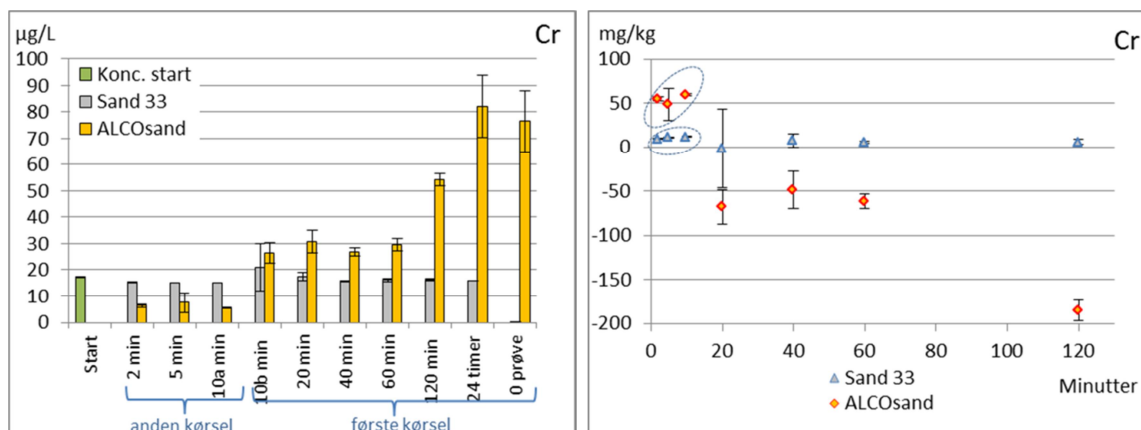
Resultaterne viser, at Cd bindes relativt hurtigt. Allerede efter 2 minutter er der sket en væsentlig binding både til Sand 33 og det aluminiumoxidcoatede sand. Efter ca. 10 minutter har det aluminiumoxidcoatede sand bundet Cd, så koncentrationen i opløsningen er under detektionsgrænsen. Efter godt et par timer, er det tilsyneladende også tilfældet for Sand 33. For aluminiumoxidcoatet sand er det således uvist hvor

meget yderligere Cd, der ville kunne bindes, såfremt den tilsatte koncentration havde været højere. Sand 33 vurderes at være tæt på sit sortionsmaksimum ved den tilsatte koncentration, idet den sidste mængde Cd kun bindes langsomt fra ca. 20 min. til 120 min.

Ingen af de to sandtyper afgiver Cd, hvilket ses af o-prøven, hvor Cd var under detektionsgrænsen.

Krom

Resultaterne for Cr er præsenteret i Figur 17, hvor det kan ses, at der for Cr tegnede sig et noget andet billede end forventet. Cr blev tilsat som anionen kromat, der er negativt ladet, og det forventedes derfor ikke, at Cr ville sorbere til sand, men i nogen grad til det aluminiumoxidcoatede sand.

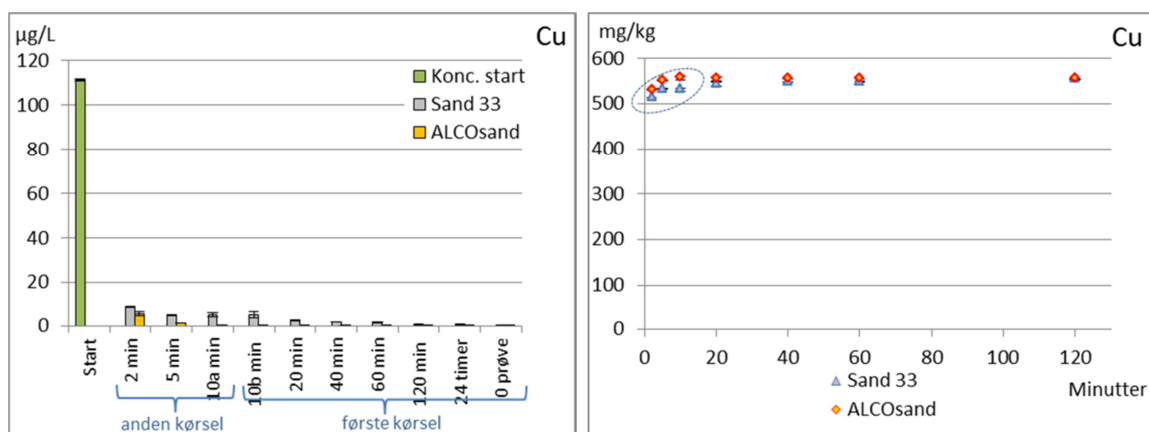


Figur 17. Venstre: Gennemsnitlig Cr koncentration målt i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for Cr op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel omkredset med stiplede linjer.

Af Figur 17 ses det, at Sand 33 stort set ikke har nogen effekt på koncentration af Cr i opløsningen. For det aluminiumoxidcoatede sand viste der sig et overraskende billede. Dels var der stor forskel på første kørsel (10 – 120 min.) og anden kørsel (0 – 10 min.) og dels var der en tydelig tilførsel af Cr til opløsningen, hvor koncentrationen steg med ca. en faktor 4 i løbet af de 24 timer forsøget kørte. Det tilførte Cr kan principielt kun stamme fra det aluminiumoxidcoatede sand, hvor det dog med sikkerhed hverken kan stamme fra selve kvartssandet eller de anvendte kemikalier, dvs. aluminiumsalt, syre og base. Forklaringen skal formodentlig findes i produktionsudstyret, nærmere betegnet den tvangsblender, der blev anvendt til produktionen hos Dansand, jf. fase 2. Tvangsblander og blandearmene var af rustfrit stål som per definition består af mere end 12% Cr samt typisk mere end 8%Ni. Cr-indholdet bevirker at rustfrit stål danner en meget tynd passiverende oxidfilm ved overfladen, der gør stålet bestandigt i neutralt iltholdigt miljø. Afhængig af stålets kvalitet er dette mere eller mindre syrebestandigt, og det er på den baggrund overvejende sandsynligt, at det aluminiumoxidcoatede sand er blevet tilført relativt høje Cr-koncentrationer gennem produktionsprocessen. Det vides ikke i hvilken form Cr er indarbejdet i aluminiumoxiderne, men tilsyneladende ikke med så stærke bindinger, at det forbliver i strukturen ved længerevarende kontakt med vand. Dette understreger vigtigheden af produktionsmetoden og de krav som den stiller til det anvendte udstyr. Det er naturligvis ikke ønskværdigt at det aluminiumoxidcoatede sand kan virke som en kilde til forurening med hverken Cr eller Ni i en filterjord.

Kobber

Binding af Cu til både Sand 33 og aluminiumoxidcoatet sand skete hurtigt som illustreret i figur 18.



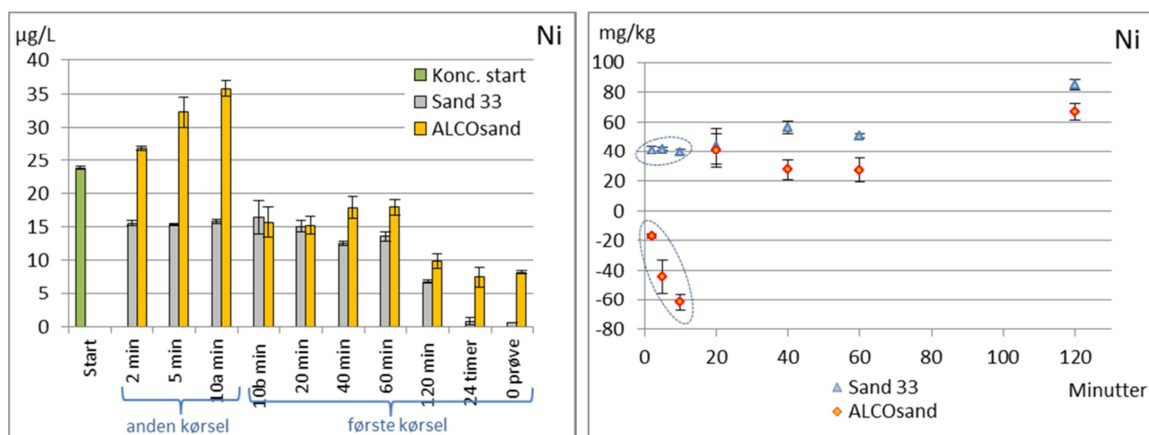
Figur 18. Venstre: Gennemsnitlig Cu koncentration målt i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for Cu op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel omkredset med stiplede linjer.

Allerede efter 2 minutter er langt det meste Cu i opløsningen bundet af både Sand 33 og aluminiumoxidcoatet sand. Efter 10 minutter er stort set al Cu sorberet af det aluminiumoxidcoatede sand (under detektionsgrænsen) mens resultaterne er marginalt højere for Sand 33, hvor der efter 24 stadig kan detekteres en lille smule Cu i opløsningen, ca. 0,5 $\mu\text{g/L}$. Der er dog stadig tale om en væsentlig reduktion af de 11,4 $\mu\text{g/L}$, som blev tilsat.

Dvs. i forhold til kinetikken (bindingshastigheden) for Cu er der ikke de store fordele at hente i anvendelsen af aluminiumoxidcoatet sand fremfor almindeligt kvartssand, men den samlede sorptionskapacitet er sandsynligvis væsentlig højere for det aluminiumoxidcoatede sand. Det fremgår dog ikke af ovenstående resultater, pga. den begrænsede tilførsel på ca. 110 $\mu\text{g/L}$.

Nikkel

Bindingen af Ni var som Cr anderledes end forventet, se Figur 19.



Figur 19. Venstre: Gennemsnitlig Ni koncentration i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for Ni op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel er omkredset med stiplede linjer.

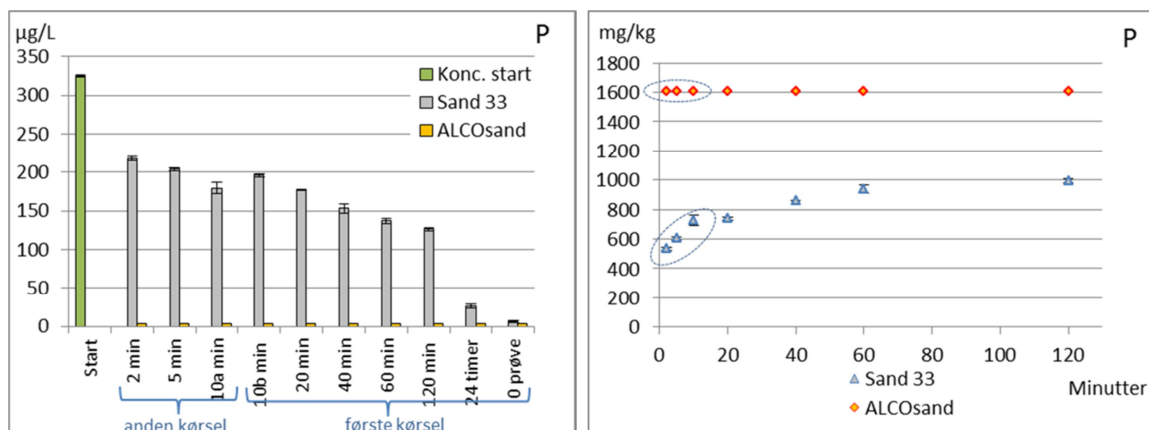
For Sand 33 sker der en væsentlig reduktion af Ni i opløsningen fra start til efter 2 minutter. Koncentrationen af Ni forholder sig herefter ret konstant de første 60 minutter, men efter 120 minutter er der igen en væsentlig reduktion, og efter 24 timer resterer kun en koncentration på 0,8 $\mu\text{g/L}$ af de ca. 24 $\mu\text{g/L}$, som blev tilsat.

For det aluminiumoxidcoatede sand var der en væsentlig forskel på første og anden kørsel. For anden kørsel er Ni koncentrationen højere end den tilsatte og den stiger i løbet af de første 10 minutter. For første kørsel er koncentrationen reduceret efter de 10 minutter, og forbliver nogenlunde konstant ved 20, 40 og

60 minutter for så at stige til 10 $\mu\text{g/L}$ ved 120 minutter og til 7,5 $\mu\text{g/L}$ ved 24 timer. Ses der på o prøven er her også en Ni koncentration på 8,2 $\mu\text{g/L}$, hvilket viser, at det aluminiumoxidcoatede sand afgiver Ni, præcis som det var tilfældet for Cr. Forklaringen på sandets indhold af Ni skal også her findes i tvangsblanderen, som blev anvendt til produktion af det aluminiumoxidcoatede sand. Det rustfrie stål bestod nemlig med al sandsynlighed af 8 – 20 % nikkel, som i kombination med lav pH i processens første par timer, sandsynligvis har afgivet høje koncentrationer af Ni sandet. Læs desuden forklaringen under afsnittet vedr. Cr.

Fosfor

P blev tilsat som anionen fosfat og resultaterne for forsøgene er afbilledet i Figur 20.

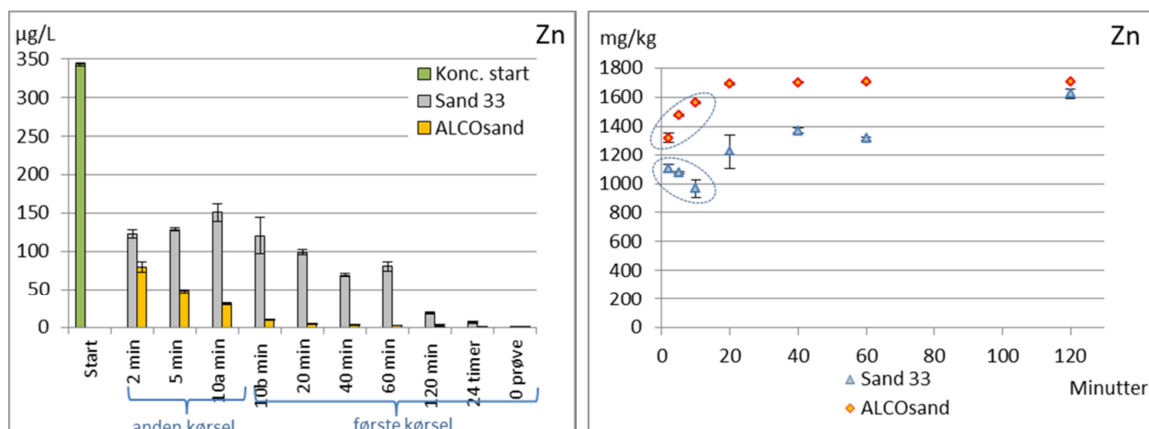


Figur 20. Venstre: Gennemsnitlig P koncentration målt i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for P op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel er omkredset med stiplede linjer.

Det ses, at allerede efter 2 minutter er P sorberet til aluminiumoxidcoatet sand til under detektionsgrænsen. Der sker også en sorption af P til Sand 33. Allerede efter 2 minutter er startkoncentrationen reduceret med ca. en tredjedel og efter 24 timer helt ned til 26,2 $\mu\text{g/L}$. o-prøven indikerer, at en ganske lille del P afgives fra sandet, men dette kan også være en mindre forurening.

Zink

Resultaterne for Zn er præsenteret i Figur 21.



Figur 21. Venstre: Gennemsnitlig Zn koncentration i opløsning som funktion af tid. Højre: Sorptionsisotherm for Zn op til 120 minutter. Resultater fra anden kørsel er omkredset med stiplede linjer.

Ligesom Cd, Cu og P sorberes Zn hurtigt og bedst af aluminiumoxidcoatede sand. Allerede 2 minutter efter start er koncentrationen nede på under en fjerdel af det tilsatte og fortsætter med at falde efterfølgende til 2,3 µg/L efter 120 minutter og til under detektionsgrænsen efter 24 timer.

For Sand 33 ses der også en reduktion i Zn koncentrationen efter 2 minutter til ca. en tredjedel af det tilsatte, hvor koncentrationen forbliver i dette leje indtil efter 20 minutter. Herefter ligger koncentrationen den næste times tid omkring de 70-100 µg/L, for til sidst at havne på et niveau på 6,7 µg/L efter 120 minutter og 0,7 µg/L efter 24 timer.

Det tyder altså på en væsentlig hurtigere binding af Zn til aluminiumoxidcoatet sand sammenlignet med almindeligt Sand 33.

Bly

Resultater vises ikke for Pb, som i alle prøver var under detektionsgrænsen både for Sand 33 og aluminiumoxidcoatet sand på trods af at der blev tilsat 19,6 µg/L i metalopløsningen. Pb er et af de metaller, der har størst affinitet for at binde til partikler som sand og Al-oxider. Dette er således den mest plausible forklaring på den manglende detektion af Pb, men det kan ikke helt udelukkes, at Pb kan være bundfældet i opløsningen, inden forsøget blev igangsat.

4.4.2.4 Sorptionsforsøg generelt

Sorptionsforsøgene blev som nævnt udført med det formål at teste om årsagen til den lave tilbageholdelse i jordsøjlerne i hovedforsøgene skyldtes, at de tilsatte metaller og mobiliseret DOC ikke kunne nå at binde til Al-oxidernes reaktive grupper ved den kontakttid, der var i jordsøjlerne. Opholdstiden i jordsøjlerne var ca. 103 min ved lavt flow, 37 min ved højt flow. Derudover var formålet med forsøgene at teste det aluminiumoxidcoatede sands potentiale som individuelt filtermateriale.

Det forventedes generelt, at det aluminiumoxidcoatede sand ville binde både tungmetaller og P bedre og hurtigere end Sand 33. Dette viste sig dog ikke at være tilfældet for samtlige parametre.

Resultaterne viste tydeligt, at aluminiumoxidcoatet sand binder mere DOC end Sand 33, samt at produktets maksimumkapacitet var nået efter ca. 20 minutter ved de specifikke koncentrationsniveauer anvendt i de pågældende forsøg.

For tungmetallerne Cd, Cu og Zn samt næringsstoffet P sås en hurtig binding (indenfor de første 10 minutter) til aluminiumoxidcoatet sand. For Cu observeredes dog en tilsvarende hastighed for det ikke-coatede kvartssand (Sand 33). Det var ikke muligt at detektere Pb i prøverne efter 2 minutter for begge sandtyper, sandsynligvis fordi Pb er det metal, der har størst affinitet for at binde sig til reaktive overflader som sand og i særdeleshed aluminiumoxider.

For Cr og Ni var billedet et ganske andet, idet resultaterne tydeligt viste at det aluminiumoxidcoatede sand udgjorde en kilde snarere end filter for de to stoffer. Forklaringen på dette fænomen er sandsynligvis koblet til produktionsprocessen i fase 2, nærmere betegnet den anvendte tvangsblander, som bestod af rustfrit stål og formentlig en ståltype bestående af mere end 12 % Cr og mellem 8 og 20 % Ni. Afhængig af kvaliteten på det rustfrie stål er det mere eller mindre syrebestandigt, og med den aktuelle produktionsmetode synes det overvejende sandsynligt, at det aluminiumoxidcoatede sand er blevet tilført relativt høje koncentrationer af både Cr og Ni gennem produktionsprocessen. Det vides ikke i hvilken form metallerne er indarbejdet i aluminiumoxiderne, men tilsyneladende ikke i form af så stærke bindinger, at de forbliver i strukturen ved længerevarende kontakt med vand. Disse resultater understreger vigtigheden af produktionsmetoden, og de krav den stiller til det udstyr, der anvendes. Resultaterne for Cr og Ni i nærværende sorptionsforsøg må i høj grad konstateres at være fejlbehæftede af produktionsmetoden og dermed langt fra retvisende for, hvad "rent" aluminiumoxidcoatet sand kan binde af Cr og Ni.

Ved sammenligning af ovenstående resultater med andre forsøg, hvor metalkationers affinitet til jordens bestanddele er undersøgt, f.eks. Jalali & Mohadi (2013), som foreslår rækkefølgen Cu>Pb>Cd>Zn>Ni, ses en god overensstemmelse. Det skal dog understreges at denne affinitet er påvirket af mange forskellige faktorer som pH, adsorbat/sorbent-forhold, ionstyrke, type af reaktive grupper etc. (Bradl, 2004). En direkte sammenligning er derfor ikke praktisk mulig.

Baseret på ovenstående sorptionsforsøg kan det konkluderes, at aluminiumoxidcoatet sand er et effektivt selvstændigt filtermateriale overfor både DOC, de fleste tungmetaller og P, og som både højner hastigheden hvormed stofferne bindes samt den totale bindingskapacitet. Som følge deraf kan disse resultater heller ikke forklare de observerede effluent-koncentrationer i forsøgene med jordkolonnerne, som alene må tilskrives den store kontinuerte udvaskning af partikler.

4.5 Opsamling: erfaringer, resultater og perspektivering

Resultaterne fra projektets fase 3, som har omhandlet dels kolonneforsøg og dels sorptionsforsøg, leder til følgende konklusioner:

- Det fremstillede aluminiumoxidcoatede sand viser sig også stabilt ved iblanding i filterjord.
- Effekten af aluminiumoxidcoatet sand i filterjord må til stadighed betegnes som udokumenteret, på trods af de systematisk og nøje gennemførte kolonneforsøg. Årsagen til dette var den kontinuerte udvaskning af partikulært materiale fra de pakkede kolonner.
- Isoleret set binder det aluminiumoxidcoatede sand effektivt opløst organisk stof, de fleste tungmetaller samt P.
- Produktionsmetoden for aluminiumoxidcoatet sand skal have nøje fokus på anvendelse af det rette udstyr. I projektets tilfælde resulterede anvendelsen af rustfrit stål i en betydelig forurening af det færdige produkt med hhv. Cr og Ni. Dette i en grad som forårsagede uønskede opløste koncentrationsniveauer ved længerevarende kontakt med vand.

Alt andet lige tyder de samlede resultater fra projektfase 3 på, at aluminiumoxidcoatet sand iblandet filterjord forbedrer den pågældende jords generelle sorptionsegenskaber overfor DOC og metaller. Dette var blot ikke muligt at eftervise i de gennemførte kolonneforsøg pga. den høje partikeludvaskning forsøgene igennem.

Udover ovenstående, indikerer udfordringerne med pakningen af jordkolonnerne, som forårsagede den store og langvarige partikeludvaskning, at ukritisk sammensætning af filterjord generelt kan være problematisk. Det er uvist om de anvendte partikelfraktioner alene er skyld i en dårligere pakning af de konstruerede jorde, eller om selv ældre og modnede jorde ved opgravning og udlægning i nedsivningsanlæg uden komprimering kan forårsage partikeludvaskning i lignende omfang som observeret i dette projekts kolonneforsøg. Det anbefales derfor i stigende grad også at rette fokus mod initieringsfasen og partikeludvaskning i forbindelse med fremtidige undersøgelser af nedsivningsanlæg med filterjord. Det kan desuden anbefales at udføre systematiske undersøgelser af forskellige jordsammensætninger, både konstruerede og mere modne og eksisterende jorde, i forhold til deres partikeludvaskningspotentialer.

5. Konklusion

5.1 Metode- og produktudvikling

Flere metoder til fremstilling af aluminiumoxidcoatet sand blev afprøvet i laboratoriet og produkterne efterfølgende karakteriseret og testet for stabilitet og bindingsegenskaber. Arbejdet kulminerede i udvælgelsen af den metode, der gav det mest stabile og effektive produkt.

Den udviklede metode blev yderligere optimeret i forhold til tids- og energiforbrug og efterfølgende succesfuldt skaleret op til produktion af 100 kg aluminiumoxidcoatet sand. Produkterne fra både laboratorie- og storskalaproduktion var stabile overfor

- mekanisk slid simuleret i form af tørrystning,
- høje saltkoncentrationer i form af NaCl (vejsalt),
- flere ugers vandmætning uden tilførsel af ilt.

Aluminiumoxider er dog følsomme overfor lavt pH, men var stabile inden for det pH-vindue, som er normalt for filterjord (6,5 – 8).

Storskalaproduktionen resulterede generelt i et bedre produkt, end det var tilfældet i laboratoriet. Det gjaldt dels effektiviteten af selve coatingprocessen og dels produktets stabilitet og bindingsegenskaber overfor DOC. Forskellen skyldes formentlig en mere konstant omrøring i storskalaforsøget.

På trods af diverse optimeringer foretaget indenfor dette projekt må produktionen af aluminiumoxidcoatet sand konstateres at være både tids- og energikrævende, ligesom den stiller høje krav til udstyret. Årsagen til sidstnævnte er primært den syre, der dannes, når aluminiumsaltet opløses i vand, hvilket i det konkrete forsøg gav udslag i forurening af produktet med hhv. krom og nikkel fra det rustfrie stål i produktionsudstyret. Det betyder i praksis at decideret industriel produktion vil kræve investeringer i specialudstyr, som potentielt kan hæve salgsprisen betragteligt.

5.2 Test og dokumentation

Det fremstillede aluminiumoxidcoatede sand blev testet via kolonneforsøg med filterjord samt sorptionsforsøg med DOC og en række opløste metaller.

Produktet viste sig generelt stabilt ved iblanding i filterjord, men effekten af aluminiumoxidcoatet sand overfor DOC og tungmetaller i filterjord kunne ikke dokumenteres i de gennemførte kolonneforsøg. Årsagen til dette var en uventet, men kontinuert udvaskning af partikulært materiale fra de pakkede jordkolonner. Dette peger således på at ukritisk sammensætning af filterjord generelt kan være problematisk. Det er uvist om de anvendte partikelfraktioner alene er skyld i en dårligere pakning af de konstruerede jorde, eller om ældre mere modnede jorde ved opgravning og udlægning i nedsivningsanlæg uden komprimering kan forårsage partikeludvaskning af lignende omfang.

Sorptionsforsøgene bekræftede dog at aluminiumoxidcoatet sand generelt og effektivt binder DOC, de fleste tungmetaller og P, samt at reaktionen sker relativt hurtigt. Produktet kan derfor fungere som et effektivt filtermedium i sig selv, og bør således også kunne finde anvendelse i andre renseløsninger end filterjord.

5.3 Generelt

Projektets samlede resultater viser, at det er muligt at producere stabilt aluminiumoxidcoatet sand, og at det udgør et effektivt produkt til at binde både organiske og uorganiske stoffer under neutrale pH-forhold. På trods af den manglende dokumenterede effekt ved blanding med filterjord i dette projekt, peger det således stadig på, at aluminiumoxidcoatet sand vil udgøre en forbedring af filterjords samlede bindingskapacitet overfor både jordens organiske stof samt organiske og uorganiske forureninger.

5.4 Perspektiver

Eftersom aluminiumoxidcoatet sand er et effektivt filtermedium i sig selv, vil det sandsynligvis kunne finde anvendelse i andre renseløsninger end filterjord, evt. som selvstændigt filtermateriale eller i kombination med andre kendte sorptionsmedier for at opnå en mere bredspektret renseseffekt. Eksempelvis kunne det være relevant at afprøve materialet i forbindelse med permeable belægninger på veje eller udløb fra regnvandsbassiner. Ligeledes kunne aluminiumoxidcoatet sand være en interessant løsning i forbindelse med udløb eller dræn fra nedsivningsløsninger til overfladerecipient, hvor koncentrationer af specielt opløst organisk materiale og fosfor kan være problematiske.

På baggrund af udfordringerne med pakning af den konstruerede filterjord i dette projekt, anbefales det i stigende grad også at rette fokus mod initieringsfasen og partikeludvaskning i forbindelse med fremtidige undersøgelser af nedsivningsanlæg med filterjord. Eksempelvis kan der udføres systematiske undersøgelser af forskellige jordsammensætninger partikeludvaskningspotentiale, ikke kun i forhold til nye og konstruerede jorde, men også ældede/modnede og eksisterende jorde.

Såfremt aluminiumoxidcoatet sand på sigt skal udvikle sig til et kommercielt og tilgængeligt produkt, bør der dels fremskaffes mere dokumentation for produktets egenskaber, end det har været muligt at tilvejebringe indenfor dette projekt, og dels foretages en grundig vurdering af den forventede efterspørgsel blandt miljømyndigheder på et produkt med disse egenskaber.

Litteratur

- Arias, M., Silva-Carballal, J. Da., García-Río, L., Mejuto, J. og Núñez, A. (2006). Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, pp. 65-70
- Arias, M., Astray, G., Fernández-Calviño, D., García-Río, L., Mejuto, J. C., Nóvoa-Muñoz, J.C. og Pérez-Novo, C. (2008). Sorption behavior of arsenic by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles. *Fresenius Environmental Bulletin*, FEB, 17 (12a), pp. 2122-2125
- Ayoub, M. G., Koopman, B. og Pandya, N. (2001). Iron and Aluminum Hydroxy (Oxide) Coated Filter Media for Low-Concentration Phosphorous Removal. *Water Environment Research*, 73 (4), pp. 478-485
- Bradl, H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 (1):1-18.
- Cederkvist, K., Ingvertsen, S.T., Jensen, M.B. og Holm, P.E. (2013). Behaviour of chromium(VI) in stormwater infiltration systems. *Applied Geochemistry* 35: 44-50.
- Chen, J., Truesdail, S., Lu, F., Zhan, G., Belvin, C., Koopman, B., Farrah, S. og Shah, D. (1998). Long-Term Evaluation of Aluminum Hydroxide-Coated Sand for Removal of Bacteria from Wastewater. *Water Research*, 32 (7), pp. 2171-2179
- Choi, N., Park, S., Lee, C., Park, J. og Kim, S. (2011). Influence of Surfactants on Bacterial Adhesion to Metal Oxide-Coated Surfaces. *Environmental Engineering Research*, 16 (4), pp. 219-225
- DANVA (2015). ALCOsand – udvikling og test af nyt filtermateriale til optimeret renseeffekt i regnbede. Præsentation ved Dansk Vand konference, 17.-18. november 2015, Århus, Danmark. Tilgængelig online: <http://www.danva.dk/Arrangementer/Pr%C3%A6sentationer-arrangementer/Dansk-Vand-Konference-2015/Regnbede-og-badevand.aspx>
- EVA (2015). Erfaringsudveksling i Vandmiljøteknikken, Temadag og årsmøde, 5. februar 2015: Klimatilpasning – nye tiltag og aspekter. Oplæg: Nedsivning af vejvand. Tilgængelig online: http://evanet.dk/Moduler/Temamoede/2015_1.aspx
- Han, Y., Park, S., Lee, C., Park, J., Choi, N. og Kim, S. (2009). Phosphate removal from aqueous solution by Aluminum(Hydr)oxide-coated sand. *Environmental Engineering Research*, 14 (3), pp. 164-169
- ICOBTE (2015). Abstract book from the 13th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements – New Frontiers in Trace elements Research and Management, July 12th -16th, 2015. Fukuoka, Japan
- Ingvertsen, S.T., Cederkvist, K., Regent, Y., Sommer, H., Jensen, M.B. og Magid, J. (2012a). Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil. Part I. Characterization and lifetime expectancy. *Journal of Environmental Quality*. 41, 1960-1969.

Ingvertsen, S.T., Cederkvist, K.; Magid, J og Jensen, M.B. (2012b). Assessment of existing roadside swales with engineered filter soil. Part II. Treatment efficiency and in situ mobilization in soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 41, 1970-1981.

Ingvertsen, S.T. (2014). Bedre filterjord på vej. *Teknik og Miljø*, April 2014.

Ingvertsen, S.T. og Cederkvist, K. (2015). ALCOsand – nyt filtermateriale til rensning af regnvand. *EVA-bladet: Erfaringsudveksling i Vandmiljøteknikken*.

Jalali, M. og Moradi, F. (2013): Competitive sorption of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in polluted and unpolluted calcareous soils. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment* 185:8831–8846.

Johannsen, L.L., Cederkvist, K., Holm, P.E., og Ingvertsen, S.T. (2016). Aluminum-Oxide-Coated Sand for Improved Treatment of Urban Stormwater. *Journal of Environmental Quality*. doi:10.2134/jeq2015.06.0287

Johannsen, L.L. (2014). Master's thesis: Development and testing of Al oxide coated sand for use in filter soils. University of Copenhagen / University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna.

Joo, C. J., Shackelford, C. D. og Reardon, K. F. (2007). Association of humic acid with metal (hydr)oxide-coated sands at solid–water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 317, pp. 424-433

Kim, S., Park, S., Lee, C og Kim, H. (2008) Transport and Retention of *Escherichia Coli* in the Mixture of Quartz, Al-Coated, and Fe-Coated Sands. *Hydroogical Processes* 22 (18), pp. 3856-3863

Kuan, G., Lo, S., Ming, K. og Lin, C (1998). Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminium-oxide coated sand. *Water Research*, 32 (3), pp. 915–923

Lau, B. L. T., Harrington, G. W. og Anderson, M. A. (2006). Arsenic and bacteriophage MS2 removal from groundwater by nanoparticulate aluminum oxide coated granular filter media: a pilot scale evaluation on the effect of pH and coating density. *MTAC TR06-01*.

Lee, C., Park, S., Han, Y., Park, J. og Kim, S. (2010). Bacterial Attachment and Detachment in aluminum-coated quartz sand in response to Ionic Strength Change. *Water Environment Research*, 82 (6), pp 499-505

Lukasik, J. Farrah, S. R., Truesdail, S. og Shah, D.O (1996). Adsorption of microorganisms to sand and Diatomaceous earth particles coated with metallic hydroxides. *KONA no. 14*, pp. 87-91

Lukasik, J., Cheng, Y., Lu, F., Tamplin, M og Farrah, S. R. (1999). Removal of microorganisms from water by columns containing sand coated with ferric and aluminium hydroxides. *Water Research*, 33 (3), pp. 769–777

NORDIWA (2015). ALCOsand – a filter material for treatment of stormwater runoff. Poster presentation at Nordic Wastewater Conference, November 4th – 6th, 2015. Bergen, Norway. Tilgængelig online: <http://nordiwa.no/documentation/>

Park, J. Lee, C, Kang, J og Kim, S. (2014). Bacteriophage removal by Ni/Al layered double hydroxide in batch and flow-through column experiments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, pp. 2060-2068

Tanzer, J. og Jeschkies, B.K. (2015). Testing Filter Soil with Aluminium Oxide Coated Sand (ALCOsand) for Road Runoff Treatment - The Retention of Dissolved Organic Carbon and Heavy Metals in Filter Soils

containing different amounts of ALCOsand. University of Copenhagen / University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna.

Truesdail, S. E., Lukasik, J., Farrah, S. R., Shah, D. O. og Dickinson, R. B. (1997) Analysis of Bacterial Deposition on Metal (Hydr)Oxide-Coated Sand Filter Media. *Journal of Colloid and Interface Science* 203, pp. 369-378

Vaishya, R. C., og Gupta, S. K. (2003). Coated sand filtration: an emerging technology for water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 52 (4) , pp. 299-306

Aluminiumoxidcoatet sand

Aluminiumoxidcoatet sand

– udvikling og test af et jordforbedringsmiddel til nedsivningsløsninger

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
DK - 2100 København Ø
Tlf.: (+45) 72 54 30 00

www.nst.dk