

Notat af 24. september 2002

FJERNELSE AF ARSEN I GRUNDVAND OG DRİKKEVAND**Teoretisk vurdering af mulighederne for optimering af normal vandbehandling med henblik på fjernelse af arsen**

1. ARSENS HYDROGEOKEMI**1.1 Vigtige arsenholdige mineraler**Pyrit FeS₂

Pyrit er et almindeligt forekommende mineral i Danmark, typisk dannet som følge af sulfatreduktion i selve sedimentet efter aflejring (f.eks. i kalk/kridt eller i miocæn). Megen pyrit i danske aflejringer fra kvartær perioden skyldes omfordeling af pyrit fra ældre aflejringer. I nogle tilfælde er pyrit dannet ved sulfatreduktion i grundvandsmagasinet i nyere tid (postglacial) med det nuværende landskabs form og afløbsforhold.

Arsen forekommer som sporstof i pyrit i varierende mængder (100 – 77.000 mg/kg) /Smedley et al., 2002/.

Jernhydroxid/jernoxid FeOOH

Jernhydroxid forekommer overalt i danske grundvandsmagasiner, typisk dannet under oxiderende forhold ved dannelsen af sedimentet (moræne og smeltevandsaflejringer) eller som følge af forvitningsprocesser efter dannelsen af det nuværende landskab.

Arsen forekommer som sporstof i jernhydroxid i varierende mængder op til 76.000 mg/kg /Smedley et al., 2002/. I okkerslam er indholdet af arsen generelt over 50 mg/kg /Aktor, 1990a/

Arsenopyrit FeAsS

Det mest almindelige arsen mineral på verdensplan, forekommer som regel i mineral årer.

Realgar AsS

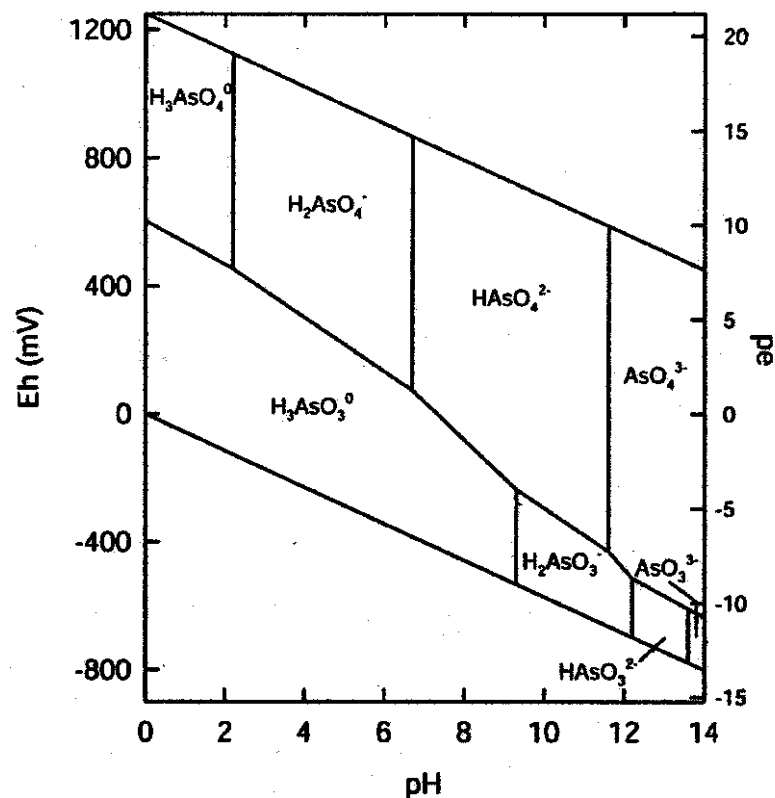
Forekommer oftest i mineral årer men også i kalksten formentlig som følge af omdannelse af pyrit med store arsenindhold.

1.2 Opløst arsen

Arsen er unikt blandt de tunge metalloider pga. evnen til at mobiliseres under en række varierende forhold i det for grundvand typiske pH interval 6,5 – 8,5. Arsen forekommer i naturen i flere iltningsstrin (-3, 0, +3, +5), men findes i naturlige vandtyper typisk som oxyanioner af arsenit (As₂O₃) eller arsenat (As₂O₅). Organiske arsen forbindelser kan dannes pga. biologisk aktivitet (som regel i overfladevand), men udgør sjældent en væsentlig andel /Smedley et al., 2002/.

Redoxforholdene og pH bestemmer hvilke arsen specier der er stabile (se figur 1). Under oxiderende forhold vil arsenat (iltningstrin +5) dominere, hvilket er typisk for overfladevand. Arsenat minder geokemisk meget om fosfat og har også som syre tilsvarende egenskaber. Den forekommer derfor som anionerne HAsO_4^{2-} og H_2AsO_4^- .

Arsenit dominerer under reducerende forhold og må forventes at være hyppigt forekommende i reducerede grundvandstyper – der er dog ikke danske data med undersøgelse af arsens speciering. Under normale forhold ($\text{pH} < 9$) vil arsenit forekomme som den ikke-ladete specie H_3AsO_3^0 .



Figur 1 Stabile opløste arsen specier ved forskellige redoxforhold og pH værdier (v. 25°) /Smedley et al., 2002/

1.3 Analyse og speciering

I dag gennemføres udelukkende total-arsen analyser på danske laboratorier, hvilket er uheldigt da både giftighed og mobilitet i miljøet er stærkt afhængig af arsens speciering. Hverken As(III) eller As(V) er stabile og derfor er konservering eller feltmetoder afgørende for troværdige resultater.

Arsen analyse på $\mu\text{g/l}$ niveau kan gennemføres med atom absorptions spektrometri (AAS) kombineret med grafitovn eller hydridgenerator, hvor hydrid generatoren giver de laveste detektionsgrænser. Det er muligt at modificere hydrid metoden så den kan anvendes til speciering af As(III) og As(V) indholdet /Driehaus et al. (1992)/.

Indholdet af arsenat kan bestemmes ved hjælp kolorimetrisk metode svarende til standard metode for bestemmelse af fosfat indholdet i vand (DS/EN 1189:1997). Metoden er baseret på dannelsen af det blå antimon-arseno-molybdat kompleks og detektionsgrænsen er omkring 5 – 10 µg/l. Ved at forbehandle prøven med jod kan man oxidere As(III) til As(V) og dermed måle det totale indhold af uorganisk arsen.

En nyudviklet cartridge fjerner effektivt opløst As(V) ved hjælp af et specifik adsorberende alumino silikat. Ved at filtrere prøven igennem sådan en cartridge kan man bestemme As(III) og ved sammenligning med en måling af total arsen beregne As(V) /Meng et al. (1998)/

2. ADSORPTION/MEDFÆLDNING PÅ OXIDER OG HYDROXIDER

2.1 Specifik adsorption af arsen på jernoxyhydroxider

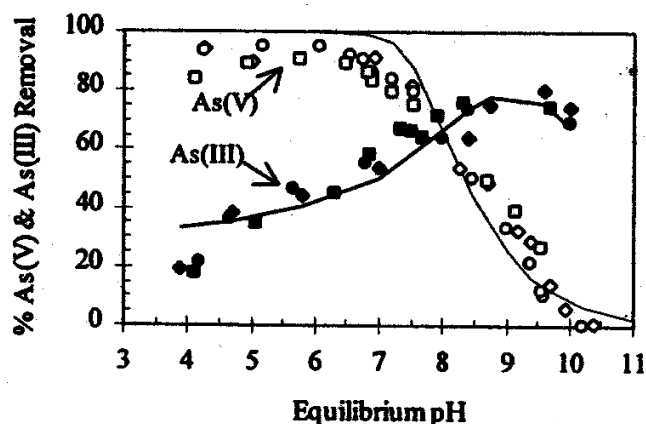
En række undersøgelser af arsens mobilitet i naturlige vandmiljøer og i forbindelse med vandbehandling viser, at adsorption til overfladerne på oxider og hydroxider af jern mangan og aluminium er af stor betydning. /Belzile et al.; 1990/, /Edwards, 1994/, /Hering et al., 1996/, /Meng et al. 2000/, /Tournassat et al., 2002/.

For danske forhold er specielt jern og mangan interessante, fordi disse stoffer er naturligt tilstede i væsentlige mængder i reduceret grundvand og samtidigt fjernes i forbindelse med den almindelige vandbehandling. Det er derfor ofte muligt at opnå en betydelig arsen fjernelse, selv uden at tilsætte kemikalier.

Fjernelse af arsen i forbindelse med traditionel vandbehandling i Danmark har været erkendt i en del år typisk med fjernelseseffektivitet i intervallet 50 – 90 % /Hansen, 1986/, /Aktor, 1990a/, /Aktor, 1994/.

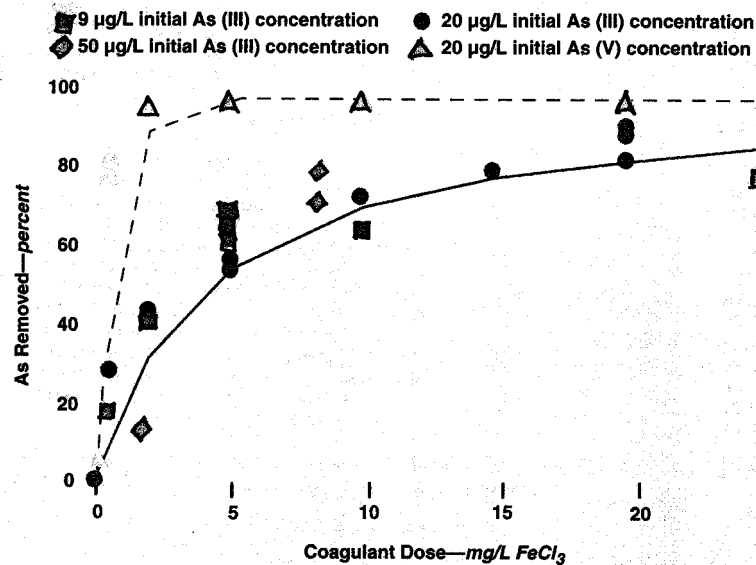
En række faktorer har afgørende betydning for omfanget af adsorption: pH, adsorbent koncentration (jern, mangan), arsen specie og andre opløste stoffer der konkurrerer om de samme adsorptionspladser.

På figur 2 ses betydningen af pH og arsen specie for adsorptionen af arsen. Adsorption af As(III) stiger ved højere pH værdier og omvendt for As(V).



Figur 2 Adsorption af As(III) og As(V) beregnet som % af totalindhold ved adsorption på jernhydroxid. Adsorptionsegenskaber for de to arsen specier afhænger begge af pH, men er markant forskellige /Meng et al., 2000/

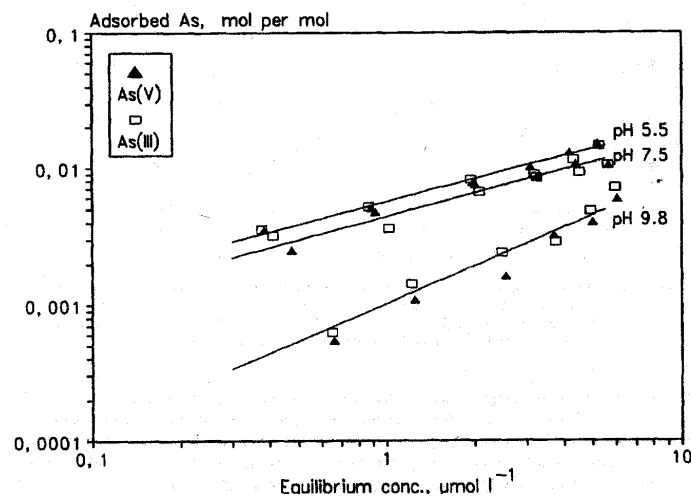
Det fremgår af figur 3, at As(V) adsorberes væsentligt kraftigere end As(III) på jernhydroxid (pH=7). Selv ved en jern dosering under 1 mg/l (ca. 3 mg/l jernklorid) vil adsorption af As(V) være højere end 90 %. Derimod skal der signifikante jernmængder til at opnå 80 % adsorption for As(III) /Hering et al., 1996/.



Figur 3 Sammenligning af adsorptionen af As(III) og As(V) ved stigende tilsætning af jernklorid (10 mg jernklorid svarer til 3,4 mg jern) /Hering et al., 1996/

2.2 Specifik adsorption af arsen på manganoxyhydroxider

Den relative størrelse af adsorptionen af arsen på manganoxid er overraskende høj i betragtning af at manganoxids overflade er negativt ladet ved normale pH værdier. På figur 4 ses at adsorptionen på δMnO_2 (birnessit) er ens for de to forskellige arsen



Figur 4 Freundlich-type adsorptionsisothermer for As(III) og As(V) på δMnO_2 ved forskellige pH værdier /Driehaus et al., 1995/

specier. Årsagen til den ensartede adsorption på δMnO_2 er, at As(III) temmelig hurtigt oxideres til As(V) ved kontakt med mineraloverfladen /Driehaus et al., 1995/. Denne oxidation har også betydning for muligheden for at optimere arsen fjernelsen (se afsnit 3.3).

2.3 Modelbeskrivelse af adsorption

For i praksis at kunne udnytte jern og manganoxiders egenskaber til at fjerne tungmetaller er det nødvendigt med en modelbeskrivelse.

Adsorption på oxider og hydroxider af jern og mangan kan beskrives ved elektro kemiske modeller for overgangszonen imellem vandfase og den faste jernoxid/manganoxid. Mest avanceret anvendes såkaldte dobbeltlags modeller eller 3. lags modeller der beskriver den specifikke kemiske binding og elektrostatiske kræfter imellem den ladede overflade og de adsorberede ioner /Hayes et al., 1988/.

Imidlertid er naturlige grundvandstyper så diverse, at det er vanskeligt at beskrive de detaljerede egenskaber hos de mineraler, der kan udfælde i forbindelse med konventionel vandbehandling. /Meng et al., 2000/ kunne påvise en signifikant formindsket arsen adsorption når der var opløst kiseltsyre tilstede, hvilket generelt er tilfældet for danske grundvandstyper (se tabel 1). /Aktor, 1990b/ introducerede en simpel model, der kan anvendes inden for snævre pH intervaller og ved sammenligning af forskellige typer af hydrauliske udformninger (se afsnit 4):

$$K = \frac{\{\text{As}\}_{\text{ads}}}{\{\text{FeOOH}\} * [\text{As}]_{\text{opl}}}$$

Hvor K Stofspecifik tilsyneladende stabilitetskonstant (M^{-1})
 $\{\text{As}\}_{\text{ads}}$ Koncentration af adsorberet arsen (M)
 $[\text{As}]_{\text{opl}}$ Koncentration af opløst arsen (M)
 $\{\text{FeOOH}\}$ Koncentration af udfældet jernoxyhydroxid (M)

/Aktor, 1990b/ undersøgte arsen fjernelse på en række danske vandværker og fandt værdier for log K i intervallet 4,5 – 5,0 i reducerede vandtyper og log K = 5,5 – 5,7 i oxiderede vandtyper (arsen specier ikke undersøgt). Data fra andre undersøgelser ved pH=7 er vist i tabel 1.

Tabel 1 Sammenligning af tilsyneladende stabilitetskonstanter for adsorption af arsen på jernoxyhydroxid

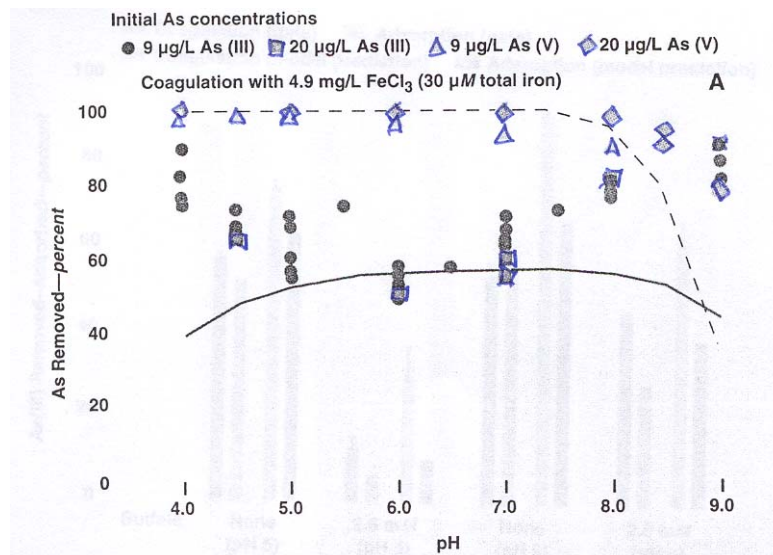
Log K _{As(III)}	Log K _{As(V)}	Reference
4,5 – 4,9	4,7 – 5,3	Sorg et al., 1978
4,5 – 4,9	5,9	Hering et al., 1996
3,7 – 4,7	4,5 – 5,7	Meng et al., 2000

2.4 Medfældning (occlusion)

Under forhold typisk for vandbehandling på danske vandværker dannes jernoxyhydroxid efterhånden som det opløste jern iltes. Herved vil bl.a. silicium, calcium og arsen blive indbygget i krystalstrukturen. Okkerslam indeholder således typisk omkring 10 % silicium og 3 % calcium /Aktor, 1990b/.

Dette er en væsentlig forskel i forhold til laboratorieforsøg, hvor man tilsætter kunstigt fremstillet jernoxyhydroxid til forskellige opløsninger. Herved dækkes først og fremmest oxidoverfladen af de forskellige stoffer og der kan opstå konkurrence om det begrænsede antal tilgængelige adsorptionspladser på oxidoverfladen.

Det vurderes at dette er tilfældet med data fra /Meng et al., 2000/ (se tabel 1), hvor der er forholdsvis lille adsorption i eksperimenter med tilsætning af kiselsyre. Det skyldes at man her har anvendt jernhydroxid der er fremstillet kunstigt og siden tilsat dette til det forurenede vand.



Figur 5 Medfældningsforsøg med As(III) og As(V) ved tilsætning af ca. 1,7 mg jern/liter /Hering et al., 1996/

I figur 5 ses der således en markant afvigelse til det bedre imellem den teoretiske kurve for As(III) adsorption (fuldt optrukken kurve) og den aktuelle fjernelse ved medfældning med 1,7 mg jern/liter (cirkler og firkanter) /Hering et al., 1996/

3. OXIDATION OG REDUKTION

3.1 Oxidation med ilt (homogen iltning)

Da As(V) fjernes væsentligt bedre end As(III) og samtidigt er mindre giftigt ville det være en stor fordel renseteknisk, hvis man kunne omdanne As(III) til As(V). Det fremgår af figur 1, at As(III) bør være ustabil i forhold til As(V) når grundvand iltes ved vandbehandlingen. Erfaringen er dog, at denne iltningshastighed er for langsom til, at

have praktisk betydning for vandbehandlingen /Driehaus et al., 1995/, /Emett et al., 2001/.

3.2 Avanceret oxidation

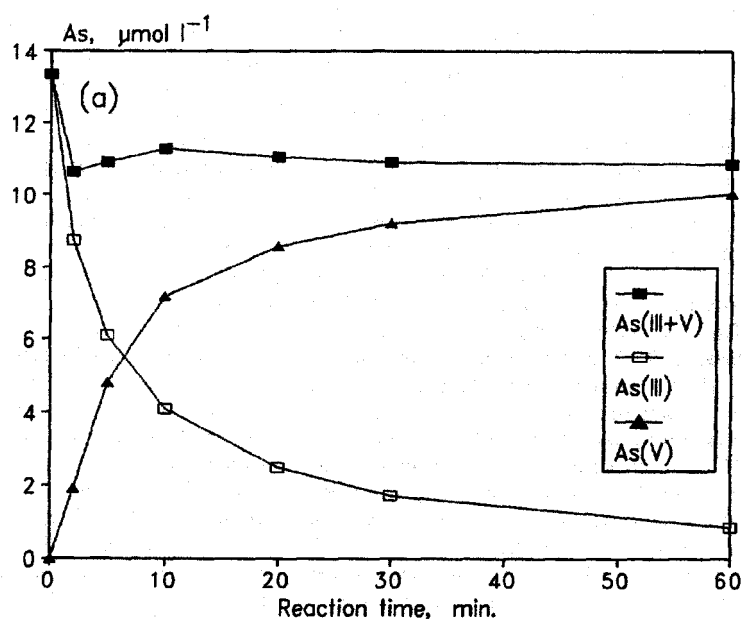
Photokemisk oxidation med ilt katalyseret af lys i nær UV-området har stor betydning i naturen og ved lave pH værdier /Emett et al., 2001/. Bestråling med UV vurderes dog ikke at kunne anvendes enkelt på vandværker, fordi UV-lamperne skulle placeres før et egentligt filtreringstrin og her ville være udsat for tilsmudsning med okkerpartikler.

Avancerede oxidationsteknikker, der involverer kaliumpermanganat (KMnO_4), brintoverilte (H_2O_2), ozon (O_3) og klor (Cl_2 eller OCl) er næppe aktuelle for dansk vandbehandling. Der vil også være væsentlige ulemper forbundet med tilsætning af disse kemikalier før filtrering, fordi dette ville føre til dannelse af kolloider som er svære at fjerne i konventionelle hurtig sandfiltre /Aktor, 1992/.

3.3 Oxidation på manganoxid

Manganoxid er en effektiv oxidant overfor en række naturligt forekommende stoffer som Fe(II) , Cr(III) såvel som organisk stof fra både naturlige og antropogene kilder.

As(III) oxideres meget effektivt på overfladen af en række undersøgte manganoxider /Edwards, 1994/, /Driehaus et al., 1995/, /Borho et al., 1996/, Tournessat et al., 2002/.



Figur 6 Oxidation af As(III) til As(V) på overfladen af δMnO_2 (birnessit) /Driehaus et al., 1995/

På figur 6 ses effekten af adsorptionen, som et hurtigt fald i koncentrationen af total arsen. Herefter stiger As(V) koncentrationen svarende til faldet i As(III) koncentrationen. Reaktionshastigheden er afhængig af den tilgængelige overflade af MnO_2 /Driehaus et al., 1995/.

Denne proces er interessant for behandling af reducerede danske grundvandstyper, hvor det må forventes, at As(III) vil udgøre en væsentlig andel af den opløste arsen. De fleste sandfiltre vil efter nogen tids drift indeholde væsentlige belægninger af MnO_2 , som kontinuert fornyes pga. ny tilførsel af opløst Mn^{2+} . /Borho et al., 1996/ konkluderer, at MnO_2 belægninger fra filtermaterialer på tyske vandværker var de mest effektive og pålidelige oxidanter for As(III) i vandbehandling og gav færreste bivirkninger på andre filtreringsparametre.

I modsætning til laboratorieforsøgene, hvor udfældet MnO_2 tilsættes vil MnO_2 -belægninger på filtermaterialerne hele tiden regenereres pga. biologisk og uorganisk iltning af adsorberet mangan. MnO_2 virker på denne måde som en *katalysator* for oxidationen af arsen med opløst ilt.

3.4 Reduktion på metallisk jern

Indholdet af opløst arsen kan fjernes effektivt ved kontakt med metallisk jern som også anvendes i såkaldte reaktive vægge til at fjerne opløste kloreringsmidler og Cr(VI) /Ramaswami et al., 2001/. Mekanismen for fjernelsen af arsen skyldes tilsyneladende udfældning af jernarsenat/jernarsenit på overfladen af det metalliske jern /Lackovic et al., 2000/. Disse forfattere fandt at man kunne opnå over 90 % fjernelse i filtre med en EBT opholdstid på 14 min. (empty bed contact time).

For danske forhold kan denne metode imidlertid være vanskelig at gennemføre pga. en høj alkalinitet og hårdhed i dansk grundvand. Den anaerobe korrosion på jernoverfladen producerer alkalinitet, hvilket får pH til at stige. pH stigningen og det hårde danske vand giver anledning til udfældning af kalk (CaCO_3) på jernoverfladen, hvilket i længden vil føre til en formindsket effektivitet.

4. HYDRAULIK

4.1 Ideelt opblandede reaktorer (reaktionstanke)

På figur 7 er der opstillet en model for arsenfjernelse på et vandværk der er domineret af en stor reaktionstank, hvor hovedparten af råvandets jernindhold iltes og udfældes. I det efterfølgende filtreringstrin separeres jern som okkerslam og det adsorberede arsen fjernes med dette.

En reaktionstank kan med god tilnærmelse modelleres som en ideelt opblandet beholder, som er karakteriseret ved at koncentrationen af stofferne i udløbet fra beholderen er lig med koncentrationen inde i beholderen. Man kan beregne koncentrationen af det adsorberede arsen ved at anvende stabilitetskonstanten defineret i afsnit 2.2:

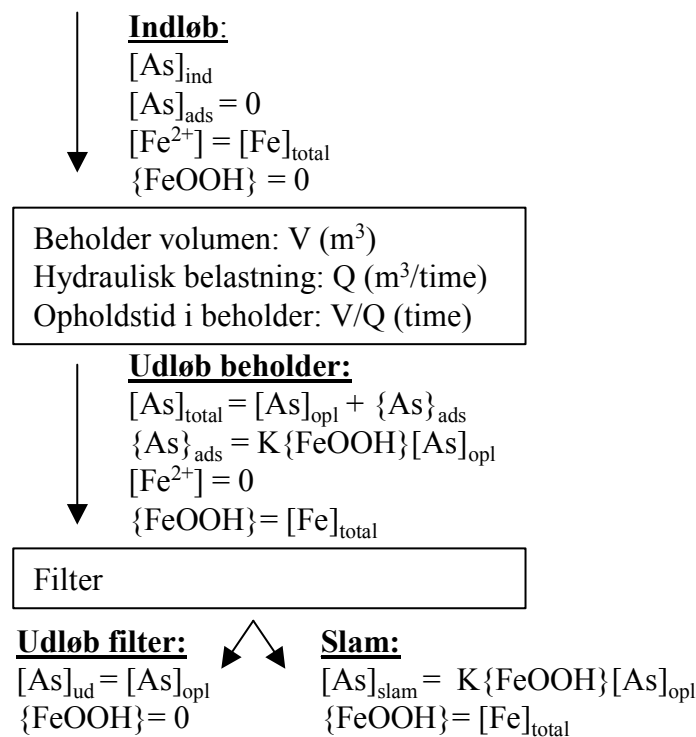
$$[\text{As}]_{\text{total}} = [\text{As}]_{\text{opl}} + \{\text{As}\}_{\text{ads}}$$

↓

$$\{\text{As}\}_{\text{ads}} = K \{\text{FeOOH}\} [\text{As}]_{\text{opl}} = K \{\text{FeOOH}\} ([\text{As}]_{\text{total}} - \{\text{As}\}_{\text{ads}})$$

↓

$$\frac{\{\text{As}\}_{\text{ads}}}{[\text{As}]_{\text{total}}} = \frac{K \{\text{FeOOH}\}}{1 + K \{\text{FeOOH}\}}$$



Figur 7 Arsenfjernelse på vandværk med iltningstank hvor alt jern iltes og en efterfølgende filtrering hvor jern fjernes som okkerslam.

For at opnå 50 % fjernelse skal jern koncentrationen i råvandet være:

$$[Fe]_{total} = K^{-1} = 10^{-4,9} - 10^{-4,5} = 0,7 - 1,8 \text{ mg/l}$$

(skønnede K - værdier for $As(III)$ er indsat)

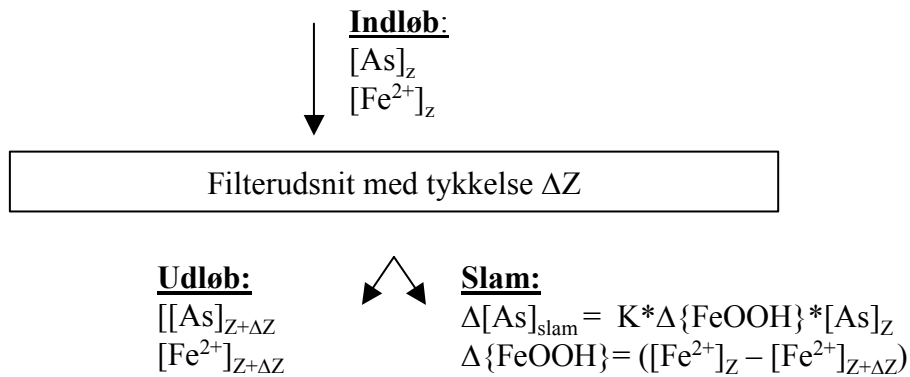
For at opnå 80 % fjernelse skal jern koncentrationen i råvandet være:

$$[Fe]_{total} = 4 * K^{-1} = 2,8 - 7,1 \text{ mg/l}$$

4.2 Stempelstrømnings reaktorer (sandfiltre)

På figur 8 er der opstillet en model for arsenfjernelse på et vandværk, der er domineret af kontakt filtrering, hvor hovedparten af råvandets jernindhold iltes og udfælder i forbindelse med filtreringen. Denne proces kan modelleres som en stempel strømningsreaktor hvor *kemikaliet* - hvilket er råvandets jernindhold - udfælder og separeres efterhånden som vandpartiklerne bevæger sig dybere ned i filteret. I sidste ende fjernes jern og det adsorbere arsen med okkerslammet ved returskylning af filteret.

Man kan anvende modellen i figur 8 til at beregne koncentrationen af det adsorbere arsen ved at anvende stabilitetskonstanten defineret i afsnit 2.2. Massebalancen for arsen over et filterudsnit beliggende i filteret i dybden Z med tykkelsen ΔZ bliver:



Figur 8 Arsenfjernelse på vandværk med kontaktfiltrering hvor jern iltes og fjernes simultant som okkerslam. Der vises en massebalance over et filterudsnit i dybde Z og med tykkelsen ΔZ

$$[As]_Z - [As]_{Z+\Delta Z} = \Delta[As] = K * \Delta\{FeOOH\} * [As]_Z$$

Ved at lade filterudsnittet ΔZ gå imod 0 får man følgende 1. ordens differentiaalligning

$$\frac{\delta[As]}{\delta\{FeOOH\}} = K * [As]$$

Ligningens løsning er ved integration fra filterets top til bund

$$\frac{[As]_{ud}}{[As]_{total}} = \text{EXP} \{-K * [Fe]_{total}\}$$

For at opnå 50 % fjernelse skal jern koncentrationen i råvandet være:

$$[Fe]_{total} = K^{-1} * \ln 2 = 10^{-4,9} - 10^{-4,5} = 0,5 - 1,2 \text{ mg/l.}$$

(skønnede K- værdier for As(III) er indsat)

For at opnå 80 % fjernelse skal jern koncentrationen i råvandet være:

$$[Fe]_{total} = K^{-1} * \ln 5 = 1,1 - 2,8 \text{ mg/l.}$$

Det fremgår at behovet for jernindholdet i råvandet for at opnå en bestemt rensningsgrad er væsentligt lavere ved jern fjernelse med kontaktfiltrering sammenlignet med anlæg hvor jern iltes og udfælder i reaktionsbeholdere.

5. OPTIMAL VANDBEHANDLING FOR ARSEN FJERNELSE

5.1 Teoretiske overvejelser

Opbygningen af den optimale vandbehandling for arsen fjernelse bør tage udgangspunkt i:

- De ovenfor diskuterede aspekter af arsens generelle kemiske egenskaber,
- Den aktuelle grundvandstype
- Den eksisterende anlægsopbygning.

Fjernelse af arsen må formodes ikke at udgøre et problem i oxiderede vandtyper. Her er As(V) den dominerende arsen specie, og denne adsorberes stærkt til oxidoverflader i grundvandsmagasinet og i forbindelse med vandbehandlingen.

I reducerede vandtyper vil As(III) kunne udgøre en væsentlig andel af det totale arsen indhold. Fjernelse af As(III) i forbindelse med vandværksbehandlingen vil være afhængig af råvandets indhold af jern og mangan, samt af procesopbygningen på vandværket.

For at opnå 80 % fjernelse af arsen på As(III) form kræves et jernindhold, som afhængigt af procesopbygningen skal ligge i størrelsesorden intervallet 1 – 7 mg/l.

Den optimale vandbehandling synes at være kontaktfiltrering, der giver den bedste udnyttelse af de naturlige fældningskemikalier jern og mangan. Dette er udelukkende en effekt af forskellen imellem reaktorhydraulikken i en ideelt opblandet beholder sammenlignet med en stempelstrømnings beholder.

I forbindelse med kontaktfiltrering vil grundvandet være i kontakt med MnO₂ belægninger i sandfilteret, samtidigt med at der stadig er et restindhold af jern i råvandet. Der må forventes at en del af råvandets As(III) vil kunne oxideres til As(V) her. As(V) dannet på denne måde vil kunne blive fjernet ved udfældet med råvandets restindholdet af jern. Ved iltning i reaktionstanke vil denne effekt formentlig være mindre, fordi jernoxidooverfladerne allerede er dannet når grundvandet kommer i kontakt med MnO₂-overfladerne i filtrene.

Det er således væsentligt at oxidationen af arsen foregår, mens der stadig er et restindhold af fældningskemikaliet jern [Fe²⁺] i råvandet, fordi medfældning giver bedre fjernelse end ren adsorption – specielt ved et højt indhold af konkurrerende adsorberbare stoffer som f.eks. SiO₂.

pH har næppe afgørende betydning for anlæggets arsen fjernelse i intervallet 7,0 – 8,0.

For at kunne gennemføre en optimering af en eksisterende vandbehandling vil det være nødvendigt med en karakterisering af vandbehandlingen på anlægget:

- Speciering af arsen i råvand og i de forskellige procestrin

- Karakterisering af behandlingsanlæggets hydrauliske regimer og den hydrauliske belastning.
- Karakterisering af stoffjernelse (jern, mangan, ammonium) i de enkelte procestrin.

Som udgangspunkt er der i denne vurdering altså ikke overvejelser vedr. kemikalietilsætning i form af oxidationsmidler eller yderligere fældningskemikalier. Tilsætning af sådanne stoffer er formentlig teknisk-økonomisk realistiske muligheder, men vil både driftsteknisk og politisk være et skift i normalt accepteret vandværksdrift.

På den anden side er den nuværende grænseværdi for arsen på 5 µg/l (afløb vandværk / distributionsnet) ikke sat særligt lavt i forhold til de helbredsmæssige effekter (kræft i hud og nyrer). Den burde nok være lavere, hvis man sammenlignede med de sikkerheds kriterier der anvendes for miljøfremmede stoffer.

Derfor kan avanceret vandbehandling retfærdiggøres, hvis der ikke er alternative vandressourcer.

5.2 Vurdering på grundlag af analyser på XX-værket juni 2002

Tabel 2 Resultater af feltmålinger

Parameter	XX kildeplads	YY kildeplads	Blandingsvand Indløb til filtre	Blandingsvand Udløb fra filtre
Fe (mg/l)	1,4	0,61	1,1	0,03
Fe, filtreret (mg/l)	1,4	0,62	0,64	0,02
Mn (mg/l)	0,39	0,21	0,31	<0,005
Mn, filtreret (mg/l)	0,40	0,21	0,31	<0,005
NH ₄ ⁺ + NH ₃ (mg/l)	0,27	0,74	0,484	0,014
NO ₃ (mg/l)	<0,5	<0,5	<0,5	1,4
P-total (mg/l)	0,095	0,085	0,086	0,017
P-total, filtreret (mg/l)	0,099	0,081	0,042	0,017
As adsorberet (µg/l)	<0,1	<0,1	2,8	<0,1
As opløst (µg/l)	8,4	30,9	17,8	6,8
Heraf As ^{III} (µg/l)	7,3	29,6	16,4	0,87
Heraf As ^V (µg/l)	1,1	1,3	1,4	5,9

Resultaterne i tabel 2 viser – som forventet – at arsen forekommer på den reducerede (og mest giftige) As(III) form i grundvandet. As(III) er stabilt overfor oxidation på trods af lang opholdstid i reaktionsbassinet efter iltning. Imidlertid oxideres As(III) til As(V) meget effektivt på ganske få minutter i forbindelse med filtrering (det samme gælder rest jern, mangan og ammonium). På baggrund af de udenlandske erfaringer beskrevet i afsnit 3.3 vurderes katalytisk iltning på MnO₂ overflader i filtermaterialet at være årsagen til den særdeles effektive iltning.

Disse målinger er godt nyt for forbrugerne af drikkevandet, fordi det viser at As(III) iltes næsten 100 % i forbindelse med almindelig vandbehandling og dermed formindskes den potentielle giftvirkning af arsen i drikkevandet væsentligt. Samtidigt

viser målingerne, at man kan reducere indholdet af arsen yderligere. As(V) fjernes jo meget mere effektivt end As(III) pga. den højere affinitet for overfladen af jernoxider. Der er dog ikke mere jern tilbage på dette tidspunkt efter filtrene og vandværket har ikke efterfiltre der muliggør et yderligere separeringstrin.

På grundlag af de indsamlede data vurderes de praktiske muligheder for optimering af vandbehandlingen mht. arsenfjernelse uden kemikalietilsætning at være:

1. Sløjfning eller by-pass af reaktionstank (dette vurderes at kunne halvere arsen indholdet i udløbet fra filteranlægget).
2. 100 % recirkulering af behandlet vand til indløb – altså 100 m³/time ved en belastning på 100 m³/time svarende til en totalbelastning af filteranlæg på 200 m³/time. Dette vurderes også at kunne halvere koncentrationen i udløbet, men vil også have negativ indflydelse på filtergangtider og vandværkets maximale behandlingskapacitet.

Den foreløbige vurdering peger på sløjfning eller by-pass af reaktionstank som den optimal løsning uden kemikalietilsætning.

Med kemikalietilsætning vil der være flere alternative – f.eks. anvendelse af et eller to filtre med manganoxid belægninger som kontaktfiltre før den egentlige separation. Filtrene kunne regenereres med kaliumpermanganat (KMnO₄) hvilket er en anerkendt måde til at anvende dette vandbehandlingskemikalie. På den måde kunne man undgå kemikalie tilsætning direkte til drikkevandet og slipper for de krav til procesovervågning som dette medfører.

Som alternativ kan man tilsætte yderligere jern på Fe^{II}-form (FeSO₄) for at forbedre arsen fjernelsen. Dette vil dog forøge den producerede mængde af slam (der har et særdeles højt arsen indhold) og dette alternativ må frarådes hvis det ikke kombineres med nogle af de ovenfor diskutererede procestekniske optimeringstiltag.

6. REFERENCER

Aktor, H. (1990a): Okkerslam: Et naturprodukt eller kemisk affald? *VANDTEKNIK* nr. 1, februar 1990, 33-38.

Aktor, H. (1990b): Okkerslam. *Afsluttende rapport for erhvervsforskeruddannelse EF241*, I. Krüger AS, Institut for Teknisk Geologi, DTH, Erhvervsforskerudvalget, ATV, p. 113.

Aktor, H. (1992): The influence of filtration rate on the removal of colloidal iron particles by deep bed filtration. *Water Supply*, **10**, pp. 127-134.

Aktor, H. (1994): Kontinuert fjernelse af uorganiske og organiske sporstoffer i et fluidiseret sandfilter uden slam-dannelse. ATV-komiteen vedr. grundvandsforurening. *Temamøde om vandforsyningsteknik*. Conf. Proc., 7-18.

Belzile, N. and Tessier, A. (1990): Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, pp. 103 – 109.

Borho, M. and Wilderer, P. (1996): Optimized removal of arsenate(III) by adaption of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 9, pp. 25 – 31.

Driehaus, W. and Jekel, M. (1992): Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pre-treatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.*, **343**, pp. 352-356.

Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M. (1995): Oxidation of Arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Wat. Res.*, **29**, 1, pp. 297 – 305.

Edwards, M. (1994): Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. AWWA.*, **86**, 9, pp. 64 – 78.

Emett, M.T. and Khoe, G.H. (2001): Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Wat. Res.*, **35**, 3, pp. 649 – 656.

Hansen, N.R.(1986): Returskylning på vandværker – en forureningsrisiko. *Vandteknik*, **54**, 4, pp. 125 – 126

Hayes, K.F., Papelis, C. and Leckie, J.O. (1988): Modelling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, pp. 717 – 726.

Hering, J.G., Chen, P-Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M. and Liang, S. (1996): Arsenic removal by ferric chloride. *J. AWWA*, **88**, 4, pp. 155 – 167.

Meng, X. G. and Wang, W (1998): Speciation of arsenic by disposable cartridges. In. *Book of Posters at the Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects*. Society of Environmental Geochemistry and Health, University of Colorado at Denver.

Meng, X. G., Bang, S. and Korfiatis, G.T.P. (2000): Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Wat. Res.*, **34**, 4, pp. 1255 – 1261.

Smedley, P.L and Kinniburgh, D.G.(2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**, pp. 517 – 568.

Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D. and Manceau, A. (2002): Arsenic(III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese(II) Arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 493 – 500.

Udført af Henrik Aktor, AKTOR innovation, Sorø, 24. september 2002