

Rensning af arsen i en traditionel vandbehandling på vandværker

- Muligheder for at forbedre fjernelsen af arsen

Søren Jessen, Flemming Larsen, Martin Vidkjær,
Erik Arvin og Hans Mosbæk
Danmarks Tekniske Universitet

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 BAGGRUND OG PROJEKTETS FORMÅL	15
2 ASPEKTER AF ARSENS GEOKEMI	17
2.1 ARSENS KEMI I VAND	17
2.1.1 <i>Komplekdannelse i vandige opløsninger</i>	17
2.2 TRANSFORMATION AF ARSEN	18
2.3 ARSENS BINDING TIL JERN- OG MANGANOXIDER	19
2.3.1 <i>Amorfe og velkrystallinske jernoxider</i>	19
2.3.2 <i>Medudfældning og adsorption af arsen på jernoxider</i>	19
2.3.3 <i>Medudfældning og adsorption af arsen på manganoxider</i>	23
2.3.4 <i>Konkurrence fra andre opløste stoffer</i>	24
3 UNDERSØGELSESTRATEGI	28
4 BENYTTETE METODER	29
4.1 VANDVÆRKSUNDERSØGELSER	29
4.1.1 <i>Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk</i>	29
4.1.2 <i>Udtagning af filtersandprøver fra sandfiltre</i>	33
4.1.3 <i>Udtagning af vandprøver fra sandfiltre</i>	33
4.1.4 <i>Prøvetagning i vandbehandlingstrin</i>	34
4.1.5 <i>Variation af opholdstid i filtre</i>	34
4.1.6 <i>Addition af jern til filterindløbet</i>	34
4.2 LABORATORIEUNDERSØGELSER	35
4.2.1 <i>Analyse af sandprøver</i>	35
4.2.2 <i>Forsøg med desorption af arsen fra prøver af filtersand</i>	36
4.3 VANDKEMI	37
4.3.1 <i>Filtrering og opbevaring af prøver</i>	37
4.3.2 <i>As(III)/As(V) speciering</i>	37
4.3.3 <i>Måling af arsen med hydridmetoden</i>	37
4.3.4 <i>Øvrig vandkemi</i>	38
5 RESULTATER & TOLKNING	39
5.1 FJERNELSE AF ARSEN PÅ DE TO VÆRKER UNDER NORMALE DRIFTSFORHOLD	39
5.1.1 <i>Vandkemi i vandbehandlingstrin</i>	39
5.1.2 <i>Fjernelsen af arsen i vandbehandlingstrinnene</i>	40
5.1.3 <i>Detailundersøgelse af sandfiltre</i>	40
5.2 ANALYSER AF FILTERSAND	42
5.2.1 <i>Fordelingen af jern, mangan og arsen i filtersandet</i>	42
5.2.2 <i>Overfladearealer</i>	47
5.3 LABORATORIEFORSØG MED FRIGIVELSE AF ARSEN TIL GRUNDVAND	48
5.4 ARSENFJERNELSE VED ÆNDRING AF OPHOLDSTID I FILTRE	50

5.5	ARSENFJERNELSE VED TILSÆTNING AF FE(II)	52
5.5.1	<i>Kinetik for indtrædelse af stationaritet ved jernaddition</i>	52
5.5.2	<i>Jerndoseringens indflydelse på fjernelsen af arsen</i>	53
5.5.3	<i>Vertikalt profil ved jernaddition</i>	55
6	DISKUSSION	57
6.1	ARSENFJERNELSE I REAKTIONSBASSINET	57
6.2	ARSENFJERNELSE I FILTRENE	57
6.3	FILTERSANDETS BETYDNING	58
6.4	IKKE-LIGEVÆGTSSITUATIONER	59
6.5	OPTIMERING AF ARSENFJERNELSE VED TILSÆTNING AF JERN	59
7	KONKLUSION OG ANBEFALINGER	61
7.1	SPECIFIKKE KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER FOR FENS MARK VANDVÆRK	61
7.1.1	<i>Specifikke anbefalinger for Fensmark Vandværk</i>	61
7.2	GENERELLE KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	62
8	LITTERATURLISTE	63
9	BILAGSOVERSIGT	67

Forord

Arsen forekommer naturligt i så høje koncentrationer i dansk grundvand, at det med den nuværende vandbehandling ikke er muligt for alle vandværker at levere vand, som overholder grænseværdien på 5 µg/L ved afgang fra vandværkerne. Der er derfor opstået et behov for en bedre viden om mulighederne for at reducere koncentrationen af arsen i det drikkevand, som leveres til forbrugerne.

Tiltag til reduktion af arsen i drikkevand kan rettes mod tre forskellige dele af forsyningssystemet: I) En reduktion af arsen i råvandet, det vil sige at foretage en omlægning af oppumpningen, så råvandet indeholder mindst mulige koncentrationer af arsen; II) En optimering af fjernelse af arsen i vandbehandlingen; eller III) En reduktion af arsen afgivet i ledningsnettet, hvor en sådan forekommer.

I dette projekt er hovedvægten lagt på en undersøgelse af mulighederne for en forbedret fjernelse af arsen i en traditionel vandbehandling, det vil sige en behandling af råvandet, hvor der foregår en iltning og afgang af vandet, samt en efterfølgende fældning og filtrering af jern og mangan i et sandfilter.

I denne rapport præsenteres resultaterne af en undersøgelse gennemført på Fensmark Vandværk i Holmegård Kommune i Storstrøms Amt. Fensmark Vandværk driver to værker, Elmevej Vandværk og Holmegårdsvej Vandværk. Til værkerne ledes råvand med koncentration af arsen på mellem 20 og 32 µg/L. I undersøgelsen er der gennemført detaljerede undersøgelser af de geokemiske reaktioner i vandbehandlingen, med henblik på at opnå en forbedret viden om mulighederne for at optimere disse processers effektivitet. Identificerede muligheder er herefter afprøvet på værket i fuldskala forsøg.

Baggrund og formål er beskrevet i kapitel 1. Da løsningsforslagene til optimering af fjernelsen af arsen i vandbehandlingerne teoretisk set er relativt komplekse, gennemgås relevante aspekter af arsens geokemi i kapitel 2. I kapitlet er der især lagt vægt på arsens oxidation samt sorption i sandfiltrene.

Med udgangspunkt i det teoretiske afsnit, samt de konkrete forhold på Fensmark Vandværk, præsenteres i kapitel 3 den strategi, som blev fastlagt for indsamling af relevante data. I kapitel 4 beskrives metoder og tiltag, som er gennemført i undersøgelsen. Resultater præsenteres i kapitel 5, og disse diskuteres i kapitel 6, hvor der også foretages en sammenstilling med resultater fra andre undersøgelser, som er præsenteret i faglitteraturen.

I rapportens kapitel 7 præsenteres de specifikke konklusioner vedrørende forholdene på Holmegårdsvej og Elmevej Vandværk, som kan drages på baggrund af undersøgelsens resultater. Konklusionerne præsenteres her i en generel form, så disse kan benyttes til en vurdering af mulighederne for en forbedret fjernelse af arsen i en traditionel vandbehandling på andre vandværker i landet.

Projektet er gennemført af Miljø & Ressourcer DTU, Danmarks Tekniske Universitet, og er finansieret af midler fra Miljøstyrelsen og amternes Kemi-Erfa Gruppe. Til projektet har været tilknyttet en styregruppe med følgende medlemmer:

- Martin Skriver, Miljøstyrelsen (formand)
- Henrik Andersen, Amternes Kemi-Erfa Gruppe
- Solveg Nilsson, Foreningen af vandværker i Danmark (FVD)
- Michael Just, Fensmark Vandværk
- Pia Jacobsen, Århus Kommunale Værker

Projektet er gennemført i perioden fra 1. april til 15. september 2004.

Fensmark Vandværks bestyrelse, og i særdeleshed driftsleder Flemming Hansen, takkes for et godt samarbejde gennem projektforløbet. Ligeledes takkes Civilingeniør Henrik Andersen fra Storstrøms Amt for sit bidrag i forbindelse med behandling af data for vandværkerne i Storstrøms Amt. Desuden rettes en tak til Docent Dieke Postma (M&R DTU), Civilingeniør Loren M. Ramsay (Watertech A/S) og Civilingeniør, Ph.D., Claus Kjøller (M&R DTU/Rambøll) for konstruktivt at have kommenteret manuskripter til denne rapport.

Sammenfatning og konklusioner

Baggrund

Efter nedsættelsen af grænseværdien for arsen til 5 µg/L ved afgang fra vandværk overskrider flere danske vandværker denne koncentration. Der er derfor opstået behov for øget viden om mulighederne for fjernelse af arsen i en traditionel dansk vandbehandling.

I den traditionelle danske vandbehandling udføres først en iltning af råvandet, hvorefter det iltede vand ledes gennem sandfiltre og videre til rentvandsbassinet og ud til forbrugerne.

Formålet med nærværende undersøgelse er at undersøge mulighederne for optimering af fjernelsen af arsen gennem relativt simple indgreb, samtidigt med, at den traditionelle danske vandbehandling i sin form bevares. Som udgangspunkt søges derfor en optimering ved indgreb i form af ændrede driftsforhold, f.eks. variation af filterhastigheder, hyppighed af returskyl eller tilsætning af jern som led i vandbehandlingen. Samtidigt er det målet, at undersøgelsen skal bidrage med en øget viden om de bagvedliggende processer, der styrer fjernelsen af arsen i sandfiltre.

Undersøgelseslokaliteter

Omkring 8 % af alle vandværker i Storstrøms Amt distribuerer rentvand med koncentrationer af arsen på over 5 µg/L. Denne undersøgelse inddrager værkerne Elmevej Vandværk og Holmegårdsvej Vandværk, der begge drives af Fensmark Vandværk i Holmegård Kommune, Storstrøms Amt. Fensmark Vandværks værker udfører begge en traditionel dansk vandbehandling. Koncentrationerne af arsen i rentvandet fra Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk er i denne undersøgelse målt til hhv. 15 og 5 µg/L.

Fra værkernes indvindingsboringer pumpes fra et artesisk Danienkalkmagasin. Råvandet er reduceret med koncentrationer af arsen på mellem 20 og 32 µg/L. Der er i forbindelse med undersøgelsen målt en ubetydelig variation i koncentrationerne af arsen over to af indvindingsboringernes vandydende zoner.

Arsens kemi og binding af arsen til jernoxider

Arsen er et redoxfølsomt stof, og findes i grundvand og i vandbehandlingen på den reducerede form som As(III) eller på den oxiderede form som As(V). I naturligt grundvand vil arsen primært forekomme i uorganiske komplekser.

Fjernelse af arsen i vandbehandlinger sker ved binding af arsen til oxider af jern. Disse dannes, idet jern i råvandet udfældes under vandbehandlingen og ses som rødbrune udfældninger på filtersandkornenes overflader. Flere studier har påvist positiv sammenhæng mellem koncentrationen af jern i råvandet og den procentvise fjernelse af arsen i vandbehandlingen. Jo større mængde jern, der udfældes under vandbehandlingen, jo større procentdel af råvandets indhold af arsen fjernes. Dette er baggrunden for, at tilsætning af jern i vandbehandlingen kan øge fjernelseseffektiviteten for arsen.

Bindingen af arsen til jernoxider kan ske ved adsorption (overfladebinding) til allerede udfældede jernoxider, eller ved at arsen absorberes (indbygges) i jernoxiderne, idet disse dannes. Sidstnævnte bindingsproces kaldes også medudfældning. Det er tidligere påvist, at medudfældning af arsen med jern giver en bedre udnyttelse af jernet end adsorption til allerede dannede jernoxider.

Når arsen reagerer med jernoxider giver dette anledning til, at koncentrationen af arsen i jernoxiderne stiger. Et i litteraturen beskrevet væsentligt aspekt for nærværende rapport er, at reaktionen mellem arsen og jernoxider ikke forløber indtil al arsen er bundet. Reaktionen forløber derimod kun indtil en hvis ligevægtssituation opstår, ved hvilken koncentrationen af arsen i vandet er i ligevægt med koncentrationen af arsen i jernoxiderne. En yderligere stigning i koncentrationen af arsen i vandet vil i denne situation modsvares af en stigning i koncentrationen i jernoxiderne, indtil der opstår en ny ligevægtssituation. I denne nye

ligevægtssituation vil koncentrationen af arsen i vandfasen være højere end i den tidligere situation, ligesom også koncentrationen i jernoxiderne vil være højere. Overordnet kan man sige, at jo højere ligevægtskoncentration af arsen i vandet, jo højere er ligevægtskoncentration af arsen i jernoxiderne.

Tilsvarende kan man forestille sig en modsat rettet reaktion. Hvis en given mængde jernoxider, der allerede indeholder arsen, tilsættes rent (arsenfrit) vand, vil arsen frigives fra jernoxiderne, indtil ligevægtssituationen indtræder. Reaktionen er således reversibel, og kan beskrives ved, at der vil være positiv korrelation mellem ligevægtskoncentrationen af arsen i vandet og ligevægtskoncentrationen af arsen i jernoxiderne.

En række stoffer, der optræder naturligt i grundvand, kan konkurrere med arsen om at bindes til jernoxider. Derved mindskes muligheden for effektiv fjernelse af arsen med jern. En gennemgang af undersøgelser, der har undersøgt sådan konkurrence, indikerer, at særligt silikat og fosfat kan medføre signifikante mindskelser i arsens binding til jernoxider. Modsat gælder for calcium og magnesium, der i naturligt forekommende koncentrationer kan medføre øget binding af arsen. I vandbehandlingen findes således både stoffer, der fremmer, som stoffer, der hæmmer bindingen af arsen til jernoxider.

Mange tidligere undersøgelser viser, at arsen på den oxiderede form som As(V) bindes bedre end As(III) til jernoxider. I reducerede grundvandstyper findes arsen imidlertid hovedsageligt på formen As(III). For vandbehandlingen har dette den betydning, at arsen på formen As(III) må oxideres til As(V) før eller under udfældningen af jernoxiderne, for at fjernelsen skal være effektiv.

Oxidation af As(III) kan forekomme såvel biotisk som abiotisk. Flere undersøgelser i litteraturen peger på, at oxidation af arsen i vandbehandling sker ved reaktion med oxider af mangan. Tilsvarende jernoxider dannes manganoxider ved udfældning af mangan i råvandet, og sidder ligeledes som udfældningsprodukter på sandkornene i filtre.

Nye forskningsresultater fra USA indikerer en mulighed for samtidig oxidation af As(III) og tilsætning af jern, uafhængigt af tilstedeværelsen af f.eks. manganoxider. Metoden er beskrevet af Lee et al. (2003) og består i at tilsætte jern som Fe(VI). Lee et al. (2003)'s undersøgelse viser, at Fe(VI) kan oxidere As(III) til As(V). Ved reaktionen dannes Fe(III), der kan fungere som fældningsmiddel for As(V).

Undersøgelingsstrategi

Indledningsvist blev på de to vandværker gennemført en karakterisering af vandkemi i de forskellige trin i vandbehandlingen. Derpå blev der med en afstand på 5 – 10 cm udtaget prøver af porevand fra lodrette profiler i sandfiltre på værkerne.

Tilsvarende blev der udtaget prøver af filtersandet, og ved en femtrins sekventiel ekstraktionsmetode blev den lodrette fordeling af filtersandets indhold af arsen, jern og mangan bestemt. Ligeledes blev prøver af filtersand i laboratorieforsøg bragt i kontakt med arsenfrit grundvand, for at vurdere mobiliteten af arsen bundet i filtersandet.

Derpå blev filterhastighederne varieret, med henblik på at undersøge betydningen af vandets opholdstid i filtrene. I den forbindelse blev der også udtaget prøver af porevand fra filtre uden for driftsperioder.

I det videre undersøgelsesprogram blev der udført fuldskala tests med serieforbindelse af filtre og tilsætning af jern (FeCl_2) imellem serieforbundne filtre.

Resultater

For vandværker i Storstrøms Amt er der positiv korrelation mellem koncentrationen af jern i råvandet og fjernelseeffektiviteten. I overensstemmelse hermed er fjernelseeffektiviteterne for Elmevej og Holmegårdsvej hhv. 45 % og 75 %, og råvandskoncentrationerne af jern hhv. 0,2 og 1,7 mg/L.

Hovedparten af arsen i råvandet forekommer på formen As(III). I reaktionsbassinet oxideres en mindre andel (2 – 5 %) af råvandets totale indhold af arsen til As(V), og ca. halvdelen af jernet oxideres. Fjernelsen af arsen i vandbehandlingen forekommer

hovedsageligt i sandfiltrene, mens kun op til 5 % fjernes før filtreringen. Fjernelsen af arsen sker i den øvre del af filtersandet, hvor As(III) samtidig gradvist oxideres fuldstændigt til As(V). Sideløbende hermed oxideres restjernet.

I den nedre del af filtrene på de to værker nås konstante koncentrationer af As(V) på 5 og 15 µg/L for hhv. Holmegårdsvej og Elmevej Vandværk. På Elmevej vandværk er koncentrationen af arsen i den nedre del af filteret uafhængig af filterhastigheden for filterhastigheder op til 4,5 m/time. Fjernelseeffektiviteten er uændret ved serieforbindelse af filtrene i forhold til den nuværende etablerede enkeltfiltrering.

Jern, mangan og arsen er homogent fordelt med dybden i filtrene på værkerne, og mængderne af de tre stoffer i filtrene svarer til afsætningen gennem flere årsproduktioner af vand. Koncentrationerne af arsen i filtrene er ca. 0,2 og 1,3 g/kg tørt filtersand for hhv. Holmegårdvej og Elmevej Vandværk. Beregninger viser endvidere, at koncentrationerne af arsen i de i filtrene afsatte jernoxider er forskellige på de to værker. På Holmegårdsvej Vandværk er koncentrationen af arsen i jernoxiderne således beregnet til ca. 9700 µg As per gram jernoxid. På Elmevej vandværk er koncentrationen af arsen i jernoxiderne beregnet til mellem 12.700 og 13.400 µg As per gram jernoxid. Sammenholdes koncentrationerne af arsen i filtrens jernoxider med koncentrationerne af arsen i filtrens porevand viser undersøgelsen, at der er positiv korrelation mellem de konstante koncentrationer af arsen i den nedre del af filtrene og indholdet af arsen i filtrens jernoxider.

Forsøgene med filtersand viser, at arsen i filtersandet kan mobiliseres. Således kan 40 % af filtersandets indhold af arsen ekstraheres ved en behandling med fosfat. Når prøver af filtersand tilsættes arsenfrit grundvand frigives ligeledes arsen.

Tilsætning af 3 – 4 mg jern/L, som Fe(II), imellem to serieforbundne filtre på Elmevej Vandværk fører til en mindskelse i koncentrationen af arsen fra 15 µg/L til under 5 µg/L i det frie vand over det sidste af de to filtre, hvor en del af det tilsatte jern udfældes. Ved gennemløbet af filteret stiger koncentrationen af arsen imidlertid til 15 µg/L igen, efter at alt jern er udfældet. Koncentrationen af arsen øges således ved vandets gennemløb i filteret. Dette skyldes, at der frigives arsen fra filtersandet.

Konklusion

Fjernelseeffektiviteten for arsen styres af en ligevægt mellem arsen i vandet og arsen bundet til fintersandet i filtrene på de to værker. Høje koncentrationer af arsen i filtersandet medfører en nedre grænse for koncentrationerne af arsen i rentvandet. Da koncentrationen af arsen i filtersandet er lavest på Holmegårdsvej Vandværk og højest på Elmevej Vandværk, er koncentrationen af arsen i rentvandet fra Holmegårdsvej Vandværk også lavest (5 µg/L), mens koncentrationen af arsen i rentvandet på Elmevej Vandværk er højest (15 µg/L).

Filtersandet indeholder en pulje af arsen, der kan mobiliseres. Selv hvis andre indvindingsboringer med lave koncentrationer af arsen tages i brug, vil mobilt arsen således frigives fra filtersandet under vandbehandlingen.

Ved høje filterhastigheder kan fjernelseeffektiviteten mindskes, idet opholdstiden bliver utilstrækkelig til at der nås ligevægtsforhold for binding af As(V) til filtersandet. På Elmevej Vandværk er fjernelsen af arsen styret af ligevægt for filterhastigheder op til 4,5 m/time.

I overensstemmelse med litteraturen peger resultaterne på, at As(V) bindes signifikant bedre end As(III) til jernoxider i vandbehandlingen. Oxidationen af arsen foregår sandsynligvis på overfladen af manganoxider i filtersandet.

I filtrene mindskes koncentrationen af arsen sandsynligvis primært ved medudfældning af As(V) med jern, og sekundært ved adsorption til eksisterende jernoxider.

Der er ikke på baggrund af de gennemførte undersøgelser muligheder for effektiv fjernelse af arsen ved simple ændringer i driftsforhold på Fensmark Vandværk.

Anbefalinger

Filtersandet må skiftes eller rehabiliteres, ved at puljen af mobilt arsen reduceres tilstrækkeligt til, at koncentrationen af arsen i porevandet ved ligevægt ikke overskrider 5 µg/L.

Herefter kan en bedre fjernelse af arsen muligvis opnås, hvis reaktionsbassinet annulleres, idet jern i så fald ikke vil udfælde før arsen oxideres til As(V). Derudover kan det være nødvendigt at tilsætte jern forud for filtreringen. I den forbindelse bør det sikres, at arsen forekommer som As(V), hvor det tilsatte jern udfældes.

En konsekvens ved et eventuelt skift af filtersand kan være, at oxidationen af arsen ikke forløber effektivt, idet puljen af manganoxider ved skiftet er fjernet og må opbygges på ny. Det kan derfor være nødvendigt at etablere en vandbehandling med dobbeltfiltrering samt tilsætning af jern imellem filtreringstrinnene. Til forfiltrene kan filtersand, der har vist sin evne til at oxidere As(III), muligvis nyttiggøres (f.eks. fra Holmegårdsvej Vandværk). Til efterfiltrene skal anvendes nyt filtersand, eller filtersand som ikke frigiver arsen til over en ligevægtskoncentration på 5 µg/L.

En metode, der potentielt kan overflødiggøre etableringen af dobbeltfiltrering, er beskrevet i en undersøgelse af Lee et al. (2003). I denne undersøgelse foreslås tilsætning af Fe(VI), der i første omgang kan sikre en oxidation af As(III), og dernæst fungere som fældningsmiddel for det dannede As(V).

Summary and conclusions

Background

Recently, the maximum permissible concentration limit for arsenic in drinking water produced by Danish waterworks was lowered to 5 µg/l. As a consequence, several Danish waterworks now exceed the maximum concentration limit. This requires enhanced knowledge of the possibilities of arsenic removal by traditional Danish drinking water treatment plants.

Traditional Danish drinking water treatment consists, firstly, of an aeration/stripping step. Subsequently the aerated water is led through sand filters, and finally it is distributed to the consumers.

The purpose of the present report is to investigate the possibilities for optimizing the removal of arsenic by fairly simple upgrading initiatives, while at the same time maintaining the traditional Danish drinking water treatment in its existing form. As a starting point, the optimisation solutions imply changes in the manner of which the waterworks are operated, e.g. variation of filter velocities, frequency of back washing or addition of iron as part of the water treatment. At the same time, the investigation aims to provide enhanced knowledge of the chemical and physical processes for controlling arsenic removal in sand filters.

Localities

About 8 % of all waterworks in the County of Storstrøm distribute drinking water with concentrations of arsenic above the 5 µg/l concentration limit. The present investigation involves two waterworks in the County of Storstrøm, i.e. Elmevej Waterworks and Holmegårdsvej Waterworks. These waterworks are both operated by Fensmark Waterworks. Both waterworks carry out a traditional Danish drinking water treatment. During the present investigations, arsenic concentrations of 5 and 15 µg/l in the treated water from Holmegårdsvej and Elmevej Waterworks, respectively, have been measured.

The wells of the two waterworks extract water from an artesian Danien limestone aquifer. The extracted raw water is reduced and arsenic concentrations, predominantly As(III), range between 20 and 32 µg/l. Depth specific sampling in two of the waterworks' wells showed insignificant arsenic concentration variations with depth across the water yield zones of the wells.

Arsenic chemistry and sorption of arsenic to iron oxides

Arsenic is a redox sensitive substance and is present in groundwater and in water treatment processes in a reduced state as As(III), or oxidized state as As(V). In natural groundwater, arsenic predominantly exists in inorganic complexes.

Arsenic is removed during water treatment by sorption to iron oxides. The iron oxides form as soluble iron in the raw water precipitates. The iron oxides appear as red-brownish precipitates on the sand surfaces. Several studies have shown a positive correlation between the removal of arsenic and the removal of iron. The higher the amount of precipitated iron oxides during water treatment, the greater the percentage of arsenic removed. Thus, the addition of soluble iron during water treatment can increase the removal efficiency.

The binding of arsenic to iron oxides may occur as an adsorptive process (surface adsorption) to preformed iron oxides or arsenic may co-precipitate – i.e. arsenic may be incorporated in the oxides during their formation. Earlier studies have demonstrated co-precipitation to better utilize the iron than adsorption to preformed iron oxides.

Logically, when arsenic reacts with iron oxides, the concentration of arsenic in the iron oxides rises. The literature describes an aspect of much importance for the present report, namely, that such a reaction between arsenic and iron oxides does not proceed until all

arsenic in solution is depleted. Rather, the reaction proceeds until a certain equilibrium situation is reached. At this equilibrium the concentration of arsenic in the water is in equilibrium with the concentration of arsenic bound to the iron oxides. A further increase in the arsenic concentration in the solution is mirrored by a further increase in the concentration of arsenic in the iron oxides. A new equilibrium situation will emerge at which the dissolved arsenic concentration is elevated relative to the previous equilibrium situation. Likewise for the iron oxide bound arsenic concentration, this will be elevated in the new situation relative to the previous. The general superior perspective is that the higher the dissolved equilibrium arsenic concentration, the higher the iron oxide-bound equilibrium arsenic concentration.

Likewise, one may imagine the reverse reaction. If arsenic containing iron oxide is brought into contact with arsenic free water, arsenic will be released from the iron oxides until the equilibrium situation is reached. Thus, the reaction between arsenic and iron oxides is a reversible reaction characterized by the dissolved arsenic and the iron oxide-bound arsenic equilibrium concentrations being positively correlated.

Many naturally occurring substances can compete with arsenic for iron oxide surface sites and thereby potentially reduce arsenic removal efficiency. A review of studies on such competitive behaviour indicates that especially silicate and phosphate can significantly reduce the extent of arsenic sorption to iron oxides. Groundwater concentrations of calcium and magnesium, on the other hand, enhance sorption of arsenic to iron oxides. Thus, in water treatment processes both sorption inhibitors as sorption enhancing substances should be taken into account.

Many previous studies show that arsenic in the oxidized form as As(V) is sorbed significantly more efficiently to iron oxides than As(III). However, in reduced groundwaters, arsenic preexists in the reduced form as As(III). Consequently, for effective removal of arsenic during water treatment, As(III) must be oxidized to As(V) before or simultaneously with the iron precipitation.

Both abiotic and biotic arsenic oxidation processes are known. For water treatment processes, more studies in the literature show manganese oxides to be effective oxidants for As(III). As for iron oxides, manganese oxides are formed by precipitation of soluble manganese from the raw water, and manganese oxides do make up a portion of the filter sand surface precipitates.

New scientific results from USA suggest that simultaneous As(III) oxidation and removal, independently of the occurrence of manganese oxides, may be possible in water treatment processes. Lee et al. (2003) describes the method which includes the addition of iron in the form of Fe(VI). The investigations conducted by Lee et al. (1993) show that Fe(VI) is an effective oxidant for As(III). Products of the oxidation reaction are Fe(III) and As(V). Subsequently As(V) may co-precipitate with the Fe(III).

Strategy of present investigations

Firstly, a characterization of the chemical composition of the water through the treatment processes was conducted. Following this, sand filter pore water samples were collected within distances of 5 – 10 cm along vertical profiles.

Likewise, filter sand samples were collected. These were analysed by a five-step sequential extraction method to produce the vertical distribution of precipitated arsenic, iron and manganese in the sand filters. In other experiments, filter sand samples were brought into contact with groundwater free of arsenic in order to establish the mobility of arsenic bound to the filter sand precipitates.

Subsequently, the effect of residence time on removal efficiency was investigated by varying filter velocities. Also pore water samples were collected at times where filters were out of operation.

Finally, a full scale test with iron addition between serially connected filters was conducted.

Results

Waterworks in the County of Storstrøm show a positive correlation between the concentrations of iron in raw waters and the arsenic removal efficiencies. In agreement with this, removal efficiencies of arsenic at Holmegårdsvej and Elmevej Waterworks of 45 % and 75 % and raw water iron concentrations of 0.2 and 1.7 mg/l, respectively, were determined.

In the raw water the predominant part of the arsenic exists in the reduced oxidation state as As(III). In the reaction chamber a small part (2 – 5 %) of the raw water As(III) is transformed into As(V), while about 50 % of the iron is oxidised. The predominant part of the arsenic removal occurs in the filtration step, whereas just up to 5 % is removed prior to filtration. Arsenic removal occurs in the upper part of the filters simultaneously with the complete transformation of As(III) into As(V). Parallel to this, residual iron is oxidised.

In the lower part of the filters, a constant concentration level of As(V) occurs. For Holmegårdsvej and Elmevej Waterworks, the respective concentrations are app. 5 and 15 µg/l. The 15 µg/l arsenic concentration at Elmevej Waterworks is independent of filter velocity for filter velocities up to 4.5 meter/hour. Serial connection of filters does not enhance removal efficiency relative to the existing single filtration.

Iron, manganese and arsenic are vertically and homogeneously distributed in the waterworks filters. The precipitated amounts of these substances correspond to several annual productions of water. Filter sand arsenic concentrations of 0.2 and 1.3 g As/kg dry filter sand were determined for Holmegårdsvej and Elmevej Waterworks, respectively. Calculations show significant differences between the concentrations of arsenic in the iron oxide coatings at the two waterworks. Thus, at Holmegårdsvej Waterworks, the calculated arsenic concentration is 9,700 µg As per gram of iron oxides. At Elmevej Waterworks the iron oxide bound arsenic concentration was calculated at between 12,700 and 13,400 µg per gram of iron oxides. Comparison of arsenic concentrations in water and iron oxides at each of the two waterworks reveals a positive correlation between the iron oxide-bound arsenic concentration and the dissolved arsenic concentration in the lower part of the filters during operation.

The experiments conducted with filter sand samples show arsenic to be a mobile component of the filter sand coatings. 40 % of the total filter sand arsenic content is mobilised by wet extraction with a solution of phosphate. When samples of filter sand are immersed into arsenic-free groundwater, arsenic is released too.

Addition of 3 – 4 mg iron/l as Fe(II) between two serially connected filters at Elmevej Waterworks reduced the dissolved arsenic concentrations from 15 to below 5 µg/l in the bulk water above the filter sand of the last filter. This reduction in arsenic concentration occurs simultaneously with the precipitation of a significant part of the added iron. However, as the water infiltrates and runs through the filter sand, the dissolved arsenic concentrations increased to the initial 15 µg/l, after the precipitation of residual iron. This is due to the release of mobile arsenic from the filter sand.

Conclusions

In the filters of the two waterworks, the removal efficiency of arsenic is controlled by equilibrium between arsenic in the water and arsenic bound to the filter sand coatings. High filter sand concentrations of arsenic imply a lower boundary for the current removal efficiencies of arsenic. Hence, as the filter sand concentrations of arsenic are lowest at Holmegårdsvej and highest at Elmevej Waterworks, arsenic concentrations of the treated water are also lowest at Holmegårdsvej (5 µg/l) and highest at Elmevej Waterworks (15 µg/l).

The filter sand contains a pool of arsenic, which can be mobilised. Consequently, even if other abstraction wells with low arsenic concentrations were introduced, the water would be contaminated during water treatment by the release of mobile arsenic from the filter sand.

High filter velocities may cause lowering of removal efficiency if the residence times become insufficient for equilibrium conditions for As(V) sorption to the filter sand coatings

to be reached. At Elmevej Waterworks the removal efficiency is controlled by equilibrium for filter velocities up to 4.5 m/hour.

In agreement with literature studies, the results indicate arsenic sorption to iron oxides to be significantly more efficient for As(V) than for As(III). Oxidation of arsenic presumably occurs on the surface of manganese oxides precipitated on the filter sand surfaces.

As the water runs through the filters, arsenic concentrations are probably reduced primarily due to co-precipitation of As(V) with iron, and secondarily due to adsorption to pre-existing iron oxides.

Based on the investigations at Fensmark Waterworks it is not likely that the arsenic removal efficiencies can be improved by implementing simple changes in the operation conditions.

Recommendations

Either the filter sand will have to be replaced by new material, or the current pool of mobile arsenic will have to be reduced enough to produce equilibrium concentrations of arsenic below 5 µg/l.

The arsenic removal efficiency may be improved by bypassing the reaction chamber. This would minimise the loss of soluble iron prior to oxidation of arsenic into As(V). In addition, addition of iron before filtration may be required. In this connection with it should be ensured that As(III) is transformed into As(V) prior to the oxidation and precipitation of the added iron, or that As(III) oxidation and iron precipitation occur simultaneously.

Concerning an effective oxidation of As(III), problems may be encountered as a consequence of a possible filter sand replacement, by which the current pool of manganese oxides will be removed. Therefore, the establishment of a water treatment that includes double filtration (i.e. serially coupled sand filters) and addition of iron in between the two filtration steps may be necessary. For the first sand filter, filter sand from the current filters (e.g. at Holmgårdsvej Waterworks) can probably be reutilised, since this sand has proven its ability to oxidise effectively As(III) into As(V). For the second sand filter, new filter sand or filter sand that does not desorb arsenic to equilibrium concentrations above 5 µg/l, should be used.

Lee et al. (2003) describe a method by which the relatively expensive establishment of double filtration may potentially be needless. The authors add Fe(VI) instead of (or as a supplement to) Fe(II). Firstly, the added Fe(VI) may oxidise effectively As(III) into As(V) and subsequently, as the iron precipitate, the produced As(V) may co-precipitate.

1 Baggrund og projektets formål

Da arsen har en række sundhedsskadelige effekter på den menneskelige organisme, anbefalede WHO i 1993, at drikkevands maksimale indhold af arsen blev nedsat fra den da gældende grænseværdi på 50 µg/L til 10 µg/L (WHO, 1993). Med vedtagelse af EU direktiv 98/83/EF har den Europæiske Union fulgt denne anbefaling.

Med ikrafttrædelse af bekendtgørelsen "Vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg" i december 2003, har man i Danmark foretaget en implementering af de gældende regler i EU, så den højst tilladelige værdi for arsen i drikkevand nu er 10 µg/L. Det er besluttet her i landet, at grænseværdien skal administreres således, at koncentrationen af arsen i vand som forlader vandværkerne ikke må overskride 5 µg/L, idet der i nogle ledningsnet er risiko for frigivelse af arsen fra installationer, hvilket i givet fald vil forøge koncentrationen hos forbrugeren.

I perioden fra 1993 til 2002 er der i Danmark analyseret for arsen i 1271 prøver fra vandforsyningsboringer. I 281 af disse prøver er der påvist koncentrationer over 5 µg/L, hvilket svarer til 15,5 % af prøverne (Larsen & Larsen, 2003). Da arsen under de rette kemiske forhold kan bindes til jern- og manganoxider i sandfiltrene, kan der fra de fleste vandværker leveres drikkevand, som overholder den fastsatte grænseværdi på 5 µg/L.

Fra ca. 8 % af alle ca. 280 vandværker i Storstrøms Amt distribueres imidlertid rentvand med koncentrationer af arsen over 5 µg/L. Denne rapport beskriver undersøgelser udført på Elmevej og Holmegårdsvej Vandværker, der drives af Fensmark Vandværk i Holmegård Kommune. Elmevej Vandværk er det vandværk i Storstrøms Amt, hvor koncentrationen af arsen i rentvandet med 21 µg/L er højest.

Som følge af forskelligheder med hensyn til sammensætning af råvandet og driftsforhold på værkerne, er der store variationer i effektiviteten, hvormed arsen fjernes i vandbehandlinger. I dette projekt er det derfor valgt at lægge hovedvægten på at tilvejebringe et grundlag, for at kunne forbedre mulighederne for fjernelse af arsen i en traditionel vandbehandling.

Projektets formål er, at:

- opnå en forståelse for de processer, som kontrollerer fjernelse af arsen i forbindelse med en traditionel vandbehandling.
- efterprøve nogle simple ændringer på Fensmark Vandværk, som kan forbedre fjernelsen af arsen.
- danne grundlag for konkrete anvisninger, hvormed man med relativt simple og billige indgreb på de mindre vandværker, kan forbedre fjernelsen af arsen i vandbehandlingen.

2 Aspekter af arsens geokemi

I disse år er der internationalt en stor årvågenhed med hensyn til den naturligt betingede forekomst af arsen i ferskvandssystemet, hvilket har resulteret i en betydelig mængde ny faglitteratur om emnet. Det er valgt her at fremhæve aspekter vedrørende arsens geokemi, af særlig relevans for arsens kemiske optræden i sandfiltre i vandbehandlingen. For en uddybende diskussion af arsens geokemi i naturlige systemer kan henvises til Smedley & Kinniburgh (2002), og med hensyn til arsens kemi i vandbehandlinger kan henvises til Hering et al. (1996) og Hering et al. (1997).

2.1 Arsens kemi i vand

I naturlige systemer forekommer arsen i oxidationstrin: As(V), As(III), As(0) og As(-III). Under de redox-forhold som forekommer i grundvand og vandbehandlinger, vil arsen dog sædvanligvis primært forekomme som As(V) og As(III).

Stabilitetsforholdet mellem As(III) og As(V) er blandt andet afhængig af pH og temperatur, men generelt kan man sige, at den forekommer ved et redox-potentiale, hvor der også sker en omsætning mellem Fe(II) og Fe(III), det vil sige ved en pe omkring 0 (Cherry et al., 1979; Appelo & Postma, 1999a).

2.1.1 Kompleksdannelse i vandige opløsninger

I rene vandige opløsninger danner As(III) og As(V) komplekser med ilt og brint, og koncentrationen af frie ioner af arsen er ubetydelig. Ved pH forhold, som normalt forekommer i sandfiltre, er de dominerende As(V) komplekser H_2AsO_4^- og HAsO_4^{2-} , mens As(III) forekommer i form af H_3AsO_3 (Figur 1). Ved pH over 9 er det dominerende As(III) kompleks H_2AsO_3^- .

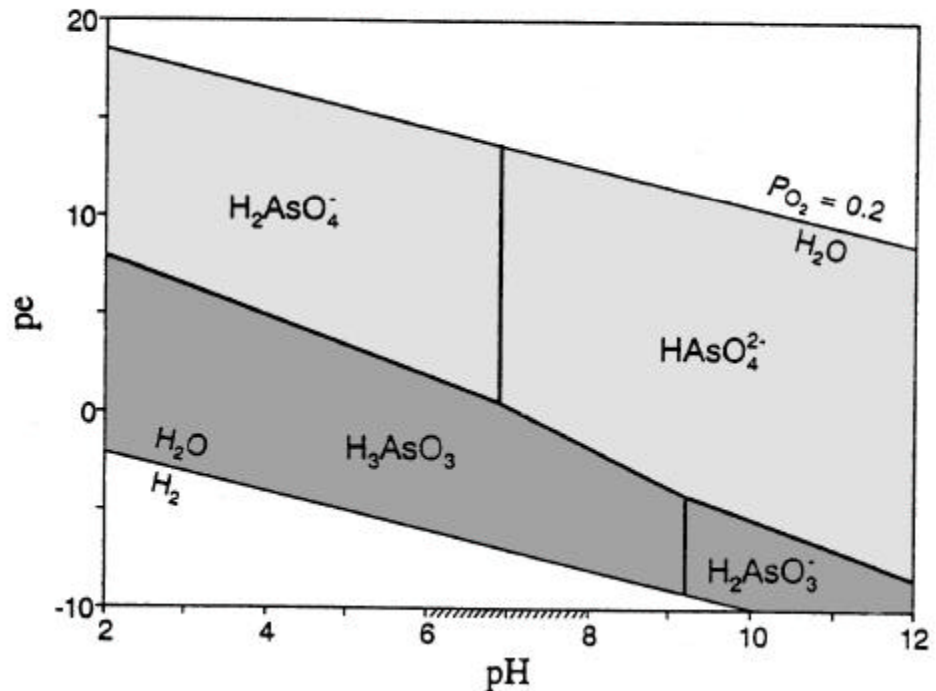
2.1.1.1 Kompleksdannelse med andre komponenter i vand

Arsen danner i naturligt grundvand hovedsageligt inorganiske komplekser (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Kompleksdannelser mellem arsen og andre komponenter i naturligt vand er undersøgt især for karbonationer (Kim et al., 2000; Lee & Nriagu, 2003) og for sulfid (Helz et al., 1995; Wilkin et al., 2003).

De væsentligste kompleksdannelser synes at forekomme mellem As(III) og sulfid. Disse kaldes samlet thioarsenitter og indeholder blandt andre komplekserne $\text{As}(\text{OH})_2\text{S}^-$, $\text{As}(\text{OH})\text{S}_2^{2-}$ og $\text{AsS}_3\text{H}^{2-}$.

I forbindelse med undersøgelsesprogrammet er der foretaget modelberegninger med det numeriske grundvandsgeokemiske program PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Disse beregninger er gennemført med anvendelse af ligevægtskonstanter fra Wilkin et al. (2003), og de viser, at mindre end 1 % af As(III) vil forekomme bundet i thioarsenitkomplekser i den vandtype, som forekommer på Fensmarks Vandværk.



Figur 1. Kompleksdannelse af arsen i rene vandige opløsninger ved naturligt forekommende redoxpotentialer (pe) og pH værdier (ved 25 °C). I det mørkegrå felt findes arsen som As(III) mens det lysegrå område markerer den oxiderede As(V). Det skraverede interval på x-aksen mellem pH 6 og 8 indikerer et normalt interval for pH i grundvand. Modificeret efter Appelo & Postma (1999a).

2.2 Transformation af arsen

Oxidation og reduktion af As(III) og As(V) kan forekomme både abiotisk og biotisk (Meng et al., 2003).

Abiotisk oxidation af As(III) med opløst ilt forløber meget langsomt. Således er en halveringstid på ét år foreslået i litteraturen (jf. Scott & Morgan, 1995). Med de givne opholdstider i sandfiltrene i danske vandværker, må det således formodes, at såfremt der forekommer oxidation af As(III) til As(V), må dette ske ved reduktion af andre forbindelser end ilt. Oxidation af As(III) med ilt kan dog forekomme ved katalyse af andre af systemets komponenter (Hug & Leupin, 2003).

As(III) kan oxideres relativt hurtigere via reaktioner på mineraloverflader. I flere undersøgelser er det således påvist, at As(III) kan oxideres effektivt på overfladen af manganoxider (Driehaus et al., 1995; Borho & Wilderer, 1996; Scott & Morgan, 1995; Chiu & Hering, 2000; Manning et al., 2002; Tournassat et al., 2002). Ifølge Scott & Morgan (1995) oxideres As(III) af overfladenært lokaliserede Mn(IV) i krystalgitteret, der reduceres til Mn(II). Oxideret arsen returneres efterfølgende som As(V) til vandfasen. En del af det reducerede Mn(II) adsorberes til overfladen indtil adsorptionskapaciteten er nået, og Mn(II) frigives herefter til vandfasen. En fuldstændig oxidation af 500 µg/L As(III) med manganmineralet birnessit (MnO₂) er påvist i løbet af ca. 1 time ved pH 7, med en koncentration af birnessit på 0,5 g/L (Driehaus et al., 1995). Manning et al. (2002) observerede fuldstændig oxidation af As(III) (>5000 µg/L) med 0,25 g birnessit/L i løbet af 30 minutter (pH 6,5).

Hurtig oxidation af As(III) til As(V) på overfladen af amorfe jernoxider kan katalyseres af opløst H₂O₂ (hydrogenperoxid), men i opløsninger uden H₂O₂ foregår oxidationen langsomt (Voegelin & Hug, 2003). Lignende resultater er opnået af Kim & Nriagu (2000). Produktet As(V) adsorberes i høj grad til overfladen af jernoxiderne i disse forsøg.

Uden kontakt til mineraloverflade kan As(III) oxideres af Fe(VI). Ved oxidationen af As(III) reduceres Fe(VI) til Fe(III) (Lee et al., 2003). Produktet As(V) kan medudfældes ved udfældningen af Fe(III) som jernoxid. Lee et al. (2003) foreslog anvendelsen af processen til fjernelse af arsen ved vandbehandling.

Af andre reaktioner hvorved As(III) kan oxideres til As(V), kan nævnes oxidation med ilt, katalyseret af opløst Fe(II) (Hug & Leupin, 2003). Såvel mikrobiologisk oxidation (Wilkie & Hering, 1998; Langer et al., 2001) som reduktion (Langner & Inskeep, 2000) af arsen er desuden påvist. Endvidere er reduktion af As(V) med H₂S under anaerobe forhold påvist af Rochette et al. (2000).

2.3 Arsens binding til jern- og manganoxider

Arsens evne til at bindes til jern- og manganoxider¹ er blevet særlig grundigt studeret siden slutningen af 1980'erne, og potentialet i at anvende jernoxider eller udfældning af disse i forbindelse med fjernelse af arsen er bredt accepteret. Manganoxider kan ligesom jernoxider binde arsen, men i mindre grad.

I forbindelse med bindingen af arsen til jern- og manganoxider er det væsentligt at skelne mellem *adsorption* og *medudfældning*. Ved adsorption bindes arsen til overfladen af oxider. Ved medudfældning indbygges arsen i oxiderne i forbindelse med at disse dannes. En sådan indbygning af arsen i oxiderne kan desuden benævnes *absorption*. Under ét benævnes binding af arsen ofte blot med ordet *sorption*.

2.3.1 Amorfe og velkrystallinske jernoxider

Der findes i alt 16 typer af jernoxider, som overordnet kan inddeles i amorfe og mere velkrystallinske former (Cornell & Schwertmann, 1996). I forbindelse med udfældningen af jern som jernoxid dannes først såkaldt amorft jernoxid, som er karakteristisk ved at atomerne i forbindelsen ikke forekommer i et velstruktureret atomgitter. Amorft jernoxid kan med tiden rekrystallisere til de mere velkrystallinske jernoxider, f.eks. magnetit, lepidocrosit, goethit og hematit. Hastigheden hvormed rekrystalliseringen foregår afhænger af forhold som pH og temperatur, og kan påvirkes af tilstedeværelsen af andre stoffer adsorberet til eller indbygget i jernoxiderne. Tidsperspektivet for signifikant rekrystallisering er bredt, i størrelsesorden dage til år.

Et jernoxids kapacitet til at binde arsen ved overfladeadsorption er bl.a. betinget af mineralets overfladeareal, idet der ved større overfladearealer er forholdsvist mange reaktive pladser på overfladerne, hvor arsen kan bindes. Amorfe jernoxider har et stort specifikt overfladeareal på helt op imod 600 m²/g jernoxid (Dzombak & Morel, 1990). Til sammenligning har mere velkrystallinske jernoxider lavere specifikke overfladearealer, typisk omkring 50 m²/g.

Fuller et al. (1993) påviser at gradvist mindre arsen adsorberes til amorft jernoxid, allerede inden for de første 144 timer efter at jernoxiderne er dannet. Denne observation viser, at antallet af *sorptionspladser* begrænses i forbindelse med rekrystalliseringen og reduktionen i specifikt overfladeareal.

2.3.2 Medudfældning og adsorption af arsen på jernoxider

Sorption af As(III) og As(V) til jernoxider afhænger i høj grad af pH (f.eks. Dixit & Hering, 2003). Da pH i vandbehandlinger er oftest er mellem 6 og 8, er der i den følgende gennemgang af litteraturen konsekvent udvalgt data, som er målt ved pH 7 ± 1, med mindre andet er nævnt.

¹ I denne rapport vil termen oxid blive anvendt generelt for jern- og manganforbindelser med oxid, hydroxid og oxyhydroxid, med mindre andet fremgår af teksten.

Udfældning af amorft jernoxid og medudfældning af arsen er tæt forbundne processer. Ved udfældning af amorft jernoxid dannes først meget små kolloider af jernoxid i vandfasen. Disse kolloider aggregerer efterfølgende ved Van der Waals kræfter til amorft jernoxid. Medudfældning af arsen indebærer at arsen adsorberes til kolloiderne og indbygges i den amorfe jernoxid idet kolloiderne aggregerer (Waychunas et al., 1993). Medudfældning af arsen med jern vil automatisk medføre at arsen absorberes til amorft jernoxid, mens adsorption af arsen kan ske til amorft jernoxid såvel som til velkrystallinske jernoxider. Sorption af arsen sker til jernoxidernes (eller jernoxidkolloidernes) overflader, og i særlig grad til anormaliteter på overfladerne (Waychunas et al., 1993).

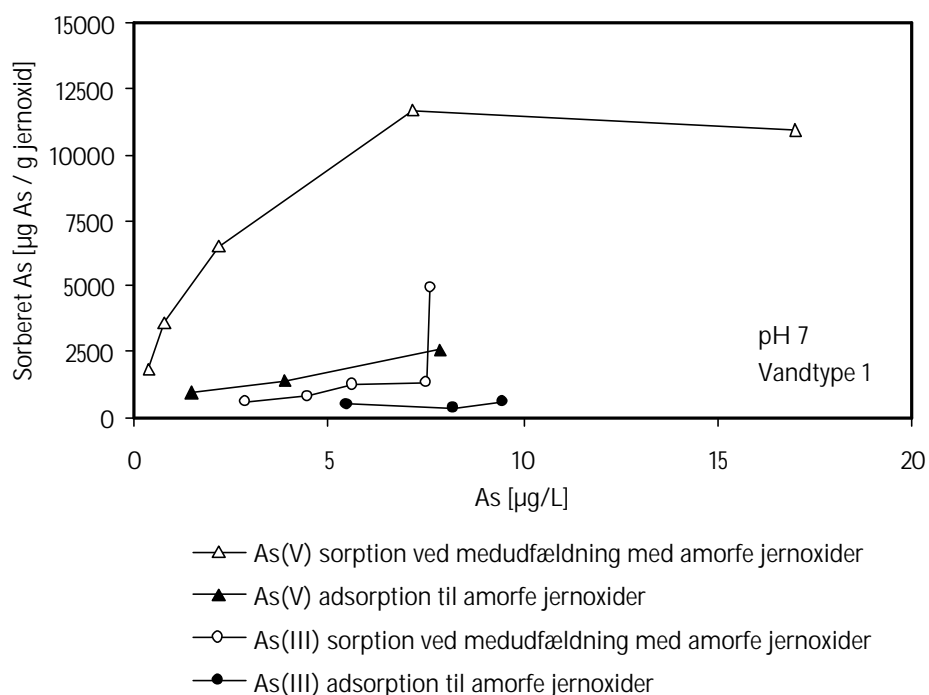
Flere studier viser, at medudfældning af arsen fører til en mere effektiv fjernelse end adsorption til allerede udfældede jernoxider (Waychunas et al., 1993; Hering et al., 1997). Dette skyldes et relativt større reaktivt specifikt overfladeareal på jernoxidkolloiderne, som dannes i vandfasen ved udfældningen af jernoxider (Waychunas et al., 1993). Desuden er der påvist større sorption af As(V) til jernoxider end As(III) i et stort antal undersøgelser (Bowel, 1994; Wilkie & Hering, 1996; McNeill & Edwards, 1997; Farquhar et al., 2002; Hering et al., 1997).

Sorption af arsen til amorfe jernoxider er studeret af bl.a. Hering et al. (1997). Disse undersøgelser angår bindingen af både As(III) og As(V) ved såvel medudfældning som adsorption til eksisterende amorfe jernoxider. Resultater fra forsøgene fremgår af Figur 2, hvor x-aksen viser ligevægtskoncentrationen af arsen i vandfasen og y-aksen viser koncentrationen af arsen i jernoxiderne, opgivet i enheden $\mu\text{g As/g jernoxid}$.

Det fremgår af Figur 2, at ved koncentrationer af As(V) over $5 \mu\text{g/L}$, vil der ved medudfældning forekomme en koncentration af arsen på omkring $12.500 \mu\text{g}$ per gram af de nydannede jernoxider. Dette vil forekomme som en ligevægtskoncentration mellem arsen i vandfasen og i jernoxiderne, således at stigende koncentration af arsen i vandfasen medfører stigende koncentration af sorberet arsen i jernoxiderne. Til sammenligning ses af Figur 2, at ved sammenlignelige koncentrationer af As(III), vil der maksimalt kunne forekomme $2.500 \mu\text{g As}$ per gram jernoxid.

Ved medudfældning af arsen i nydannede jernoxider, kan der således indarbejdes mere As(V) end As(III) i jernoxiderne, hvilket alt andet lige må betyde, at en transformation af As(III) til As(V) vil medføre en mere effektiv fjernelse af arsen.

Ved ligevægtsbetingelser vil der ved adsorption kunne indarbejdes mindre mængder arsen i jernoxiderne end tilfældet er ved medudfældning (Figur 2). Ved adsorption kan der således indarbejdes omkring $2.500 \mu\text{g}$ arsen per g jernoxid, hvilket kun er omkring $1/5$ af den mængde, som kan indarbejdes ved medudfældning. Der indarbejdes mindre As(III) end As(V) ved såvel medudfældning som ved adsorption, idet der ved medudfældning kun kan indarbejdes omkring $1.000 \mu\text{g As(III)}$ per g jernoxid, mens der adsorberes omkring $500 \mu\text{g}$ arsen per g jernoxid.

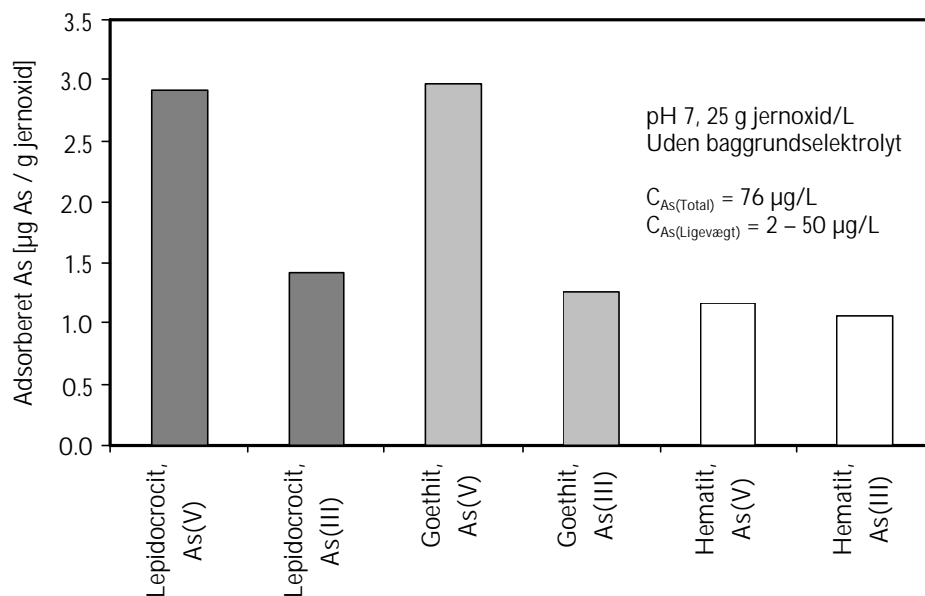


Figur 2. Sorption af As(III) og As(V) ved medudfældning med jern eller adsorption til allerede udfældede amorf jernoxider. Forsøgene er udført med naturligt vand, Vandtype 1. Vandkemien er vist i Tabel 1 side 26. Figuren er udarbejdet på baggrund af data fra Hering et al. (1997).

De højeste målte sorptionsdensiteter i forsøgene af Hering et al. (1997) var omkring 12.500 µg As/g jernoxid. I tilsvarende undersøgelser af Richmond et al. (2004) blev der målt koncentrationer af arsen i jernoxider på op mod 70.000 µg As/g jernoxid ved koncentrationer af arsen i vandfasen på omkring 500 µg/L.

Binding af arsen ved adsorption til velkrystallinske jernoxider, lepidocrocit, goethit og hematit er undersøgt af Bowel (1994). Resultaterne af denne undersøgelse viser, at mængden af arsen som kan indarbejdes i de velkrystallinske jernoxider er betydeligt mindre, end tilfældet er for de amorf jernoxider. Dette fremgår af Figur 3, hvor koncentrationerne af arsen i de velkrystallinske jernoxider er op til 3 µg arsen per g jernoxider, mens koncentrationerne i de amorf jernoxider i Figur 2 er op mod 2.500 µg arsen per g jernoxid.

As(V) bindes bedst til de velkrystallinske jernoxider lepidocrocit og goethit, mens bindingen af As(V) til hematit er omtrent halv så stor, eller 1,5 µg arsen per g jernoxid. Der bindes omkring 1,5 µg As(III) per gram til alle de tre undersøgte jernoxider. Disse forsøg er gennemført med en initial koncentration af arsen på 76 µg/L.



Figur 3. Binding ved adsorption af As(V) og As(III) til velkrystallinske jernoxider. Forsøgene er udført ved pH 7, men uden baggrundselektrolyt. Koncentrationen af arsen ved sorptionsforsøgenes begyndelse var 76 µg/L. Ligevægtskoncentrationerne var imellem 2 og 50 µg/L, afhængigt af hvor stor en andel af begyndelseskoncentrationen, der adsorberede. Data fra Bowel (1994).

2.3.2.1 Maksimal sorption af arsen på jernoxider

Ved meget høje koncentrationer af arsen i vandfasen kan der forekomme en mætning af oxidernes kapacitet til at binde arsen.

Fuller et al. (1993) målte således maksimale koncentrationer ved adsorption af As(V) til jernoxider på 213.000 µg As/g jernoxid. Ved medudfældninger kunne der opbygges koncentrationer af As(V) i jernoxider på op til 597.000 µg As/g jernoxid, hvilket svarer til 0,7 mol arsen per mol jern. Ved et så højt forhold mellem arsen er det tvivlsomt, om der rent faktisk er tale om medudfældning til jernoxid, eller om et eller flere arsenminerale i stedet dannes.

Dixit & Hering (2003) udførte forsøg med adsorption af As(V) til amorfte jernoxider, og påviste maksimale koncentrationer af arsen på 180.000 µg As(V)/g jernoxid (pH 4). Forsøg med adsorption af As(V) til goethit gav maksimale koncentrationer på 14.000 µg As(V)/g jernoxid. Koncentrationen af As(III) i amorfte jernoxid, goethit og magnetit blev målt til hhv. 220.000, 14.000 og 12.000 µg As(III)/g jernoxid.

Generelt kan det siges, at kapaciteten til at binde arsen således er højest for amorfte jernoxid, hvor forholdet mellem arsen og jern i udfældninger kan være så store som 10^5 µg As/g jernoxid. For de velkrystalliserede jernoxider er kapaciteten en størrelsesorden mindre, det vil sige 10^4 µg As/g jernoxid.

Til sammenligning kan nævnes, at der i denne undersøgelse er påvist koncentrationer af arsen i jernoxider i sandfiltre på mellem 8.000 og 13.000 µg As/g jernoxid

2.3.2.2 Model for fjernelse af arsen i en vandbehandling

McNeill & Edwards (1997) præsenterer en model, der beskriver fjernelsen af As(V) kvantitativt, i procent, som funktion af jernindholdet i råvandet:

$$\text{Fjernelse af arsen i procent} = \frac{K \cdot C_{Fe}}{1 + K \cdot C_{Fe}} \cdot 100\% ,$$

Formel 1

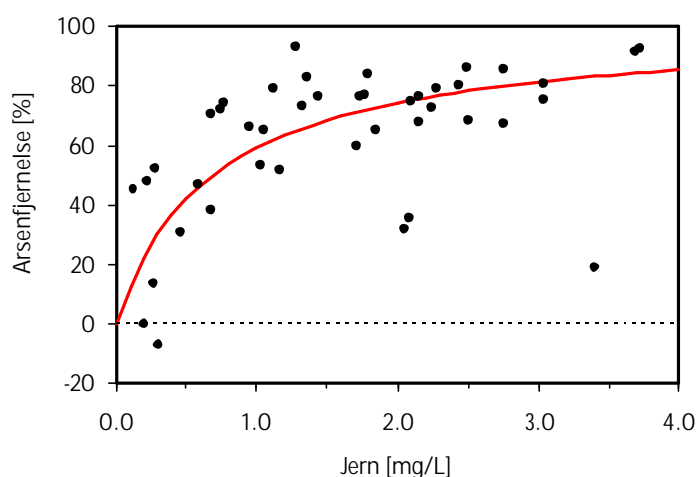
hvor C_{Fe} er koncentrationen af jern i råvandet og K er en konstant. For C_{Fe} i [mg/L] er K i [L/mg]. McNeill & Edwards fandt, at $K = 1,45$ L/mg gav det bedste fit til observationer fra en række vandværker i USA.

Ifølge modellen sker fjernelsen af arsen ved at arsen bindes til kolloider af jernoxid eller medudfældes i forbindelse med at kolloiderne dannes. Det er en forudsætning at sorptionskapaciteten ikke nås. I filtrene filtreres kolloiderne med sorberet arsen fra vandstrømmen, og arsen medudfældes med evt. restjern.

I Figur 4 er data fra en række vandværker i Storstrøms Amt vist sammen med McNeill & Edwards model. Data for det enkelte vandværk er beregnet på baggrund af gennemsnitsværdien af arsen- og jernkoncentrationerne i boringskontroller i værkets indvindingsboringer samt gennemsnitsværdien af koncentrationerne af arsen i rentvandsanalyser fra værket. Kun vandværker for hvilke koncentrationerne af arsen i indvindingsboringerne i gennemsnit er større end $5 \mu\text{g/L}$ er inddraget i figuren.

Det ses i Figur 4, at der er god overensstemmelse mellem modellens forudsigelser og data fra vandværkerne.

Figur 4 viser desuden en stærkere afhængighed af arsenfjernelsen med koncentrationen af jern ved lave end ved høje koncentrationer af jern. Fjernelsesprocenten af arsen øges fra 0 til 75 % ved en stigning i koncentrationen af jern fra 0 til 2 mg/L. Ved en stigning i koncentrationen af jern fra 2 til 4 mg/L øges fjernelsesprocenten af arsen kun med yderligere ca. 10 %, fra 75 % til 85 %. Med andre ord indikerer data fra Storstrøms Amt, at råvandets indhold af jern ved koncentrationer under omkring 2 mg/L er en betydelig begrænsende faktor for fjernelsen af arsen.



• Data fra Storstrøms Amt — McNeill & Edwards model (Formel 1)

Figur 4. McNeill & Edwards model (fuldtoptrukken rød linie) sammenlignet med data fra vandværker i Storstrøms Amt (punkter). Kun vandværker, hvor gennemsnitsværdien af arsenkoncentrationerne i det enkelte vandværks indvindingsboringer er større end $5 \mu\text{g/L}$ er inddraget. $K = 1,45$ er anvendt. Databehandling foretaget af Henrik Andersen, Storstrøms Amt.

2.3.3 Medudfældning og adsorption af arsen på manganoxider

Det er påvist i en række undersøgelser, at manganoxider har en evne til at binde arsen såvel på formen As(III) som As(V). Da manganoxider som tidligere nævnt også kan medvirke til oxidation af As(III) til As(V), vil det imidlertid være sorption af As(V), som kontrollerer koncentrationen af arsen ved ligevægt, i forbindelse med en sorption på manganoxider i et sandfilter.

Driehaus et al. (1995) bestemte adsorptionen af arsen til birnessit (MnO_2) ved ligevægtskoncentrationer af arsen på mellem ca. $40 - 400 \mu\text{g/L}$ i vandfasen (pH 7,5, 10 mM

NaNO₃). De højeste påviste koncentrationer af arsen i manganoxiderne var omkring 13.000 µg As/g birnessit. Ved en ligevægtskoncentration af arsen på ca. 40 µg/L i vandfasen var indholdet af arsen i manganoxiderne ca. 3.000 µg As/g birnessit.

Manning et al. (2002) bestemte koncentrationer af As(III) og As(V) til hhv. 20.200 og 3.850 µg As/g birnessit (pH 6,5, 0,1 M NaCl). Da adsorberet As(III) i disse forsøg hurtigt vil oxideres til As(V), er den høje koncentration af arsen på 20.200 µg As/g birnessit kun midlertidig, og ved fuldstændig oxidation vil koncentrationen derfor for As(V) være 3.850 µg As/g birnessit.

Sammenfattende kan det siges, at manganoxider har en kapacitet til at binde arsen, men at kapaciteten generelt er mindre end tilfældet er for jernoxider.

2.3.4 Konkurrence fra andre opløste stoffer

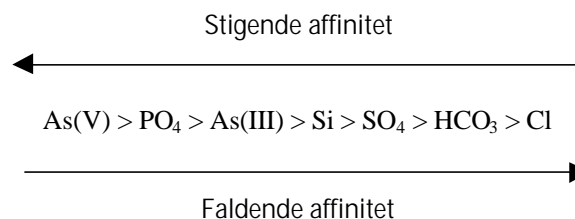
I grundvand findes naturligt en lang række stoffer, som kan mindske arsens binding til jernoxider. Da binding af arsen til jernoxider er væsentlig i vandbehandlingen, kan tilstedeværelsen af disse stoffer i vandet føre til en mindsket effektivitet i fjernelsen af arsen.

2.3.4.1 Effekt fra anioner og opløst organisk stof

Undersøgelser i faglitteraturen har i særlig grad fokuseret på hæmmende effekter fra anionerne fosfat, sulfat, bikarbonat og silicium på sorption af arsen til jernoxid (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Hering et al., 1997; Meng et al., 2000; Meng et al., 2002; Violante & Pigna, 2002; Waltham & Eick, 2002; Dixit & Hering, 2003; Vaishya & Gupta, 2003). Desuden foreligger undersøgelser af betydningen af organisk stof (Hering et al., 1997; Grafe et al., 2001; Redman et al., 2002) og af chlorid (Vaishya & Gupta, 2003).

Den generelle tendens er, at sorption af arsen hæmmes gradvist mere med stigende koncentrationer af ovennævnte stoffer. Dette skyldes, at stofferne konkurrerer med arsen om sorptionspladser på oxidernes overflade. Med stigende koncentrationer af stofferne optages således et stigende antal af de reaktive sorptionspladser, hvilket bevirker, at færre sorptionspladser er tilgængelige for arsen (Meng et al., 2002; Violante & Pigna, 2002).

Ud fra forsøg med As(V) og As(III), fosfat, silicium og bikarbonat beregner Meng et al. (2002) at stoffernes affinitet for jernoxid falder i rækkefølgen As(V) > PO₄ > As(III) > Si > HCO₃. Tilsvarende konkluderer Vaishya & Gupta (2003), at affiniteten for jernoxid for stofferne As(III), sulfat, bikarbonat og chlorid falder rækkefølgen As(III) >> SO₄ > HCO₃ > Cl. Meng et al. (2000) konkluderer, at effekten af sulfat og karbonat på sorption af As(III) og As(V) er ubetydelig, mens effekten af silicium er signifikant. Overordnet set må der derfor kunne foreslås følgende affinitetsrække for anionernes affinitet for jernoxid:



En forudsætning for rækkefølgen af stofferne i ovenstående affinitetsrække er, at stofferne optræder i ens koncentrationer. De ifølge affinitetsrækken relativt lave betydninger af sulfat, bikarbonat og chlorid støttes imidlertid i studier af Meng et al. (2002), Hering et al. (1996) og Hering et al. (1997). Dette til trods for, at disse stoffer typisk optræder i koncentrationer, der er størrelsesordener større end koncentrationerne af fosfat og silicium.

Modsat vil betydningerne af fosfat, særligt for As(III), og silicium ifølge affinitetsrækken være store. I grundvand kan koncentrationen af silicium være 100 til 1000 gange større end koncentrationen af fosfat. Silicium vil derfor reelt kunne have større betydning end fosfat for arsens binding til jernoxider.

Placering af organisk stof i affinitetsrækken vanskeliggøres af, at organisk stofs binding til oxidoverflader muligvis er karaktermæssigt forskellig fra de øvrige anioners (Hering et al., 1997). I afsnit 2.3.4.2 nedenfor, vil en egentlig kvantificering af betydningen af fosfat, silicium og organisk stof blive behandlet.

De indbyrdes positioner af As(V) og As(III) i affinitetsrækken indikerer, at tilstedeværelsen af konkurrerende stoffer påvirker sorption af As(III) betydeligt mere end af As(V). Dette er også konklusionen i flere undersøgelser (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Hering et al., 1997; Meng et al., 2002). Dette har stor betydning i vandbehandlingen, hvor man således må forvente, at konkurrencen fra anioner i vandet vil bevirke, at As(V) bindes bedre end As(III).

Det skal her nævnes, at undersøgelser i litteraturen har påvist, at As(III) kan sorberes til jernoxider i samme eller højere grad som As(V) ved neutral pH (Joshi & Chaudhuri, 1996; Manning et al., 1998; Raven et al., 1998; Sun & Doner, 1998; Dixit & Hering, 2003). Dette kan skyldes de forsøgsforhold, hvorunder undersøgelserne har været gennemført. På nær undersøgelsen af Joshi & Chaudhuri (1996), hvori der benyttes grundvand, sorberes As(III) og As(V) i disse undersøgelser til jernoxider i laboratorieforsøg fra rene vandige opløsninger med baggrundselektrolytter af NaOH, NaNO₃, HCl og lignende.

2.3.4.2 Kombinerede effekter af kationer og anioner

Betydningen af kationerne calcium og magnesium, som almindeligvis findes i dansk grundvand, er endvidere undersøgt i flere studier (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Hering et al., 1997; Meng et al., 2000; Vaishya & Gupta, 2003). Modsat effekten fra anionerne og organisk stof, fremmer calcium og magnesium sorption af arsen. Denne sorptionsfremmende effekt skyldes, at kationerne bevirker en mere positivt ladet oxidoverflade, som derved kan binde relativt flere af de negative ionkomplekser af As(V) (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996). I grundvand findes således både sorptionshæmmende, som sorptionsfremmende stoffer.

Ved en vurdering af effekter fra anioner, bør effekter fra kationer derfor medtages. Således reduceres i forsøg af Hering et al. (1996) sorption af As(V) (20 µg/L) fra 80 % i rene opløsninger til knap 70 % i opløsninger tilsat 75 µg/L fosfat. Ved tilstedeværelsen af 120 mg/L calcium i opløsninger uden fosfat øges sorption derimod fra de 80 % til 95 %. Calcium har i disse forsøg en tydelig sorptionsfremmende effekt. Ved samtidig tilstedeværelse af calcium og fosfat i de nævnte koncentrationer er sorptionen den samme, som med calcium alene, altså 95 %.

Betydelige hæmmende effekter af fosfat på sorption af As(III) og As(V) fra opløsninger uden calcium eller magnesium er desuden målt af Dixit & Hering (2003). Meng et al. (2002) observerer imidlertid, at ved koncentrationer af fosfat under 70 µM (6,7 mg/L) er virkningen med hensyn til sorption af As(V) ubetydelig i opløsninger med 300 µg/L arsen, 100 mg/L calcium, 20 mg/L magnesium, og 400 mg/L chlorid. For As(III) forekommer i samme system en reduktion på op mod 75 %.

Med hensyn til silicium viser Meng et al. (2000), at koncentrationer over 1 mg Si/L hæmmer sorption af As(III) og As(V) på jernoxid. Ved en koncentration af silicium på 5 mg/L blev der således påvist en reduktion på 22 %. Denne reduktion udeblev i opløsninger, hvor der samtidig var calcium og magnesium i koncentrationer på hhv. 18 og 7 mg/L.

For opløst organisk stof er det i forsøg af Hering et al. (1997) påvist, at sorption af As(V) kan hæmmes betydeligt ved koncentrationer af organisk stof på over 2 mg/L, særligt ved medudfældning af arsen med jern. Ved 4 mg/L faldt sorption af As(V) således fra ca. 100 % til 30 %. Ved tilstedeværelsen af calcium (120 mg/L) var sorption af As(V) imidlertid upåvirket af en koncentration af opløst organisk stof på 4 mg/L.

2.3.4.3 Sorption af arsen fra grundvandstyper

Kvantificering af effekterne ved opstilling af modeller er forsøgt for fosfat, calcium og sulfat i kombination af Hering et al. (1996) og Wilkie & Hering (1996) og for silicium alene af Meng et al. (2000). Kvantitativt leverer disse modeller dog ikke gode resultater, om

end kvalitativt. Da de kombinerede effekter fra flere stoffer endvidere har vist sig ikke at svare til summen af effekterne fra det enkelte stof, vil en mere empirisk (holistisk) tilgang til en kvantificering af de kombinerede effekter i grundvand i det følgende blive anvendt.

Dette vil ske med baggrund i studiet af Hering et al. (1997). I dette studie undersøges sorption af As(III) og As(V) fra to grundvandstyper. Dette studie leverer derfor som udgangspunkt et sammenligningsgrundlag for nærværende undersøgelse. Sammensætningen af de to vandtyper fremgår af Tabel 1. Det ses, at koncentrationen af fosfat er hhv. 150 µg/L og 60 µg/L i Vandtype 1 og 2. Koncentrationen af opløst organisk stof (NOM) er i begge vandtyper over 2 mg/L, hhv. 8,25 og 6,5 mg/L. Med mindre sorptionsfremmende effekter fra calcium og magnesium er betydelige, vil alene koncentrationerne af fosfat og organisk stof i vandtyperne medføre en markant reduktion i sorption af arsen.

Tabel 1. Vandkemi i naturligt vand anvendt til forsøg af Hering et al. (1997).

Parameter	Vandtype 1 [mg/L]	Vandtype 2 [mg/L]
Ca	22	65
Na	46	93
Mg	11	26,5
SO ₄	59	234
Cl	50	87
PO ₄	0,15	0,06
TOC ^a	3,3	2,6
NOM ^b	8,25	6,5
Total alkalinitet ^c	1,34	2,22
Turbiditet ^d	0,71	0,93

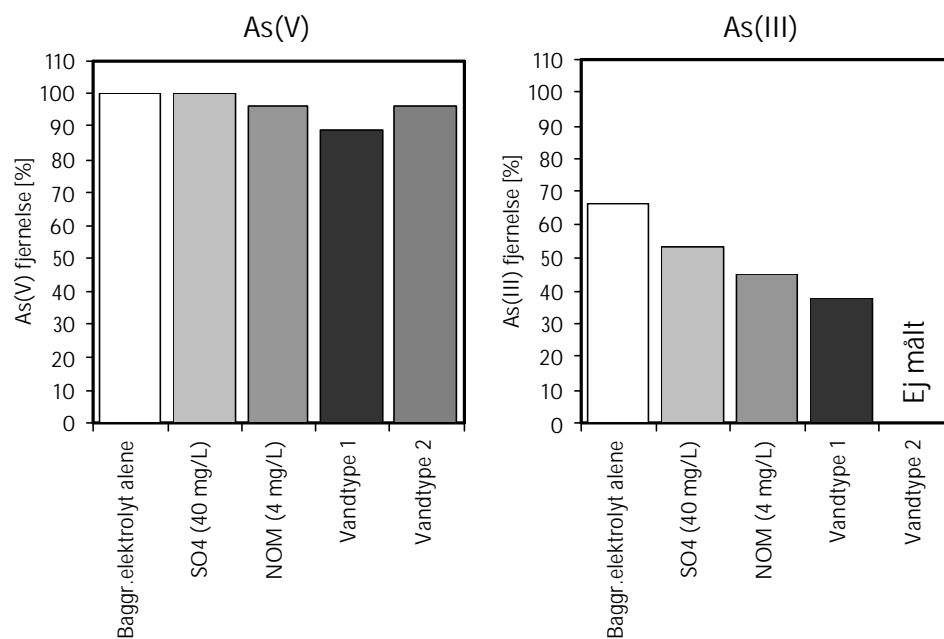
^a Total organic carbon.

^b Natural Organic Matter (opløst organisk stof). Beregnet som TOC × 2,5.

^c Angivet i enheden meq/L.

^d NTU.

Resultater fra forsøgene er angivet i Figur 5. Det ses af figuren, at sorption af As(V) fra Vandtype 1 reduceres med op til 15 %, mens sorption af As(III) reduceres med 45 %. Sorption af arsen fra Vandtype 2 er bedre end fra Vandtype 1, på trods af at Vandtype 2 har et højere indhold af sulfat, chlorid og bikarbonat (alkalinitet). Hering et al. (1997) vurderede, at calcium modvirkede sorptionshæmmende effekter fra de øvrige opløste stoffer.



Figur 5. Sorption af 20 µg/L As(V) og 9 µg/L As(III) ved medudfældning med 4,9 mg/L FeCl₃ (1,69 mg Fe³⁺/L) fra opløsninger med baggrundselektrolyt (0,01 M NaNO₃, 0,001 M NaHCO₃) tilsat SO₄ eller naturligt organisk stof (NOM), samt fra Vandtype 1 og 2 (se Tabel 1). Forsøgene er udført ved pH 7. Data fra Hering et al. (1997).

Resultaterne vist i Figur 5 er desuden i overensstemmelse med en lavere følsomhed for vandkemi for As(V) end As(III). Således reduceres sorption af As(III) relativt mere ved tilstedeværelsen af sulfat eller NOM i opløsningen, eller ved sorption fra Vandtype 1.

For tilfældet Fensmark Vandværk er det på baggrund af disse undersøgelser sandsynligt, at tilstedeværelsen af calcium og magnesium i vandet vil bevirke tilsvarende sorptionsfremmende effekter, hvad angår fjernelsen af arsen ved sorption til jernoxider. Koncentrationerne af calcium i vandet til Fensmark Vandværk er mellem 60 og 80 mg/L, og koncentrationer af fosfat i vandbehandlingen er målt til mellem 2 og 26 µg/L. Koncentrationer af opløst organisk stof er ikke bestemt i denne undersøgelse.

3 Undersøgellesstrategi

Råvandet som pumpes ind til Fensmark Vandværks to værker, Elmevej Vandværk og Holmegårdsvej Vandværk, kommer fra Danien kalken og sandlag over kalken. Grundvandstypen er en reduceret grundvandstype med opløst Fe(II), Mn(II) og As(III). Koncentrationen af arsen er 20 – 32 µg/L i råvandet og mellem 7 og 21 µg/L i det behandlede vand.

Med udgangspunkt i den eksisterende viden vedrørende fjernelse af arsen i vandbehandlinger ved samtidig udfældning af jern- og manganoxider, samt ovennævnte forhold på Fensmark Vandværk, skal denne undersøgelse optimalt fremskaffe oplysninger om følgende forhold:

- hvor i vandbehandlingen forekommer den nuværende fjernelse af arsen?
- hvilke processer er styrende for fjernelsen af arsen?
- hvilke hindringer er der for at forbedre effektiviteten af fjernelsen af arsen?
- hvilke simple metoder kan bringes i anvendelse for at optimere processerne, hvormed arsen fjernes i vandbehandlingen?

Undersøgelsens første del blev derfor udført med det formål, at etablere et overblik med hensyn til kemiske ændringer i de forskellige trin i vandbehandlingen på de to værker. Der blev især lagt vægt på koncentrationen af arsen og oxidation af As(III) til As(V). Der blev i denne del af undersøgelsen foretaget en vandkemisk karakterisering af vandet i følgende forskellige trin i vandbehandlingen: 1) af råvandet som blev pumpet ind til vandværkerne, 2) af vandet i reaktionsbassinerne, 3) af vandet som løb ind i udvalgte filtre samt 4) af vandet i rentvandstanken.

Herefter blev der gennemført detaljerede undersøgelser af udvalgte filtre med henblik på en identifikation af processer, som kontrollerer fjernelsen af arsen. I disse undersøgelser blev der udtaget prøver af vand og filtersand i vertikale profiler ned gennem filtrene. I laboratoriet blev der efterfølgende foretaget ekstraktioner af filtersandet især med henblik på en beskrivelse af forekomsten af jern, mangan og arsen i materialet. Desuden blev der udført laboratorieforsøg til bestemmelse af frigivelsen af arsen fra filtersandet til rent vand.

Efter der var opnået et relativt godt kendskab til de styrende processer, blev der gennemført mindre ændringer i driftsforholdene på værkerne, med henblik på en forbedring af fjernelsen af arsen. Indledningsvist blev det undersøgt, om strømningshastigheden i filtrene har en betydning for effektiviteten af fjernelsen af arsen. Denne del af undersøgelsen blev gennemført ved tre strømningshastigheder, og med samtidig udtagning af vandprøver i vertikale profiler gennem filtrene.

Da publicerede resultater viser, at især medudfældning af arsen med jern effektivt kan fjerne arsen ved vandbehandlingen, blev derefter gennemført undersøgelser ved tilsætning af Fe(II) imellem serieforbundne filtre.

4 Benyttede metoder

4.1 Vandværksundersøgelser

4.1.1 Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk

Fensmark Vandværk driver to værker, Elmevej Vandværk og Holmegårdsvej Vandværk. Værkerne er opført i hhv. 1970 og 1937. Holmegårdsvej Vandværk er senest renoveret i 1997. Til værkerne oppumpes vand fra fire indvindingsboringer. Storstrøms Amts boringskontrol har påvist forhøjede koncentrationer af arsen på 20 – 32 µg/L i de fire boringer. Efter vandbehandlingen på værkerne overskrides kvalitetskravet på 5 µg/L for afgang fra vandværk. Ifølge seneste analyse (efterår 2004) fra Fensmark Vandværks analyseinstitut er koncentrationerne af arsen ved afgang fra værkerne 21 µg/L (Elmevej Vandværk) og 7,6 µg/L (Holmegårdsvej Vandværk)².

Vandværksundersøgelserne i nærværende undersøgelse har hovedsageligt været koncentreret om Elmevej Vandværk, idet overskridelsen af kvalitetskravet for arsen ved afgang fra værket her er størst. Forholdet mellem arsen og jern (As/Fe-forholdet) i råvandet, der indvindes til Elmevej Vandværk er højt (140 µg As/mg Fe). Dette betyder, at der kun er lidt jern til rådighed i forhold til arsen ved fjernelsen af arsen i vandbehandlingen. Holmegårdsvej Vandværk er medtaget i undersøgelsen, idet As/Fe-forholdet i råvandet her er 10 gange lavere (10 µg As/mg Fe) end på Elmevej Vandværk.

4.1.1.1 Produktion og indvindingsboringer

Elmevej Vandværk producerer ca. 45.000 m³/år, som hovedsageligt (>90 %) indvindes fra boringerne DGU-nr. 234.346 og 216.397, der hver yder op til hhv. 20 og 6 m³/time. Mellem 5 – 10 % af den samlede indvinding til Elmevej foregår fra boringerne DGU-nr. 216.557 og 216.629. Den samlede indvindingsydelse til værket er typisk 20 – 26 m³/time i nattimerne, idet der indvindes fra en eller begge boringer.

Holmegårdsvej Vandværk producerer ca. 150.000 m³/år, som indvindes fra boringerne DGU-nr. 216.557 og 216.629. Indvindingsydelse til dette værk er 40 – 90 m³/time, idet boringerne yder 40 og 50 m³/time. Holmegårdsvej Vandværk er i drift 4 – 6 timer i døgnet, fordelt på to perioder (formiddag og aften). Alt efter forbrug indvindes fra en eller begge boringer.

I de fire indvindingsboringer indvindes fra den øvre del af Danien kalkmagasinet (bryozokalk). Desuden er 216.557 og 216.629 filtersatte i glacialt grus, der over- og underlejres af blåler. Magasinerne er artesiske og en gennemgang af borejournalerne indikerer, at der ikke opstår frit vandspejl ved pumpning.

Ved niveauspecifik prøvetagning i to af Fensmark Vandværks indvindingsboringer, 216.346 og 216.629, er der påvist ubetydelig variation i koncentrationen af arsen med stigende dybde i den udnyttede del af magasinerne. Resultaterne fra boringsundersøgelsen er præsenteret i Bilag F. I Fensmark Vandværks øvrige indvindingsboringer er de geologiske og udbygningsmæssige forhold sammenlignelige med forholdene i de to undersøgte boringer. På den baggrund er det konkluderet, at der ikke kan opnås reduktion i råvandets koncentrationer af arsen, ved en eventuel ændring af indvindingsboringernes udbygninger.

² Forskelle mellem koncentrationer af arsen målt af evt. analyseinstitut og målt af Miljø & Ressourcer DTU kan skyldes forskelle i behandlingen af vandprøver. F.eks. filtreres prøverne i nærværende undersøgelse gennem 0,1 µm filtre. Derved filtreres arsen bundet til partikler på over 0,1 µm fra prøverne.

Oplysninger fra Storstrøms Amt viser desuden, at der omkring Fensmark findes områder, hvor der i boringskontroller er påvist koncentrationer af arsen på mindre end 5 µg/L. Særligt i et område syd for jernbanen mellem Holme-Olstrup og Ny Holsted (ca. 3 km syd for Fensmark) tyder resultater fra de nuværende boringer på, at der her findes grundvand med lave indhold af arsen. Det vurderes imidlertid, at omkostningerne til rørlægning og etablering af nye kildepladser vil være væsentligt større end omkostningerne til fjernelse af arsen i vandbehandlingen. I forbindelse med en langsigtet vandressourceforvaltning kan dette område dog indgå som muligt nyt indvindingsområde.



Figur 6. Filtre i drift, Elmevej Vandværk.

4.1.1.2 Vandbehandlingen

På Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk foretages en traditionel dansk vandbehandling. Ved tilgangen til værkerne luftes/iltes råvandet ved gennemløb af et bakke-luftningsaggregat, hvorefter vandet løber til reaktionsbassinet. Fra reaktionsbassinet føres vandet videre til parallelt forbundene åbne filtre (Figur 6) og fra udløbet af disse til rentvandsbeholderen. Filtrene på de to vandværker returskylles omkring hver fjerde uge. Alle målinger på værkerne er foretaget på tidspunkter hvor mellem 10 % og 20 % af det normalt behandlede vandvolumen mellem hvert returskyl har gennemløbet filtrene, dvs. mellem 3 og 6 døgn normaldrift efter returskyl.

Filtermaterialet i filtrene på Holmegårdsvej Vandværk blev senest skiftet omkring 1998, mens filtersandet på Elmevej Vandværk er fra 1980. Ifølge Dahlgaard A/S, som forestod skiftet af filtermaterialet på Holmegårdsvej Vandværk, er filtermaterialet opbygget som vist i Tabel 2.

Tabel 2. Opbygningen af filtermaterialet på Holmegårdsvej Vandværk (jf. Vidkjær, 2004).

Filtermateriale	Kornstørrelse [mm]	Lagtykkelse [cm]	Dybde [cm]
Antracit	2,5 – 4	25	25
Podelag	Ej oplyst	5	30
Filtersand (kvarts)	1 – 2	45	75
Filtersand (kvarts)	2 – 3	8	83
Filtersten (bærelag)	5 – 9	6	89
Filtersten (bærelag)	10 – 15	6	95
Filtersten (bærelag)	15 – 30	6	101

I forbindelse med denne undersøgelse er der udtaget prøver af filtersandet på Holmegårdsvej Vandværk ned til en dybde af 70 cm. Indtil denne dybde er en lagdeling af såvel antracit vs. filtersand, som de enkelte kornstørrelser (Tabel 2) ikke identificeret ved øjesyn (dog lidt grovere og med enkelte filtersten på 5 – 9 mm i dybdeste prøve). Dette tyder på at filtermaterialet er blevet omlejret, evt. i forbindelse med returskyl.

For Elmevej Vandværk har det ikke været muligt at indhente tilsvarende oplysninger om filtermaterialets opbygning. Tilsvarende Holmegårdsvej Vandværk gælder det for Elmevej Vandværk, at der ved øjesyn ikke er observeret nogen lagdeling af filtermaterialets kornstørrelser med dybden.

På begge værker er mængden af filtermateriale blevet reduceret gennem tiden, således at den totale tykkelse af filtermateriale er mindsket. Tykkelsen er derfor opmålt i forbindelse med undersøgelsesprogrammet.

4.1.1.3 Hydrauliske driftsparametre

Vandværkernes dimensioner er angivet i Tabel 3, sammen med beregnede typiske opholdstider i reaktionsbassin og sandfiltre samt filterhastigheder i sandfiltrene. I forbindelse med prøvetagninger blev der kørt med stabil drift i minimum 1 time før indsamling af vandprøver. Dette blev gjort for at sikre stationære forhold under prøvetagningen.

Når værkerne er i drift står der en ca. 25 – 50 cm vandsøjle over filtersandet. Vandstanden i filtrene stiger med stigende indvindingsydelse. I denne undersøgelse ønskes en klar skelnen mellem de reaktioner, der foregår i filteret og de reaktioner, der foregår i reaktionsbassinet. Derfor henføres her volumen af dette frie vand til reaktionsbassinet i forbindelse med beregningen af opholdstider for filtre og reaktionsbassin. Dette er baggrunden for at volumen af vandet i reaktionsbassinet ikke er konstant (kolonne 2). Som konsekvens heraf er opgivne opholdstider for filtrene (kolonne 10) at betragte som vandets gennemløbstid i filtersandet (dvs. den gennemsnitlige tidsperiode der går, fra en vandpartikel overgår til at være porevand i filtersandet, til samme vandpartikel løber ud af filterets bund).

Tabel 3. Driftsparametre og dimensioner for vandværkerne. Beregningerne er gennemført for forskellige indvindingsydelser.

Vandværk	Indvindingsydelse	Reaktionsbassin		Filtre								
		Volumen ^a	Opholdstid ^b	Antal	Samlet areal	Lagtykkelse filtermateriale	Volumen	EBC ^c	Total porøsitet	Opholdstid ^d	Filterhastighed ^e	Middel porevands-hastighed ^f
Kolonne-nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Enhed:	[m ³ /h]	[m ³]	[min]	[stk.]	[m ²]	[m]	[m ³]	[min]	[m ³]	[min]	[m/ti me]	[m/ti me]
Elmevej	20	16,7	50	3	13,5	0,85	11,5	34	3,4	10,3	1,48	4,9
	26	17,4	40					26		7,9		
Holmegårdsvej	40	18,3	28	4	15,8	0,90	14,3	21	4,3	6,4	2,52	8,4
	90	20,7	14					10		2,9		

^a Sum af volumen af reaktionsbassin (12 m³) og volumen af frit vand over filtersandet i filtrene (sidstnævnte er vurderet for den enkelte indvindingsydelse fra observationer på værkerne).

^b Samlet opholdstid for reaktionsbassin inklusiv volumen af frit vand over filtersandet i filtrene (sidstnævnte er vurderet for den enkelte indvindingsydelse fra observationer på værkerne). Beregnet som $V_{\text{reaktionsbassin}}/Q$.

^c Empty Bed Contact Time = V_{filter}/Q .

^d Reel middelopholdstid for vandet i filterenes porerumsvolumen.

^e Filterhastigheden = darcyhastigheden.

^f Beregnet som $[\text{filterhastigheden}] \times [\text{porøsiteten}]^{\frac{1}{2}}$. Porøsiteten antages lig 0,30.

4.1.1.4 Strømningsforhold

Strømningsforholdene i filtrene er undersøgt med henblik på at vurdere, hvorvidt strømmingen i filtrene er laminar eller turbulent, og i særdeleshed, om et skift mellem laminar og turbulent strømning forekommer ved variation af værkernes produktion.

Reynolds tal, R_e , for strømning gennem porøst medie, benyttes til at vurdere strømningens karakter, idet R_e skal være mindre end 1, for at man kan antage laminar strømning (Freeze & Cherry, 1979). Værdier af R_e mellem 1 til 10 ligger i et usikkerhedsinterval, hvor det ikke er muligt at sige, om strømmingen laminar eller turbulent. Reynolds tal beregnes med formlen:

$$R_e = \frac{rud}{m}$$

Formel 2

hvor ρ er vands specifikke massefylde (1000 kg/m^3), v er filterhastigheden (darcyhastigheden) i m/s, d er den gennemsnitlige diameter af sandkornene (vurderet fra prøver til ca. 2,5 mm) og μ er vand dynamiske viskositet ($0,001 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$) (Freeze & Cherry, 1979).

Filterhastighederne ved typiske strømningshastigheder er beregnet og vist i Tabel 3. I Tabel 4 er de samhörende værdier af R_e beregnet.

Det ses i Tabel 4 at R_e i alle tilfælde ligger i usikkerhedsintervallet mellem 1 og 10. På baggrund af disse R_e -værdier er det usikkert, om strømmingen er laminar eller turbulent. Man kan sige, at strømmingen ifølge Reynolds tal må befinde sig i en overgangszone mellem laminar og turbulent strømning. Usikkerheden gør, at vi i det følgende vil se bort fra, om der optræder laminar eller turbulent strømning.

4.1.1.5 Valg af indvindingsboringer

Det forhold at fjernelsen af arsen traditionelt knyttes til medudfældning med jern eller adsorption til allerede udfældede jernoxider dannede grundlag for udvælgelsen af de indvindingsboringer, værkerne benyttede under prøvetagningerne.

For hvert værk blev der udvalgt én blandt værkets normale indvindingsboringer. På Elmevej Vandværk blev der udelukkende indvundet vand fra boringen DGU-nr. 216.346. Denne boring har et lavt jernindhold samtidig med en højt indhold af arsen. På Holmegårdsvej Vandværk blev der indvundet vand fra boringen DGU-nr. 216.629. Denne boring har et højt indhold af jern sammen med et højt indhold af arsen.

De boringer, der i den daglige drift leverer vand til hvert af værkerne har omtrent samme vandkemi (samme elektriske ledningsevne, alkalinitet, pH, temperatur, og omtrent samme koncentrationer af vandets hovedkomponenter), og koncentrationerne af jern og arsen er ligeledes de samme (Vidkjær, 2004). Begge indvindingsboringerne til Holmegårdsvej Vandværk har således høje jernkoncentrationer, i forhold til de boringer, der leverer vand til Elmevej Vandværk. Det antages derfor, at valget af én boring til hvert værk ikke har haft signifikant betydning for de målte resultater.

En del af undersøgelsesprogrammet sigtede dels mod en sammenligning af fjernelsen af arsen på de to værker, og dels mod at bestemme betydningen af reaktionsbassinet i forhold Tabel 4. Beregnede værdier af Reynolds tal for strømmingen i filtrene i typiske driftssituationer på vandværkerne.

Vandværk	Indvindingsydelse [m ³ /time]	Filterhastighed, v [m/time]	R_e [-]
Elmevej	20	1,48	1,03
	26	1,92	1,33
Holmegårdsvej	40	2,52	1,75
	90	5,70	3,95

til filtrene for fjernelsen af arsen. For at skabe det bedste grundlag for en sammenligning mellem værkerne, blev det tilstræbt at anvende omkring samme strømningshastighed på hvert af værkerne, idet værkerne har omtrent samme dimensioner (Tabel 3 side 31). Strømningshastigheden på Elmevej Vandværk var $20 \text{ m}^3/\text{time}$ mens strømningshastigheden på Holmegårdsvej Vandværk af praktiske grunde kun kunne sænkes til $27 \text{ m}^3/\text{time}$, fra den normale minimumsproduktion på $40 \text{ m}^3/\text{time}$. Med disse flow var Reynolds tal for værker næsten ens, hhv. 1,03 og 1,18, hvilket sandsynliggør at strømningsforholdene i filtrene var ens.

4.1.2 Udtagning af filtersandprøver fra sandfiltre

Til udtagning af prøver af filtersand fra filtrene blev anvendt en sandspand af rustfrit stål (\varnothing 8 cm) med klap af polyethylen (PE). Efter at have drænet filteret blev først det øverste lag sand (indtil < 1 cm dybde) skrabet sammen og indsamlet i en plasticpose (1. prøve) i et område over og omkring det sted, hvor der skulle prøvetages med sandspanden. Herefter blev sandspanden presset ned i den første ønskede dybde, taget op og indholdet blev tømt ud i en plasticpose. Efterfølgende blev sandspanden forsigtigt ført ned i hullet igen, og derfra banket yderligere ned. Denne fremgangsmåde blev derpå gentaget til de næste ønskede dybder.

Efterfølgende blev poserne lukket, og de blev anbragt i medbragt køleboks ved ca. $4 - 7 \text{ }^\circ\text{C}$ og senest 8 timer senere overført til køleskab ($7 \text{ }^\circ\text{C}$) i laboratoriet indtil analyse.

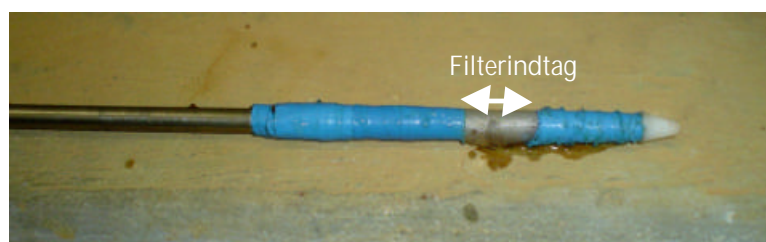
Alle prøver er indsamlet minimum 0,5 m bort fra filterets kanter.

4.1.3 Udtagning af vandprøver fra sandfiltre

Der er udtaget vandprøver fra Filter 1 og 2 på Elmevej Vandværk og fra Filter 2 på Holmegårdsvej Vandværk.

4.1.3.1 Udstyr til prøvetagning

Til prøvetagningen fra filtrene blev anvendt et 150 cm langt rustfrit stålør med filterindtag nær den ene ende (Figur 7) og påmonteret ca. 50 cm PVC-slange i den anden ende. Rørets ydre og indre diameter var henholdsvis 10 og 7 mm. Filterindtaget bestod af 4 huller á 3 mm i diameter, som er udboret over en afstand på ca. 2 cm. Over hullerne blev et nylon-net påsat med tape for at hindre sand og grus i at lukke hullerne. For enden af PVC-slangen var påsat en 3-vejs luerlock-ventil.



Figur 7. Filterindtag på stålør anvendt til udtagning af prøver af porevand fra filtre.

4.1.3.2 Procedure for prøvetagning

Prøverne af filtrenes porevand blev udtaget minimum 0,5 m fra filterets kanter, tilsvarende området hvor prøverne af filtersand blev indsamlet.

Prøvetagningen blev foretaget ved at trykke rørets indtag ned i den ønskede prøvetagningsdybde, eller, hvis der blev målt i filterdybden "0 cm" ved at anbring rørets indtag ca. 2 cm over filtersandet. Derpå blev prøven udtaget ved at påføre et sug ved luerlock-ventilen, idet der blev anvendt enten en 60 mL sprøjte (BD Plastipak) direkte på luerlock-ventilen eller en peristaltisk pumpe med en siliconslange påsat luerlock-ventilen. I begge tilfælde blev prøven udtaget med en strømningshastighed på mellem 30 – 40 mL/min. De første 200 mL blev kasseret, hvorefter prøven blev indsamlet. Prøverne blev udtaget med 10 – 25 min interval.

4.1.4 Prøvetagning i vandbehandlingstrin

Der er udtaget prøver til fuld vandkemisk analyse fra følgende fire trin i vandbehandlingen: 1) råvand, 2) udløb reaktionsbassin, 3) udløb filter og 4) rentvandstank.

Ved undersøgelsen på Elmevej Vandværk blev prøven af råvandet udtaget ved boringen ca. 100 m fra vandværket, mens råvandsprøven på Holmegårdsvej Vandværk blev taget fra en hane ved indløbet til vandværksbygningen. Prøven ved udløbet fra reaktionsbassinet (indløbet til filteret) blev udtaget i røret, hvor vandet ledes op i filteret, og således ikke i selve det frie vand over filteret. Prøven fra udløbet af filteret blev taget fra en hane på hævertrøret, der fører vandet fra filteret mod rentvandstanken og er repræsentativ for netop det pågældende filter.

Prøverne blev udtaget med 60 mL sprøjte og håndteret som beskrevet i afsnit 4.3.1 og 4.3.2.

4.1.5 Variation af opholdstid i filtre

4.1.5.1 Justering af strømningshastighed

For at variere på vandets opholdstid i filteret (Filter 1, Elmevej Vandværk) blev strømningshastigheden til filteret justeret. Tre strømningshastigheder blev benyttet: 3,35, 6, og 20 m³/time. Ved indvinding fra boring DGU-nr. 216.346 blev strømningshastigheden justeret ved at drosle på ventilen ved boringen samtidig med at alt vand blev ledt gennem filteret (3,35 og 20 m³/time), eller fordelt mellem vandværkets filtre (6 m³/time).

Rækkefølgen hvormed de enkelte strømningshastigheder blev benyttet viste sig at have betydning for tolkningen af data: Først blev der målt ved en strømningshastighed på 6 m³/time, dernæst ved 20 m³/time, og sidst ved 3,35 m³/time. Efter skift af strømningshastighed blev vandstanden i filteret målt med 10 min interval, indtil denne var konstant. Målingen af hvert profil blev derefter indledt efter minimum én×opholdstiden i filteret samt i det frie vand over filteret ved den pågældende vandstand. Dette blev gjort for at sikre, at filteret forud for prøvetagning var gennemskyllet ved den nye strømningshastighed.

4.1.5.2 Stilstandstests

Til undersøgelse af vandkemien af porevandet i perioder hvor filtrene ikke er i drift, er der udført batchforsøg med filtersand fra de øverste 20 cm fra Filter 2, Elmevej Vandværk. Forsøgene blev udført ved at fylde en 1 L bluecap-flaske helt med filtersand. Idet filteret ikke forud var drænet, foregik fyldningen under vandspejlet således at porerumsvoluminet mellem sandkornene i flasken blev fyldt med vand fra filteret. Derefter blev skruelåget monteret under vandspejlet.

Flaskerne henstod i filtrerummet for at kontrollere temperaturen. Efter 24 timer blev låget skruet af, og vandprøver blev straks udtaget med 60 mL sprøjte til analyse for As(III), As(tot), Fe(II) og Fe(tot), idet procedurerne i afsnit 4.3.1 og afsnit 4.3.2 blev fulgt. Vandets iltindhold blev bestemt ved at lede en del af prøven gennem en glasflowcelle monteret med en WTW iltelektrode. Forsøget blev udført i duplikat.

4.1.6 Addition af jern til filterindløbet

4.1.6.1 Fe(II)-opløsning

0,1M Fe(II)-opløsninger blev fremstillet ved opløsning af 198,81 g FeCl₂·4H₂O (Merck, pro analysi) i 10,0 liter MilliQ-vand (Millipore) i en glasbeholder med konisk låg. Glasbeholderen var forinden gennemskyllet med N₂-gas for at hindre oxidation af Fe(II) i opløsningen inden denne skulle anvendes til forsøg.

4.1.6.2 Serieforbindelse af filtre

Filtre på Elmevej Vandværk blev forbundet i serie ved at pumpe vand fra værkets rentvandstank til Filter 1. Forinden var rentvandstanken fyldt med vand filtreret gennem

Filter 1 og 2, som ved normal drift. Der blev pumpet fra rentvandstanken med en dykpumpe med 10 m brandslange. På slangens udløb til filteret var monteret et flowmeter med ventil til justering af strømningshastigheden. Under forsøgene med jernaddition var strømningshastigheden til Filter 1 $6 \text{ m}^3/\text{time}$. Ved udløbet fra filteret blev vandet ført til kloak/afløb.

4.1.6.3 Addition

Til doseringen af 0,1M Fe(II)-opløsningen blev anvendt en peristaltisk pumpe som forinden var kalibreret til de tre ønskede doseringer: 9, 36,5 og 74 mL/min til addition af henholdsvis ca. 0,5, 2 og 4 mg Fe(II)/L.

Fe(II)-opløsningen blev adderet til vandstrømmen fra rentvandstanken 2 – 4 cm ret foran flowmeterets munden gennem et bøjeligt metalrør ($\varnothing_{\text{indre}} 3 \text{ mm}$), som var fastgjort langs flowmeteret. For at opnå en yderligere effektiv opblanding af Fe(II)-opløsningen med vandstrømmen fra rentvandstanken blev flowmeterets munding med det monterede doseringsrør anbragt under vandspejlet i en spand i filteret. Vandstrømmen blev herved bremset under en vis turbulens, inden vandet flød videre ud over filteret. Metoden sikrede dels en effektiv opblanding, og dels, at der ikke blev iblandet luftbobler i vandstrømmen.

4.1.6.4 Prøvetagning ved jernaddition

Metoden til udtagning af vandprøver er beskrevet i afsnit 4.1.3.

For at sikre stationære forhold under prøvetagning ved hver Fe(II)-dosering blev der indledningsvist målt tidsserier af Fe(II) i det frie vand over filtersandet. Først når flere på hinanden følgende målte koncentrationer af Fe(II) var ens, begyndte indsamlingen af de data, der præsenteres i denne rapport.

To typer datasæt blev indsamlet: Først en tidsserie af koncentrationerne ved indløb til filtersandet (dybden 0 cm) samt dybt i filteret (dybden 55 cm) ved alle tre doseringer. Dernæst blev der udtaget prøver fra et vertikalt profil ned gennem filteret ved den højeste dosering (ca. 4 mg Fe(II)/L).

4.2 Laboratorieundersøgelser

4.2.1 Analyse af sandprøver

4.2.1.1 Sekventiel ekstraktion

Ved vandets gennemløb i filtrene udfældes en række mineraler på det oprindelige filtermateriale, der med tiden dækkes af rødbrune afsætninger af jern og mangan. De indsamlede filtersandprøver er analyseret ved en femtrins sekventiel ekstraktionsmetode, som primært retter sig mod oxidmineraler af jern og mangan. Netop jern- og manganoxider kan forventes at udgøre hovedparten af de udfældede mineraler, som arsen kan bindes til. Metoden er udviklet på baggrund af Keon et al. (2001) og Chester & Hughes (1967). Metodens målsætning er, i) at kvantificere mængden af udfældede jern- og manganoxider, ii) at kvantificere de udfældede mineralers indhold af arsen og iii) at danne grundlag for en vurdering af, i hvilken grad det bundne arsen kan frigives fra mineralerne.

Metodens to første trin er selektive for (dvs. retter sig mod) adsorberet arsen, mens de tre sidste trin er selektive for kvantificeringen af filtersandets indhold af jern- og manganoxider samt arsen bundet i disse mineraler. I metodens tre sidste trin opløses trinvis de mineraler, der er udfældet på det oprindelige filtersand gennem de år, filteret har været i drift. Denne opløsning sker ved at tilsætte gradvist mere aggressive kemiske reagenser, indtil kun det oprindelige filtermateriale er tilbage.

En oversigt over de fem trins selektivitet er vist i Tabel 5, med samhörørende reagenser og reaktionstider.

Tabel 5. Oversigt over de enkelte trins reagenser, reaktionstider og selektivitet for jern- og manganoxider samt arsen i den femtrins sekventielle ekstraktionsmetode.

Trin	Kemisk reagens	Reaktionstid/	Selektivitet	Reference
------	----------------	---------------	--------------	-----------

repetitioner				
1	1 M MgCl ₂ (pH 8)	2 × 2 timer	Svagt adsorberet (ionbunden/"outer sphere") arsen. Mineralerne opløses minimalt.	/1/
2	1 M NaH ₂ PO ₄ (pH 5)	1 × 16 timer og 1 × 24 timer	Stærkt adsorberet ("inner sphere") arsen. Mineralerne opløses minimalt.	/1/
3	20 mM HONH ₃ Cl i 25 % CH ₃ COOH	1 × 1 time	Manganoxider samt arsen medudfældet/indbygget i manganoxiderne.	/2/
4	1 M HCl	1 × 1 time	Meget amorfe jernoxider, rest af manganoxider og øvrige mineraler, samt medudfældet/indbygget arsen.	/1/
5	6M HCl	1 × 1 time	Krystallinske jernoxider samt medudfældet/indbygget arsen.	-

/1/: Keon et al. (2001).

/2/: Chester & Huges (1967).

4.2.1.2 Reagenser

1 M MgCl₂ blev fremstillet ved opløsning af MgCl₂·6H₂O (Merck, pro analysi) i MilliQ-vand (Millipore) og pH blev justeret til 8 ved tilsætning af NaOH (Baker, 'Baker analyzed') på fast form. 1 M NaH₂PO₄ blev fremstillet ved opløsning af NaH₂PO₄·H₂O (Merck, pro analysi) i MilliQ-vand, og pH blev justeret til 5 ved addition af NaOH på fast form. En opløsning af hydroxylaminhydrochlorid i 25 % eddikesyre blev fremstillet ved at blande 150 mL af en 0,07 M opløsning af hydroxylammoniumchlorid (Merck, pro analysi) i MilliQ-vand med 350 mL 35 Vol% koncentreret eddikesyre (Baker, pro analysi). 1 M og 6 M HCl blev fremstillet ved fortynding af koncentreret HCl (Baker, pro analysi) i MilliQ-vand.

4.2.1.3 Procedure for sekventiel ekstraktionsmetode

Omkring 10 g lufttørret (25 °C, 72 timer) filtersand blev afvejet med 4-decimalers analysevægt ned i et afvejet 40 mL polycarbonat centrifugeglas (Sorvall Instruments, Dupont). I hvert trin blev 20 mL reagens afvejet til centrifugeglasset, efterfulgt af mellem 1 og 24 timers skvalpning (end-over-end), hvorefter centrifugeglasset blev centrifugeret ved 3000 rpm i 15 – 25 min. Mest muligt af væskefasen blev efterfølgende udtaget til analyse for arsen, jern og mangan, gennem 10 cm polyethylenslange monteret på en 20 mL sprøjte (BD Plastipak). Derpå blev centrifugeglasset afvejet for at bestemme den resterende væskemængde. Repetitioner af de enkelte trin, samt reaktionstider (skvalpningstider) fremgår af Tabel 5.

4.2.1.4 Overfladeareal

Der er målt overfladeareal på filtersand ved brug af N₂-BET multipoint-metoden på en Micromeritics GEMINI. Forud for analysen blev sandprøverne lufttørret ved 25 °C i 72 timer og derefter gennemskyllet med N₂-gas i 8 timer ved brug af en Micromeritics FlowPrep 060. Sandprøverne blev afvejet på 4-decimalers analysevægt.

4.2.2 Forsøg med desorption af arsen fra prøver af filtersand

Til desorptionsforsøg i laboratoriet blev anvendt vand fra Haslev Vandværk (i det følgende benævnt 'Haslev-vand'). Dette vand blev valgt på grund af sit lave indhold af arsen (<1 µg/L) samtidigt med, at vandkemi i øvrigt ligner vandkemi i vandet fra Elmevej Vandværks rentvandstank. Der blev anvendt filtersand fra 20 – 40 cm dybde i Filter 1, Elmevej Vandværk, indsamlet med sandspand minimum 0,5 m bort fra filterets kanter.

Da væskefasen i det våde filtermateriale indeholdt arsen, som kunne frigives i forbindelse med desorptionsforsøget, blev vandindholdet bestemt forud for forsøget ved afvejning før og efter lufttørring ved 25 °C i 72 timer. Herudfra kunne fejlen fra afsmitning kvantificeres.

4.2.2.1 Desorptionskinetik

Forsøgene blev udført i kølerum ved 9,7 °C og under horisontal skvalpning (120 min⁻¹). Et afvejet volumen Haslev-vand (1,286 L) blev tilsat en afvejet syrevasket 2 L bluecap-flaske, som blev anbragt opretstående på skvalpeapparatet. Med en 20 mL sprøjte påmonteret en teflonslange blev der udtaget en blindprøve, hvorefter 99,8 g af det tørrede filtersand blev tilsat hurtigt til tiden nul. Ved udtagning af prøve blev 20 mL suget op i sprøjten, og kontakttiden blev noteret. Af de 20 mL blev de første 10 mL filtreret retur til bluecap-flasken gennem et nyt 0,20 µm filter, hvorefter de sidste 10 mL blev filtreret ned i et 20 mL PE-scintillationsbæger til analyse for arsen.

4.2.2.2 Udvaskning

Efter at have udtaget 20 prøver til bestemmelse af desorptionskinetikken blev bluecap-flasken taget af skvalpeapparatet og flasken med indhold afvejet. Den resterende vandfase i bluecap-flasken blev herefter forsigtigt dekanteret uden synligt tab af sandmateriale, og flasken blev igen afvejet. Derpå blev nyt Haslev-vand tilsat flasken, flasken blev igen vejet og derefter sat tilbage på skvalpningsapparatet. Når den nye vandfase var bragt i ligevægt med sandprøven, blev en prøve udtaget og væskefasen igen placeret, som beskrevet ovenfor. Denne procedure blev gentaget tre gange. Prøverne blev opbevaret i kølerummet indtil analyse to til tre dage senere.

Fra de noterede vægte sammen med koncentrationerne af arsen i de kasserede væskefaser blev der korrigeret for fejlen fra afsmitning til det nye arsenfrie vand.

4.3 Vandkemi

4.3.1 Filtrering og opbevaring af prøver

Alle prøver er filtreret gennem 0,10 µm filtre (cellulose nitrat, Satorius) med diameter på 52 mm ned i 20 mL scintillationsbægre af hård PE (BN Instruments) (anioner, ammonium, As(III) og As(total)) eller 50 mL PE-bægre (kationer). Prøve udtaget til analyse for kationer blev tilsat 1 Vol% 7 M HNO₃ (Baker, Suprapur), og herefter blev alle prøver nedkølet til ca. 4 – 7 °C i medbragt køleboks. Indenfor 8 timer herefter blev prøverne til anioner og ammonium anbragt i fryseboks (-18 °C) og øvrige prøver i køleskab (7 °C) indtil analyse.

Opløst stof og *total* (forkortet *tot*) stofkoncentration defineres her som den fraktion, der passerer et 0,1 µm filter. Et eksempel er betegnelsen As(*tot*), hvormed der menes summen af As(III) og As(V) målt i prøver, der er filtrerede gennem 0,1 µm filter. Tilsvarende gælder for Fe(*tot*).

4.3.2 As(III)/As(V) speciering

Til speciering af arsen blev en del af hver prøve passeret gennem en cartridge (Metal Soft Center, Highland Park, New Jersey, USA) med et aluminiumsilikat, der effektivt tilbageholder/binder As(V) i vandprøven, således at kun arsen på formen As(III) passerer. Specieringen af arsen blev fortaget *in situ* i forbindelse med prøvetagningen, øjeblikkeligt efter at prøven var filtreret. En prøve blev samtidigt udtaget til analyse for As(*tot*), uden anvendelse af cartridge. Koncentrationen af As(V) er beregnet som differensen mellem koncentration af As(*tot*) og As(III).

Metoden er udviklet af X. Meng og W. Wang og præsenteret i 1998 på The Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects, San Diego, Californien. Fornylig er metoden anvendt af Nielsen (2004). Nielsen (2004) fandt ingen tilbageholdelse af thioarsenitter.

4.3.3 Måling af arsen med hydridmetoden

Arsen er bestemt ved atomabsorption (Perkin Elmer model 5000) ved hydridmetoden ved anvendelse af en bølgelængde på 193,7 nm og baggrundskorrektion med deuterium lampe (Perkin Elmer manual og metode).

Efter tilsætning af 0,1 M HCl til prøven bliver As reduceret med natriumborhydrid, og det frigjorte arsenhydrid sendes ved hjælp af nitrogen ind i en kuvette, der er opvarmet til 1000 °C. Signalet registreres og måles på en potentiometerskriver (Radiometer REC-80).

4.3.4 Øvrig vandkemi

4.3.4.1 *Laboratorieanalyse af kationer og anioner*

Ca, Mg, K, Na og Fe(tot) er bestemt ved Flamme-AAS (Perkin Elmer, AAnalyst 200). Alle standarder blev tilsat 1 Vol% 7 M HNO₃. Ved analyse for calcium og magnesium blev prøverne tilsat LaCl₃. NH₄ og NO₃ er målt på Flow Injection Analyzer og SO₄ og Cl er målt på ionchromatograf.

4.3.4.2 *Feltanalyse for EC, pH, O₂ og temperatur.*

Ved prøvetagning fra vandbehandlingstrin blev der anvendt en flowcelle, monteret med WTW-elektroder, til måling af elektrisk ledningsevne (EC), pH, O₂ og temperatur. Forinden analysen blev pH-elektroden kalibreret med bufferopløsninger med pH 4 og 7. Kalibrering af O₂-elektroden gav i alle tilfælde hældning > 0,95.

4.3.4.3 *Feltanalyse for alkalinitet*

Alkalinitet blev målt på 20 mL prøve ved Gran-titrering (Stumm & Morgan, 1981), straks efter prøvetagning og filtrering.

4.3.4.4 *Feltanalyse for Fe(II) og sulfid*

Straks efter prøvetagning og filtrering er der målt Fe(II) og sulfid med Dr. Lange spektrofotometer. Fe(II) blev målt med Ferrozinmetoden (Stookey, 1970). Metoden til sulfidbestemmelse er beskrevet af Cline (1969). Til analysen for sulfid blev prøven tilsat en blanding af N,N-dimethyl-p-phenylendiamin-sulfat og Fe³⁺, og efter 20 min henstand blev absorbansen ved 660 nm målt.

5 Resultater & Tolkning

5.1 Fjernelse af arsen på de to værker under normale driftsforhold

5.1.1 Vandkemi i vandbehandlingstrin

Udvalgte kemiske parametre for vandet i forskellige trin af vandbehandlingen på Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk fremgår af Tabel 6. I Bilag C findes resultaterne for flere parametre i de udtagne vandprøver.

Det ses, at råvandet på begge værker er anoxisk, idet de små påviste koncentrationer af ilt på henholdsvis 0,06 og 0,25 mg/L, må betragtes som mindre fejlmålinger. Efter iltningen af råvandet forekommer i de efterfølgende trin relativt høje koncentrationer af ilt.

Koncentrationen af opløst, reduceret jern, Fe(II), er 0,16 mg/L på Elmevej og 1,67 mg/l på Holmegårdsvej. Ved udløbet fra reaktionsbassinerne er koncentrationerne henholdsvis 0,11 og 0,88 mg/L, hvilket svarer til en oxidation af 31 % og 47 % af det opløste Fe(II). Jernet oxideres til Fe(III), som ved de givne pH udfældes som suspenderede kolloider af jernoxid i vandet.

Koncentrationen af ammonium er 0,84 og 0,57 mg/L på henholdsvis Elmevej og Holmegårdsvej. Der er ikke påvist nitrat i råvandet. Det fremgår, at ammonium næsten totalt oxideres til nitrat i vandbehandlingen.

Tabel 6. Koncentrationen af redoxfølsomme parametre under vandbehandlingen fra råvand til behandlet vand. Fjernelsen af arsen er angivet i procent baseret på koncentrationen af arsen i råvandet.

Prøve-ID	O ₂ [mg/ L]	As(ot) [µg/ L]	As(II) [µg/ L]	As(V) [µg/ L]	Fjernelse [%]	Fe(ot) [mg /L]	Fe(I) [mg /L]	Mn ^a [µg/ L]	NH ₄ [mg /L]	NO ₃ [mg /L]	H ₂ S [µg/ L]
Elmevej Vandværk											
Råvand	0,06	25,5	21,1	4,4	0	0,18	0,16	0	0,84	0,00	77,3
Udløb reaktionsbas.	7,74	24,3	20,7	3,6	5	0,12	0,11	0	0,81	0,04	36,3
Udløb Filter 2	5,66	13,9	0,0	13,9	45	0,00	0,00	0	0,03	2,71	0,0
Rentvandstank	7,91	13,5	0,0	13,5	47	0,00	0,00	0	0,01	2,29	0,0
Holmegårdsvej Vandværk											
Råvand	0,25	16,8	16,8	0,0	0	1,73	1,67	40	0,57	0,00	5,7
Udløb reaktionsbas.	9,32	16,5	16,5	0,0	2	0,93	0,88	...	0,56	0,00	10,3
Udløb Filter 2	7,70	4,2	0,0	4,2	75	0,01	0,01	0	0,02	1,86	4,6
Rentvandstank	10,21	4,9	0,0	4,9	71	0,00	0,00	...	0,01	1,88	5,7

^a Prøve filtreret gennem 0,20 µm filter. Data fra Vidkjær (2004).

Endelig er der påvist sulfid i koncentrationer på 77,3 og 5,7 µg/L på de to vandværker. På Elmevej forekommer en fuldstændig omdannelse af sulfiden. Der forekommer også en omdannelse på Holmegårdsvej, men da der bliver dannet sulfid i filtrene (Bilag D), forekommer der sulfider i vandet i rentvandstanken.

5.1.2 Fjernelsen af arsen i vandbehandlingstrinnene

Den totale koncentration af arsen i de to værkers råvand er 25,5 og 16,8 µg/L på henholdsvis Elmevej og Holmegårdsvej. I råvandet på Elmevej er der påvist en koncentration af As(V) på 4,4 µg/L, mens der ikke er påvist As(V) på Holmegårdsvej.

På Elmevej mindskes koncentrationen af opløst arsen med omkring 5 % i reaktionsbassinet, sandsynligvis ved adsorption til dannede kolloider af jernoxider. Reduktionen af As(III) er mindre end reduktionen af As(V), hvilket også er at forvente (se afsnit 2.3). På Holmegårdsvej mindskes koncentrationen af arsen kun med 2 % i reaktionsbassinet, selvom der her dannes større mængder kollidale jernoxider. Den mindre fjernelse på Holmegårdsvej Vandværk må forklares med det forhold, at arsen her udelukkende forekommer som As(III) i råvandet.

Efter gennemløbet af filtrene er fjernelsen af arsen på henholdsvis ca. 45 % og 75 % for Elmevej og Holmegårdsvej. På begge værker oxideres As(III) fuldstændigt til As(V) i filteret. Fjernelsen af arsen i filtrene forekommer sandsynligvis ved følgende processer: i) medudfældning med det resterende Fe(II), ii) adsorption til de eksisterende jernoxider i filtrene, og iii) adsorption af primært As(V) til kolloider af jernoxid, som er dannet i reaktionsbassinet, og som afsættes i filteret.

Årsagen til den forskellige effektivitet i fjernelsen af arsen på de to værker, skal mest sandsynligt forklares med de forskellige koncentrationer af Fe(II) i råvandet. Koncentrationen af Fe(II) er således omkring ti gange højere på Holmegårdsvej Vandværk end på Elmevej Vandværk. Beregninger med McNeill & Edwards model (afsnit 2.3.2.2) for situationen på Elmevej forudsiger en fjernelse i procent på 21,1 %, mens fjernelsen på Holmegårdsvej kan beregnes til 71,5 %. Der er således god overensstemmelse mellem modellens resultat for fjernelsen af arsen på Holmegårdsvej Vandværk, mens modellen underestimerer fjernelsen af arsen på Elmevej Vandværk med en faktor to.

5.1.3 Detailundersøgelse af sandfiltre

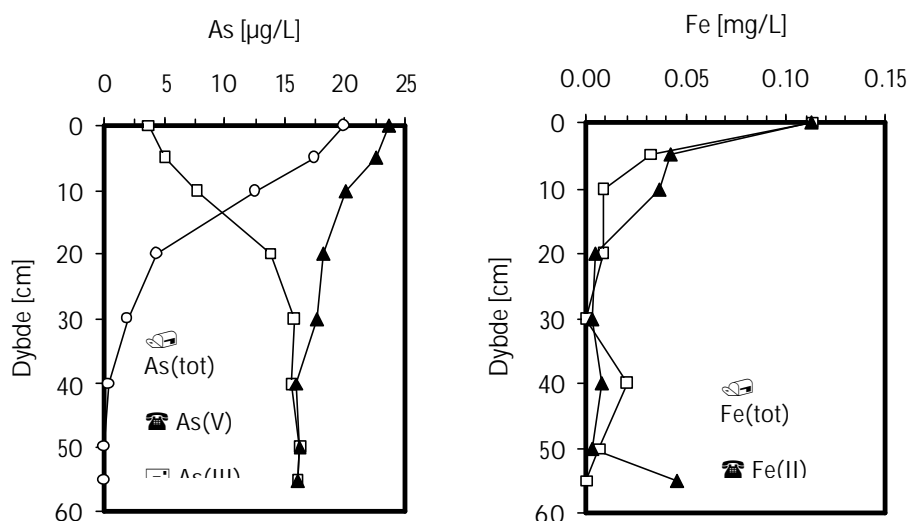
Målte koncentrationer af As(tot), As(III) og As(V), samt Fe(tot) og Fe(II) vertikalt ned gennem et af sandfiltrene på Elmevej Vandværk fremgår Figur 8. I Bilag C findes parametre for den øvrige vandkemi.

Det fremgår af Figur 8A, at den totale koncentration af arsen er omkring 25 µg/L i toppen af filteret, og at koncentrationen reduceres jævnt til en konstant koncentration på omkring 15 µg/L omkring 40 cm nede i filteret. Over samme dybdeinterval forekommer en transformation af As(III) til As(V), således at koncentrationen af As(III) reduceres fra omkring 20 µg/L i øverst i filteret til en koncentration på 0 µg/L. Koncentrationen af As(V) forøges over samme dybdeinterval fra 3 µg/l til 15 µg/L. Oxidationen af As(III) til As(V) forekommer sandsynligvis ved en overfladereaktion på manganoxider, som findes i filtersandet. Dette behandles senere i afsnit 5.2.

Elmevej Vandværk

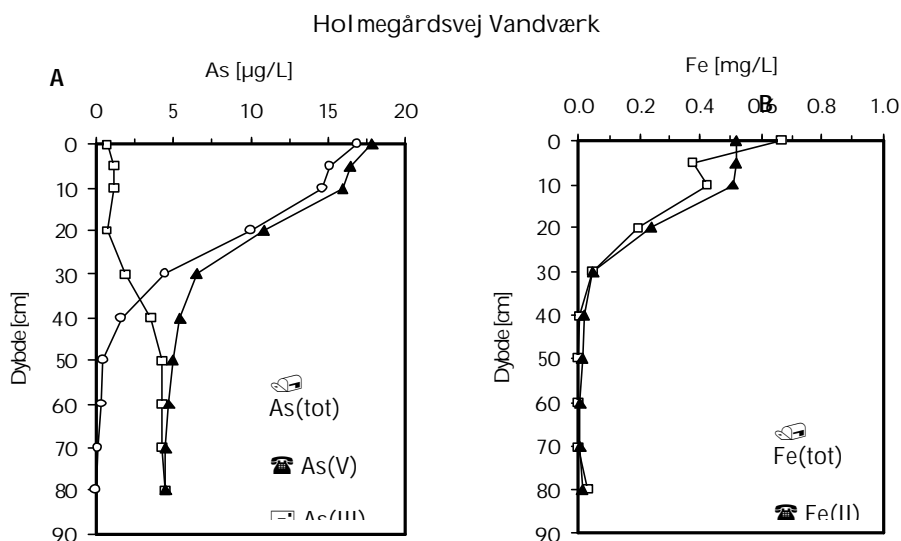
A

B



Figur 8. Profil gennem Filter 2, Elmevej Vandværk. Betingelser ved målingen af profilet: Strømningshastighed gennem filteret: 6 m³/time fra DGU-nr. 216.346; filterhastighed: 1,3 m/time; middel porevandshastighed: 4,4 m/time. (A) Koncentrationen af As(tot), As(III) og As(V). (B) Koncentrationen af Fe(tot) og Fe(II).

Koncentrationen af opløst reduceret jern, Fe(II), og total jern, Fe(tot), i filteret reduceres fra omkring 0,1 mg/L i den øvre del af filteret til omkring 0 µg/L, 30 – 50 cm nede i filteret (Figur 8B). I dette interval må der derfor forekomme en udfældning af jernoxider, sandsynligvis i form af amorfe jernoxider.



Figur 9. Profil gennem Filter 2, Holmegårdsvej Vandværk. Betingelser ved målingen af profilet: Strømningshastighed gennem filteret: 7,7 m³/time fra DGU-nr. 216.629; filterhastighed: 1,9 m/time; middel porevandshastighed: 5,7 m/time. (A) Koncentrationen af As(tot), As(III) og As(V) og (B) koncentrationen af Fe(tot) og Fe(II).

I Filter 2 på Holmegårdsvej er koncentrationen af arsen omkring 18 µg/L i toppen af filteret (Figur 9A). Koncentrationen reduceres jævnt til en konstant koncentration på omkring 5 µg/L omkring 50 cm nede i filteret. Over samme dybdeinterval forekommer også i dette filter en transformation af As(III) til As(V). Således reduceres koncentrationen af As(III) fra omkring 17 µg/L i den øvre del af filteret til nær 0 µg/L i dybden 50 cm. Koncentrationen af As(V) forøges over samme dybdeinterval fra 0 µg/L til 5 µg/L. I lighed med situationen på Elmevej, forekommer oxidationen af As(III) til As(V) sandsynligvis ved en overfladereaktion på manganoxider.

Koncentrationen af Fe(II) og Fe(tot) i filteret reduceres fra omkring 0,6 mg/L i den øvre del af filteret til omkring 0 µg/L, 30 cm nede i filteret (Figur 9B). Tilsvarende situationen på Elmevej, forekommer i dette interval sandsynligvis en udfældning af amorfe jernoxider.

En tolkning af de vertikale profiler gennem sandfiltrene kan være, at reduktionen af arsen i den øvre del forekommer ved medudfældning med jern, mens koncentrationerne af arsen dybdere i filterne er kontrolleret af en ligevægtskoncentration med arsen indbygget i de eksisterende jernoxider. Overensstemmelsen mellem faldet i den totale koncentration af arsen og jern i profilerne støtter denne tolkning.

Særligt profilet fra Holmegårdsvej Vandværk kan tolkes som en indikation på at fjernelsen af arsen sker ved medudfældning til jernoxider. I profilet fra Elmevej Vandværk ser det ud til, at fjernelsen af arsen strækker sig dybere end oxidationen og udfældningen af jern, og reduktionen i jern og arsen er således ikke kongruent her. Dette er en indikation på, at en del af fjernelsen af arsen i dette filter foregår ved adsorption på eksisterende jernoxider. Figur 8 og Figur 9 leverer dog ikke bevis for, ved hvilke(n) proces fjernelsen af arsen foregår.

Resultaterne fra den nedre del af filtrene, med konstante koncentrationer af As(V), indikerer, at der er sorptionsligevægt for adsorption af arsen til de jernoxider, der allerede sidder udfældet på filtersandets overflader. Det skal dog nævnes, at vandet kun er ca. 10 minutter om at gennemløbe filtersandet, og der levnes således kun få minutter til indtrædelsen af ligevægt i denne driftssituation.

5.2 Analyser af filtersand

5.2.1 Fordelingen af jern, mangan og arsen i filtersandet

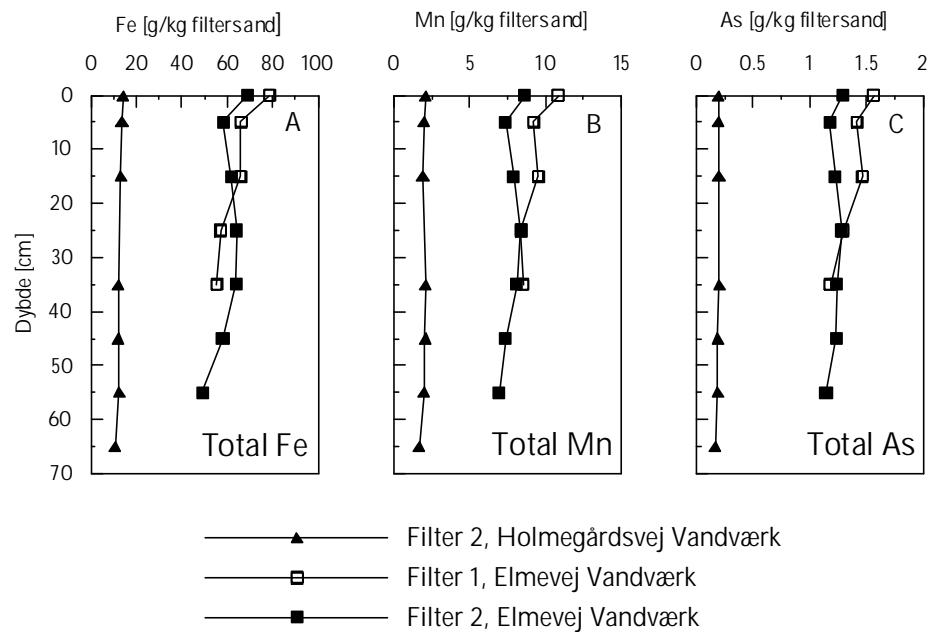
Prøver af filtersandet blev udtaget fra Filter 2 på Holmegårdsvej Vandværk og Filter 1 og 2 på Elmevej Vandværk. Filtersandets indhold af jern, mangan og arsen blev bestemt med en femtrins vådkemisk ekstraktionsserie, som beskrevet i kapitel 4. Resultaterne efter alle fem trin af ekstraktionsserien fremgår af Figur 10. Femte trin af ekstraktionsserien omfatter behandling med en 6 M HCl i 1 time, og ved dette trin blev øjensynligt alle resterende udfældninger på kvartskornenes overflade fjernet.

5.2.1.1 Totalt ekstraherede mængder af jern, mangan og arsen

I filtermaterialet fra Holmegårdsvej er der påvist jern i koncentrationer på omkring 15 g per kg filtersand, og der ses lille variation ned gennem filteret (Figur 10A). Til sammenligning er der påvist koncentrationer af jern mellem 60 og 80 g/kg i filtersandet fra de to filtre på Elmevej. I filtersandet fra Elmevej ses også relativt små variationer ned gennem filtrene, dog med en svag tendens til forhøjede koncentrationer i den øverste del af filteret.

Grunden til de påviste højere koncentrationer af jern i filtersandet fra Elmevej i forhold til Holmegårdsvej kan forklares med filtermaterialets alder. På Holmegårdsvej Vandværk blev filtersandet udskiftet for seks år siden, mens filtersandet på Elmevej Vandværk ikke er blevet udskiftet de sidste 24 år.

Den relativt lille vertikale variation i filtersandets indhold af jernudfældninger, kan umiddelbart virke overraskende, da udfældningen af jernoxider hovedsagelig foregår i den øverste del af filtrene, jf. Figur 8 og Figur 9. Den homogene fordeling af jern i filtersandet kan skyldes en fysisk omfordeling af filtersandet i forbindelse med returskyl og eventuelt en nedadrettet transport af kolloider. De let forhøjede koncentrationer af jern i intervallet fra 0 til 5 cm skyldes tilstedeværelsen af et lag af okkerslam, som er observeret på toppen af filtrene.



Figur 10. Totalt ekstraheret jern (A), mangan (B) og arsen (C) fra Filter 2, Holmegårdsvej Vandværk og Filter 1 og 2, Elmevej Vandværk. Da Filter 1 på Elmevej Vandværk ikke kunne drænes fuldstændigt, er der her kun udtaget prøver til 40 cm dybde.

Filtersandets indhold af mangan udviser samme tendenser som ses med indholdet af jern, idet koncentrationerne generelt er lavere (Figur 10B).

Således er koncentrationen af mangan i filtersandet fra Holmegårdsvej omkring 2 g per kg filtersand, mens koncentrationerne på Elmevej er mellem 7 og 12 g per kg filtersand.

Tolkningen af koncentrationer og fordelingen af mangan i filtersandet må være den samme som tolkningen med hensyn til jern. Fordelingen og koncentrationerne kan således ses som resultat af filtrenes relative aldre og en eventuel sekundær omfordeling af mangan i materialet.

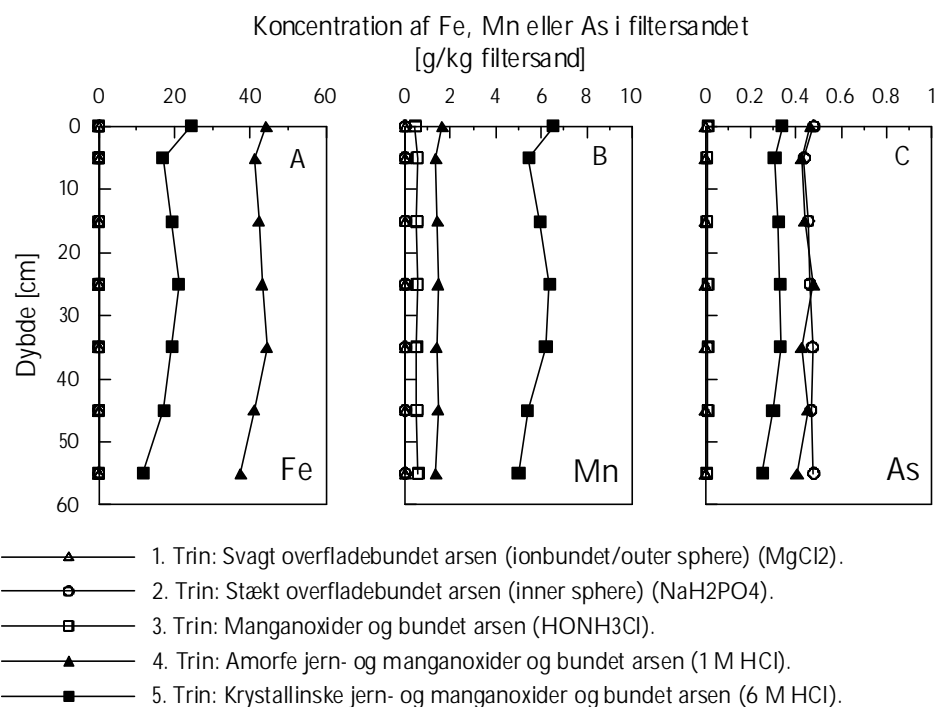
Forholdet mellem mængderne af udfældet jern og mangan er typisk 6 – 7. Til sammenligning kan nævnes, at forholdet mellem jern og mangan i råvandet er knap 45 for Holmegårdsvej, men dette kan have været anderledes igennem tiden. På Elmevej Vandværk er koncentrationen af mangan i råvandet idag 0 µg/L, og manganoxiderne i filteret må være afsat, da man tidligere pumpede vand fra borerne, som nu leverer til Holmegårdsvej.

Filtersandets koncentration af arsen på Holmegårdsvej og Elmevej Vandværk er henholdsvis omkring 0,2 g og 1,1 – 1,6 g As/kg filtersand (Figur 10C).

I lighed med tilfældet for jern og mangan, ses for arsen en relativt lille vertikal variation i koncentrationen i filtersandet, og mindre variationer i koncentration følger variationer i koncentrationerne af jern og mangan.

5.2.1.2 Jern, mangan og arsen fordelt på ekstraktionstrin

Hvor resultaterne ovenfor angik de totalt ekstraherede mængder af jern, mangan og arsen, vil resultaterne i det følgende angå fordelingen af disse totale mængder mellem de fem forskellige ekstraktionstrin. Den trinvis ekstraktionsserie blev bl.a. gennemført med det formål at undersøge, hvorvidt den bundne arsen under visse forhold kan frigøres til vandet fra filtersandet. Fordelingen af de totalt ekstraherede mængder på de fem trin er vist i Figur 11 for Filter 2, Elmevej vandværk. For de øvrige filtre er resultaterne præsenteret i Bilag A.



Figur 11. Vertikal fordeling af jern (A), mangan (B) og arsen (C) i filter, fordelt på de fem ekstraktionstrin. Data er fra Filter 2, Elmevej Vandværk.

Som for fordeling af totalt ekstraheret jern, mangan og arsen (Figur 10), ses det i Figur 11, at der kun er lille vertikal variation i mængderne af ekstraheret jern, mangan og arsen i de enkelte trin. Samme forhold gælder for data fra de øvrige filtre (Bilag A). Dette indikerer, at mekanismerne, hvormed arsen er bundet til filtersandets indhold af oxider, er ens i hele filtrenes dybde.

5.2.1.3 Karakteristik af arsens binding til filtersandet

Analysen af filtersandprøverne ved den sekventielle ekstraktionsmetode gør det muligt at give en kvantitativ vurdering af egenskaberne ved arsens binding til filtersandet.

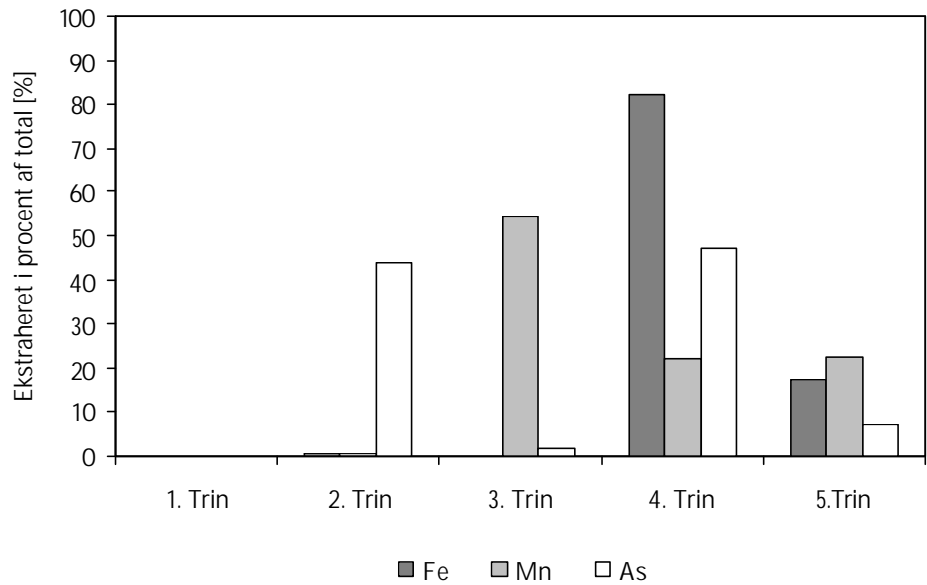
Søjlediagrammet i Figur 12 viser den ekstraherede mængde jern, mangan og arsen angivet i procent af de respektive totalt ekstraherede mængder for Holmegårdsvej Vandværks Filter 2.

Ekstraktionsmetodens 1. og 2. trin giver oplysninger om mængden af adsorberet arsen. Desuden undersøges styrken hvormed denne arsen er adsorberet. Således kvantificeres mængden af svagt adsorberet arsen ved at bringe filtersandet i kontakt med vand med et højt indhold af chlorid-ioner (Trin 1), der kan tvinge svagt adsorberet arsen fra filtersandets oxidoverflader til vandfasen. Stærkt adsorberet arsen kvantificeres ved kontakt med høje koncentrationer af fosfat (PO₄³⁻) (Trin 2), idet fosfat kan replacere stærkt adsorberet arsen ved ionbytning.

Det fremgår af resultaterne, at omkring 40 % af den totale mængde af arsen i filtersandet er overfladenært bundet, sandsynligvis ved en adsorption til jernoxider. Resultaterne indikerer endvidere at arsen er stærkt adsorberet, idet praktisk taget intet arsen blev ekstraheret i det første trin, mens de omkring 40 % af den totale pulje af arsen blev fjernet i det andet trin af ekstraktionen, dvs. formodentligt ved en ionbytning med fosfat. Resultatet er i overensstemmelse med resultater fra litteraturen (jf. Sherman & Randall, 2003).

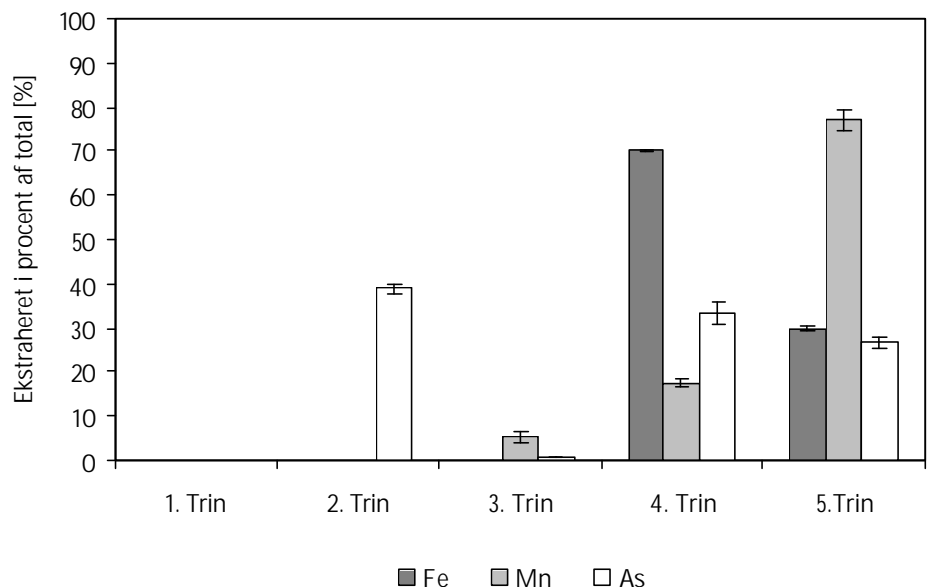
I ekstraktionstrinnene 3, 4 og 5 opløses jern- og manganoxiderne gradvist sammen med eventuelt arsen indbygget i disse mineraler. I Trin 3 frigives omkring 55 % af den totale mængde mangan i filtersandet, men kun lidt jern og arsen. Dette kunne tolkes derhen, at arsen kun i begrænset omfang er bundet til manganoxider, med mindre den eventuelt frigjorte arsen er adsorberet på de resterende jernoxider.

I Trin 4 og 5 forekommer en frigivelse af både jern og arsen. Omkring 60 % af den totale mængde bundet arsen frigives ved opløsningen af jern- og manganoxiderne med saltsyre.



Figur 12. Trinvist ekstraheret jern, mangan og arsen i procent af totalt ekstraheret hhv. jern, mangan og arsen. Data fra Filter 2, Holmegårdsvej Vandværk. 1. trin: $MgCl_2$, 2. trin: NaH_2PO_4 , 3. trin: $HONH_3Cl$, 4. trin: 1 M HCl og 5. trin: 6 M HCl.

Resultaterne af den sekventielle ekstraktion af filtersandet fra de to filtre på Elmevej Vandværk fremgår af Figur 13. I disse ekstraktioner frigives også omkring 40 % af den totale mængde arsen i Trin 2, og den resterende arsen frigives i de sidste tre trin. I disse trin ses en gradvist stigende mængde mangan i 3., 4. og 5. trin og en større procentdel af den totale jern ekstraheres i 5. trin. Samtidigt ekstraheres i 5. trin signifikant mere arsen.



Figur 13. Trinvist ekstraheret jern, mangan og arsen i procent af totalt ekstraheret hhv. jern, mangan og arsen. Søjlerne viser midlede procenter for data fra Filter 1 og 2, Elmevej Vandværk. Det faktiske interval for målingerne er angivet ved toppen af hver søjle. 1. trin: $MgCl_2$, 2. trin: NaH_2PO_4 , 3. trin: $HONH_3Cl$, 4. trin: 1 M HCl og 5. trin: 6 M HCl.

Resultaterne af den sekventielle ekstraktion af jern, mangan og arsen må tolkes således, at omkring 40 % af den totale mængde arsen er bundet til overfladen af mineraler i sandfilterne på begge værker. Denne pulje af arsen kan potentielt atter frigøres til vandet. Ved høje koncentrationer af fosfat i vandet vil en sådan frigivelse accelereres. Da

behandlingen med fosfat kan ændre jernoxiderne signifikant, vurderes det, at de 40 % af den totale pulje af arsen er at betragte som den maksimalt udvaskbare arsenmængde.

De resterende 60 % af arsenen må derimod siges at være så stærkt bundet til filtersandet, at en frigivelse praktisk talt ikke vil forekomme, med mindre der sker en kemisk opløsning af jernoxider og eventuelt manganoxider i filtersandet. Resultaterne viser således, at hvis koncentrationen af arsen i råvandet blev mindsket markant, ville den adsorbere arsen eller en del af denne, dvs. op til 40 % af den totale pulje, kunne frigives til vandet ved gennemløbet af filtrene. De resterende 60 % ville kun kunne frigives ved diffusion af arsen ud af jernoxiderne. Denne proces vil imidlertid foregå så langsomt, at bidraget til vandets indhold af arsen vil være ubetydeligt.

Der synes at være en forskel i bindingen af arsen i filtersandet på de to vandværker. I ekstraktionsmetodens 4. og 5. trin forekommer primært en opløsning af henholdsvis amorfe og velkrystallinske jern- og manganoxider. Det fremgår af resultaterne, at filtersandet på Elmevej Vandværk indeholder en relativt større mængde arsen i de velkrystallinske mineraler. Som tidligere nævnt er alderen på filtersandet på Elmevej 24 år, mens alderen på filtersandet på Holmegårdsvej kun er 6 år. Forskellen i bindingen af arsen i jern- og manganoxiderne kan således forklare med en gradvis omkrystallisering af oxiderne til mere velkrystallinske former, som samtidigt indarbejder arsenen i mineralernes gitre.

5.2.1.4 Forholdet mellem arsen og jern i vand vs. filtersand

En af arbejdshypoteserne i denne undersøgelse er, at fjernelsen af arsen er betinget af medudfældning med jern til jernoxider. For at kunne belyse dette forhold, er de bestemte koncentrationer af arsen i filtersandet normeret til ækvivalente koncentrationer af jernoxid, idet det antages, at al ekstraheret jern kommer fra jernoxider. Beregnede As/Fe-forhold fremgår af Tabel 7. I denne tabel er også angivet de nuværende forhold mellem de fjernede mængder arsen og jern fra vandet ved filtrering på de to vandværker. Også for fjernelsen af arsen fra vandfasen er den fjernede mængde arsen normeret til den ækvivalente mængde dannede jernoxider ved udfældningen af jern i filteret.

Tabel 7: As/Fe-forhold for fjernelsen/udfældningen af arsen og jern i filtrene, og for de ekstraherede mængder af arsen og jern. Beregningerne er foretaget på baggrund af værdierne i Tabel 6 samt resultaterne fra de sekventielle ekstraktioner. Data er fra Filter 2 på hhv. Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk. For Filter 1, Elmevej Vandværk er det gennemsnitlige As/Fe-forhold i filtersandet 13.400 µg As/g jernoxid.

	Vand ^a [µg As/g jernoxid ^c]	Filtersand [µg As/g jernoxid ^c]
Elmevej Vandværk	54.700	12.700
Holmegårdsvej Vandværk	8200	9700

^a Forholdet mellem det fjernede/udfældede arsen og jern under vandets passage i filteret, per liter behandlet vand.

^b Forholdet mellem de ekstraherede mængder arsen og jern.

^c Ved omregning fra koncentration af jern til jernoxid er anvendt en molvægt på 89 g/mol jernoxid.

I Filter 2 på Elmevej er forholdet mellem fjernelsen af arsen og jern fra vandet under gennemløbet af filteret 54.700 µg As per g jernoxid, idet mængden af jern, som er udfældet i filteret, er omregnet til en ækvivalent mængde jernoxid. I prøver af filtersand er der påvist et forhold mellem arsen og jern på omkring 12.700 µg As/g jernoxid. Tilsvarende er der i Filter 2 på Holmegårdsvej påvist et forhold mellem fjernelsen af arsen og jern på 8200 µg As/g jernoxid fra vandet i filteret og 9700 µg As/g jernoxid i filtersandet.

Der er således umiddelbart en god overensstemmelse mellem forholdet, hvormed arsen og jern er fjernet fra vandet i filteret på Holmegårdsvej, mens dette ikke er tilfældet på Elmevej. For at undersøge denne forskel nærmere er der opstillet en massebalance for de to værker, med hensyn til afsætningen af jern og arsen i filtersandet (Bilag B).

For den seksårige periode som er forløbet efter filtersandet blev udskiftet på Holmegårdsvej Vandværk, foreligger rimeligt veldokumenterede oplysninger om driftsforholdene med hensyn til indpumpede mængder råvand, og koncentrationer af arsen og jern i dette råvand. Det kan således beregnes, hvor store mængder jern som totalt set er udfældet i sandfilteret. Denne totale mængde jern som er udfældet i filteret er omkring det dobbelt af den mængde jern, som nu findes i filtersandet. Eller sagt på en anden måde, ved returskyllingen fjernes omkring halvdelen af det udfældede jern. Tilsvarende gælder det for den totale mængde af afsat arsen, at omkring halvdelen må være fjernet ved returskyl. Samtidig ses det, at det støkiometriske forhold mellem arsen og jern i de resterende jernoxider er omtrent det samme som fjernelse af arsen og jern i filteret.

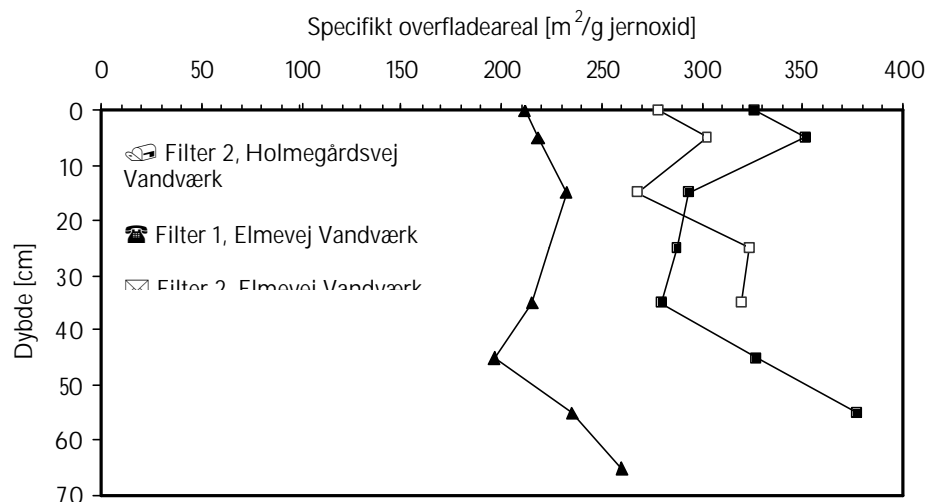
På grund af manglende kendskab til driftsforholdene i den 24-årige periode på Elmevej, kan en tilsvarende massebalance ikke opstilles for dette vandværk.

Der er positiv korrelation mellem filtrens As/Fe-forhold på hhv. 12.700 og 9700 µg As/g jernoxid for Elmevej og Holmegårdsvej, og koncentrationerne af arsen i vandet ved udløb fra filtrene, hhv. 15 og 5 µg/L (se Figur 8 og Figur 9). Da der tilsyneladende er indtrådt ligevægtsforhold med hensyn til koncentrationerne af arsen i de nedre dele af filtrene (Figur 8 og Figur 9), er denne positive korrelation kvalitativt i overensstemmelse med et isothermforhold. Hermed menes, at stigende koncentrationer af arsen i jernoxiderne medfører stigende ligevægtskoncentrationer i vandet (se Figur 2 side 21).

5.2.2 Overfladearealer

Der er målt specifikt overfladeareal på filtersandprøverne, der ligeledes er analyseret ved den femtrins sekventielle ekstraktionsmetode. Figur 14 viser vertikale profiler af de beregnede massespecifikke overfladearealer for filtersandets indhold af jernoxider, idet det antages, at al ekstraheret jern stammer fra opløsning af jernoxider. De specifikke overfladearealer er målt til $311 \pm 33 \text{ m}^2/\text{g}$ jernoxid og $224 \pm 19 \text{ m}^2/\text{g}$ jernoxid, for hhv. Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk.

Overordnet set er de høje overfladearealer udtryk for, at filtrens jernoxider, eller en betydelig andel af disse, kun forekommer svagt rekrystalliserede.

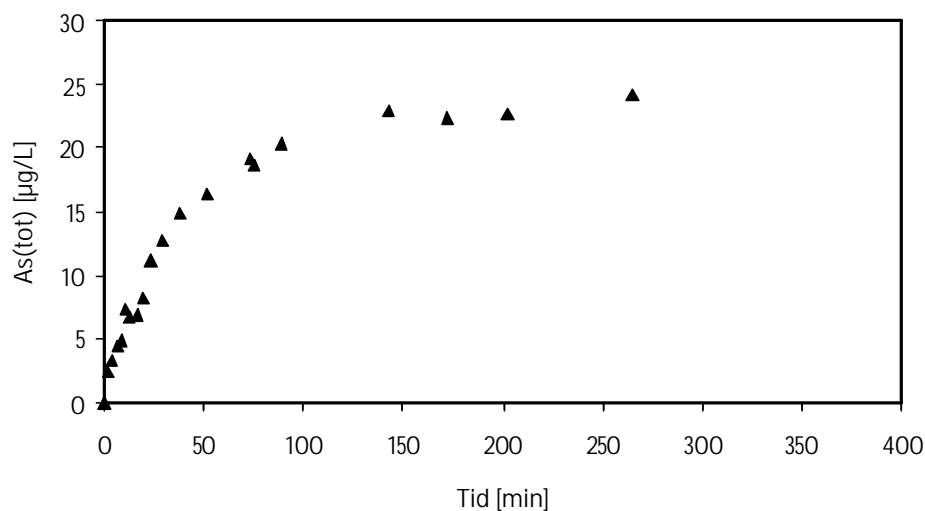


Figur 14. Det specifike overfladeareal af jernoxiderne i Filter 1 og 2, Elmevej Vandværk (beregnet på baggrund af data fra Vidkjær (2004)) og Filter 2, Holmegårdsvej Vandværk (Data fra nærværende undersøgelse). Ved normeringen af de målte overfladearealer med de ekstraherede mængder af jern er der korrigeret for indholdet af manganoxider, ved antagelse af et specifikt overfladeareal for manganoxider på $260 \text{ m}^2/\text{g MnO}_2$ (Appelo & Postma, 1999b). Der er ikke skelnet mellem forskellige typer af jernoxider. Overfladearealet for prøverne fra Elmevej Vandværk er gennemsnitligt på $311 \pm 33 \text{ m}^2/\text{g}$ jernoxid, mens den gennemsnitlige værdi for prøverne fra Holmegårdsvej Vandværk er $224 \pm 19 \text{ m}^2/\text{g}$ jernoxid.

Resultaterne kan skyldes en række medudfældede stoffer, herunder arsens, hæmmende virkning på rekryttingshastigheden (Houben, 2003, og referencer heri; Ford, 2002), samt udfældning af amorf jernoxid frem for mere velkrystallinske typer ved tilstedeværelsen af opløst silicium (Carlson & Schwertmann, 1987). Carlson & Schwertmann (1987) målte specifikke overfladearealer på mellem 325 og 433 m²/g jernoxid i en undersøgelse af 64 prøver af filtersand fra Finske vandbehandlinger, og forfatterne fandt, at de udfældede jernoxider var amorfe (2 – 3 XRD linier).

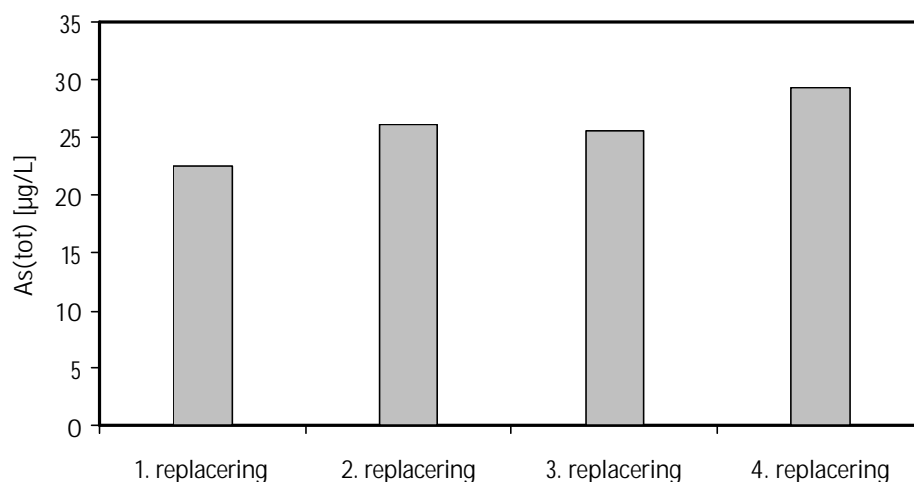
5.3 Laboratorieforsøg med frigivelse af arsen til grundvand

De hidtidige resultater indikerer, at omkring 40 % af den totale pulje af arsen i filtersandet er bundet ved adsorption til overfladen af mineralerne i filtersandet, og at en del denne pulje atter vil kunne frigives til vandfasen. For at undersøge om en sådan frigivelse er mulig til grundvand, evt. efter en markant mindskelse af koncentrationen af arsen i råvandet, er der udført såkaldte desorptionsforsøg i laboratorium. I disse forsøg er filtersand fra Elmevej bragt i kontakt med arsenfrit grundvand. Målinger af koncentrationen af arsen foretaget på Miljø & Ressourcer DTU i forbindelse med undersøgelsesprogrammet bekræftede, at koncentrationen af arsen i dette grundvand er mindre end 1 µg/L forud for forsøgets start.



Figur 15. Kinetik for desorption af arsen fra filtersandet.

Figur 15 viser koncentrationen af opløst arsen som funktion af tiden. Koncentrationen af arsen stiger hurtigst i begyndelsen af forsøget, og hastigheden aftager derefter gradvist indtil der optræder ligevægt efter ca. 150 min. Koncentrationen af arsen ved ligevægt er omkring 25 µg/L.



Figur 15. Koncentrationen af arsen ved ligevægt i fire på hinanden følgende replaceringer af vandfasen. Prøverne er udtaget efter 4000 – 5000 min kontaktid med filtersandet.

Tilsvarende ligevægtskoncentrationer af arsen er målt efter op til fire skift af vandfasen med det arsenfrie grundvand. Dette ses i Figur 15, som viser ligevægtskoncentrationer af arsen på 23 – 29 µg/L i de fire på hinanden følgende replaceringer af vandfasen.

Det fænomen, at arsen frigives fra filtersandet ved kontakt til vandet, tolkes som udtryk for eksistensen en pulje af umiddelbart mobilt arsen i filtersandet. Det mobile arsen kan sandsynligvis relateres til de 40 % af filtersandets totale indhold af arsen, der kunne ekstraheres ved ionbytning med PO_4^{3-} (se afsnit 5.2.1.3 side 44). Den totale mængde af udvasket arsen efter 4. replacering af vandet er beregnet til $0,88 \cdot 10^{-3}$ g As/kg filtersand. Denne udvaskede mængde svarer til ca. 0,2 % af den totale mængde, som kunne ekstraheres ved ionbytning med PO_4^{3-} .

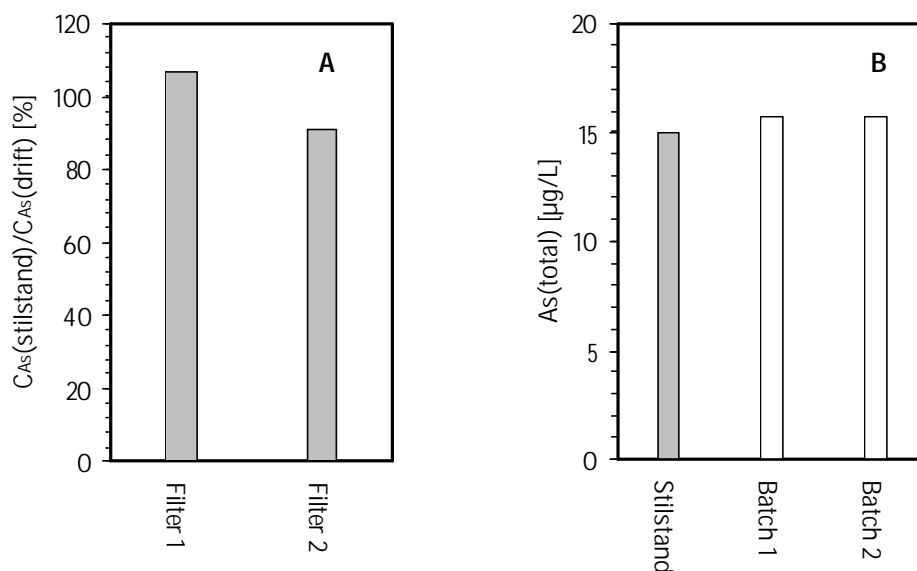
Hastigheden hvorved arsen frigives i Figur 15 forekommer langsom i forhold til vandets opholdstid i filtrene (< 10 min). Dette må primært skyldes at jord/vand-forholdet er mange gange mindre i laboratorieforsøget (77,6 g/L), end i filtrene (ca. 9000 g/L; beregnet med korndensitet på 2750 kg/m^3 og vandfyldt porøsitet på 0,30). Hvis kontakttiden på 150 min før ligevægt normeres til jord/vand-forholdet i filtrene, kan det estimeres, at ligevægt ville indtræde efter blot 1,3 min, hvis samme jord/vand-forhold som i filtrene havde været anvendt i forsøget.

Resultaterne fra desorptionsforsøgene viser således, at en del af den bundne arsen kan frigives til vand, og desuden, at frigivelsen foregår hurtigt sammenlignet med vandets opholdstid i filtrene.

Ligevægtskoncentrationerne er ca. 10 µg/L højere end ligevægtskoncentrationen observeret i undersøgelserne Elmevej Vandværk (se Figur 8). Dette kan skyldes forskelle i vandkemien i vandet fra Haslev Vandværk, som blev anvendt som arsenfrit grundvand, i forhold til vandet fra Elmevej Vandværk. Vandkemien af vandet fra Haslev Vandværk er vist i Bilag E. Desuden blev der i forsøget anvendt filtre med porestørrelsen $0,20 \mu\text{m}$ i stedet for $0,10 \mu\text{m}$, som i hele det øvrige undersøgelsesprogram. Dette kan have medført lidt højere koncentrationer, såfremt partikulært bunden arsen har passeret filteret. Den større porestørrelse er muligvis også årsag til den svage stigning i ligevægtskoncentrationen af arsen ved hver replacering af vandet, som der ses tendens til i Figur 15. Dette skyldes at en stigende mængde jernoxider øjensynligt blev slidt af filtersandet gennem hele forsøget, hvilket resulterede i, at vandet ved endt kontakttid blev gradvist mere grumset.

5.4 Arsenfjernelse ved ændring af opholdstid i filtre

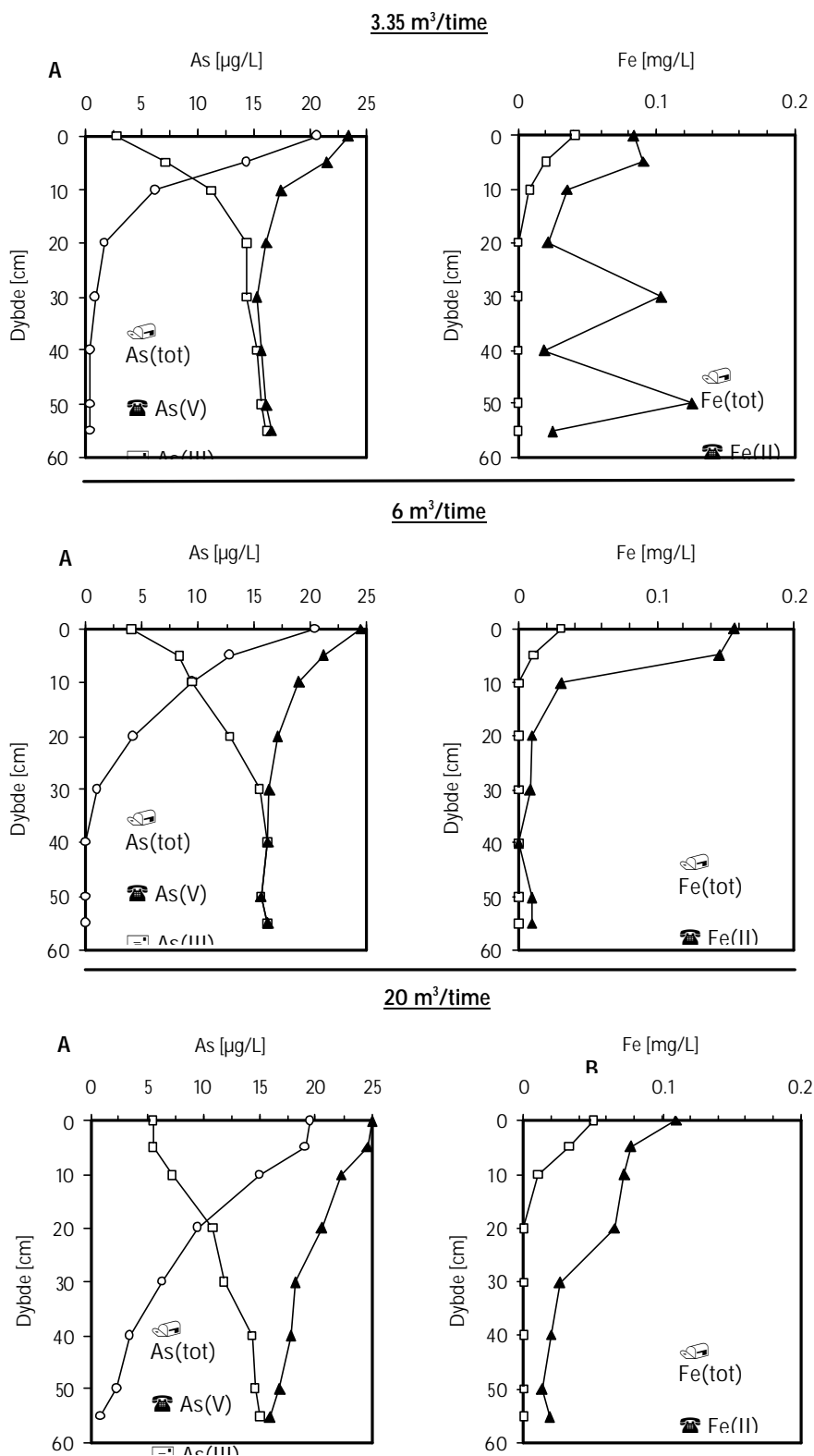
Hvis effektiviteten af arsenfjernelsen er betinget af reaktionskinetik i sandfiltrene, skal der kunne påvises en varierende fjernelse af arsen ved varierende strømningshastigheder gennem filtrene. Da de vertikale fordelinger imidlertid antyder, at koncentrationen af arsen ved udløbet fra filtrene kan være styret af en sorptionslignevægt for arsen til jernoxiderne i filteret, synes det relevant først at undersøge koncentrationen af arsen i råvand, som har været i kontakt med filtersandet i en længere periode.



Figur 15. (A) Koncentrationen af arsen i prøver udtaget fra stillestående filter, $C_{As}(\text{stilstand})$, i procent af koncentration ved udløb under drift, $C_{As}(\text{drift})$. Prøverne er udtaget fra Filter 1 og 2 på Elmevej Vandværk, hhv. i dybderne 40 og 55 cm. (B) Koncentration af arsen i batchforsøg (hvide søjler) sammenlignet med koncentrationen i filtrene ved stilstand (grå søjle, jf. A). Data fra Elmevej Vandværk.

Der blev derfor udtaget prøver fra Elmevej Vandværks Filter 1 og 2 i hhv. 40 og 55 cm dybde efter at filtrene havde været ude af drift i minimum 8 timer. Koncentrationen af arsen i det stillestående vand er i Figur 15A vist i forhold til koncentrationen af arsen ved udløbet fra filtrene under drift senere på prøvetagningsdagen. Figuren viser, at koncentrationerne ved stilstand og drift er ens med en usikkerhed på $\pm 10\%$. I prøverne ved stilstand var al arsen på formen $As(V)$ og koncentrationerne af $Fe(\text{tot})$ og $Fe(II)$ var nul. Dette indikerer, at der ikke opstår reducerede forhold i filteret med evt. frigivelse af arsen i perioder uden for drift til følge.

I forlængelse af forsøgene med prøvetagning fra stillestående filtre er der udført batchforsøg med sandprøver fra de øverste 20 cm filtersand og vand fra filtrene. I begge disse batchforsøg blev ligevægtskoncentrationen af arsen i porevandet målt til ca. $15 \mu\text{g/L}$ (Figur 15B), mens koncentrationerne af $Fe(II)$ og $Fe(\text{tot})$ var nul. Al arsen var på formen $As(V)$. Samme koncentration af arsen blev også målt i prøve udtaget af det stillestående porevand fra 40 cm dybde i et filter på Elmevej.



Figur 16. Fjernelse af arsen under gennemløb af filter ved tre strømningshastigheder: 3,35, 6 og 20 m³/time. Strømningshastighederne svarer til filterhastighederne 0,7, 1,3 og 4,5 m/time og middel porevandshastigheder på 2,5, 4,4 og 14,8 m/time. Data fra Filter 1, Elmevej Vandværk.

Resultaterne vist i Figur 15 underbygger hypotesen om, at fjernelsen i filtrene kontrolleres af en sorptionsligevægt for arsen med jernoxiderne.

For yderligere at underbygge påstanden om ligevægtsbetingelser i den nedre del af filtersandet, blev der målt profiler af råvandets kemiske sammensætning gennem filtrene

ved tre forskellige strømningshastigheder (3,35, 6 og 20 m³/time) i Filter 1, Elmevej Vandværk. Resultaterne er vist i Figur 16.

Det fremgår af Figur 16, at ved en strømningshastighed på 3,35 m³/time foregår fjernelsen af arsen i de øverste 30 cm af filteret, og herunder fremkommer en konstant koncentration af arsen på omkring 15 µg/L. Hvis strømningshastigheden sættes op til 6 m³/time sker fjernelsen over et dybdeinterval på 40 cm, og koncentrationen stabiliserer sig herunder atter på en koncentration på omkring 15 µg/L. Endelig ses, at ved en strømningshastighed på 20 m³/time foregår fjernelsen over en dybde i filteret på omkring 60 cm, og i bunden optræder netop koncentrationer på omkring 15 µg/L.

Disse resultater viser, at fjernelsen af arsen i Filter 1 på Elmevej først er påvirket af opholdstiden ved strømningshastigheder over 20 m³/timen, hvilket svarer til filterhastigheder på omkring 4,5 m/time. Da den normale drift på Elmevej Vandværk foregår med filterhastigheder på mellem 1,5 – 1,9 m/time (Tabel 3 side 31), er der ikke i disse filtre en kinetisk begrænsning på filtrenes fjernelse af arsen.

Der er ikke på Holmegårdsvej Vandværk udført undersøgelse af fjernelsen af arsen ved forskellige strømningshastigheder. Imidlertid er filterhastighederne i den normale drift på op til 5,7 m/time, og det er derfor muligt, at der på dette værk kan opstå en kinetisk begrænsning på filtrenes fjernelse af arsen.

5.4.1.1 Anoxiske mikronicher

De høje, og meget varierende koncentrationer af jern, der måles i den nedre del af filteret ved strømningshastigheden på 3,35 m³/time kan skyldes jernreduktion i anoxiske mikronicher og efterfølgende diffusion til det strømmende porevand. En sådan proces vil være mest tydelig ved små strømningshastigheder. Andre indikationer på, at denne proces foregår ses i Figur 8B og Figur 9B samt i særdeleshed i udviklingen i koncentrationen af sulfid med dybden (Bilag D).

Anoxiske mikronicher kan opstå i dele af filtersandet, hvis dette kittes/cementeres sammen af de udfældede jernoxider. Målinger af koncentrationen af ilt ned gennem filtrene viste, at iltten ikke opbruges ved gennemløbet af filtrene (se vandkemien i Bilag C).

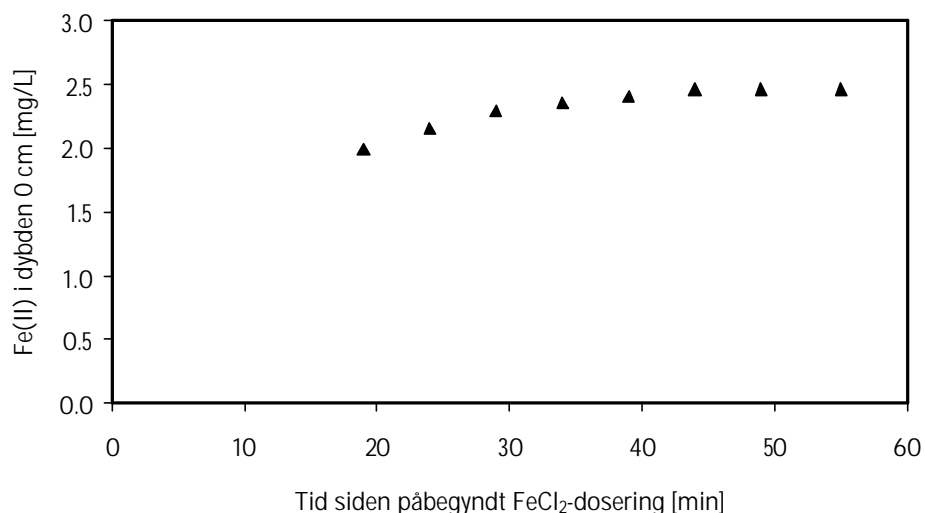
For den laveste strømningshastighed på 3,35 m³/time ses i Figur 16, at der ikke er korrelation mellem koncentrationen af jern og den svagt stigende koncentration af arsen i den nedre del af filteret ved det laveste flow ($r^2 < 0,1$; $n = 4$). Det er derfor ikke sandsynligt at frigivelsen af arsen skyldes opløsning af jernoxider i filteret.

5.5 Arsenfjernelse ved tilsætning af Fe(II)

Forsøgene med tilsætning af Fe(II) blev udført ved at lede vand fra rentvandstanken til filteret, svarende til serieforbindelse af filtre. Derfor gælder det, i) at koncentrationen af arsen ved tilløbet til filteret svarer til koncentrationen i rentvandstanken, ii) da vandet allerede har passeret filtreringen én gang, findes al arsen som As(V), jf. Tabel 6 side 39, og iii) at koncentrationen af jern forud for additionen er 0 mg/L.

5.5.1 Kinetik for indtrædelse af stationaritet ved jernaddition

Figur 17 viser koncentrationen af Fe(II) som funktion af tiden i det frie vand over filtersandet (dybden 0 cm) i Filter 1, Elmevej Vandværk. Dosering af 0,1M FeCl₂ til indløbet påbegyndes ved tiden 0. Det ses, at der opnås stationære forhold efter 45 minutter dosering, hvor koncentrationen af Fe(II) er 2,5 mg/L. Idet der adderes ca. 4 mg Fe(II)/L, fremgår det, at en del af det reducerede jern oxideres til Fe(III) under opholdet i det frie vand over filtersandet.



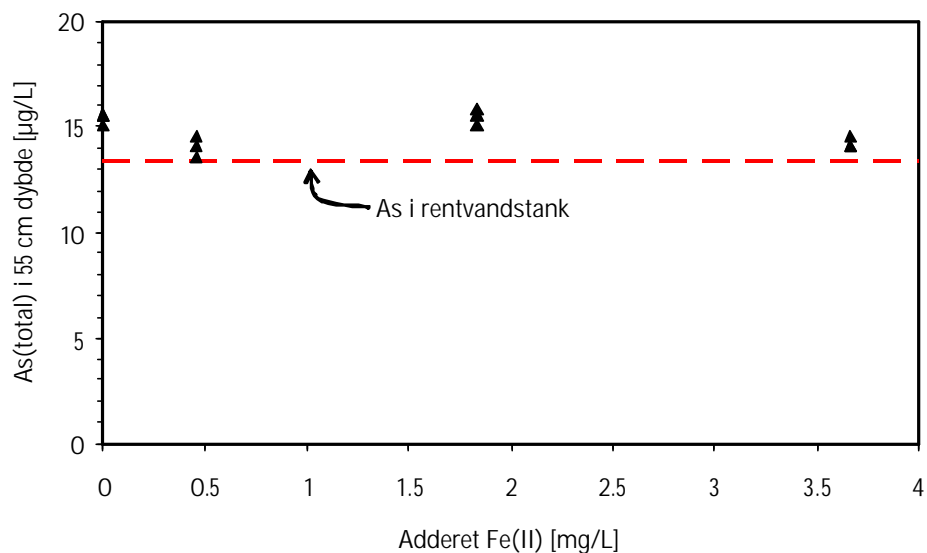
Figur 17. Kinetik for indtrædelsen af stationære forhold ved addition af 0,1 M FeCl₂ til filteret. Her vist for addition af ca. 4 mg Fe(II)/L. Da en del af det reducerede jern oxideres til Fe(III) i forløbet, når koncentrationen af Fe(II) kun ca. 2,5 mg/L lige over filtersandet (dybden 0 cm). Strømningshastigheden var 6 m³/time. Data fra Filter 1, Elmevej Vandværk.

5.5.2 Jerndoseringens indflydelse på fjernelsen af arsen

Figur 18 viser koncentrationen af arsen i bunden af Filter 1 på Elmevej Vandværk (55 cm dybde) som funktion af den adderede koncentration af Fe(II). Det ses af figuren, at koncentrationerne af arsen i bunden af filteret er omtrent ens med koncentrationen af arsen i det tilledte vand, og desuden uafhængig af de adderede koncentrationer af Fe(II).

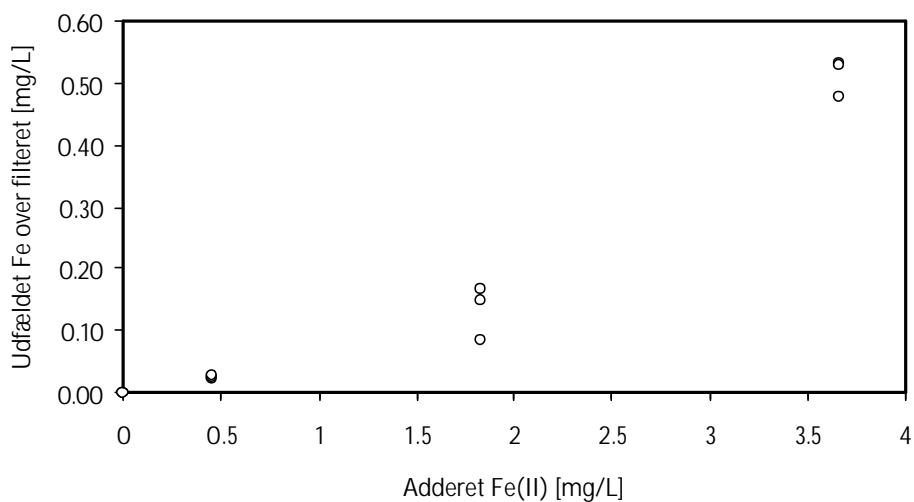
I det frie vand over filteret forekommer en reduktion af koncentrationen af arsen, idet Fe(II) oxideres til Fe(III), hvorefter en del koagulerer og udfældes. Udfældningen af jernet er vist i Figur 19, mens Figur 20 viser, at koncentrationen af arsen i det frie vand over filteret er en funktion af den adderede koncentration af Fe(II). Det ses, at mens en stigende mængde jern udfældes, mindskes koncentrationen af arsen gradvist til =5 µg/L.

I relation til observationerne fra reaktionsbassinet, hvor udfældning af jern ikke førte til lavere koncentrationer af opløst As(III), indikerer resultaterne, at det primært er arsen som As(V), som kan fjernes ved medudfældning (se afsnit 5.1.2 og Tabel 7).

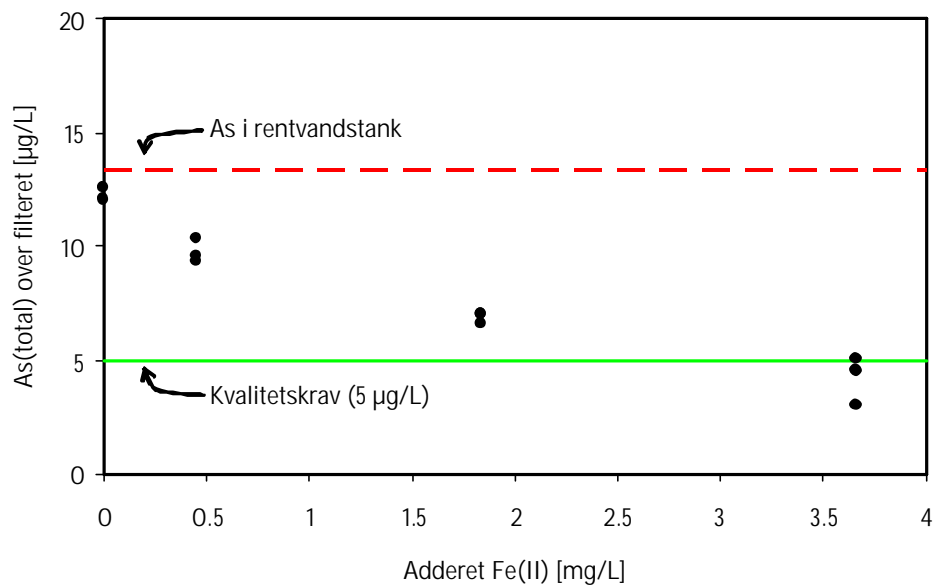


Figur 18. Koncentrationen af As(tot) i bunden af Filter 1, Elmevej Vandværk, som funktion af den adderede koncentration af Fe(II). Den stiplede røde linie markerer koncentration af arsen i indløbsvandet fra rentvandstanken. Det ses, at koncentrationen af arsen i bunden af filteret er uafhængig af doseringen af Fe(II).

Da koncentrationen af arsen over filtersandet reduceres til signifikant lavere niveauer ved additionen af jern, mens koncentrationen af arsen i bunden af filteret er uafhængig og lig koncentrationen i rentvandstanken, må koncentrationen af arsen stige under gennemløbet i filteret. Resultaterne fra forsøgene med tilsætning af Fe(II) er således kongruente med en sorptionsligevægt, hvor en del af filtersandets indhold af arsen frigives indtil ligevægtskoncentrationen for arsen på omkring 15 µg/L nås.



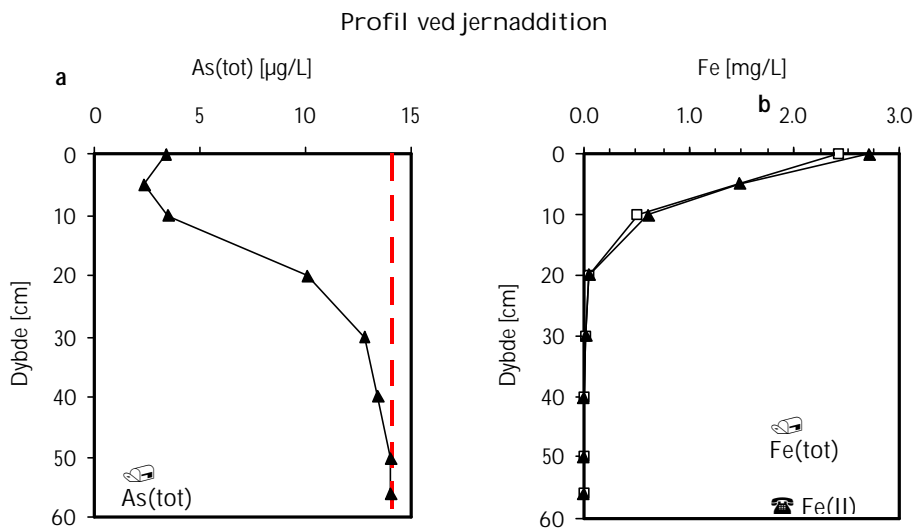
Figur 19. Mængden af jern, der udfælder i det frie vand over filteret, som funktion af den adderede koncentration af Fe(II). Koncentrationen af udfældet jern er beregnet fra forskellen mellem beregnede værdier af adderet jern og målte værdier af Fe(total).



Figur 20. Koncentrationen af arsen målt i det frie vand over filteret (dybden 0 cm) som funktion af den adderede koncentration af Fe(II). Den stiplede røde linie angiver koncentrationen af arsen i tilløbsvandet fra rentvandstanken. Den fuldt optrukne grønne linie markerer kvalitetskravet for afgang fra vandværk på 5 µg/L.

5.5.3 Vertikalt profil ved jernaddition

For at undersøge hypotesen om frigivelse af arsen fra filtersandet under gennemløbet i filtrene, er der desuden målt et profil gennem filteret ved addition af jern. Dette profil er vist i Figur 21.



Figur 21. Koncentrationen af As(tot) (a) og Fe(tot) og Fe(II) (b) som funktion af dybden i Filter 1, Elmevej Vandværk, ved addition af Fe(II) til indløbsvandet fra rentvandstanken. Den stiplede røde linie angiver koncentrationen af As(tot) i indløbsvandet fra rentvandstanken. Strømningshastigheden fra rentvandstanken er 6 m³/time (filterhastighed: 1,3 m/time), og koncentrationen af adderet Fe(II) er 3,7 mg/L.

Figur 21a viser koncentrationen af arsen som funktion af dybden, og det ses, at koncentrationen af arsen mindskes fra omkring 3 µg/L i dybden 0 cm, til 2 µg/L i 5 cm dybde. Derefter øges koncentrationen af arsen med gradvist aftagende hastighed til ca. 14 µg/L i 50 cm dybde. Den stiplede røde linie i Figur 21a viser koncentrationen af arsen i

tilløbsvandet fra rentvandstanken. Det ses således, at koncentrationen af arsen i bunden af filteret når samme koncentration som i tilløbsvandet.

Figur 21b viser Fe(tot) som funktion af dybden. Det ses, at koncentrationen mindskes fra 2,7 mg/L i toppen af filteret til 0 mg/L i 20 – 30 cm dybde. Da koncentrationen af adderet jern var 3,7 mg/L oxideres og udfældes omkring 1,0 mg Fe/L i det frie vand over filteret før vandet infiltrerer i filteret.

Den lave koncentration af arsen på 3 µg/L i toppen filteret er resultatet af medudfældning af arsen på formen As(V) med jern i det frie vand over filteret. Dette er i overensstemmelse med resultaterne vist i Figur 20.

Resultaterne i Figur 21 kan tolkes således, at to modsat rettede processer kontrollerer forløbet af koncentrationen af arsen (Figur 21a) i profilet: i) medudfældning med jern og ii) frigivelse af bunden arsen fra filtersandet. Således tilskrives faldet mellem 0 – 5 cm dybde at medudfældning af arsen med jern hér er kontrollerende. I 5 – 20 cm dybde fortsætter udfældningen af jern, men arsen frigives samtidigt hurtigere fra filtersandet, end det fjernes ved medudfældning. Fra 20 cm dybde skyldes stigningen i koncentrationen af arsen hovedsageligt frigivelse fra filtersandet.

Kinetikken for frigivelsen af arsen fra filtersandet kan vurderes ud fra forløbet af kurven i Figur 21a, samt middel porevandshastigheden. Således stiger koncentrationen af arsen fra 3 µg/L til 14 µg/L ved ligevægt over dybdeintervallet 10 – 50 cm i løbet af den tid, som vandet er om at gennemløbe samme distance. Middel porevandshastigheden ved forsøget er ca. 4,4 m/time, hvilket svarer til at de 40 cm gennemløbes på 5,4 minutter. Således nås i filteret ligevægtskoncentrationen 14 µg/L ved en kontakttid på omkring 5 minutter. Estimatet på 1,3 min fra desorptionsforsøgene (side 48) for den nødvendige kontakttid for indtrædelsen af ligevægtsforhold i filtrene er således i rimelig overensstemmelse med de faktisk observerede forhold i filteret.

6 Diskussion

6.1 Arsenfjernelse i reaktionsbassinet

Som det er fremgået af resultaterne og tolkningen i kapitel 5 sker fjernelsen af arsen på Fensmark Vandværk alene i filtrene. Fjernelsen foregår dels ved medudfældning og dels ved adsorption til jernoxider.

I reaktionsbassinet oxideres omkring 30 % af opløst reduceret jern (Fe(II)), og der dannes hermed kollidalt jernoxid i vandet. Der foregår praktisk taget ingen binding af arsen til disse jernoxider, sandsynligvis fordi arsen på dette trin i vandbehandlingen i Fensmark Vandværk stadig forekommer som As(III) (Bowel, 1994; Wilkie & Hering, 1996; McNeill & Edwards, 1997; Farquhar et al., 2002; Hering et al., 1997). Dette understøttes af forsøgene med jernaddition, hvor signifikante reduktioner i koncentrationen af arsen på formen As(V) forekom i det frie vand over filteret ved samtidig oxidation og udfældning af Fe(II).

Da de kollidale jernoxider transporteres videre med vandet til filtrene, er det muligt at arsen efter en oxidation til As(V) kan bindes til disse jernoxider i filteret. I givet fald vil sorptionen så forekomme ved adsorption, som er påvist at være mindre effektiv end medudfældning (Waychunas et al., 1993; Edwards, 1994; Hering et al., 1997). Der er således grund til at formode, at den delvise oxidation af jern i reaktionsbassinet medfører en reduktion af effektiviteten, hvormed arsen fjernes i den traditionelle vandbehandling.

6.2 Arsenfjernelse i filtrene

Det er påvist i denne undersøgelse, at As(III) oxideres til As(V) i filtrene, og at der samtidig forekommer en fjernelse af arsen i den øvre del af filtrene. Denne fjernelse forekommer sandsynligvis som en medudfældning eller adsorption af netop As(V) til jernoxider.

Såfremt denne tolkning er korrekt, er oxidationen af arsen af afgørende betydning for effektiviteten, hvormed arsen fjernes i denne form for vandbehandling. Da arsen kun langsomt oxideres med opløst ilt i vandet, må oxidationen forekomme ved reaktion med en anden forbindelse i filtrene.

En mulighed er oxidation af As(III) til As(V) ved kemisk reduktion af Mn(IV) i manganoxider i filtersandet (Scott & Morgan, 1995).

Den hastighed, hvormed As(III) oxideres vil i givet fald være kontrolleret af mængden af reaktive manganoxider per liter porevand. Desuden er det en forudsætning, at manganoxidernes overflader er tilgængelige under vandets gennemløb. Ud fra resultaterne af den sekventielle ekstraktion (Trin 3), kan det beregnes, at omkring 5 % af manganoxiderne i filtrene på Elmevej Vandværk er reaktive (Figur 13). For Holmegårdsvej Vandværk er andelen af reaktive manganoxider signifikant større, ca. 55 % (Figur 12). Filtrenes indhold af reaktive manganoxider, regnet som MnO₂, kan beregnes til at være hhv. 0,43 og 1,05 g MnO₂/kg filtersand. Mængden af reaktive manganoxider per liter porevand kan nu beregnes til 3,9 og 9,6 g MnO₂/L porevand, idet der benyttes korndensitet på 2750 kg/m³ og porøsitet på 0,3. Mængderne af manganoxid per liter porevand er således flere gange højere i værkernes filtre end i forsøg med oxidation af As(III) på manganoxider omtalt i teorien i afsnit 2.2. I flere af disse forsøg oxideredes høje koncentrationer af As(III) fuldstændigt i løbet af 30 – 60 minutter. På den baggrund er det muligt, at oxidationen i filtrene kontrolleres af filtrenes indhold af manganoxider.

Effektiviteten af fjernelsen af arsen i en traditionel vandbehandling er derfor sandsynligvis bl.a. betinget af tilstedeværelsen af mangan i råvandet, og dermed af forekomsten af manganoxider i sandfilteret.

Resultater fra nærværende undersøgelse indikerer direkte, at manganoxider i den øvre del af filtrene reduceres og derved opløses. Denne reduktion sker sandsynligvis primært ved reaktion med Fe(II) (Postma, 1985). Sekundært kan reduktionen ske som led i oxidationen af As(III), som behandlet overfor (se evt. også afsnit 2.2 side 18). I Filter 2 på Elmevej Vandværk er målt koncentrationer af mangan på op til 15 µg/L i den øvre del af filteret (se Bilag C). Samtidig er såvel råvandskoncentrationen som koncentrationen af mangan i rentvandet målt til 0 µg/L.

Dybere i filteret mindskes koncentrationen af mangan igen til 0 µg/L (Bilag C). Dette tyder på, at det i den øvre del af filteret frigivne Mn(II) oxideres og udfælder som manganoxider dybere i filteret. Ved processen forbruges manganoxiderne således i den øvre del af filteret. Imidlertid er indholdet af manganoxider ifølge de sekventielle ekstraktioner konstant ned gennem filterets dybde (afsnit 5.2.1 side 42). Der må således foregå en samtidig opadrettet transport af manganoxider. Denne transport kan forekomme i forbindelse med returskyl. Filtersandets totale pulje af mangan indgår således tilsyneladende i en cyklisk proces.

Det kan desuden have betydning for effektiviteten af fjernelsen af arsen hvor tidligt oxidationen af arsen forekommer, idet denne med hensyn til en optimering bør forekomme i det interval, hvor udfældningen af jern sker.

Udskiftning af filtersand i filtrene vil indebære, at der på ny skal opbygges en pulje af manganoxider i filteret. Der forløber efter skift af filtersand en vis periode (uger til måneder) før oxidation af råvandets indhold af mangan, og dermed afsætningen af nye manganoxider på filtersandets overflader, forekommer effektivt i filtrene. Såfremt oxidationen af As(III) til As(V) sker ved reaktion med manganoxider i filteret, må et skift af filtersand derfor medføre en periode med mindsket i effektivitet af fjernelsen af arsen, idet fjernelsen af arsen mest effektivt sker for oxidationsproduktet As(V).

6.3 Filtersandets betydning

Den opstillede massebalance for fjernelsen af arsen og oxidationen og udfældning af jern under vandets gennemløb af filtersandet på Holmegårdsvej viser, at efter en driftsperiode på omkring 6 år, forekommer omkring 50 % af den samlede mængde af jern, der er oxideret og udfældet i filtreringstrinnet, som afsætninger på filtersandet. De øvrige 50 % må være fjernet fra filtrene ved returskyl. Forholdet mellem arsen og jern i afsætningerne på filtersandet er omtrent det samme som forholdet mellem reduktionen i koncentrationerne af arsen og jern fra indløb til afgang fra filtrene. Fra de målte specifikke overfladearealer kan det desuden tolkes, at arsen fjernet ved medudfældning til amorfe jernoxider ikke senere er frigives som evt. resultat af en rekrystallisering af de amorfe jernoxider og følgelig reduktion i jernoxidernes sorptionskapacitet for arsen.

I tilfældet Fensmark Vandværk er der således oparbejdet en betydelig pulje af arsen i oxidationsprodukterne i sandfilteret. Den sekventielle ekstraktion viser, at omkring 40 % af denne arsenpulje kan fjernes ved behandling med fosfat. Dette resultat tyder på, at en del af denne arsen kan remobiliseres ved ændringer i vandets kemiske sammensætning. Dette er bekræftet ved udførelse af batch-forsøgene og opblanding af filtersand med arsenfrit grundvand, idet det i disse forsøg er påvist, at koncentrationen af arsen i vandet er kontrolleret af en kemisk ligevægt mellem arsen bundet til jernoxiderne og arsen i vandet.

Ovenstående observationer må have den betydning, at i en ligevægtssituation, vil koncentrationen af arsen i udløbet fra filtersandet være betinget af den ligevægtskoncentration, som forekommer med de eksisterende jernoxider i filtersandet. Hvis ligevægtskoncentrationen i en sådan situation, som tilfældet for Fensmark Vandværk, er højere end kvalitetskravet på 5 µg/L, kan det i forbindelse med en optimering være nødvendigt at foretage et skift af filtersand. Desuden må As/Fe-forholdet i indløbsvandet til

filtrene justeres, så As/Fe-forholdet i nye jernoxider (i det nye filtersand) bliver tilstrækkeligt lavt til at svare til ligevægtskoncentrationer af arsen på mindre end grænseværdien på 5 µg/L.

Det skal nævnes, at der muligvis er potentiale for at genbruge filtersand, såfremt puljen af remobiliserbart arsen kan fjernes. Det er sandsynligt, men dog ikke sikkert, at den med fosfat ekstrahérbare arsen (40 %) udgør hele den potentielt remobiliserbare arsenpulje. Spørgsmålet er, om hele denne med fosfat ekstrahérbare pulje af arsen kan mobiliseres og udvaskes med naturligt grundvand. Eller med andre ord, hvor mange porevolumener arsenfrit grundvand, der skal gennemløbe filtrene før ligevægtskoncentrationen af arsen i vandet er mindre en 5 µg/L. Forud for en eventuel rehabilitering af filtersand bør der derfor udføres undersøgelser, der kan bestemme mobiliteten af arsen i filtersandet.

6.4 Ikke-ligevægtssituationer

Forsøgene med ændring af porevandshastigheden ned gennem filtersandet viser, at ved filterhastigheder op til 4,5 m/time i Filter 2 på Elmevej Vandværk forekommer der kemisk ligevægt mellem koncentrationen af arsen i vandet og arsen bundet i filtersandet. En sådan kinetisk betinget kemisk ligevægt for binding af arsen til jernoxider er påvist ved andre undersøgelser (Fuller et al., 1993).

Alt andet lige må dette betyde, at effektiviteten af en fjernelse af arsen i en traditionel vandbehandling kan være begrænset ved høje filterhastigheder. Om dette på et givent vandværk er tilfældet må undersøges på det enkelte værk, idet de specifikke forhold i vandbehandlingen, såsom indhold og sammensætning af jern- og manganoxider i filteret, råvandets koncentrationer af jern, mangan og arsen, etc., sandsynligvis vil være betingende.

6.5 Optimering af arsenfjernelse ved tilsætning af jern

Da fjernelsen af arsen i filtrene mest effektivt sker ved medudfældning med jern, må effektiviteten af fjernelsen af arsen alt andet lige forbedres ved en forøgelse af mængden af dannede jernoxider per liter behandlet vand (Edwards, 1994; Scott et al., 1995; Benjamin et al., 1996; Hering et al., 1996; Hering et al., 1997; McNeill & Edwards, 1997). Dette indikeres også af data fra Storstrøms Amt (Figur 4 side 23).

Det er vist i denne undersøgelse, at ved en seriel forbindelse af to filtre på Elmevej Vandværk, og en samtidig dosering af omkring 3 – 4 mg Fe(II)/L til vandet mellem de to filtre, kan koncentrationen af arsen ved indgangen til det andet filter nedbringes til under 5 µg/L.

En af de væsentligste grunde til denne effektive reduktion i koncentrationen af arsen kan forklares med det forhold, at arsen er fuldstændigt oxideret til As(V), så der kan foregå fjernelse ved medudfældning. Koncentrationen af tilført Fe(II), i form af FeCl₂, kan sandsynligvis tilpasses, så der opnås den ønskede koncentration af arsen.

Metoden til fjernelse af arsen ved tilsætning af Fe(II) er som tidligere nævnt blandt andre foreslået af Borho & Wilderer (1996). Desuden er tilsætning af forbindelser med jern på formen Fe(III) ofte anvendt (Scott et al., 1995; Hering et al., 1996; Hering et al., 1997; Meng et al., 2000; Mamtaz & Bache, 2001). Det har imidlertid ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt at afprøve tilsætningen af disse andre jernforbindelser. Borho & Wilderer (1996) sammenligner fjernelsen af arsen ved tilsætning af Fe(II) som FeSO₄ og Fe(III) som FeSO₄Cl, og konkluderer, at fjernelsen ved tilsætning af Fe(II) er mest optimal.

Fælles for flere af studierne er, at fjernelsen af arsen på formen As(V) forekommer mere effektiv end fjernelsen af As(III). En sikker metode til fjernelse af arsen må derfor inkludere et vandbehandlingstrin, hvor As(III) oxideres fuldstændigt til As(V), forud for den efterfølgende tilsætning af Fe(II) og filtrering. For Fensmark Vandværk vil etableringen af separate oxidations- og filtreringstrin i praksis indebære en betydelig

restauration af værkerne. For eksempel kan der etableres for- eller efterfiltre, eller de eksisterende filtre kan serieforbindes.

En metode, foreslået af Lee et al. (2003), fortjener derfor en særlig omtale. I denne metode tilsættes Fe(VI), som K_2FeO_4 i stedet for Fe(II) eller evt. Fe(III). Fe(VI) kan både virke som oxidationsmiddel for As(III), ved reduktion af Fe(VI) til Fe(III), og som medudfældningsmedie, idet dannet As(V) kan bindes på det udfældede Fe(III). Hvis metoden med tilsætning af Fe(VI) kan anvendes, vil restaurering af værkerne som omtalt ovenfor muligvis kunne undgås, idet der så ikke behøves et særskilt vandbehandlingstrin til oxidationen af arsen.

Det skal i forbindelse med en eventuel restaurering af værkerne sikres, at indholdet af mobiliserbart arsen i filtersandet i det sidste filter i vandbehandlingen ikke fører til koncentrationer af arsen over kvalitetskravet (jf. afsnit 6.3).

7 Konklusion og anbefalinger

På baggrund af denne undersøgelse af fjernelsen af arsen på Holmegårdsvej og Elmevej Vandværker kan der drages en række specifikke konklusioner for disse værker. Disse konklusioner vil i det følgende afsnit 7.1 blive præsenteret.

I det efterfølgende afsnit 7.2 vil der blive præsenteret nogle generelle anbefalinger rettet mod traditionelle vandbehandlinger i Danmark.

7.1 Specifikke konklusioner og anbefalinger for Fensmark Vandværk

Arsen fjernes sammen med jern og mangan i sandfiltrene på Elmevej og Holmegårdsvej Vandværk. Fjernelseseffektiviteterne for arsen på de to værker er hhv. 45 % og 75 %, og er størst for højest indhold af jern i råvandet.

Al arsen i råvandet er på formen As(III). De gennemførte undersøgelser og data i litteraturen peger på, at As(V) bindes signifikant bedre end As(III) til jernoxider i vandbehandlingen. I reaktionsbassinet oxideres en mindre andel (2 – 5 %) af råvandets totale indhold af arsen til As(V). Fjernelsen af arsen sker i den øvre del af filtersandet, hvor As(III) samtidig gradvist oxideres fuldstændigt til As(V). I filtrene reduceres koncentrationen af arsen sandsynligvis primært ved medudfældning af As(V) med Fe(II), og sekundært ved adsorption til eksisterende jernoxider. Medudfældning synes her at være den mest effektive proces til fjernelsen af arsen.

I den nedre del af filtrene opstår ligevægtsforhold for binding af As(V) til filtersandet. Fjernelseseffektiviteten af arsen styres således af en ligevægt mellem arsen i vandet og arsen bundet i filtersandet. Ved høje filterhastigheder kan fjernelseseffektiviteten mindskes, idet opholdstiden bliver utilstrækkelig til at ligevægt nås. For Filter 1 på Elmevej Vandværk er fjernelsen af arsen styret af ligevægt for filterhastigheder op til 4,5 m/time.

Der er positiv korrelation mellem As/Fe-forhold i værkernes filtre og koncentrationen af arsen i rentvandet fra filtrene. Resultaterne er i overensstemmelse med data fra litteraturen, og underbygger, at arsen sandsynligvis primært er bundet til filtersandets indhold af jernoxider.

Analyser af filtersand påviser, at jern, mangan og arsen er vertikalt homogent distribueret i filtrene på begge værker. Resultaterne tyder på, at der sker en omfordeling af filtersand i forbindelse med returskyl.

I denne undersøgelse er gennemført fuldskala forsøg med tilsætning af Fe(II), som FeCl₂. Det er påvist, at koncentrationen af arsen herved kan reduceres til under grænseværdien på 5 µg/L, forudsat at arsen bundet i filtersandet ikke mobiliseres til koncentrationer over grænseværdien. I forsøgene blev FeCl₂ tilsat imellem serieforbundne filtre, hvor al arsen var på formen As(V).

7.1.1 Specifikke anbefalinger for Fensmark Vandværk

- For tilfældet Fensmark Vandværk må filtersandets skiftes eller rehabiliteres (evt. ved fosfatbehandling), så mobiliserbart arsen i dette ikke tilføres rentvandet til koncentrationer over grænseværdien på 5 µg/L. Det bør desuden undersøges, om en fjernelse af reaktionsbassinet er mulig. En vandbehandling uden reaktionsbassin vil muligvis medføre bedre fjernelse af arsen, idet oxidationen af jern vil forekomme i filteret. Endvidere kan jernaddition ved indløbet til filtrene være et nødvendigt tiltag, særligt på Elmevej Vandværk, hvor koncentrationen af jern i råvandet er lav.

- I forbindelse med jernaddition kan det i tillæg være nødvendigt at sikre en fuldstændig oxidation af As(III) i vandbehandlingen forud for additionen af jern. En sådan oxidation kan evt. sikres ved etablering af en vandbehandling med serieforbundne filtreringstrin. I første filtreringstrin kan anvendes filtersand fra de nuværende filtre, idet dette har vist sig effektivt at oxidere As(III) til As(V). Arsen frigivet fra dette filtersand vil blive fjernet ved medudfældning med adderet jern i efterfølgende filtreringstrin, der må indeholde (nyt) filtermateriale uden indhold af mobiliserbart arsen.
- En anden måde hvormed oxidationen af As(III) muligvis kan sikres uden etablering af serieforbundne filtreringstrin, er ved addition af Fe(VI) i stedet for Fe(II) eller Fe(III), som beskrevet af Lee et al. (2003). Additionen af Fe(VI) kan foregå ved indløbet til filtreringstrinnet. Oxidationen af As(III) vil i så fald foregå i vandsøjlen over filtersandet, idet der som oxidationsprodukter dannes As(V) og Fe(III). As(V) medudfældes efterfølgende til jernoxider i filteret med Fe(III). Metoden er ikke testet i nærværende undersøgelse.

7.2 Generelle konklusioner og anbefalinger

I forbindelse med en optimering af fjernelsen af arsen i en traditionel vandbehandling bør det undersøges, om:

- der forekommer en kemisk ligevægt i sandfilteret, eller koncentrationen af arsen i udløbet er en funktion af porevandshastigheden.
- der er behov for en udskiftning af filtersandet, eller om dette eventuelt kan regenereres ved en behandling med fosfat.
- fjernelseseffektiviteten kan forbedres ved at fjerne reaktionsbassinet, således at oxidationen af jern forekommer i filteret.
- der er behov for tilsætning af jern. Tilsætningen bør foregå i et trin i vandbehandlingen, hvor arsen forekommer som As(V) eller det bør sikres, at der forekommer en oxidation af arsen til As(V), hvor tilsætningen sker.

8 Litteraturliste

- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1999a) *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam: A. A. Balkema, fourth edition.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1999b) A consistent model for surface complexation on birnessite ($-\text{MnO}_2$) and its application to a column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3039–3048.
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P., & Bennett, T. (1996) Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Research*, 30(11), 2609–2620.
- Borho, M. & Wilderer, P. (1996) Optimized removal of arsenate(III) by adaption of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Water Science and Technology*, 34(9) 25–31.
- Bowell, R. J. (1994) Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 279–286.
- Cline, J. D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 14(3) 454–458.
- Carlson, L. & Schwertmann, U. (1987) Iron and manganese oxides in Finnish ground water treatment plants. *Water Research*, 21(2), 165–170.
- Cherry, J. A., Shaikh, A. U., Tallman, D. E., & Nicholson, R. V. (1979) Arsenic species as an indication of redox conditions in groundwater. *Journal of Hydrology*, 43, 373–392.
- Chester, R. & Hughes, M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2, 249–262.
- Chiu, Van Q. & Hering, J. G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*, 34, 2029–2034.
- Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (1996) *The iron oxides*. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Dixit, S. & Hering, J. G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37, 4182–4189.
- Driehaus, W., Seith, R., & Jekel, M. (1995) Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1), 297–305.
- Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M. (1990) *Surface complexation modelling*. John Wiley & Sons.
- Edwards, M. (1994) Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. Am. Water Works Assoc.*, September 1994, 64–78.
- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R., & Vaughan, D. J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 36, 1757–1762.

- Ford, R. G. (2002) Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. *Environmental Science & Technology*, 36, 2459–2463.
- Freeze, R. A. & Cherry, J. A. (1979) *Groundwater*. Englewood Cliffs, NJ 07632: Prentice Hall.
- Fuller, C. C., Davis, J. A., & Waychunas, G. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271–2282.
- Grafe, M., Eick, M. J., & Grossl, P. R. (2001) Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 1680–1687.
- Helz, G. R., Tossell, J. A., Charnock, J. M., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J., & Garner, C. D. (1995) Oligomerization in As(III) sulfide solutions: Theoretical constraints and spectroscopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22), 4591–4604.
- Hering, J. G., Chen, P.-Y., Wilkie, J. A., Elimelech, M., & Liang, S. (1996) Arsenic removal by ferric chloride: Source water composition affects removal efficiency. *J. Am. Water Works Assoc.*, April 1996, 155–167.
- Hering, J. G., Chen, P.-Y., & Elimelech, M. (1997) Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, August 1997, 800–807.
- Houben, G. J. (2003) Iron oxide incrustations in wells. Part 1: genesis, mineralogy and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 18, 927–939.
- Hug, S. J. & Leupin, O. (2003) Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidant in the Fenton reaction. *Environmental Science & Technology*, 37, 2734–2742.
- Joshi, A. & Chaudhuri, M. (1996) Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand. *Journal of Environmental Engineering*, August 1996, 769–771.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C., & Hemond, H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35, 2778–2784.
- Kim, M.-J. & Nriagu, J. (2000) Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *The science of the total environment*, 247, 71–79.
- Kim, M.-J., Nriagu, J., Haack, S. (2000) Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology*, 34, 3094–3100.
- Langner H. W. & Inskeep, W. P. (2000) Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 34, 3131–3136.
- Langner H. W., Jackson, C. R., McDermott, T. R., & Inskeep, W. P. (2001) Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park. *Environmental Science & Technology*, 35, 3302–3309.
- Larsen, C. L. & Larsen, F. (2003) Arsen i danske sedimenter og grundvand. *Vand & Jord*, 10. årgang/nr. 4, 147–151.
- Lee, J. S. & Nriagu, J. (2003) Arsenic carbonate complexes in aqueous systems. In Cai, Y. & Braids, O. C. (Eds.), *Biogeochemistry of environmentally important trace elements*, Chapter 3 (pp. 33–41). American Chemical Society.
- Lee, Y., Um, I.-H., & Yoon, J. (2003) Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation. *Environmental Science & Technology*, 37, 5750–5756.

- Mamtaz, R. & Bache, D. H. (2001) Reduction of arsenic in groundwater by coprecipitation with iron. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 50.5, 313–324.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., & Goldberg, S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology*, 32, 2383–2388.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., & Suarez, D. L. (2002) Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36, 976–981.
- McNeill, L. S. & Edwards, M. (1997) Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *J. Am. Water Works Assoc.*, January 1997, 75–86.
- Meng, X., Bang, S., & Korfiatis, G. P. (2000) Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, 34(4), 1255–1261.
- Meng, X., Korfiatis, G. P., Bang, S., & Bang, K. W. (2002) Combined effects of anions on arsenic removal by hydroxides. *Toxicology Letters*, 133, 103–111.
- Meng, X., Jing, C., Korfiatis, G. P. (2003) A review of redox transformation of arsenic in aquatic environments. In Cai, Y. & Braids, O. C. (Eds.), *Biogeochemistry of environmentally important trace elements*, Chapter 6 (pp. 70–83). American Chemical Society.
- Nielsen, J. L. (2004) *In-situ fiksering af arsen i jord/grundvand – laboratorieforsøg*. Eksamensprojekt, Miljø & Ressourcer DTU, vejledt af R. Jakobsen og P. Kjeldsen.
- Parkhurst, D. & Appelo, C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado.
- Postma, D. (1985) Concentration of Mn and separation from Fe in sediments – I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1023–1033.
- Raven, K. P., Jain, A., & Loeppert, R. H. (1998) arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32, 344–349.
- Redman, A. D., Macalady, D. L., & Ahmann, D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, 36, 2889–2896.
- Richmond, W. R., Loan, M., Morton, J., & Parkinson, G. M. (2004) Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environmental Science & Technology*, 38, 2368–2372.
- Rochette, E. A., Bostick, B. C., Li, G., Fendorf, S. (2000) Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide. *Environmental Science & Technology*, 34, 4714–4720.
- Scott, M. J. & Morgan, J. J. (1995) Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 29, 1898–1905.
- Scott, K. N., Green, J. F., Do, H. D., McLean, S. J. (1995) Arsenic removal by coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, April 1995, 114–126.
- Sherman, D. M. & Randall, S. R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4223–4230.

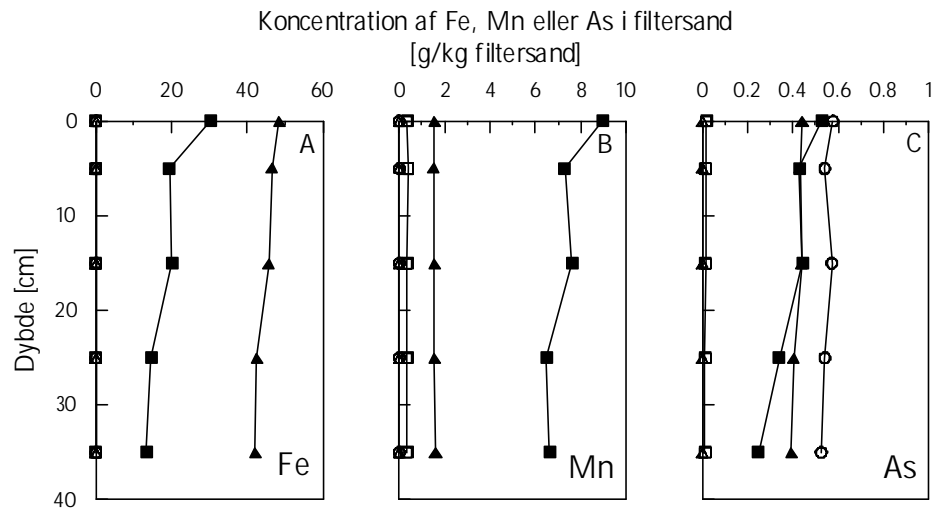
- Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- Stookey, L. L. (1970) Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*, 42(7), 779–781.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1981) *Aquatic chemistry*. New York: Wiley & Sons, second edition.
- Sun, X. & Doner, H. E. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163(4), 278–287.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., & Manceau, A. (2002) Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of Manganese(II) arsenate. *Environmental Science & Technology*, 36, 493–500.
- Vaishya, R. C. & Gupta, S. K. (2003) Arsenic removal from groundwater by iron impregnated sand. *Journal of Environmental Engineering*, January 2003, 89–92.
- Vidkjær, M. (2004) *Arsenic removal by filtration: An investigation of arsenic removal at Fensmark Waterworks*. Master Thesis, Environment & Resources DTU, supervised by E. Arvin, F. Larsen and H. Mosbæk.
- Violante, A. & Pigna, M. (2002) Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 1788–1796.
- Voegelin A. & Hug, S. J. (2003) Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR study. *Environmental Science & Technology*, 37, 972–978.
- Waltham, C. A. & Eick, M. J. (2002) Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 818–825.
- Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., & Davis, J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251–2269.
- WHO (1993) *Guidelines for drinking-water quality. Volume 1*. Geneva: World Health Organization, second edition.
- Wilkie, J. A. & Hering, J. G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97–110.
- Wilkie, J. A. & Hering, J. G. (1998) Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwater of the Eastern Sierra Nevada. *Environmental Science and Technology*, 32, 657–662.
- Wilkin, R. T., Wallschläger, D., & Ford, R. G. (2003) Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochemical Transactions*, 4(1), 1–7.

9 Bilagsoversigt

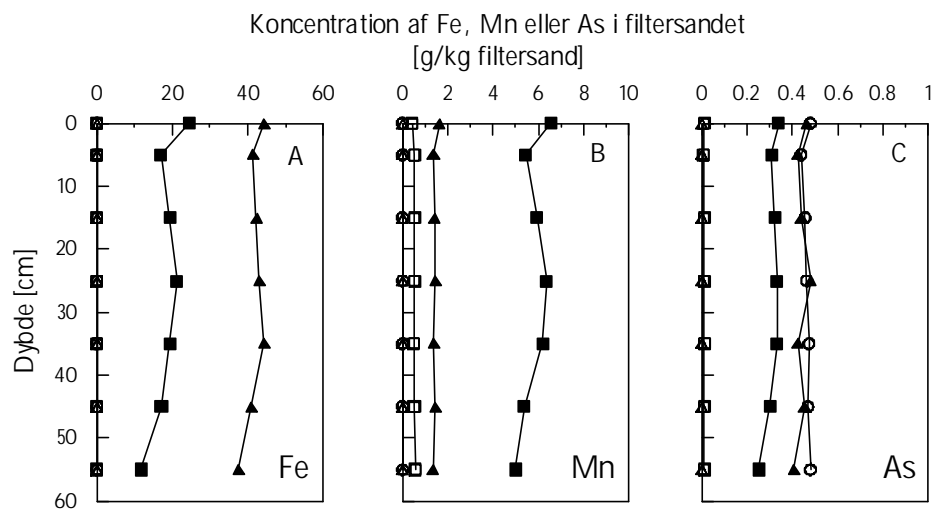
Bilag A	Sekventiel ekstraktion af filtersand
Bilag B	Massebalance for filtreringstrinnet på Holmegårdsvej Vandværk
Bilag C	Vandkemi i vandbehandlingstrin og profiler
Bilag D	Sulfidprofiler
Bilag E	Kemi af vand til desorptionsforsøg
Bilag F	Arsen i indvindingsboringerne
Bilag G	GEUS log-rapport

Bilag A: Sekventiel ekstraktion af filtersand

ELMEVEJ VANDVÆRK FILTER 1



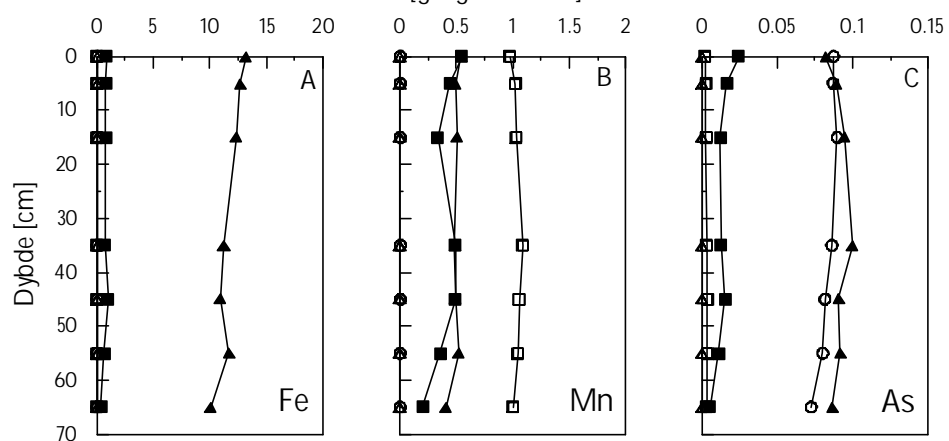
ELMEVEJ VANDVÆRK FILTER 2



- ▲— 1. Trin: Svagt overfladebundet arsen (ionbundet/outer sphere) ($MgCl_2$).
- 2. Trin: Stækt overfladebundet arsen (inner sphere) (NaH_2PO_4).
- 3. Trin: Manganoxider og bundet arsen ($HONH_3Cl$).
- ▲— 4. Trin: Amorfe jern- og manganoxider og bundet arsen (1 M HCl).
- 5. Trin: Krystallinske jern- og manganoxider og bundet arsen (6 M HCl).

HOLMEGÅRDSVEJ VANDVÆRK FILTER 2

Koncentration af Fe, Mn eller As i filtersand
[g/kg filtersand]



- ▲— 1. Trin: Svagt overfladebundet arsen (ionbundet/outer sphere) ($MgCl_2$).
- 2. Trin: Stækt overfladebundet arsen (inner sphere) (NaH_2PO_4).
- 3. Trin: Manganoxider og bundet arsen ($HONH_3Cl$).
- ▲— 4. Trin: Amorfe jern- og manganoxider og bundet arsen (1 M HCl).
- 5. Trin: Krystallinske jern- og manganoxider og bundet arsen (6 M HCl).

Bilag B: Massebalance for filtreringstrinnet på Holmegårdsvej Vandværk

Holmegårdsvej Vandværk

Nutidigt og beregnet indhold af jern og arsen per fil ter

Nutidigt indhold af jern og arsen			Beregnet afsat jern og arsen		
DIMENSIONER			PRODUKTION		
		Enhed			Enhed
Sandlag tykkelse	0,9	m	Årlig produktion	15000 0	m ³ /år
Areal per filter	4,5	m ²	Antal filtre	4	stk.
Sandlag volumen	4,1	m ³	Årsproduktion per filter	37500	m ³ /(år-filter)
Total porøsitet ^a	1,2	m ³	Driftsperiode/levetid	6	år
Filtersand volumen	2,8	m ³	JERN- OG ARSENFJERNELSE		
Bulk vægt ^b	1925	kg/m ³	Jernfjernelse ^e	0,92	mg/L
Vægt filtersand	7796	kg	Arsenfjernelse ^e	12,3	µg/L
INDHOLD AF JERNOXIDER			TOTALT AFSAT JERN		
Vægtfraktion jern ^c	0,0125	kg jern/kg filtersand	Vægt afsat jern	207	kg jern
Vægtfraktion jernoxid ^d	0,020	kg jernoxid/kg filtersand	Vægt afsat jernoxider^d	329	kg jernoxid
Vægt jernoxider	155	kg jernoxid	TOTALT AFSAT ARSEN		
INDHOLD AF ARSEN			TOTALT AFSAT ARSEN		
Vægtfraktion arsen ^c	0,000 20	kg As/kg filtersand	Vægtfraktion arsen	8393	µg As/g jernoxid
Vægt arsen	1,5	kg As	Vægt afsat arsen	2,8	kg As

^a Ved antaget volumenspecifik porøsitet på 0,30.

^b Ved anvendelse af korndensitet på 2,75 kg/dm³.

^c Fra filtersandekstraktionerne.

^d Ved anvendelse af molvægt for jernoxid på 89 g/mol.

^e Jern, der oxideres og udfældes i filteret. Jern der findes som partikulært jern ved indløbet til filteret er ikke medregnet.

Bilag C: Vandkemi i vandbehandling og under filtrering

Elmevej Vandværk, Filter 2																						
Sample ID	Dybde	EC	O ₂	pH _b	T	Alkalinitet	As(to t)	As(II I)	As(V)	Ca	Mg	Na	K	Fe(II)	Fe(tot)	Mn ^c	NH ₄	SO ₄	Cl	N O ₃	H ₂ S	PO ₄ ^c
	[cm]	[µS/cm]	[mg/L]	[·]	[°C]	[meq/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[µg/L]
Råvand (DGU-nr. 216.346 ^a)	...	638	0,06	7,23	9,45	6,12	25,5	21,1	4,4	58,83	30,19	24,17	3,59	0,16	0,18	0	0,84	8,09	18,03	0,00	77,3	4/4
Udløb reaktionsbassin	...	635	7,74	7,60	9,25	6,09	24,3	20,7	3,6	59,71	29,97	23,35	3,52	0,11	0,12	0	0,81	8,24	17,52	0,04	36,3	4
E0	0	635	7,70	7,65	9,25	6,06	23,6	19,9	3,7	62,71	27,92	23,95	3,52	0,11	0,11	7	0,80	8,57	18,57	0,04	31,6	8
E1	5	7,11	...	6,10	22,6	17,5	5,1	61,53	30,09	24,29	3,59	0,03	0,04	15	0,73	8,08	18,46	0,31	12,9	6
E2	10	7,05	...	6,09	20,2	12,5	7,6	61,11	30,72	24,12	3,50	0,01	0,04	6	0,55	8,16	18,10	0,91	3,5	8
E3	20	7,16	...	6,05	18,2	4,4	13,8	62,68	29,72	23,67	3,52	0,01	0,00	8	0,20	8,15	17,55	2,31	1,2	6
E4	30	7,05	...	6,02	17,7	2,0	15,7	62,98	29,34	23,52	3,50	0,00	0,00	5	0,06	8,21	18,34	2,76	0,0	12
E5	40	7,00	...	6,02	16,0	0,4	15,6	63,56	27,19	23,92	3,54	0,02	0,01	0	0,01	8,18	18,67	2,84	2,3	9
E6	50	7,01	...	6,02	16,2	0,0	16,2	65,96	24,69	24,10	3,47	0,01	0,00	0	0,01	8,23	18,18	2,88	3,5	6
E7	55	7,13	...	6,02	16,2	0,0	16,2	65,33	27,61	23,94	3,47	0,00	0,05	0	0,00	8,15	17,87	2,88	10,5	4
Udløb filter 2	...	627	5,66	7,52	8,7	5,94	13,9	0,0	13,9	73,11	24,90	22,72	3,07	0,00	0,00	0	0,03	8,68	17,38	2,71	0,0	2
Rentvandsbeholder	...	610	7,91	7,58	8,3	5,76	13,5	0,0	13,5	68,37	26,05	19,99	3,04	0,00	0,00	0	0,01	...	16,12	2,29	0,0	4

Holmegårdsvej Vandværk, Filter 2

Sample ID	Dybde	EC	O ₂	pH _b	T	Alkalinitet	As(to t)	As(II I)	As(V)	Ca	Mg	Na	K	Fe(II)	Fe(tot)	Mn ^c	NH ₄	SO ₄	Cl	N O ₃	H ₂ S	P O ₄
	[cm]	[µS/cm]	[mg/L]	[-]	[°C]	[meq/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[µg/L]
Råvand (DGU-nr. 216.629 ^a)		602	0,25	7,20	...	5,57	16,8	16,8	0,0	77,75	16,86	15,94	2,55	1,67	1,73	40	0,57	15,41	14,79	0,00	5,7	83/26
Udløb reaktionsbassin		599	9,32	7,71	8,3	5,61	16,5	16,5	0,0	78,42	16,22	16,09	2,56	0,88	0,93	...	0,56	15,20	15,28	0,00	10,3	...
H0	0	598	9,30	7,72	8,0	5,59	17,9	16,9	0,8	80,13	16,59	17,02	2,59	0,67	0,52	...	0,54	16,05	14,78	0,01	1,1	...
H1	5	7,03	...	5,56	16,5	15,1	1,2	79,65	15,07	16,69	2,55	0,38	0,52	...	0,54	15,44	15,65	0,03	0,0	...
H2	10	...	8,80	6,72	...	5,58	16,0	14,6	1,2	78,87	15,80	17,06	2,63	0,42	0,51	...	0,52	15,42	14,44	0,12	0,0	...
H3	20	6,84	...	5,57	10,9	10,0	0,8	78,24	15,21	16,67	2,60	0,20	0,24	...	0,40	15,46	16,49	0,48	5,7	...
H4	30	6,84	...	5,53	6,5	4,5	1,9	78,77	15,23	16,71	2,58	0,04	0,05	...	0,22	15,15	15,32	1,10	8,0	...
H5	40	...	8,37	6,88	...	5,51	5,4	1,7	3,5	78,75	15,89	16,47	2,58	0,00	0,02	...	0,14	15,18	14,84	1,36	4,6	...
H6	50	6,87	...	5,50	4,9	0,5	4,2	78,47	14,70	16,41	2,49	0,00	0,01	...	0,07	15,44	15,52	1,59	6,8	...
H7	60	6,83	...	5,51	4,7	0,3	4,2	78,42	14,36	16,57	2,55	0,00	0,01	...	0,07	15,10	15,65	1,59	13,7	...
H8	70	...	7,80	6,82	...	5,50	4,5	0,1	4,2	77,94	16,29	16,37	2,54	0,00	0,01	...	0,07	15,29	15,55	1,71	17,1	...
H9	80	...	7,60	6,83	...	5,52	4,5	0,0	4,5	78,92	17,11	16,34	2,56	0,03	0,01	...	0,04	15,44	14,88	1,85	12,5	...
Udløb Filter 2		592	7,70	7,57	8,2	5,50	4,2	0,0	4,2	78,20	15,99	16,34	2,57	0,01	0,01	0	0,02	15,72	16,00	1,86	4,6	0
Rentvandsbeholder		591	10,21	7,66	8,9	5,50	4,9	0,0	4,9	76,62	15,95	15,99	2,53	0,00	0,00	...	0,01	15,51	15,40	1,88	5,7	0

^a Indvindingsboring under prøvetagningen.

^b Værdier i kursiv er målt i forbindelse med målingen af alkalinitet.

^c Prøven filtreret gennem 0,20 µm-filtre. Data fra Vidkjær (2004).

^d [målt ved boring]/[målt ved indløb til vandværk].

Elmevej Vandværk: 6 m³/time gennem Filter 2; Filterhastighed: 1,3 m/time.

Holmegårdsvej Vandværk: 7,7 m³/time gennem Filter 2; Filterhastighed: 1,7 m/time.

Bilag D: Udviklingen i sulfid i filtrene

Koncentrationen af sulfid som funktion af dybden ved forskellige filterhastigheder. Koncentrationen falder først i den øvre del af filtrene, men stiger af sulfid stiger i den nedre del af filtrene med dybden.

		Elmevej Vandværk					Holmegårdsvej Vandværk		
		Filter 1			Filter 2		Filter 2		
Flow [m ³ /time]:		3,35	6	20	6		7,7		
Filterhastighed [m/time]:		0,7	1,3	4,4	1,3		1,7		
Prøve-ID	Dybde [cm]	H ₂ S [µg/L]			H ₂ S [µg/L]		Prøve-ID	Dybde [cm]	H ₂ S [µg/L]
E0	0	21,1	24,6	29,3	31,6		H0	0	1,1
E1	5	9,4	7,0	24,6	12,9		H1	5	0,0
E2	10	2,3	2,3	9,4	3,5		H2	10	0,0
E3	20	1,2	0,0	2,3	1,2		H3	20	5,7
E4	30	2,3	0,0	2,3	0,0		H4	30	8,0
E5	40	3,5	2,3	3,5	2,3		H5	40	4,6
E6	50	9,4	7,0	8,2	3,5		H6	50	6,8
E7	55	12,9	5,9	9,4	10,5		H7	60	13,7
							H8	70	17,1
							H9	80	12,5

Bilag E: Kemi af vand til desorptionsforsøg

Kemi af vand til desorptionsforsøg		
Haslev Vandværk (prøve udtaget fra vandtårn) ^a		
Parameter	Værdi	Enhed
EC	630	[μ S/cm]
O ₂	9,6	[mg/L]
pH	7,7	[-]
T	10	[°C]
HCO ₃ ^b	346	[mg/L]
Ca	95	[mg/L]
Mg	14	[mg/L]
Na	15	[mg/L]
K	4,4	[mg/L]
Fe(tot)	0,065	[mg/L]
Mn	0,006	[mg/L]
NH ₄	0,02	[mg/L]
SO ₄	14	[mg/L]
Cl	26	[mg/L]
NO ₃	2,0	[mg/L]
PO ₄	<0,01	[mg/L]
Arsen	0,16	[μ g/L]
Barium	3,4	[μ g/L]
Bly	0,26	[μ g/L]
Bor	71	[μ g/L]
Cadmium	<0,03	[μ g/L]
Chrom	<0,5	[μ g/L]
Kobber	1,4	[μ g/L]
Kviksølv	<0,02	[μ g/L]
Nikkel	0,4	[μ g/L]
Selen	0,19	[μ g/L]
Zink	4,8	[μ g/L]

a Analyseresultater er oplyst af Haslev Vandværk.

Bilag F: Arsen i indvindingsboringerne

1. Introduktion og formål

Der er i forbindelse med undersøgelsesprogrammet udført boringsundersøgelse i to af Fensmarks Vandværks indvindingsboringer. Det overordnede formål med boringsundersøgelserne var at danne grundlag for en eventuel optimering af boringernes udbygning, således at grundvand med mindre koncentrationer af arsen kunne indvindes. Boringsundersøgelserne sigtede derfor mod at identificere eventuelle forskelle i koncentrationen af arsen i forskellige indstrømningszoner i boringerne. I dette bilag beskrives resultater fra boringsundersøgelsen.

1. Metode

Udvælgelse af boringer

Fra Fensmark Vandværks indvindingsboringer blev udvalgt DGU-nr. 216.629 og 234.346. Boringerne blev valgt på baggrund af profiler fra GEUS' Jupiter-database, samt analyser af vandkemien. Udvælgelseskriterierne var, at i) boringerne skulle have høje koncentrationer af arsen, ii) en boring skulle have høj, og en anden lav koncentration af jern, iii) boringerne skulle så vidt muligt have flere vandydende zoner, spredt over så stort dybdeinterval som muligt, samt iv) boringernes udbygning skulle have tilstrækkelige dimensioner til prøvetagningsudstyret.

Boring 216.629 er en af Holmegårdsvej Vandværks indvindingsboringer, mens 216.346 er den boring, der leverer hovedparten af produktionen til Elmevej Vandværk. Boring 216.629 har en naboboring (216.557), og borejournalen for denne angiver at geologien og udbygningen er stort set ens for naboboringen som for 216.629. Tilsvarende gælder for en boring (216.397), der som 216.346 leverer vand til Elmevej Vandværk, at udbygningen og geologien svarer til den for 216.346.

Borehulslogging

Borehulslogging blev foretaget af GEUS. GEUS log-rapport er vedlagt i Bilag G.

Prøvetagning i forskellige dybder

Der er udført akkumuleret prøvetagning i 3 – 4 dybder i boringerne. Under prøvetagningen blev der pumpet med en GRUNDFOS SQ7 eller SP10 med højt flow (4 – 8 m³/time) placeret i forerøret. Ydelsen blev målt med flowmeter. Prøven blev udtaget med en GRUNDFOS MP1 (1 – 3 m³/time), som blev nedsænket til den ønskede prøvetagningsdybde. Forinden prøvetagningen blev boringerne renpumpede med minimum to gange boringernes volumen.

Vandkemi

Metoden til feltanalyser og behandlingen er den samme som for det øvrige undersøgelsesprogram, beskrevet i hovedrapportens kapitel 4, afsnit 4.3.

2. Resultater

Indstrømningsfordelinger

Resultater og tolkning af borehulsloggingerne er beskrevet i GEUS log-rapporten (Bilag G). Indstrømningsfordelingen blev bestemt ud fra flow- og kaliberlog. Det fremgår af log-rapporten, at der i boring 216.346 kunne identificeres fem indstrømningszoner. Nævnt nedefra er disse zoner i dybderne 83 mut, 82 mut, 77 – 78 mut, 75 – 76 mut og 71 – 72 mut (mut = meter under terræn). Fordelingen af den totale indstrømning mellem disse fem zoner er hhv. ca. 5 %, 10 %, 15 %, 45 % og 25 %.

I boring 216.629 var det ikke muligt at udføre flowlog. Derfor kunne indstrømningsfordelingen i denne boring ikke bestemmes. Ud fra borejournalen for boring 216.629 fremgår det, at indstrømningen kan ske dels fra bryozokalken, og dels fra et kvartært gruslag. Tolkningen i GEUS log-rapporten er dog, at det rapporterede kvartære gruslag må skyldes en fejltolkning ved borearbejdet, og at der i virkeligheden er tale om moræneler. Indstrømningen til den del af boringen, hvor gruslaget er rapporteret, kan således forventes at være beskeden.

Generel vandkemi

Af Tabel 1 fremgår de målte vandkemiske parametre i prøver udtaget i forskellige dybder i de to borer. I prøver fra samme boring ses generelt lille variation i de målte parametre. Indbyrdes mellem borerne er der derimod forskelle. Således har boring 216.629 koncentrationer af opløst reduceret jern (Fe(II)) på omkring 1,5 mg/L og koncentrationer af sulfid på op til 12 µg/L. De tilsvarende koncentrationer for boring 216.346 er på omkring 0,2 mg Fe(II)/L og 80 µg sulfid/L.

Tabel 1. Vandkemi i prøver udtaget fra forskellige dybder i to af Fensmark Vandværks borer. Det ses, at koncentrationen af arsen er nær ens i de forskellige prøvetagningsdybder.

Borings-ID	Dybde [m.u.t.] ^a	Vandkemi							
		EC [µS/cm]	pH [-]	Alkalinitet [meq/L]	T [°C]	O ₂ [mg/L]	As(to t) [µg/L]	Fe(II) [mg/L]	H ₂ S [µg/L]
DGU-nr. 216.629 (Bramaholmsgårds Mark II)									
BHGM II #1	56,5	576	7,26	4,95	10,2	0,04	20,2	1,58	4,7
BHGM II #2	52,0	576	7,30	5,25	10,1	0,04	21,0	1,49	2,3
BHGM II #3	42,5 ^b	580	7,31	5,19	10,1	0,04	19,5	1,60	12,9
DGU-nr. 234.346 (Fensmark Gadekær)									
FGK #1	78,7	641	7,29	6,02	11,7	0,18	21,6	0,20	79,7
FGK #2	74,2	639	7,17	5,97	12,4	0,19	22,9	0,19	73,8
FGK #3	69,7	640	7,17	6,05	12,9	0,07	22,5	0,23	84,3
FGK #4	40,0 ^b	640	7,16	6,03	13,7	0,05	22,0	0,22	83,2

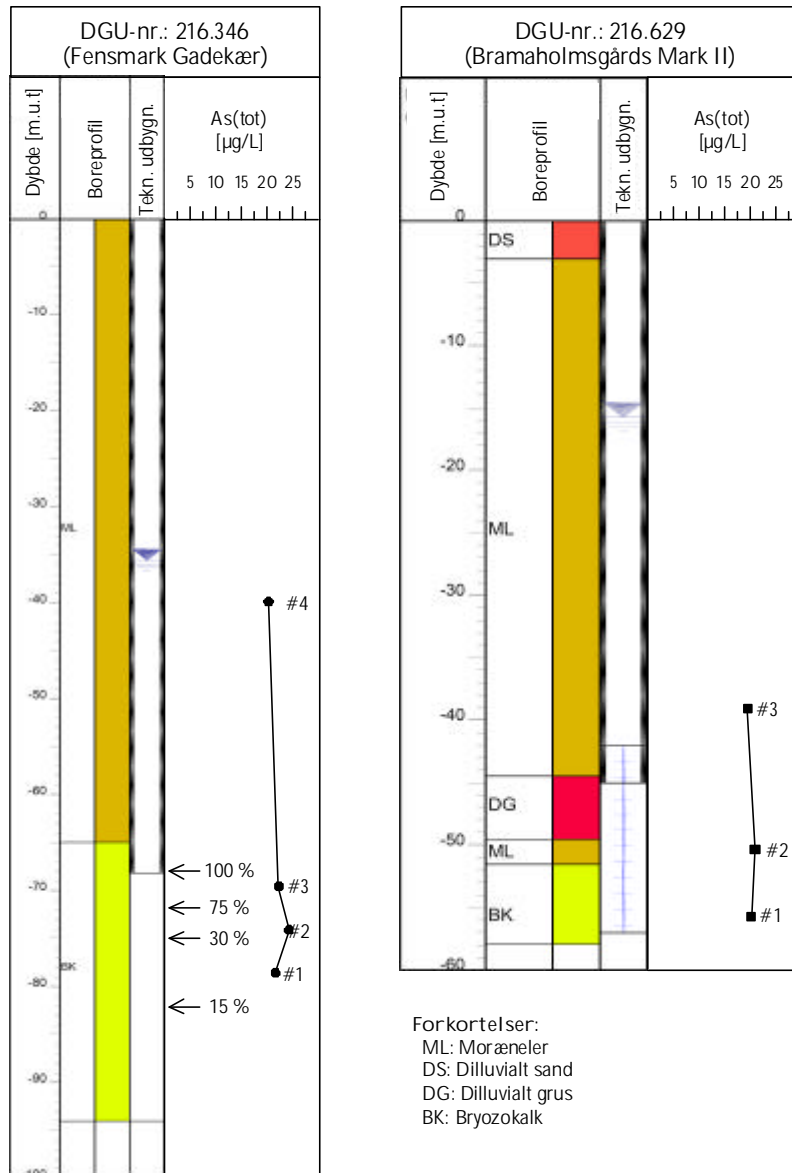
^a m.u.t. = meter under terræn.

^b Prøve udtaget i casing/forerør, dvs. vandkemi af totalt flow (se Figur 1).

Fordelingen af arsen i borerne

Tabel 1 viser ligeledes koncentrationerne af arsen i prøverne. Data fra Tabel 1 er desuden vist i Figur 1, der for borerne viser information om indstrømningsfordeling, geologi og udbygning.

Figur 1 viser, at prøverne i boring 216.346 er udtaget imellem indstrømningszoner. De i figuren viste koncentrationer af arsen for boring 216.346 er korrigerede ud fra indstrømningsfordelingen. Det ses, at i boring 216.346 er koncentrationerne af arsen ca. 20 – 24 µg/L. Variationen i koncentrationen af arsen med stigende prøvetagningsdybden er således relativt lille. Koncentrationerne af arsen i boring 216.629 er ikke korrigerede, da indstrømningsfordelingen ikke kendes. De målte koncentrationer af arsen i denne boring er ca. 22,5 µg/L, og tilsvarende boring 216.629 er variationen med dybden lille. Der forekommer således ikke indstrømningszoner med små koncentrationer af arsen i borerne.



Figur 1. Koncentrationen af arsen som funktion af prøvetagningsdybden. For boring 216.346 er den akkumulerede indstrømningsfordeling angivet, og koncentrationerne af arsen er korrigerede ud fra indstrømningsfordelingen. Tilsvarende korrektion har ikke kunnet foretages for boring 216.629. Tilstedeværelsen af gruslaget (DG) i boring 216.629 har ikke kunnet bekræftes i GEUS log-rapporten, hvor det i stedet foreslås, at der er tale om moræner.

3. Konklusion

I de to undersøgte boringer vil der ikke ved renovering af boringernes udbygning kunne opnås lavere koncentrationer af arsen i råvandet til værkerne. Da de øvrige af Fensmarks Vandværks indvindingsboringer har omtrent samme udbygninger og er sat i samme geologi som de undersøgte boringer, er det meget sandsynligt, at tilsvarende resultater ville nås i disse boringer.

Bilag G: GEUS log-rapport

Borehulslogging ved Fensmark

i boringerne DGU nr. 216.346 og 216.629

Kurt Klitten

1. Introduktion og undersøgelsesprogram

Efter anmodning fra lektor Flemming Larsen, Miljø & Ressourcer, DTU, har GEUS i dagene 7-9 juni 2004 udført borehulslogging i to indvindingsboringer ved Fensmark vandværk, DGU nr. 216.346 og nr. 216.629, i relation til udtagning af vandprøver fra boringerne til vandkemisk undersøgelse under Miljøstyrelsens "Arsen projekt".

Formålet med borehulslogging af de to boringer var at få verificeret deres tekniske udbygning og den geologiske lagfølge, samt få bestemt indstrømningsfordelingen og eventuelle forskelle i ledningsevne i det indstrømmende vand.

Det normale GEUS logging program for vandindvindingsboringer omfatter en verifikation af den geologiske lagfølge i de enkelte boringer ved hjælp af gamma-log, induktions-log og resistivitets-log, medens ledningsevne & temperatur-log udført såvel uden som under pumpning fra boringen giver information om forskelle i det indstrømmende vand, indikation på intern strømning uden pumpning, samt identifikation af indstrømningszoner under pumpning. Programmet omfatter endvidere en fastsættelse af indstrømningen i de enkelte indstrømningszoner ved hjælp af flow-log under pumpning fra boringen, samt en kaliber-log. Sidstnævnte er nødvendig, fordi variation i borehullets diameter og især forholdet mellem diameteren i forerøret og den gennemsnitlige diameter i kalken lige under forerøret vil influere stærkt på flow-loggens resultater. Kaliber-loggen giver tillige information om eventuelle uregelmæssigheder i forerørs diameteren, og disse kan være indikation på gennemtæringer. Forud for en flow-log udføres der altid en kalibreringstest af log sonden ved at køre den ned gennem hele boringen uden pumpning. I tilfælde af intern strømning mellem zoner i kalk eller mellem to filtre vil dette også blive identificeret ved denne kalibrerings flow-log uden pumpning.

Tabel 1.1: Logging undersøgelserne i Fensmark, 2004

Boring: Vandværks nr.:	??	??
DGU nr.	216.346	216.629
Logging dato:	7-8.06.2004	8-9.06.2004
Log metoder:		
Gamma	X	X
Resistivitet	X*	-
Induktion	X*	X*
Kaliber	X	X
Temp. & Ledningsevne	X	X
Temp. & Ledn. Under pumpn.	X	-
Flow uden pumpning	X	-
Flow under pumpn.	X	-
Heat pulse basis flow	-	-
Video	-	-

*) Resistivitets- og Induktions-log ønskedes kun udført i kalksektionen.

Indvinding fra boringerne blev stoppet dagen før undersøgelsen, hvorimod indvindingen fra en naboboring til hver af de to undersøgte boringer fortsatte under logging undersøgelserne.

I tabel 1.1 ovenfor ses det aktuelle undersøgelsesprogram, der blev udført i hver af boringerne. I boring, 216.346, gennemførtes det normale GEUS logging program, hvorimod der i boring 216.629

kun kunne udføres et begrænset program på grund af vanskeligheder med at føre log-sonderne fra den nedre del af forerørret og videre ned i filteret.

Tabel 2.1: Boringernes udbygning ifølge boredata arkiv

Boring DGU nr.	Vand-værk nr	Boring udført	Terræn kote (m)	Borings-dybde (m)	Forerørs-dybde (m)	Forerørs diam. (mm)	Filter sektioner(m) / diameter (mm)	Borediameter i kalk (mm)
216.346	?	1964	+66	94	68,9	165 Ø ?	åben 68,9-94,0	ukendt
216.629	?	1977	+47	58	45,0	Ø, 216 PVC	42-57 /? <<216	250

Boreprofilet i 216.346 viste moræneler fra terræn og ned til Danien Bryozokalken i 65 dybde.

Boreprofilet i 216.629 viste postglaciale sand til 3 m, derefter moræneler til 44,5 m over smeltevandssand til 49,5 m, og igen moræneler til Bryozokalken i 51,5 m.

2. Sammenfatning af resultater

2.1 Boring DGU nr. 216.346

De forskellige borehuls-logs opmålt i boringen, er sammenstillet med boreprofil og teknisk udbygning på **Bilag 1**. Boringen var oprindelig 94 m dyb, men de nederste 4 m synes nu fyldt op, idet logsonderne ikke kunne komme dybere end 90 m. Ro vandspejlet står 35,56 m under terræn, hvilket også indikeres på temperatur- & ledningsevne-loggen målt uden pumpning fra boringen (se logkurverne Temp Q=0 og Ledn. Q=0 på **Bilag 1**)

Kaliber-loggen viser, at forerørets indre diameter \varnothing_i er 154 mm, og at forerøret slutter i 68 m dybde. I den åbne kalksektion ses diameteren generelt at være ca. 190 mm, men en enkelt stor kavitet med diameter helt op til 600 mm ses i 73 m dybde, ligesom der ses en udkragende kalkhylde med diameter på kun 100 mm i 84 m dybde.

Gamma-loggen bekræfter grænsen til kalken i 65 m dybde ved det markante fald i tællertallet. Endvidere bekræfter gamma-loggen, at den kvartære lagserie overvejende består af moræneler, men der ses dog et par dybdesektioner, hvor gamma-strålingen er lav og derfor indikerer tilstedeværelse af sand-grus lag. Således fra 13,5 til 15 m, samt fra 17,5 til 25 m. Det vides imidlertid ikke, om der har været boret med et større arbejdsrør (10" ydre foringsrør) til 25 m, fra hvilken dybde gamma-strålingen viser en generel højere stråling end ovenover. I tilfælde af, at et større arbejdsrør har været anvendt til 25 m, er dette i så fald optrukket, og en opfyldning omkring det 154/166 mm indre forerør med varierende jordmateriale kan derfor være årsagen til den varierende gamma-stråling ovenover 25 m dybde.

Såvel induktions-loggen som resistivitets-loggen viser, at forerøret slutter i 68 m og at det er et stålrør, idet begge logs viser påvirkning ca. 1 m under røret (på grund af sondernes opbygning/målegeometri). Påvirkningen ved induktions-loggen ses som uendelig stor ledningsevne, og ved resistivitets-loggen som en uendelig lille resistivitet. Havde det været et PVC-rør ville induktions-loggen ikke være blevet påvirket, medens resistivitets-loggen ville have vist uendelig høje værdier.

Resistivitets- og induktions-loggen viser som forventet modsvarende variationer, d.v.s. lag med høj resistivitet og lav formationsledningsevne afspejlende tætte kalk- og flintlag, samt lag med lavere resistivitet og højere ledningsevne svarende til mere porøse kalkbænke. Den lave resistivitet og høje ledningsevne i 72,5 m dybde skyldes dog ikke et højporøst kalklag, men er forårsaget af den ekstraordinære store diameter og dermed store vandvolumen i boringen på den pågældende dybde. Det generelle niveau for de to logs, en resistivitet på ca. 100 ohmm og en ledningsevne på ca. 10 mS/m, viser, at porevandet i kalken er ferskvand og ikke er saltvandspåvirket.

Dette er også bekræftet af ledningsevne-loggen, som direkte måler ledningsevnen i vandet i borehullet, idet denne uden såvel som under pumpning fra boringen ($Q = 5,5 \text{ m}^3/\text{t}$) viser en ledningsevne på 40 mS/m ved den aktuelle temperatur $9,8 \text{ }^\circ\text{C}$, målt ved temperatur-loggen. Såvel temperatur som ledningsevne er konstante i hele kalksektionen under pumpning, d.v.s. indstrømningerne giver sig ikke til kende ved forskelle i de to parametre.

Indstrømningszonerne ses derimod på flow-loggen under pumpning (her er $Q = 8,1 \text{ m}^3/\text{t}$), idet tælle­tallet (rpm=rotationer per minut) ses at stige trinvis fra 34 rpm nederst i kalken til 80 rpm i forerøret. 34 rpm er netop basis tælle­tallet ved en nedførings-hastighed på 5 m/min uden pumpning, hvilket kan ses på Flow-log $Q=0$. På denne ses der to andre sektioner med tælle­tal på henholdsvis 18 rpm og 51 rpm som følge af at der er kørt med to andre nedførings­hastigheder, henholdsvis 3 m/min og 7 m/min. Disse test er udført som en kalibreringstest af sonden.

For at få et mere detaljeret billede af indstrømningsfordelingen er der på **Bilag 1A** foretaget en diameter korrektion af de målte flow-log tælle­tal, idet ændring i diameteren jo også påvirker vandets strømnings­hastighed og dermed flow-loggens tælle­tal. Således ses der en stigning i tælle­­tallet ved overgangen fra den åbne kalksektion til forerøret med en mindre diameter, uden at det nødvendigvis behøver at betyde, at der er sket indstrømning lige under forerøret. Ved diameter korrektion af flow-log tælle­tal "normeres" sidstnævnte til forerørets diameter ved at blive multipliceret med faktoren $K = (D/d)^2$, hvor D er aktuel diameter i en given dybde ifølge kaliber-log, og d er forerørsdiameter (154 mm). Forinden er der dog foretaget en udjævning af diameter variationerne, se "Kaliber smooth" på **Bilag 1A**, ved anvendelse af et 15 punkts boxfilter (rullende midling over 15 målepunkter med 5 cm mellem hver måling), idet flow-log kurven efter diameter korrektionen ellers ville blive alt for varierende. Log-kurve 2 på **Bilag 1A** viser korrektionsfaktoren K . Log-kurve 3 er den målte ukorrigerede flow-log ved $Q=8,1 \text{ m}^3/\text{t}$, Log-kurve 4 er den ukorrigerede flow-log efter fradrag af basis tælle­­tallet 34 rpm. Log-kurve 5 på **Bilag 1A** er den korrigerede flow-log, som fremkommer ved at log-kurve 4 multipliceres med log-kurve 2 (K).

Den korrigerede flow-logs tælle­tal omregnes til sidst til procent af tælle­­tallet i forerøret, som på log-kurve 5 på **Bilag 1A** ses at være 50 rpm. Den resulterende procentiske flow-log viser for høje værdier (>100%) på de første par metre lige under forerøret, hvor der jævnfør kaliber-log er større diameter, samt ved den meget store diameter i 73 m dybde. Erfaringsmæssigt har det vist sig, at dette ofte sker, at den anvendte korrektionsfaktor (som teoretisk er korrekt) netop ved pludselige store diametre resulterer i for stærk en diameter korrektion. Ses der bort fra disse overkorrigerede værdier kan der identificeres 5 indstrømningszoner ved de trinvis stigninger i dybderne 83 m, 82 m, 77-78 m, 75-76 m og 71-72 m, i hvilke der synes at indstrømme henholdsvis ca. 5 %, ca. 10%, ca. 15%, ca. 45% og ca. 25 %.

Indstrømningsfordelingen kan anvendes til planlægning af udtagning af enten niveaukontrollerede vandprøver eller af akkumulerede vandprøver. I dette tilfælde blev prøverne udtaget som akkumulerede prøver, d.v.s. at de udtages ovenover hver af de identificerede indstrømningszoner under pumpning. Ud fra kendskabet om zonerens procentiske indstrømningsbidrag kan de akkumulerede prøvers kloridindhold omregnes til kloridindhold i de enkelte indstrømninger. Følgende balanceligning kan anvendes: $Q_{n-1} \times C_{n-1} + Q_n \times C_n = Q_{n+1} \times C_{n+1}$ hvor Q er vandmængde i %, C er koncentration i mg/l, og n er den aktuelle indstrømningszone.

2.2

Boring 212.629

De forskellige borehuls-logs opmålt i denne boring, er sammenstillet med boreprofil og teknisk udbygning på **Bilag 2**. Ro vandspejlet står 15,71 m under terræn, hvilket også indikeres på temperatur- & ledningsevne-loggen målt uden pumpning fra boringen (se logkurverne Temp Q=0 og Ledn. Q=0 på **Bilag 2**)

Kaliber-loggen viser, at PVC-forerørets indre diameter \varnothing_1 er 200 mm indtil 33 m dybde, hvorfra det mindskes til 190 mm til 41,5 m dybde. Fra denne dybde begynder åbenbart top af PVC-filteret, hvis indre diameter \varnothing_1 ses at være 100 mm. Den mindre diameter på de nederste ca. 8 m af forerøret (fra 33 til 41,5 m) kan skyldes, at røret er trykket og ikke er helt cirkulært i tværsnit. Fra 19 m dybde ses der samlinger i forerøret for hver ca. 4 m.

Gamma-loggen bekræfter grænsen til kalken i 51,5 m dybde ved det markante fald i tællertallet. Endvidere bekræfter gamma-loggens generelt høje tællertal over denne dybde, at den kvartære lagserie overvejende består af moræneler. Der ses dog en enkelt dybdesektion fra 16,5 til 18 m, hvor gamma-strålingen er lav og derfor indikerer tilstedeværelse af sand-grus lag. Det er overraskende, at det beskrevne gruslag fra 44,5 til 49,5 m ikke ses på gamma-loggen, hvor der kun ses et tyndt lag fra 49 til 50 m med lav gamma-stråling. Moræneleret fra 50 til 51,5 er derimod bekræftet på gamma-loggen.

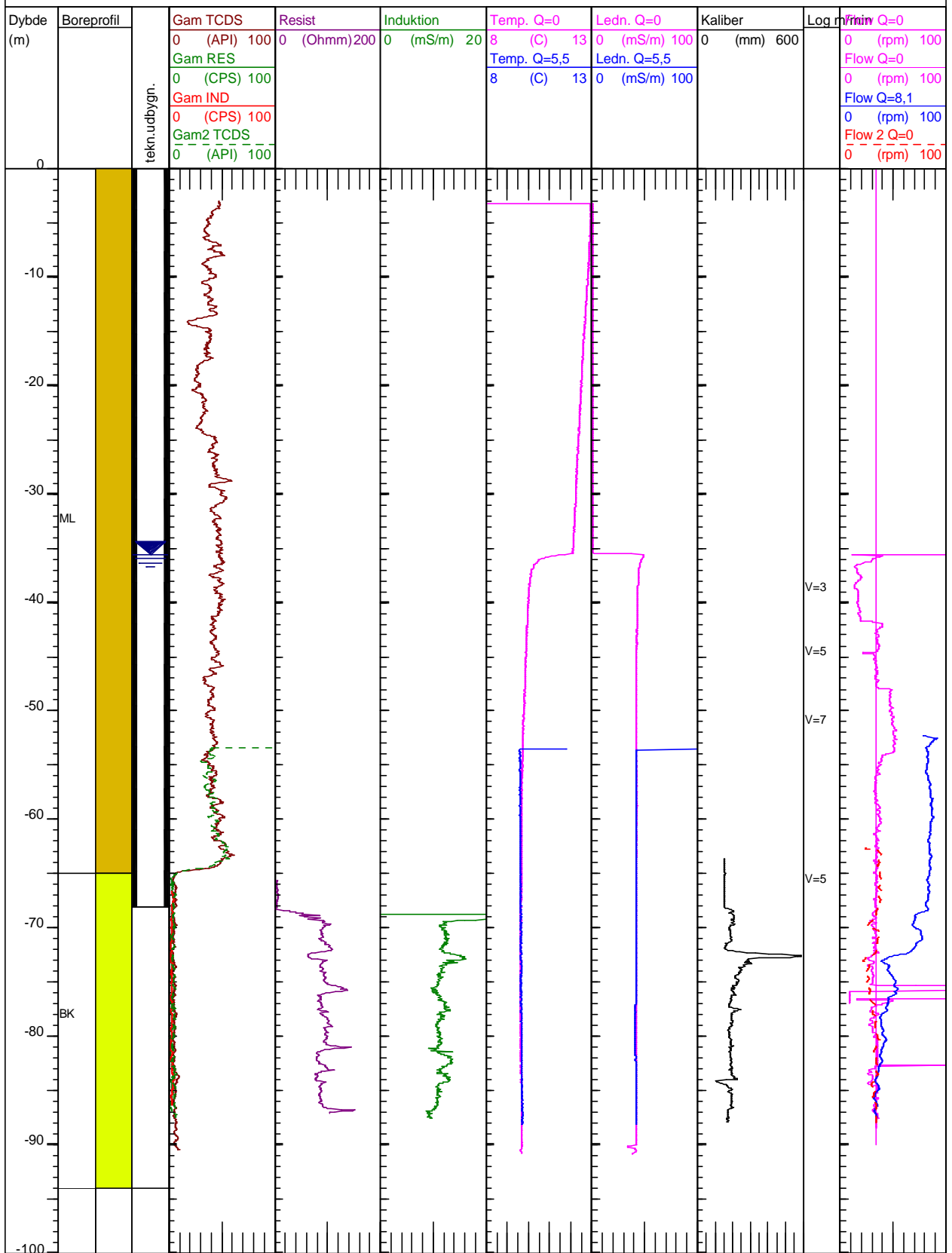
Det må formodes, at der har været boret med et større arbejdsrør (10" stålrør) til kalken i 51,5 m, og at dette er optrukket med en samtidig opfyldning omkring 200/216 mm PVC forerøret med det opborede jordmateriale. Den ekstraordinære høje gamma-stråling som kan observeres fra 3,5 m til 4,5 m og fra 42,5 m til 43,5 m kan derfor være tegn på to cement/bentonit afprovinger.

Induktions-loggen blev kun udført i kalksektionen. Den viser lokalt nogle kraftige udsving med høj ledningsevne, som skyldes metalstyr udenfor filteret. Det generelle niveau for formationsledningsevnen ses at være på ca. 13 mS/m, som viser, at porevandet i kalken er ferskvand og ikke er saltvandspåvirket.

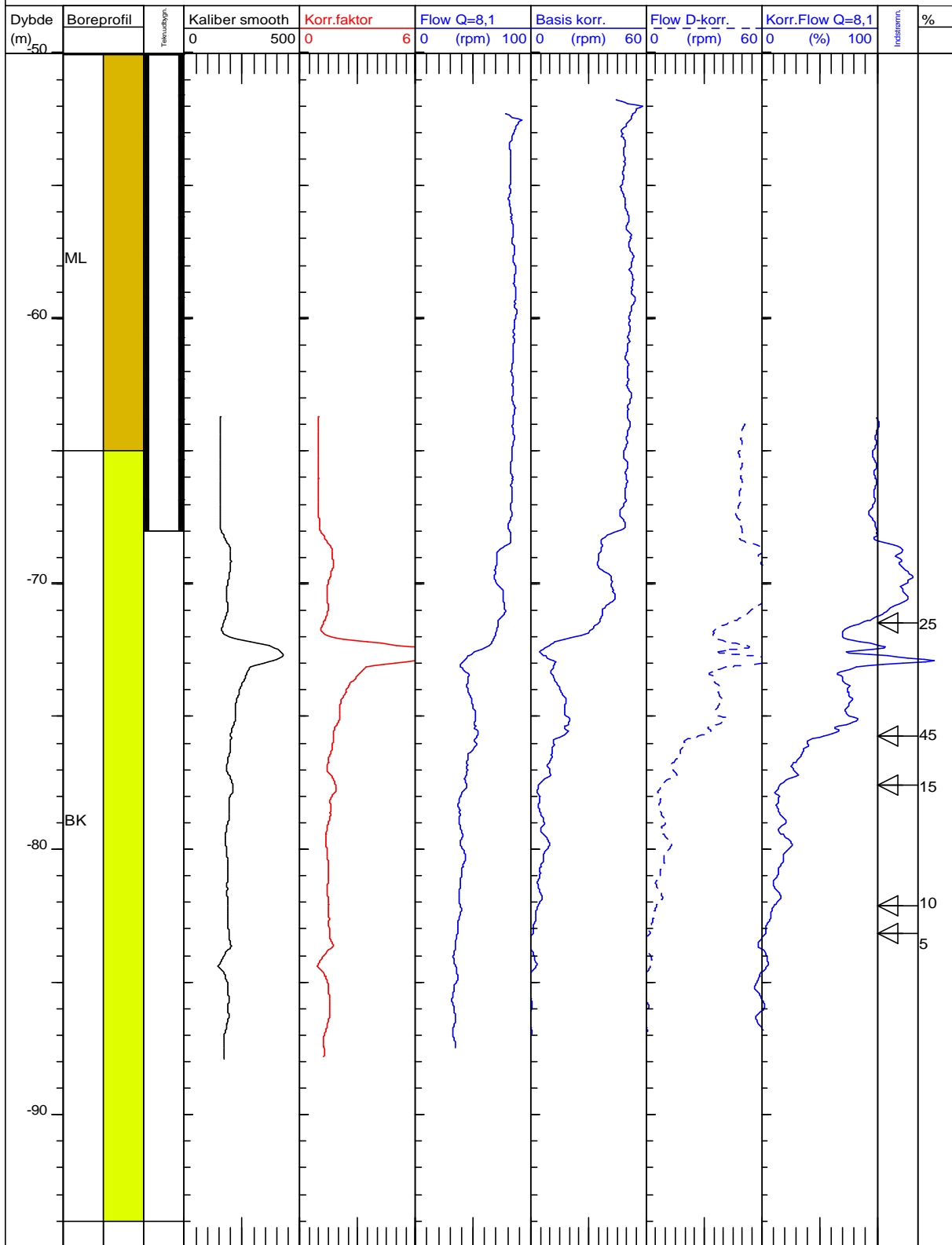
Dette er også bekræftet af ledningsevne-loggen, som direkte måler ledningsevnen i vandet i borehullet. Uden pumpning fra boringen (Led. Q=0) viser denne en ledningsevne på 37 mS/m ved den aktuelle temperatur 9,0 C⁰, målt ved temperatur-loggen. Såvel temperatur som ledningsevne er konstante og ens i den filtersatte kalksektion og i den filtersatte kvartære sektion, hvor der skulle være et gruslag. Desværre kunne der ikke udføres logging under pumpning, men da boringen har været i drift umiddelbart forinden logging må det formodes, at der ikke er forskel på ledningsevnen i det indstrømmende vand fra kalken og fra gruslaget.

Der blev gjort flere forsøg på at føre flow-loggen ned igennem diameter indsnævringen ved top filter, men uden at det lykkedes. Derfor har indstrømningsfordelingen ikke kunnet bestemmes.

DGU nr. 216.346 Bilag 1
 Fensmark vandværk: GEUS logging 7-8 juni 2004
 Reference: Terræn



DGU nr. 216.346 Flow-log diam. korrigeret - Bilag 1A
 Fensmark vandværk: GEUS logging 7-8 juni 2004
 Reference: Terræn



DGU nr. 216.629

Bilag 2

Fensmark vandværk: GEUS logging 8-9 juni 2004

Reference: Terræn

