

Tillæg 2 til basisrapport:

Dobbeltporøs Filtrering

- effekt af okker- og humuscoatning på fjernelse af Zn, Cu, Cr, Pb og P. Pulstilsætninger + hændelser.
- vurdering af first flush
- vurdering af patogenfjernelse

Pilotafrøvning - Rensning af vejvand i Ørestad
Forsøgsperiode: efterår 2007 til januar 2009

Marina Bergen Jensen

Skov & Landskab, KU-LIFE,

Rolighedsvej 23, 2958 Frederiksberg C

Kvalitetssikring:

Per Bjerager, KU-LIFE, Skov & Landskab

Karin Cederkvist, Skov & Landskab

Helle Bjerg Sørensen, Københavns Kommune

Jeanet Stagsted, Københavns Energi

Linda Bredahl, Rambøll Danmark

Frank Hallig, Rambøll Danmark

Styregruppe:

Kirsten Ledgaard, By & Havn

Sonia Sørensen, Københavns Energi

Kjell Nilsson, KU-LIFE, Skov & Landskab

Frank Hallig, Rambøll Danmark

Linda Bredahl, Rambøll Danmark

Marina Bergen Jensen, KU-LIFE, Skov & Landskab

December 2009

Tilhørende excel-ark: Data Tillægsrapport 2 DPF.xls

Indholdsfortegnelse

Forord.....	3
Sammendrag	4
1. In-situ coatning af DPF-6-Lag med jernoxider og humus	7
2. Karakterisering af coatning vha. kemikaliepulse	15
3. Effekt af coatning på rensning af vejvand	28
4. Fjernelse af patogener	48
Referencer	51

Forord

Nærværende rapport er et tillæg til Basisrapporten for afprøvning af dobbeltporøs filtrering.

Basisrapporten, der kan hentes på www.sl.ku.dk, beskriver teorien bag dobbeltporøs filtrering (DPF), pilotanlæggets opbygning og prøvetagning, og bringer for 25 regnhændelser resultater for hydraulisk funktion og tilbageholdelsen af suspenderet stof, zink, kobber, krom, bly og fosfor, der er de parametre Københavns Kommune har opstillet krav for. I tillægsrapport 1 bringes yderligere resultater og tolkninger for de samme 25 hændelser. I nærværende rapport, tillægsrapport 2, bringes resultater for forsøg med coating af DPF-6-Lag, både pulstilsætninger og 17 nye regnhændelser, samt resultater af vurdering af first flush og patogentilbageholdelse.

Tak til Jan H. Christensen, KU-LIFE, for hjælp med udvælgelse og forberedelse af PAH-pulse, til Sjælsø Vandværk for foræring af okkerslam, til Solum Gruppen for foræring af kompost, og til Eltel Networks for hjælp med fremstilling og opbevaring af kompostekstrakt.

Sammendrag

I vinteren 2007-2008 blev kalken i DPF-6-Lag coatet med jernoxider og humusforbindelser for at øge tilbageholdelsen af krom (Cr) via bedre binding af kromat. Der blev desuden gennemført et par analyser til vurdering af first flush i indløbvandet, samt målt patogenfjernelse på en enkelt regnhændelse.

In-situ coating af DPF-6-Lag med jernoxider og humus

Jernoxiderne til coating af DPF-6-Lag blev tilsat som okkerslam modtaget fra Sjølsø Vandværk, mens humusforbindelserne tilsattes i form af et vandigt ekstrakt af velomsat kompost modtaget fra 4 år gammel mile fra Solum Gruppen. Coatingen, der blev gennemført under recirkulerende forhold, bestod af fire trin: 1) tilsætning af okkerslam, 2) tilsætning af humusekstrakt, 3) mikrobiel reduktion og opløsning af jernoxider, og 4) oxidation og genudfældning af jernoxider. Coatingsprocessen forløb tilfredsstillende, dog var det svært at styre den mikrobielt drevne redox-behandling, der tog ca. 3 måneder mod forventet ca. 1 måned. Tilsætning af okkerslam og humus-ekstrakt til de 50 m lange kalkmætter ved hjælp af recirkulering over anlægget forløb som planlagt og resulterede i klart vand efter et par dages recirkulering. Dette indikerer, at in-situ modifikation af filtermaterialet i et dobbeltporøst filter er muligt.

Karakterisering af coating ved hjælp af kemikaliepulse

Coatingens effekt på stoftilbageholdelsen blev karakteriseret ved tilsætning af kemikaliepulse før og efter hvert behandlingstrin, og efterfølgende måling og monitorering af stofpulsenes ankomst i udløbskammeret. Pulsene indeholdt opløst kobber (Cu^{2+}) som repræsentant for divalente metalkationer, opløst kromat (CrO_4^{2-}) og opløst arsenat (AsO_4^{3-}) i koncentrationer ca. 200 – 400 gange over udløbskrav. Coatingen forventedes også at have effekt på fjernelsen af PAH'er, hvorfor der samtidig med tungmetal-pulsene blev tilsat pulse af 9 udvalgte PAH'er. Pulstilsætningerne af tungmetalopløsninger viser, at iblanding af okkerslam giver en markant forbedring af filterets evne til at fjerne opløste forbindelser af såvel arsenat (ca. 25 gange bedre en kalk alene) som kromat (ca. 75 gange bedre end kalk alene). Arsenatkoncentrationen bringes momentant ned under drikkevandskriteriet, mens kromat først efter flere gennemskyllninger svarende til adskillige timers opholdstid, når udløbskoncentrationer under kravværdien. Kobberfjernelsen, synes svagt forbedret af okkerslamtilsætning. Tilsætning af humuskomponenten har i sig selv ingen fremmede effekt på tungmetaltilbageholdelsen. For kobber synes humustilsætningen ligefrem at forringe tilbageholdelsen, om end den efterfølgende redoxbehandling, der resulterer i den færdige coating, bringer fjernelsen på niveau med situationen hvor kun okkerslam er tilsat. Pulstilsætningerne af PAH-opløsninger peger entydigt på, at kalk alene er en effektiv PAH-sorbent, og at kalkens bindingsevne ikke forbedres ved tilsætning af hverken okkerslam eller humusforbindelser. Okkerslam ser ud til at forringe kalkens PAH-bindingsevne marginalt, mens humus ser ud til at forringe bindingsevnen markant. Redoxbehandlingen forbedrede ikke bindingsevnen. Fremtidige forsøg bør udbygge dokumentationen af et filtermateriale bestående af kalk iblandet okkerslam, dels over for de samme stoffer som undersøgt, dels over for bl.a. fosfor.

Effekt af coating på rensning af vejvand

Efter gennemførsel af coatingen med tilhørende puls-karakteriseringer blev der i perioden august 2008 til januar 2009 analyseret 17 regnhændelser efter samme program som benyttet i Basisrapporten med det formål at sammenligne prøver fra DPF-6-Lag efter coating med prøver fra DPF-6-Lag før coating, og med de 17 prøver udtaget samtidig fra ucoatede DPF-18-Lag. De 17 regnhændelser udviser omtrent samme mønster som de 25 hændelser analyseret i Basisrapporten, og der ses således ingen markant effekt af coatingen. Coatingen er designet med henblik på at forbedre fjernelsen af primært kromat og uændret eller sekundært divalent kobber, men de opløste koncentrationer er generelt lave, og det er derfor vanskeligt at afsløre en evt. virkning. Den tendens der er, peger i positiv retning, dvs. forbedret fjernelse. De 17 nye hændelser afslører desuden at strømningshastigheden gennem både DPF-6-Lag og DPF-18-Lag fortsat har tendens til at falde, og understreger behovet for i fremtidige fuldskalaanlæg at kunne spule eller på anden vis regenerere indløbet.

Fjernelse af patogener

Patogener og andre mikroorganismer indgår ikke som en del af testprogrammet for DPF-anlægget i Ørestad. Der er dog ved en enkelt regnvejrshændelse analyseret for indhold af udvalgte patogener i vejvand fra Ørestad før og efter passage af sand- og olieudskiller i pumpestation og efter passage af DPF-6-Lag. I den undersøgte hændelse sker der en ca. 10-foldig reduktion af E. coli under passage af DPF-6-Lag, hvorved vandet – for denne parameter, opnår badevandskvalitet. Undersøgelsen viser at DPF-6-Lag er i stand til at tilbageholde bakterier, og dermed indikeres et potentiale for yderligere fokus på dette aspekt.

1. In-situ coating af DPF-6-Lag med jernoxider og humus

Baggrund

De indledende laboratorieforsøg med Dobbeltporøs Filtrering dokumenterede at bryozo-kalken fra Faxe Kalkbrud, der anvendes i pilotanlægget i Ørestad, fungerer fint som sorbent over for opløste former af tungmetallerne kobber (Cu), zink (Zn) og bly (Pb), men ikke overfor krom (Cr). Ved forsøgene blev metallerne tilsat til kalken som rene opløsninger i den form de forventes at optræde på i vejvand, dvs. som divalente kationer for de tre første metallers vedkommende, Cu^{2+} , Zn^{2+} og Pb^{2+} , og som anionen kromat, CrO_4^{2-} , for kroms vedkommende. For at øge kromattilbageholdelsen blev der under laboratorieforhold gennemført forsøg med coating af kalkkornene med en jern-humus-belægning, der forbedrede fjernelsen af kromat.

Disse forsøg blev forsøgt opskaleret og gentaget på DPF-6-Lag i Ørestad, efter at anlægget havde været i drift i ca. 1 år, og bl.a. benyttet til indsamling af vejvandshændelserne beskrevet i Basisrapporten.

Coatingsprocessen med tilhørende karakterisering blev gennemført i samarbejde med specialestuderende Karin Cederkvist, der vurderede coatingens effekt over for både kromat og arsenat (AsO_4^{3-}). Mens kromat er et problem i vejvand, optræder arsenat i problematiske koncentrationer i mange indvindingsboringer. Desuden vurderedes på Cu, idet det er vigtigt at en eventuelt forbedret fjernelse af kromat ikke indebærer en forringet fjernelse af divalente metalioner.

Teori bag coatingen

Opløst Cr i vejvand optræder bl.a. som oxy-anionen kromat (CrO_4^{2-}), der ikke sorberes til kalk. Studier af kromat-belastede jorde har vist, at jernoxider har betydning som sorbent og dermed for tilbageholdelse af kromat i jord. Udover jernoxider ser det ud til at jordens organiske materiale spiller en rolle for binding af kromat, dog kendes mekanismen ikke. Enten fungerer det organiske materiale som sorbent direkte, eller det organiske materiale reducerer kromat (oxidationstrin VI) til kationen Cr^{3+} (oxidationstrin III), der let adsorberes til f.eks. lerminerale (Carey et al., 1996; Balasoiu et al., 2001).

I jorden kan redoxpotentialen variere, hvilket betyder, at Fe(III) i jernoxider kan reduceres til det let-opløselige Fe(II) ved anaerobe forhold (ingen ilt). Opstår iltrige forhold vil jernet på ny oxideres og udfælde som jernoxider, oftest som en coating på jordens andre partikler (Schwertmann, 1991). Ved denne coating ændres overfladen på partiklerne, hvilket i nogle situationer medfører en forbedret sorptionsevne. Schwertmann et al. 2005 viser, at udfældning af jernoxider med organisk materiale gør jernoxidminerale mere amorfe, dvs. med mindre velordnet krystalstruktur, og dermed mere reaktive. Det forventes, at en coating af kalkkorn med jernoxider udfældet med stabile organiske molekyler vil forbedre sorptionen af opløst krom og arsen i DPF-anlægget. Desuden forventes PAH-fjernelsen at påvirkes via PAH'ernes affinitet for hydrofobe faser (de Maagd et al., 1994, Means et al. 1980).

Arsen udgør globalt et væsentligt drikkevandsproblem. Under oxiderede forhold findes arsen som oxy-anionen arsenat (AsO_4^{3-}), der kemisk ligner kromat. Arsenat adsorberes til jern og manganforbindelser i jordpartikler.

Udover at være en effektiv sorbent, skal en coating beregnet til renseformål kunne fremstilles bæredygtigt og til en overkommelig pris. Restproduktet okkerslam samt organiske forbindelser ekstraheret fra velomsat kompost blev derfor valgt som udgangsmaterialer til syntese af en amorf jernoxidcoating. Okkerslam opstår når anaerobt grundvand ved traditionel vandbehandling gennemluftes med ilt. Herved oxideres tilstedeværende Fe(II) til Fe(III), der udfældes som tungtopløselige jernoxider, primært som amorft ferrihydrit (Georgaki et al., 2004). Kompost fremstilles industrielt ved kompostering af have-parkaffald under kontrollerede forhold.

I nærværende afsnit beskrives og vurderes selve coatningsprocessen, mens effekten af coatingen overfor stoftilbageholdelse beskrives i afsnit 2 og 3.

Formål

Det overordnede formål er, at coate kalken i DPF-6-lag og efterfølgende vurdere om coatingen forbedrer kromatfjernelsen uden at forringe fjernelsen af øvrige forureninger. I nærværende afsnit vurderes selve coatningsprocessen, dvs. hvorvidt det er muligt in-situ og uden opgravning eller anden fysisk forstyrrelse at gennemføre en modifikation af kalkmaterialet i det 50 m lange DPF-filter ved tilsætning af jernoxider og humusforbindelser til indløbet under recirkulerende forhold efterfulgt af en mikrobielt drevet redoxbehandling.

Materialer og metode

Okkerslam blev pumpet fra bunden af Sjælsø Vandværks okkerbassin til to palletanke, i alt 925 L. Tørstofindholdet blev efterfølgende bestemt til ca. 75 kg. Heraf bestod 4,2 % af organisk materiale. Nielsen (2007) har tidligere bestemt Fe-indholdet i okkerslam fra samme vandværk til 32 %, svarende til at de 925 L indeholder ca. 24 kg jern.

Solumgruppen leverede i en 2 m x 6 m åben container 10 m³ sigtet kompost, der stammede fra en 4 år gammel kompostmølle. I samarbejde med Eltel Networks blev der pøset postevand i containeren indtil vandet stod ca. 30 cm over komposten, hvorefter komposten blev omrørt med en skovl på en rendegraver. Omrøringen blev gentaget hver 3. dag i 2 uger, hvorefter suspensionen blev efterladt til bundfældning et par dage. Overvandet (supernatanten), der nu lignede mørk te, blev pumpet over i to tanke, i alt ca. 1,5 m³ kompost-ekstrakt.

Coatningsprocessens 5 step er opsummeret i det følgende, og vist i Tabel 1 og figur 1.

Step 1: DPF-6-Lag fyldes med vejevand indtil vandet dækker både ind- og udløbsvinduene. Herefter startes recirkulering fra udløb til indløb med en hastighed på ca. 4,1 m³/t. Der recirkuleres indtil vandet i indløbskammeret er fuldstændigt klart og partikelfrit.

Step 2: Under fortsat recirkulering tømmes okkerslammet ud i indløbskammeret. En dykpumpe placeres på bunden af



Step 2 - Tilsætning af okkerslam til DPF-6-Lag indløb under recirkulering.

indløbskammeret (ca. 2 m dybt) og pumper vand og slam fra bunden til overfladen af indløbskammeret, og skaber derved omrøring i indløbskammeret. Recirkulering fortsættes indtil al vand igen fremstår klart, dvs. al okkerslam samt ophvirvlet sediment fra bunden af indløbskammer er indlejret i kalkmåtterne. Prøver til turbiditetsmåling udtages løbende.

Step 3: Ca. 1,5 m³ vand tømmes af anlægget, hvorefter recirkulering genetableres. Under fortsat recirkulering tilsættes 1,5 m³ kompost-ekstrakt til indløbskammeret. Der recirkuleres indtil al vandet på ny fremstår klart. Prøver til turbiditetsmåling udtages.

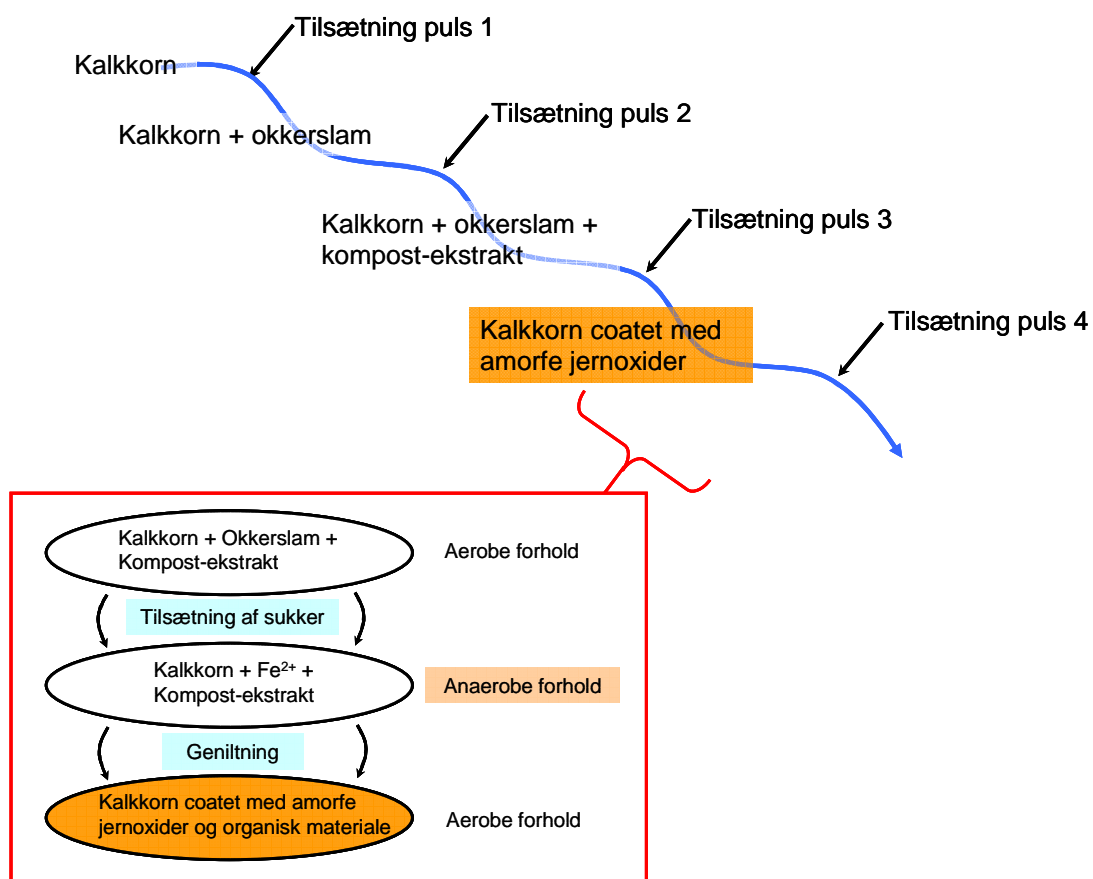
Step 4: Recirkuleringshastigheden reduceres til 0,9 m³/t og der tilsættes sukker (sucrose, alm. hvidt sukker, indkøbt i Metro) i portioner á 25 kg til indløbskammeret. I alt tilsættes 175 kg i løbet af ca. 3 uger. Der udtages prøver af recirkuleringsvandet til måling af ilt med felt-O₂-elektrode, pH med felt pH-meter, Fe(II) og glucose med felt-RQ flex-meter og turbiditet med spektrofotometer. Redoxpotentialet følges on-line ved hjælp af en redoxmåler placeret neddykket i udløbskammeret.

Step 5: Recirkuleringshastigheden øges til 4,1 m³/t for at genskabe aerobe forhold og udfælde jernet under medrivning af humusforbindelserne. Der var problemer med at få flowhastigheden bragt op, og efter flere måneders forsøg med recirkulering og delvis afdræning blev det besluttet at dræne al vandet af, og genopfylde med vejvand. Inden genopfyldning blev de yderste ca. 5 cm af filtermåtten skåret af langs indløbsvinduet. Dette burde have været gjort i forbindelse med anlægsetableringen. Herefter kom flowhastigheden op igen.

Der blev afslutningsvist udskrabt prøver af coatede kalkkorn fra udløbsvinduet. Disse blev benyttet til bestemmelse af specifikt overfladeareal ved BET-metoden (Braunauer, Emmett, Teller – metoden).

Tabel 1. Coatningsprocessens forløb. Tabellen angiver desuden pulstilsætningerne beskrevet i afsnit 2.

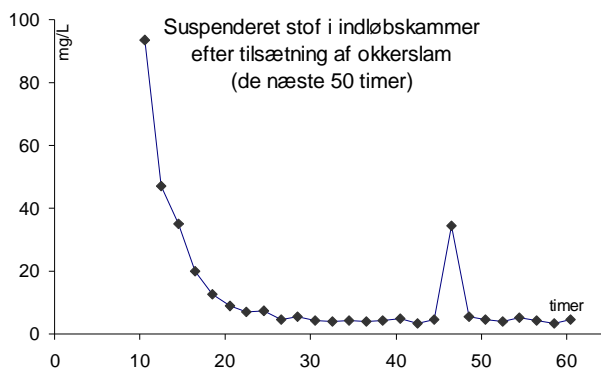
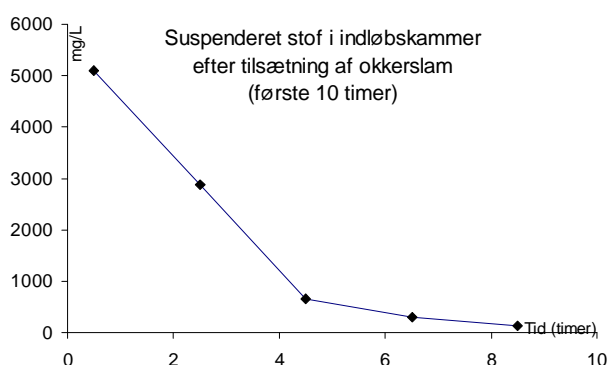
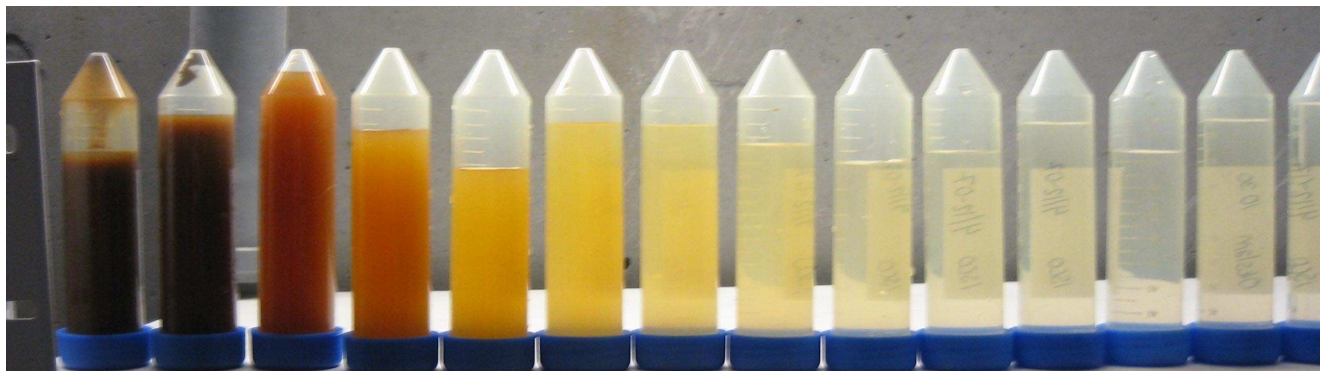
Dato	Aktivitet	Formål
15.11.07 – 30.11.07	Recirkulering af vejvand over kalk. Initialisering.	At få klart og partikelfrit vand og samme koncentration af opløst stof overalt i filteret
30.11.07	Tilsætning af Puls 1 og efterfølgende prøvetagning	Vurdere kalkens evne til at fjerne af Cu ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ og 9 PAH'er
03.12.07	Tilsætning af 1m ³ okkerslam	Skal fordeles i filteret og sidenhen reduceres
05.12.07	Tilsætning af Puls 2 og efterfølgende prøvetagning	Vurdere om iblanding af okkerslam forbedrer fjernelsen af Cu ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ og 9 PAH'er
07.12.07	Tilsætning af 2 m ³ kompost-ekstrakt	Skal fordeles i filteret og sidenhen udfælde med jernoxider, og derved danne en coating
11.12.07	Tilsætning af Puls 3 og efterfølgende prøvetagning	Vurdere om tilsætning af kompostekstrakt påvirker fjernelsen af Cu ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ og 9 PAH'er
17.12.07 – 05.01.08	Trinvis tilsætning af 175 kg sukker ved nedsat flowhastighed	Stimulere mikrobiel vækst og derved skabe anaerobe og jernreducerende forhold i filteret
05.01.08 – 19.04.08	Flowhastighed opreguleret	Genskabe aerobe forhold og derved genudfælde jernoxider under medrivning af humusforbindelser
20.04.08 – 30.04.08	Afdræning og genopfyldning med vejvand, der recirkuleres	At få flowhastigheden reetableret (ikke del af oprindelig plan)
30.04.08	Tilsætning af Puls 4 og efterfølgende prøvetagning	Vurdere om den færdige coating forbedrer fjernelsen af Cu ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ og 9 PAH'er



Figur 1. Kalkmåtterne i DPF-6-lag coates efter ca. 1 års rensning af vejvand med jern (fra okkerslam) og humus (fra kompost-ekstrakt). Under bølget linje: Coatingsprocessen. Over bølget linje: Pulstilsætningerne beskrevet i afsnit 2.

Resultat og diskussion

Recirkulering i step 1 førte til klart vand i indløbskammeret efter et par dage. Indlejring af okkerslam i step 2 forløb planmæssigt, og resulterede i klart recirkuleringsvand efter et par dage, hvilket bekræftes af de tilhørende turbiditetsmålinger (Figur 2). Okkerslammen, der i oxideret tilstand findes i form af små partikler, forventes efter step 2 at ligge spredt mellem kalkkornene i de 6 lavporøse lag. Fordelingen er sandsynligvis ujævn med mest slam nærmest indløbet. Den efterfølgende reduktion og opløsning af jernet (step 4) forventes at sikre jævn fordeling i hele filteret.



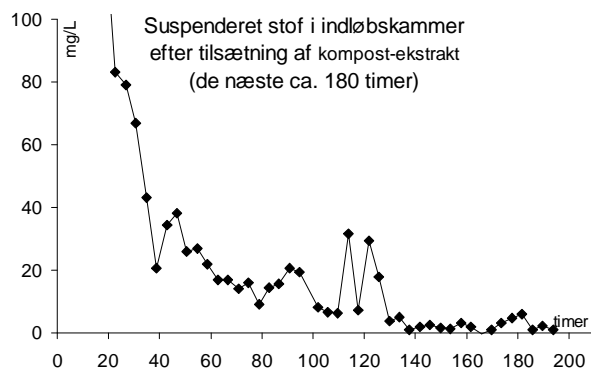
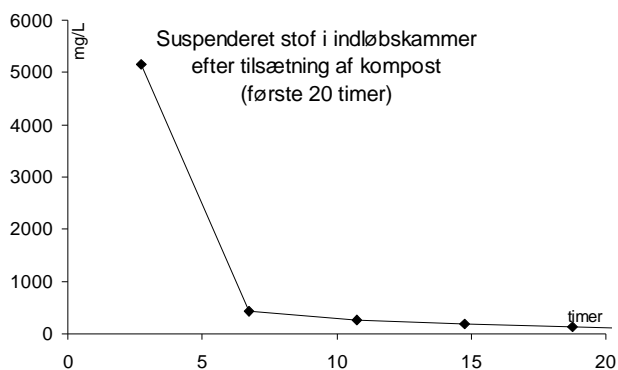
Figur 2, foto. Prøver af vand i indløbskammer udtaget efter tilsætning af okkerslam under recirkulerende forhold. Prøven længst til venstre er udtaget umiddelbart efter tilsætning af okkerslam, mens de efterfølgende er udtaget over de efterfølgende ca. 60 timer.

Figur 2, graf. Indhold af suspenderet stof i samme prøveserie. Det ses, at indholdet af suspenderet stof i det recirkulerende vand reduceres fra ca. 5000 mg/L til ca. 5 mg/L.

Tilsvarende forløb step 3, indlejring af organiske forbindelser, planmæssigt. Filterets evne til at tilbageholde de opløste humusforbindelser er interessant, og er i overensstemmelse med observationer gjort under laboratorieforhold. Indlejres okkerslammet først kan det mørkebrune kompost-ekstrakt adsorberes, mens kalk alene ikke har denne evne. At der er tale om reelt opløste forbindelser, der ikke kan bundfælde, fremgår af figur 4. Her ses en 5 mdr. gammel prøve af vandet i indløbskammeret efter tilsætning af kompost-ekstrakt. Beholderen har på intet tidspunkt været omrystet. Humusforbindelserne forventes at bindes til jernet, evt. via en mekanisme, der også involverer kalken.



Figur 4: Kompostopløsning efter 5 mdrs. henstand.



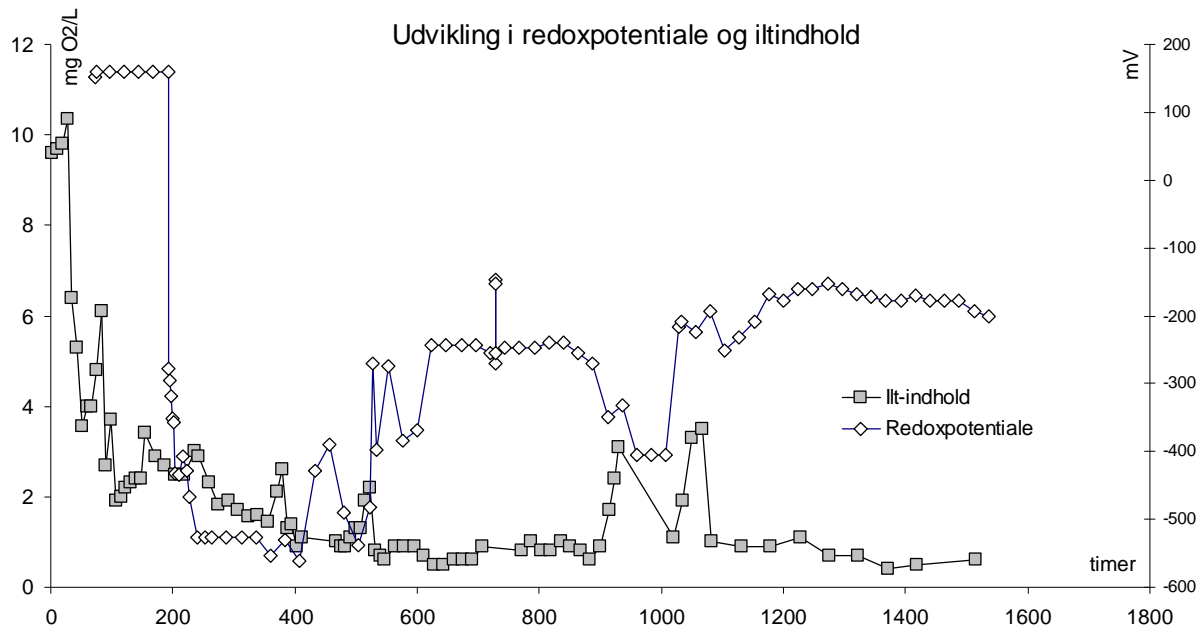
Figur 3, foto. Prøver af vand i indløbskammer udtaget efter tilsætning af kompostekstrakt under recirkulerende forhold. Prøven længst til venstre er udtaget umiddelbart efter tilsætning af ekstrakt, mens de efterfølgende er udtaget over ca. 20 timer.

Figur 3 graf. Indhold af suspenderet stof i samme prøveserie. Det ses, at indholdet af suspenderet stof i det recirkulerende vand reduceres fra ca. 5000 mg/L til ca. 5 mg/L.

Den efterfølgende redoxbehandling var vanskelig at gennemføre. Ved tilsætning af sukker lykkedes det at få skabt anaerobe forhold, indikeret ved faldende redoxpotentiale, luft i filteret (formodentlig CO_2), fald i pH fra 7,5 til 6,5, samt en kraftig lugt af flygtige fede syrer. Det var dog svært at styre den mikrobielle aktivitet, hvilket afspejles i stærkt varierende iltindhold og redoxpotentiale (Figur 5). Anlægget stoppede desuden til i denne fase, sandsynligvis pga. af opformering af bakterier, og det var derfor nødvendigt at afdræne anlægget fuldstændigt og genopfylde med vejvand.

Ved evt. fremtidige coatninger vil det måske være bedre at reducere jernet i beholder uden for filteret, og så tilsætte det reducerede jern, sammen med evt. humus/andet materiale, under recirkulering og gradvis iltning.

Det lykkedes at få coatet kalkkornene, der efter processen fremstod rødbrune (Figur 6), og i overensstemmelse med forventningen har opnået et større overfladeareal (Tabel 2).



Figur 5. Sukker tilsattes første gang til t = 0 timer og efterfølgende yderligere 3 gange, frem til t = 200 timer. Iltindholdet ses at falde i respons hertil, og at forblive lavt. Efter ca. 500 timer øges flowhastigheden for at genskabe aerobe forhold. Dette lykkes først efter yderligere et par måneders recirkulering, afdræning og genopfyldning (Data ikke vist).

Tabel 2. Overfladeareal for ren og coated kalk målt ved BET

Ikke coatet kalk	Coatet kalk
0,57 m ² /g	1,14 m ² /g



Figur 6. Foto af kalk udskrabt fra filterets udløbsvindue før og efter coating. Til venstre ses de hvide kalkkorn før coating, og til højre de med okker og kompost-ekstrakt coatede kalkkorn.

Konklusion

In-situ coating af et dobbeltporøst filter ved hjælp af recirkulering er mulig at gennemføre. Ønskes den aktuelle coating gentaget bør den mikrobielt drevne redox-proces optimeres, således at jern-reduktionen og den tilhørende mikrobielle vækst kan kontrolleres bedre. De coatede kalkkorn opnår et overfladeareal på ca. $1,14 \text{ m}^2/\text{g}$, hvilket er omtrent det dobbelte af de ucoatede kalkkorns overfladeareal, og antyder at coatingen medfører flere sorptionspladser. Som et interessant sideresultat bemærkes det, at opløste organiske forbindelser ekstraheret fra kompost kan adsorberes til filtermaterialet, når dette består af kalk og okkerslam.

Det bør oplyses, at de tilhørende pulstilsætninger (se næste afsnit) viser at alene tilsætning af okkerslam forbedrer filterets renseegenskaber, og at der ikke er nogen forbedret effekt af tilsætning af humus, endsiige redoxbehandlingen.

2. Karakterisering af coating vha. kemikaliepulser

Baggrund

Ved tilsætning af kunstigt fremstillede kemikaliepulser kan den opnåede coating, der er beskrevet i afsnit 1, testes på systematisk vis og uafhængigt af nedbørsforholdene. DPF-6-Lags evne til at tilbageholde kobber, krom, arsen og udvalgte PAH'er blev således dokumenteret før og efter coating ved at tilsætte disse stoffer på opløst form til indløbet og derefter følge stofkoncentrationen over tid ned igennem filteret til udløbet. Effekten af de mellemliggende coatingstrin, dvs. tilsætning af okkerslam og tilsætning af kompost-ekstrakt, blev dokumenteret på tilsvarende vis, resulterende i et samlet antal pulstilsætninger med tilhørende gennembrudskurver på 4 (se Figur 1 og Tabel 1 i afsnit 1). Kobber er medtaget som repræsentant for de divalente tungmetaller, f.eks. Zn^{2+} og Pb^{2+} , der også vides at optræde i regnvand, og som fjernes effektivt med kalk. Det er vigtigt at filterets evne til at fjerne disse stoffer ikke forringes som følge af coatingen. De 9 PAH'er er udvalgt så ringantal 2, 3, 4 og 5 alle er repræsenteret med 2 almindeligt kendte PAH'er. Derudover er dibenzothiophen inkluderet, da denne, som den eneste, indeholder en svovl.

Da stofferne tilsættes på opløst form vil deres koncentration påvirkes dels ved sorption til den faste fase i filteret, f.eks. de coatede kalkkorn, dels ved fortynding i det volumen vand, der findes i filteret. For at kunne skelne betydningen af sorptionsprocesserne fra den simple fortynding tilsættes desuden en bromidopløsning, idet Br opfører sig konservativt og ikke sorberer til faste faser, men forbliver i vandfasen. Fortyndingsgraden af Br kan da overføres til metallerne og PAH'erne, og hvis der ses et ekstra fald i koncentration for disse stoffer, må det skyldes sorption. For ikke at forurene omgivelserne er forsøgene gennemført under recirkulerende forhold og filtrene først drænet af når indholdet af tilsatte tungmetaller og PAH'er i recirkuleringsvandet er lavt.

Formål

At vurdere om coatingen af DPF-6-Lag har effekt på tilbageholdelsen af opløst Cu, Cr og As (Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) samt 9 udvalgte PAH-forbindelser (Tabel 3). Ligevægtskoncentrationerne af Cu og Cr må i udløbsvandet ikke overstige henholdsvis 12 og 10 $\mu g/L$, der er kvalitetskravet fra Københavns Kommune, mens As ligevægtskoncentrationen skal under 5 $\mu g/L$ for at grænseværdien for drikkevand kan overholdes. For PAH'erne er der usikkerhed om koncentrationskrav.

Det understreges at det ikke er tanken at producere drikkevand ud fra vejvand. Blot at vurdere om coatede kalkkorn er i stand til at fjerne arsenat.

Materialer og metoder

Efter coatingsprocessens step 1, 2, 3 og 5 blev der under fortsat recirkulering af vand fra udløb til indløb tilsat en kemisk fremstillet puls indeholdende tracerstoffet bromid, tungmetallerne Cu, As og Cr, samt 9 udvalgte PAH'er til indløbskammeret for at vurdere effekten af de enkelte step på tilbageholdelsen af stofferne. Figur 1 i afsnit 1 illustrerer princippet i coatingsprocessen, mens Tabel 1 viser det praktiske forløb.

Pulssammensætning og -tilsætning

Efter initialiseringsperioden tilsættes puls 1, der danner en basislinje som senere pulse sammenlignes med. Puls nr. 2, 3 og 4 tilsættes efter henholdsvis indlejring af okkerslam, indlejring af kompost-ekstrakt og gennemførelse af redox-behandlingen, jf. oversigten i Tabel 1.

De fire pulse er identiske og har en sammensætning som vist i Tabel 3. De er fremstillet ud fra de i tabellen nævnte forbindelser, hvorved stofferne i fokus kommer til at optræde på den opløste form, som de forventes fortrinsvis at findes på i henholdsvis vejrvand (Cu^{2+} , CrO_4^{2-}) og indvindingsvand (AsO_4^{3-}). Kaliumbromid er opløst i 2 L dobbelt ionbyttet vand, og metalsaltene er opløst i 1 L dobbelt ionbyttet vand, alle opbevaret i PE flasker, mens PAH'erne er opløst i 100 ml acetone og opbevaret i brune medicinflasker. I Tabel 3 er PAH'erne listet efter molvægt; naphthalen er således den letteste og benzo(a)pyren den tungeste af de undersøgte PAH'er.

Pulstilsætningerne foregik manuelt fra en stige sænket ned i indløbskammeret. De 13 individuelle opløsninger, som hver puls består af, blev tilsat så hurtigt som muligt efter hinanden. Herefter blev der efter bedste evne rørt rundt i det 4 m lange og ca. 1½ m dybe indløbskammer med en fejekost, ca. 2 minutter. Denne tilsætningsmetode er ikke optimal, og har sandsynligvis kun resulteret i en delvis opblanding af pulsene i vandvolumenet i indløbskammeret. På grund af uens opblanding og sandsynligt tab af stof til kost, vægge og sediment i indløbskammer skal der tages en startprøve af vandet i indløbskammeret, se nedenfor.

Tabel 3. Pulssammensætning. Hver puls er sammensat af 13 individuelle opløsninger.

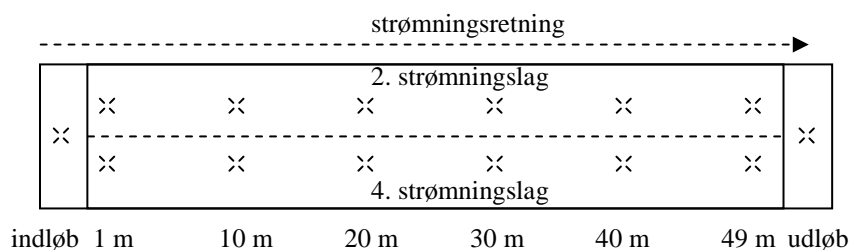
	Mængde (mg)	Kemikalie benyttet ved fremstilling af opløsningen	
Bromid (Br^-)	250.000	KBr	
Kobber (Cu^{2+})	6.400	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Kromat (CrO_4^{2-})	2.500	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
Arsenat (AsO_4^{3-})	2.500	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Naphthalen	25	Naphthalen	$M_w=128,2$ g/mol. 2 ringe
Acenaphthen	25	Acenaphthen	$M_w=154,2$ g/mol. 2 ringe
Fluoren	25	Fluoren	$M_w=166,2$ g/mol. 3 ringe
Phenanthren	25	Phenanthren	$M_w=178,2$ g/mol. 3 ringe
Dibenzothiophen	25	Dibenzothiophen	$M_w=184,3$ g/mol. 3 ringe
Fluoranthen	25	Fluoranthen	$M_w=202,3$ g/mol. 4 ringe
Pyren	25	Pyren	$M_w=202,1$ g/mol. 4 ringe
Benzo(b+j+k)fluoranthen	25	Benzo(b)fluoranthen	$M_w=252,3$ g/mol. 5 ringe
Benzo(a)pyren	25	Benzo(a)pyren	$M_w=252,3$ g/mol. 5 ringe

Prøvetagning og analyse

Umiddelbart efter hver pulstilsætning blev der udtaget 3 startprøver til tungmetalanalyser forskellige steder i indløbskammeret og tidstagningen startet. Samtidig med udtagning af startprøverne blev der med sondeslangesystemet (se Tillægsrapport 1, fodnote 1) udtaget prøver fra strømningslag nr. 2 og 4 i afstandene 1 m, 10 m, 20 m, 30 m, 40 m og 49 m fra indløbskammeret, samt i udløbskammeret (50 m), se Figur 7. Prøvetagningen blev gentaget efter ca. 45, 75, 105 og 210 min. Herefter fortsattes prøvetagningen fra udløbskammeret med ISCO-sampler over de næste par dage med en frekvens på én prøve hver 4. – 6. time.

Udtagning af prøver til PAH-analyser fulgte samme mønster, dog med betydeligt færre prøver. Der blev således udtaget én prøve fra indløbskammeret ved $t = 0$. Efter 90 minutter blev der udtaget prøver af indløb, af strømningslag 2 i afstandene 10 m, 20 m og 30 m fra indløbet, samt af udløbet. Udtagningstidspunktet $t = 90$ min blev fastlagt ud fra en forventning om at gennembrud med sikkerhed ville have fundet sted på dette tidspunkt. Ved gennembrud forstås det tidspunkt hvor der kan konstateres en stigning i stofkoncentration i udløbsvandet.

Prøvernes bromidindhold blev målt med bromid-selektiv elektrode af KU-Life laborant Hanne Kongsted Mortensen. Indholdet af Cr, As og Cu blev analyseret af Karin Cederkvist med GFAAS. As og Cu fra puls 4 blev dog analyseret med ICP-MS. ICP-MS er beskrevet i Basisrapporten og GFAAS er grafitovns atomabsorptionsspektrometri. PAH-indholdet blev bestemt af Eurofins ved HPLC-analyse.



Figur 7. Illustration af prøvetagningssteder i DPF-6-Lag. Til bestemte tider efter pulstilsætning tages prøver i indløb og udløb, samt ved de 12 sondeprøvetagningssteder (6 afstande fra indløb, strømningslag 2 og 4).

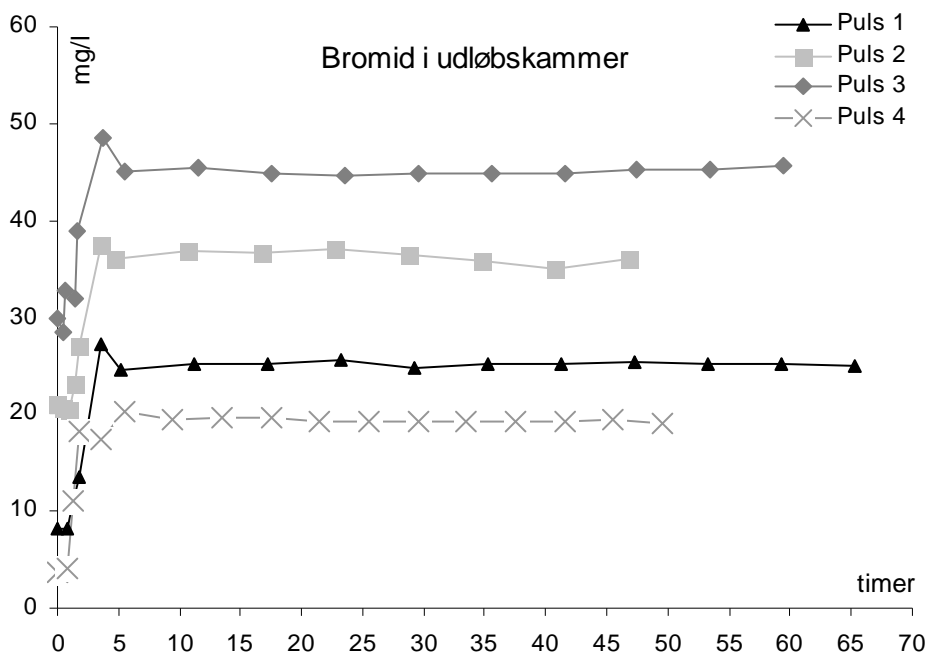
Resultater og Diskussion

Recirkuleringshastighed

Recirkuleringshastigheden ved optagelsen af gennembrudskurverne var i gennemsnit $4,1 \text{ m}^3/\text{t}$ under puls 1, $4,3 \text{ m}^3/\text{t}$ under puls 2 og puls 4, og $4,2 \text{ m}^3/\text{t}$ under puls 3, i alle tilfælde med en variation på højst $\pm 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$. Denne recirkuleringshastighed var den maksimalt opnåelige med den til rådighed værende pumpe.

Bromid

Bromidkoncentrationerne i udløbsvandet for de fire pulstilsætninger er vist i Figur 8. Det ses, at baggrundskoncentrationen ved tilsætning af puls 1 var omkring 8 mg/L , og at pulstilsætningen efter recirkulering i ca. 5 timer resulterer i en ny ligevægtskoncentration på ca. 25 mg/L . Ved tilsætning af puls 2 og 3 til recirkuleringsvolumenet springer bromidkoncentrationen, som forventet, hver gang et niveau op. Dette sker ikke ved tilsætning af puls 4 eftersom denne puls tilsættes det genopfyldte volumen (se Tabel 1). På baggrund af bromids fortyndingsgrad kan porevolumenet i DPF-6-Lag estimeres. Som det fremgår af Tabel 4 resulterer dette i et porevolumen på $14,7$ ved Puls 1-tilsætningen og $16,4 - 16,6 \text{ m}^3$ ved de 3 øvrige, hvilket er i delvis overensstemmelse med det faktum at tilsætningen af knap 1 m^3 okkerslamssuspension efter Puls 1 skete uden aftapning af et tilsvarende volumen, som tilfældet var ved tilsætning af kompost-ekstrakten. Det vil sige, at totalvolumenet efter Puls 1 tilsætningen vokser med okkerslamsvolumenet på 925 L . Hvis der skulle være fuld overensstemmelse burde det estimerede totalvolumen ved Puls 1 tilsætningen være $15,4 - 16,4 \text{ m}^3$.



Figur 8. Koncentration af bromid i udløbskammeret efter tilsætning af bromidpuls til indløbskammeret ved $t=0$ og under recirkulerende forhold. Gennembrud ses efter godt 1 time, og fuld opblanding (ligevægt) efter ca. 5 timer.

Tabel 4. Estimering af vandvolumen i DPF-6-Lag ud fra fortynding af bromidpuls på 250.000 mg.

	Br-ligevægtskonc. mg/L	Br-baggrundskonc. mg/L	Br-ligevægt korrig. for baggrund mg/L	Estimeret vandvolumen m ³
Puls 1	25,2	8,2	17,0	14,7
Puls 2	36,1	20,8	15,3	16,4
Puls3	45,3	30,0	15,3	16,4
Puls 4	19,0	4,0	15,0	16,6

Kurverne for bromid afslører hvor lang tid det som minimum tager for en ”vandpakke” at bevæge sig fra indløbet gennem det 50 m lange filter til udløbet, hvilket er det tidspunkt hvor bromidkoncentrationen i udløbet først begynder at stige. Alle fire pulse peger på at det sker efter ca. 75 min. Det præcise gennembrudstidspunkt kendes ikke (>45 min, <75 min). I det følgende antages gennembrudstidspunktet at ligge omkring de 75 min. Ved en flowhastighed på $4,2 \text{ m}^3/\text{h}$ svarer 75 min til et volumen på $5,25 \text{ m}^3$. Bromidkoncentrationen fortsætter med at stige i yderligere $2\frac{1}{4}$ time (svarende til et volumen på $9,5 \text{ m}^3$), idet højeste koncentration i alle fire tilfælde ses ved $t=3\frac{1}{2}$ time. Hvis man antager at kun vandet i de højporøse lag er mobilt og at alt vand i disse lag er lige mobilt, jf. teorien bag dobbeltporøs filtrering, kan man forestille sig at første bromid-ankomst i udløbskammeret svarer til at fronten af mobilt vand i hvert af de 6 højporøse lag netop har tilbagelagt afstanden fra indløbskammer til udløbskammer efter bromidtilsætningen. Dette volumen ville da svare til det samlede volumen i de højporøse lag. Et volumen på $5,25 \text{ m}^3$ er imidlertid utilstrækkeligt til at repræsentere al vand i de højporøse lag, idet et samlet porevolumen i DPF-6-Lag på ca. 16 m^3 nødvendigvis må fordele sig med mindst halvdelen, og måske snarere $2/3$ i de højporøse lag og den mindste del i de lavporøse lag (6 mm høje strømningslag mod 10 mm høje kalkmætter med 50 % porøsitet før ibrugtagning af filter og betydeligt mindre efter 1 års drift, jf. Tillægsrapport 1’s estimat for akkumulering af suspenderet stof). Gennembrudskurverne for bromid antyder dermed at vandet i de højporøse lag ikke alt sammen bevæger sig med samme hastighed. Den tid, hvor koncentrationen af bromid i udløbet fortsat stiger, dvs. de $2\frac{1}{2}$ time og tilhørende $9,5 \text{ m}^3$, svarer meget godt til forventningen om det samlede mobile volumen, nemlig volumen i de højporøse lag. Ca. halvdelen heraf, nemlig $5,25 \text{ m}^3$, passerer ca. 3 gange så hurtigt (efter $1\frac{1}{4}$ t) som den resterende halvdel (i alt $3\frac{1}{2}$ time). Da udløbsvandet recirkuleres til indløbet blandes de første $5,25 \text{ m}^3$ med ind i det resterende mobile volumen. Det bemærkes, at så længe bromidkoncentrationen stiger, må det betyde at det oprindelige pulstilsatte vand fortsat ankommer til udløbskammeret, og at effekten af recirkuleringen af mindre bromidholdigt vand fra udløb til indløb ikke er slået igennem.

Pulsens vandring hen i gennem DPF-6-Lag fremgår af bilag 1, der viser bromid-koncentrationen i prøverne udtaget i strømningslag 2 og 4 i stigende afstand fra indløbet til de forskellige tidspunkter. Der ses kun små forskelle mellem de to dybder, hvilket indikerer at det mobile vand vandrer med omtrent samme hastighed i alle højporøse lag. De ovenfor diskuterede forhold omkring spredning i bulk-strømningshastigheden kan enten

forklares med at der i hvert strømningsslag er en strømningssprofil, således at noget vand i et lag strømmer langsommere end andet. Alternativt kan det forklares med at vandet i f.eks. 2 af de i alt 6 højporøse strømningsslag bevæger sig langsommere end de øvrige. Det skal da tilfældigvis være 2 af de lag, der ikke prøvetages med sondeslanger.

Den hurtige indsvingning fra maksimumkoncentration til ligevægtskoncentration tages som udtryk for, at der er god udveksling af bromid mellem mobile vandvolumener i højporøse lag og stillestående, eller langsomtstrømmende, vand i de lavporøse kalkmåtter. Udvekslingen antages at være diffusionsdrevet.

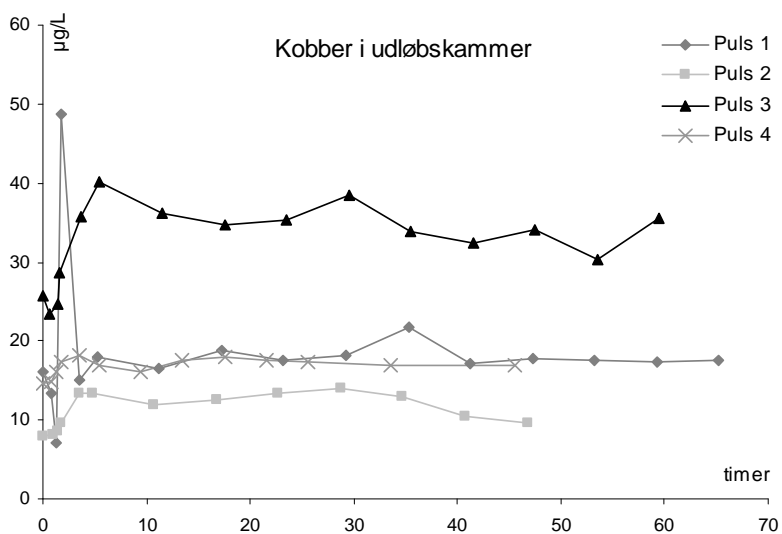
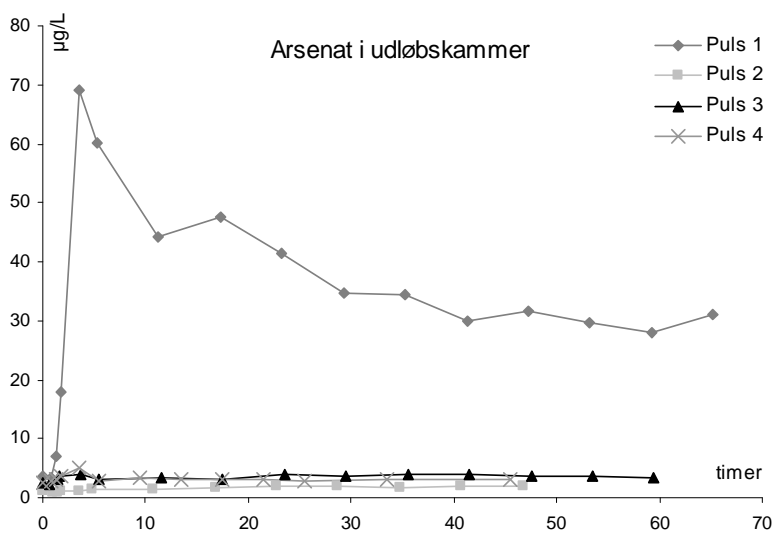
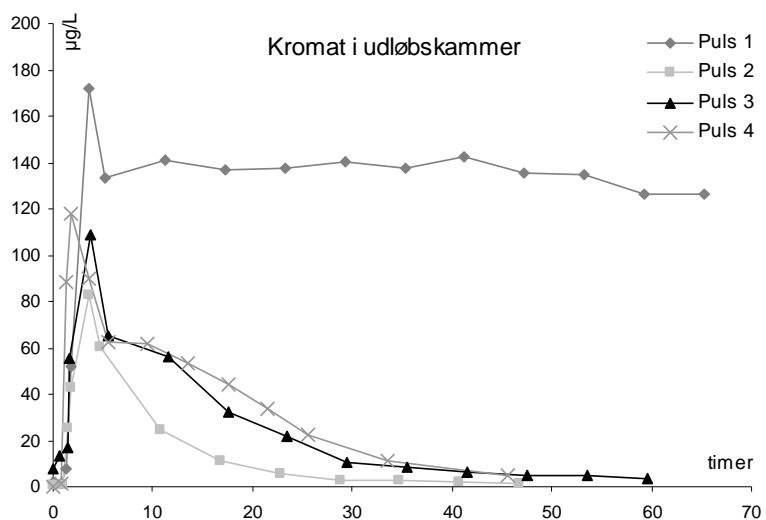
Tilbageholdelse af tungmetallerne Cu, Cr og As

Effekten af coatingen, samt de enkelte trin i coatingen på tilbageholdelsen af Cu^{2+} , CrO_4^{2-} og AsO_4^{3-} fremgår af Figur 9. I Tabel 5 sammenlignes ligevægtskoncentrationerne af Br med de koncentrationer, der kunne forventes ved ren fortynding af de tilsatte mængder (Tabel 3) i det totale vandvolumen i DPF-6-Lag (Tabel 4), f.eks. for Cu i puls 1: 6,4 g Cu opløst i 14.700 L = 435 $\mu\text{g/L}$.

Som forventet tilbageholder den rene kalk (Puls 1) væsentligt bedre den divalente kobber-kation end anionerne kromat og arsenat. Til trods for at Cu blev tilsat i 2,5 gang så stor mængde som Cr og As er Cu-reduktionsfaktoren mange gange større (Tabel 5). Udløbskoncentrationerne af Cu i Puls 2 viser imidlertid også at tilsætningen af okkerslam forbedrer Cu-fjernelsen, resulterende i en ligevægtskoncentration på under 10 $\mu\text{g/L}$ mod 18 $\mu\text{g/L}$ inden tilsætning af okkerslam. Efter tilsætning af kompostekstrakt afslører Puls 3 en tydelig forringelse i tilbageholdelsen, idet Cu ligevægtskoncentrationen lander på omkring 35 $\mu\text{g/L}$. Den afsluttende redoxbehandling resulterer i en udløbskoncentration ved ligevægt på 18 $\mu\text{g/L}$, hvilket svarer til udløbskoncentrationerne ved den rene kalk.

Ved Puls 1 indstiller Cr-koncentrationen sig ved ligevægt på omkring 130 $\mu\text{g/L}$, hvilket ved sammenligning med den forventede koncentration på 170 $\mu\text{g/L}$ ved simpel fortynding antyder, at der foregår en begrænset sorption til kalken, eller til de partikler, der er akkumuleret i filteret i den forudgående driftsperiode. For Puls 2 falder koncentrationen støt til 10 $\mu\text{g/L}$ efter 18 timer, og fortsætter med at falde i resten af observationsperioden til en koncentration på 1,5 $\mu\text{g/L}$. For Puls 3 nås 10 $\mu\text{g/L}$ først efter ca. 30 timer og ligevægtskoncentrationen ender på ca. 4 $\mu\text{g/L}$. Ved puls 4 når udløbskoncentrationen af Cr op på 120 $\mu\text{g/L}$ hvorefter den falder jævnt til en koncentration på 5 $\mu\text{g/L}$ ved 45 timer. Alt i alt udviser kalk-okkerslams blandingen den bedste kromatfjernelse, både i forhold til opnået ligevægtsniveau og i forhold til reaktionshastighed. Dette tyder på at litteraturens henvisninger til at den bindingsmekanisme jordens organiske stofindhold kan tilbageholde kromat med ikke er blevet aktiveret ved den gennemførte coating, men kun jern-oxid bindingsmekanismen.

Udløbskoncentrationerne af arsenat følger et andet mønster. Kun Puls 1 viser midlertidigt et forhøjet niveau, idet der efter 3½ time ses en forhøjet koncentration på 70 $\mu\text{g/L}$, hvorefter en ligevægtskoncentration på omkring 30 $\mu\text{g/L}$ indstiller sig. Ved de tre efterfølgende pulstilsætninger ses intet gennembrud, og As koncentrationen forbliver lav. Laveste ligevægtskoncentration ses for kalk-okkerslamsblandingen.



Figur 9. Udløbskoncentrationer i DPF-6-Lag efter tilsætning af de fire pulse. Tiden er normaliseret, så alle pulse tilsættes ved $t = 0$ timer, selv om pulsene reelt tilsættes serielt over en periode på flere måneder, jf. Tabel 1.

Den positive effekt af okkerslamtilsætningen, og den negative effekt af kompost-ekstrakttilsætningen, afsløres allerede af ligevægtskoncentrationerne som de indstiller sig efter det efterfølgende coatningsstep (først data-søjle i Tabel 5). Tilsætningen af okkerslam reducerer ligevægtskoncentrationen af Cr fra 127 efter Puls 1 til 0,6 µg/L før tilsætningen af Puls 3, tilsvarende går As fra 31 til 1 µg/L og Cu fra 18 til 8 µg/L. Det omvendte er tilfældet ved tilsætning af kompost-ekstrakt, hvor ligevægtskoncentrationerne stiger fra 9,6 til 26,7 for Cu, fra 1,5 til 7,9 for Cr og fra 2,0 til 2,4 µg/L for As, svarende til at adsorberet stof genopløses, sandsynligvis ved at organiske molekyler fra kompost-ekstrakten kompleksere metallerne og derved bringer dem tilbage i vandfasen.

Okkerslammets positive effekt på tilbageholdelsen af divalent kobber, kromat og arsenat antages at skyldes sorption af metallerne til de jernoxider, der er tilsat med okkerslammen. Tilsætningen af kompost-ekstrakt reducerede ikke koncentrationen af Cr og As i udløbet yderligere, og betød dårligere tilbageholdelse af Cu. Det kan skyldes at, kromat og arsenat ikke sorberes til de organiske molekyler men kun til jernoxiderne, og, at der til trods for rigeligt med sorptions-sites, er konkurrence mellem det organiske materiale og metallerne for at sorbere til jernoxiderne. Den høje koncentration af Cu i udløbsvandet ved Puls 3, kan skyldes at Cu komplekseres med opløste organiske molekyler i det recirkulerende vand.

Den endelige coating, der opstår efter den mikrobielt drevne reduktion efterfulgt af oxidation, må siges at være overflødig. Godt nok bringes Cu-tilbageholdelsen tilbage på niveau med ren kalk, men kompostekstraktets forringelse af kromat og arsenattilbageholdelsen sammenlignet med kalk-okkerslamsblandingen modvirkes ikke. Det formodes, at redox-behandlingen har resulteret i en mere amorf jern-oxidbelægning, hvilket understøttes af BET-målingerne der peger på et dobbelt så stort overfladeareal af kalkkornene efter coating sammenlignet med før (Tabel 2), men om humusforbindelserne (kompostekstraktet) har spillet en rolle herfor er tvivlsomt. Et større overfladeareal kan forklares alene ved en opløsning og genudfældning i tyndere lag af okkerslammets jernoxider. Humusforbindelserne synes at konkurrere med kromat og arsenat om sorptionspladser.

I vurderingen af en sorbent bør både den opnåede ligevægtskoncentration, og den hastighed hvormed ligevægten opstår, indgå. For begge vurderingskriterier ser okkerslam ud til at være bedst (Puls 2). Iblanding af okkerslam har således en markant positiv effekt på fjernelsen af alle 3 metaller sammenlignet med ren kalk og med de to efterfølgende behandlinger. Tilsætning af kompost-ekstrakt forringer fjernelsen af særligt kobber, mens den færdige coating, dvs. efter redoxbehandling, matcher kalken i forhold til kobberfjernelse og er bedre end kalk i forhold til kromat- og arsenatfjernelse, men altså ikke på niveau med kalk-okkerslamsblandingen. Kalk-okkerslamsblandingen vil være en stabil sorbent under forudsætning af at der ikke opstår reductive (anaerobe) forhold i filteret. Hvis der vælges en kalk-okkerblanding som sorbent er det derfor vigtigt at det dobbeltporøse filter afdrænes efter hver hændelse.

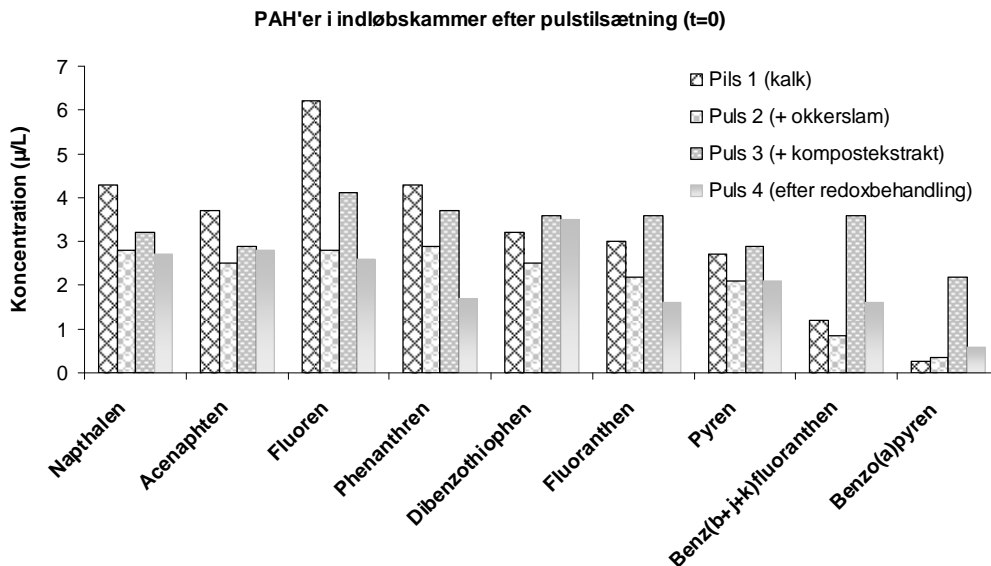
Metal	Koncentration i udløb umiddelbart før pulstilsætning µg/L	Koncentration i udløb ved ligevægt efter pulstilsætning µg/L	Hypotetisk konc. hvis der kun foregår fortynding af puls µg/L	Reduktionsfaktor (hypo. konc. /obs. konc.)
Puls 1. Anlægget indeholder kalk				
Cu	16	18	435	24
Cr	2,3	127	170	1,3
As	3,6	31	170	5,5
Puls 2. Anlægget indeholder kalk + okkerslam				
Cu	8,0	9,6	390	41
Cr	0,6	1,5	152	101
As	1,0	2,0	152	76
Puls 3. Anlægget indeholder kalk + okkerslam + kompost-ekstrakt				
Cu	26	36	390	11
Cr	7,9	3,6	152	42
As	2,4	3,5	152	43
Puls 4. Anlægget har været underkastet redoxbehandling og har nu den færdige coating				
Cu (ICP-MS)	13	16	386	24
Cr	0	4,6	151	33
As (ICP-MS)	2,5	2,9	151	52

Table 5. Koncentration af Cu, Cr og As observeret i udløbet i forbindelse med fire pulse, og estimeret reduktionsfaktor er anført.

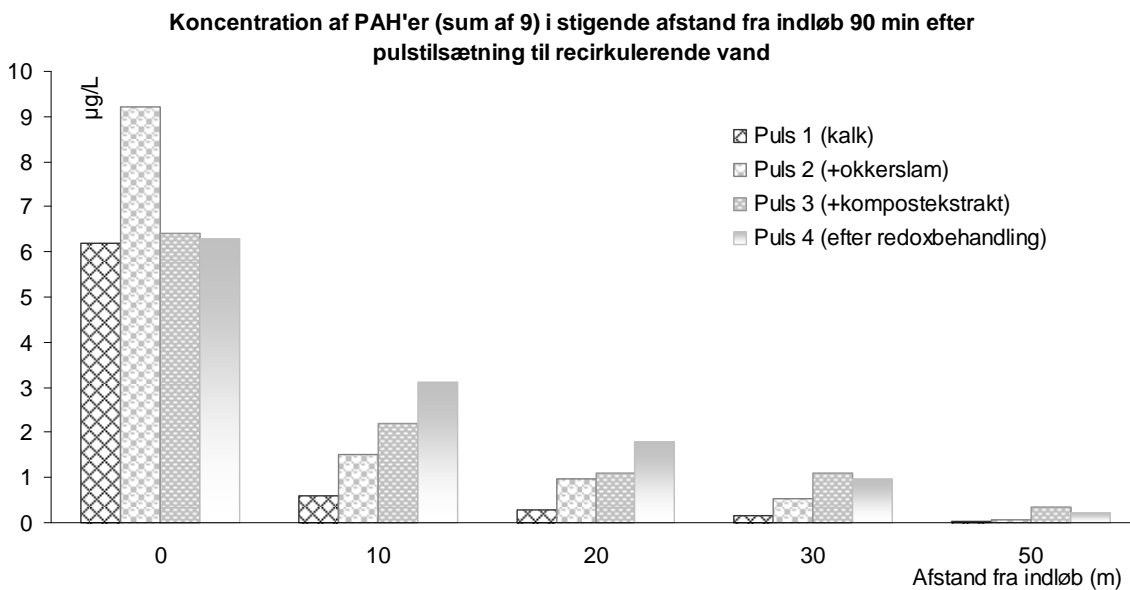
Tilbageholdelse af PAH'er

Koncentration af de 9 PAH'er i indløbskammeret umiddelbart efter de fire pulstilsætninger og omrøring med kost, dvs. til $t = 0$, fremgår af Figur 10. Bortset fra benz(b+j+k)fluoranthren og benzo(a)pyren ses startkoncentrationerne generelt at ligge på 2-4 µg/L. Denne variation tilskrives ufuldstændig omrøring. De tungeste PAH-forbindelser, dvs. benz(b+j+k)fluoranthren og benzo(a)pyren, ligger markant lavere ved pulstilsætningerne 1, 2 og 4, hvilket kan indikere at disse to PAH'er har været sværere at opblende i vand. Ved Puls 3, der tilsættes efter tilsætning af kompostekstrakt, ses koncentrationerne at ligge på samme niveau som de øvrige PAH'er.

Figur 11 viser koncentration af PAH'er (vist som sum af de 9 PAH'er) ved indløb, udløb og 10, 20 og 30 m inde i filteret 90 minutter efter pulstilsætning.



Figur 10. Startkoncentrationer af de 9 tilsatte PAH'er ved hver af de 4 pulstilsætninger, målt i prøver fra indløbskammeret efter omrøring med kost.



Figur 11. Sum af de 9 tilsatte PAH'er i indløbskammeret (0 m), i udløbskammeret (50 m) og i afstandene 10, 20 og 30 m fra indløb.

Jævnfør bromidgennembrudskurven svarer 90 minutters recirkulering til at gennembrud har fundet sted (efter ca. 75 min). Figur 11 viser, at kalk alene udgør den klart bedste sorbent (Puls 1), efterfulgt af kalk tilsat okkerslam (Puls 2). Tilsætning af kompostekstrakt forringer tilbageholdelsen markant, og redoxbehandling ser ikke ud til at ændre på dette.

Figur 12 viser koncentrationsfordelingerne af de 9 PAH'er ved de 5 prøvetagningssteder efter 90 minutters recirkulering. Reduktionsmønsteret for sum-PAH (Figur 11) ses i store træk at gentage sig for de individuelle

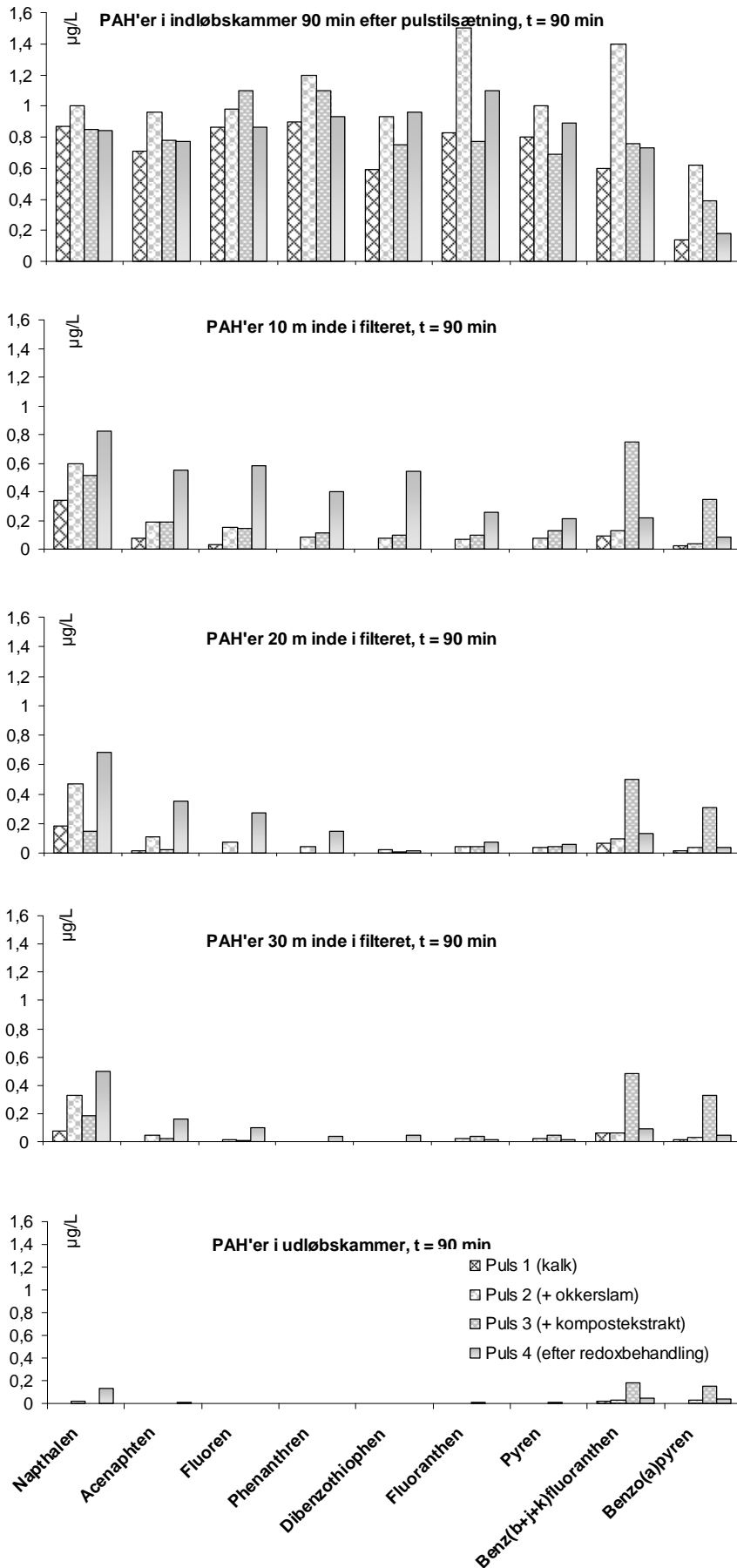
PAH'er. Tilsætningen af kompostekstrakt ses især at forringe tilbageholdelsen af benz(b+j+k)fluoranthren og benzo(a)pyren, hvilket er i overensstemmelse med startmønsteret (Figur 10), hvor tilstedeværelsen af kompostekstrakt ved Puls 3 så ud til at være afgørende for at holde disse to forbindelser i vandfasen. Redoxbehandlingen forringer tilbageholdelsen over en bred kam sammenlignet med kalk og kalk tilsat okkerslam.

Tabel 6 viser de observerede udløbskoncentrationer efter 90 min (samme data som i Figur 12). Det ses her tydeligt hvor markant bedre kalken er. Kun benz(b+j+k)fluoranthren kan konstateres i udløbet efter tilsætning af Puls 1 til den rene kalk. Alle øvrige PAH'er ligger under detektionsgrænsen. Samme PAH skiller sig ud ved de tre øvrige pulstilsætninger, hvor dog også flere forskellige PAH'er såvel som højere koncentrationer ses i udløbet.

Okkerslamstilsætningen (Puls 2), der som vist i foregående afsnit markant forbedrer kobber-, kromat- og arsenatfjernelsen, giver et højere indhold af PAH i udløb end kalk alene, men niveauet er stadig lavt, jf. Tabel 6. Hvor der ved den rene kalk kun kan måles en PAH-forbindelse over detektionsgrænsen i udløbet, kan der efter okkerslamstilsætningen måles 3, og ingen af dem i høje koncentrationer.

Tabel 6. Koncentration af 9 PAH'er i udløbskammeret 90 minutter efter tilsætning til indløbet.

	Puls 1 (kalk)	Puls 2 (+ okkerslam)	Puls 3 (+ ekstrakt)	Puls 4 (efter redoxb.)
Naphtalen	<0,01	0,015	<0,01	0,13
Acenaphten	<0,01	<0,01	<0,01	0,012
Fluoren	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Phenanthren	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenzothiophen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoranthren	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Pyren	<0,01	<0,01	0,011	<0,01
Benz(b+j+k)fluoranthren	0,017	0,026	0,18	0,051
Benzo(a)pyren	<0,01	0,028	0,15	0,037
sum PAH	0,017	0,068	0,35	0,23



Figur 12. Koncentration af PAH'er 90 minutter efter tilsætning af de fire pulse. Koncentrationer er vist ved indløb (øverste figur), 10 m, 20 m, 30 m og udløb.

Konklusion for pulstilsætninger

Tilsætning under recirkulerende flowforhold af standardiserede kemikaliepulser til indløbet med efterfølgende optagelse af gennembrudskurver har givet en værdifuld karakterisering af coatingen og de enkelte trin i coatingsprocessen. Denne karakterisering ville have været vanskelig at opnå ved analyse på almindeligt vejvand. Puls-tilsætningerne afslører at indlejring af okkerslam i kalkmåtterne, dvs. første trin i coatingsprocessen, i væsentlig grad forbedrer DPF-6-Lags evne til at tilbageholde metallerne Cu, Cr og As, tilsat som henholdsvis Cu^{2+} , CrO_4^{2-} og AsO_4^{3-} . Ligevægtskoncentrationer ved kalk-okkerslamsblandingen opnås momentant for As, der aldrig viser forhøjede udløbskoncentrationer, mens Cu og især Cr viser tydeligt forhøjede udløbskoncentrationer, der fortsætter med at falde over adskillige timer. De to efterfølgende coatingstrin giver ringere tilbageholdelse af Cu, Cr og As sammenlignet med kalk-okkerslamsblandingen. Tilsætning af kompostekstrakt forringer tilbageholdelsen, og selv om efterfølgende fiksering af kompost-ekstrakt under udfældning med jern-oxider på overfladen af kalkkornene giver en forbedring sammenlignet med ren kalk, kommer den færdige coating langt fra på niveau med den simple indlejring af okkerslam.

I forhold til PAH'erne er konklusionen at den bedste fjernelse sker til kalken alene. Iblanding af okkerslam har en svag negativ effekt, mens tilførsel af kompost-ekstrakt har en tydelig negativ effekt, særligt i trinnet inden redoxbehandlingen, men også i den færdige coating, hvor tilbageholdelsen er tydeligt dårligere end til kalk og kalk iblandet okkerslam.

På baggrund af pulstilsætningforsøgene kan det anbefales at anvende en blanding af okkerslam og kalk som sorbent til vejvand. Det kan overvejes at benytte ren kalk på f.eks. sidste 1/3-del af filteret, f.eks. fra 30 til 50 m, for at forbedre PAH-fjernelsen – det vil dog være på bekostning af kromatfjernelsen.

Fremtidige forsøg bør afklare, om redox-behandling af okkerslam uden iblanding af kompost-ekstrakt kan forbedre filterets sorptionsevne. I det gennemførte forsøg, hvor Puls 2 skiller sig tydeligt positivt ud hvad angår tungmetallerne, antages okkerslammen at ligge fordelt mellem kalkkornene som små partikler. En reaktiv opløsning under recirkulering efterfulgt af genudfældning kan antages at give en større reaktiv jern-oxid overflade. Dette bør undersøges. Evt. negativ effekt på PAH-tilbageholdelsen bør undersøges samtidig. For alle filtre indeholdende jern-oxider som sorbent er det vigtigt at sikre afdræning efter hver hændelse, for at undgå opløsning og tab af jernoxider under anaerobe forhold.

3. Effekt af coating på rensning af vejvand

Baggrund

Efter in-situ coatingen af DPF-6-Lag med jernoxider og humusforbindelser (afsnit 1) og tilhørende karakterisering af coatingen ved kunstige pulstilsætninger (afsnit 2) blev der i 2. halvår af 2008 gennemført et analyseprogram på vejvand, parallelt til programmet gennemført i 2007 på 25 hændelser (se Basisrapport). 2008-runden resulterede i 17 hændelser, der i det følgende betegnes CH1 – CH17, hvor C referer til coatingen af DPF-6-Lag, mens H står for ”hændelse”. Basisrapportens 25 hændelser betegnes H1- H25.

De 17 hændelser opsamlet efter coating af DPF-6-Lag kan bruges til at vurdere om coatingen har haft en effekt på stoftilbageholdelsen, enten ved at sammenligne DPF-6-Lag hændelserne med 2007-resultaterne, eller med de samtidige prøver fra ucoatede DPF-18-Lag. Sidstnævnte sammenligning er dog svag på grund af reduceret strømning gennem DPF-18-Lag på grund af stigende problemer med tilstopning, se nedenfor. Da coatingen sigter mod tilbageholdelse af opløst stof bringes koncentrationsdata for både opløst (målt på filtrerede prøver) og total tungmetal og fosfor. For hændelse H1-H25 findes de tilsvarende data (både total og opløst) i rapporten Tillæg 1 (afsnit3), mens Basisrapporten kun indeholder total koncentrationer.

CH1 – CH17 kan desuden, i en overordnet betragtning, ses som en forlængelse af H1 – H25, således repræsenterende en serie på 42 hændelser, fordelt på alle årstider.

Materialer og metoder

For coatingen af DPF-6-Lag henvises til afsnit 1 og 2 i nærværende rapport. Prøvetagning, analyser og beregninger for ind- og udløbsvand følger samme program som for basishændelserne beskrevet i Basisrapporten. I hændelserne er der ikke sorteret i data, eller på anden vis kasseret data – dog med undtagelse af udløbsprøven fra hændelse 13 (CH13 DPF-18-Lag), hvor total og opløst bly ikke indgår i data pga. en målefejl.

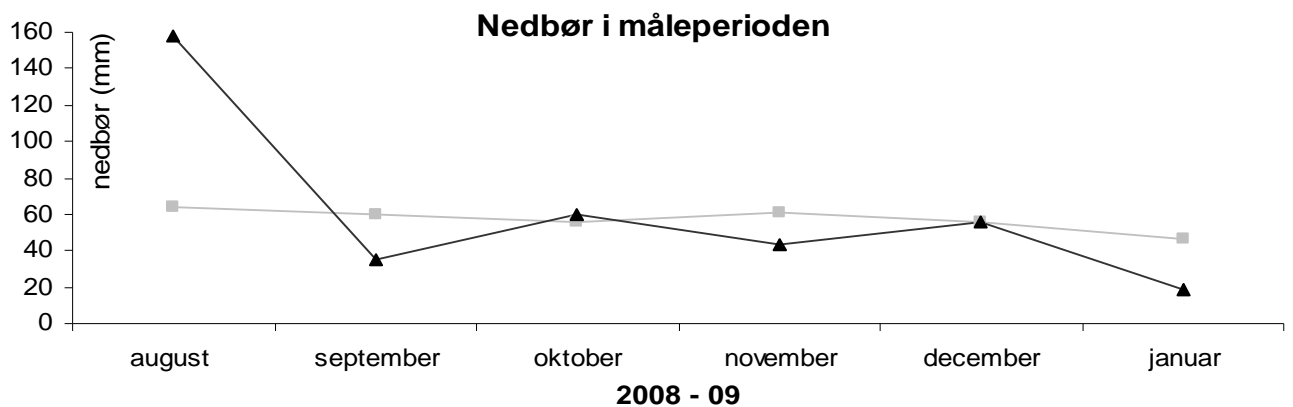
Resultater og diskussion

Efter en indledende oversigt over nedbørsforhold i måleperioden præsenteres måledata for strømningshastigheder gennem de DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, samt indhold af suspenderet stof i indløb og de to udløb (DPF-6-Lag og DPF-18-Lag) med tilhørende andel organisk stof (glødetab). Ingen af disse parametre forventes påvirket af coatingen. For zink, kobber, krom, bly og fosfor bringes data for såvel total koncentrationer som opløste koncentrationer i henholdsvis indløbsvand og udløbsvand fra de to filtre. Resultaterne diskuteres i forhold til data for ucoatede DPF-18-Lag fra samme periode og i forhold til DPF-6-Lag før coating (H1 – H25).

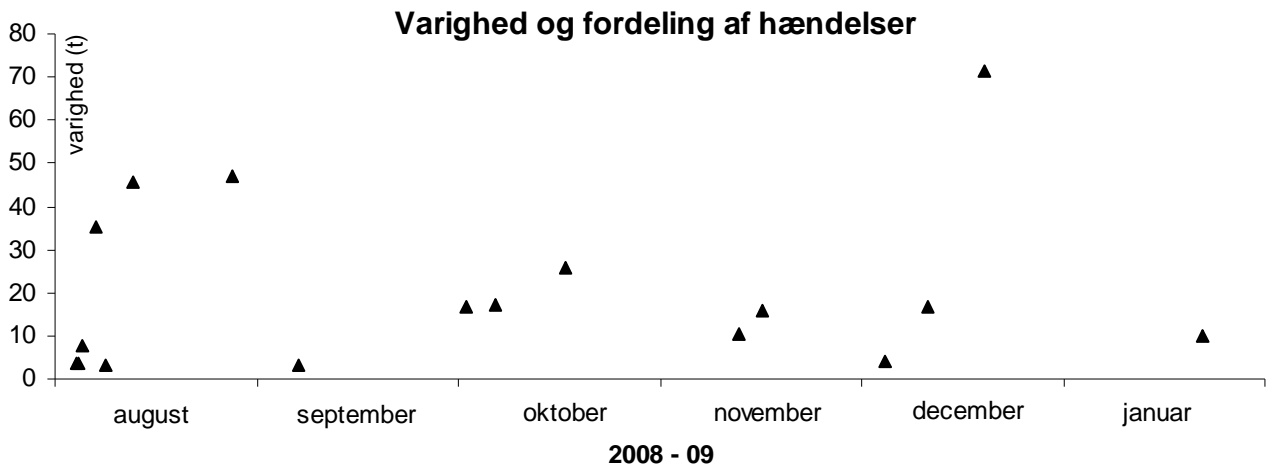
Nedbør i måleperioden

I måleperioden august 2008 – januar 2009 er der i Ørestad (Tårnby pumpestation 4) faldet 369 mm nedbør, hvilket er tæt på normnedbøren for området på 343 mm. Dog dækker denne akkumulerede mængde over en markant vådere august end normalt med ca. 100 mm ekstra, og to relativt tørre måneder, september og januar (Figur 13).

Måleperioden repræsenterer - lige som basishændelserne – en periode med vinterafstrømning med forventet forhøjet saltindhold, samt perioder med kraftig sommernedbør. Derudover dækker måleperioden efterårsnedbør med forventet forhøjet indhold af organisk stof på grund af løvfald.



Figur 13. Normnedbør (1961-1990) (lysegrå firkant) for København og Nordsjælland og aktuel nedbør (sort trekant) i måleperioden for DMI målestation 30351 "Tårnby pumpestation 4" fordelt på måneder. Kilde: DMI (Danmarks Meteorologiske Institut)



Figur 14. Varighed (tid fra første til sidste delprøve i indløb) og tidsmæssig fordeling (tidspunkt for første delprøve i indløb) af de 17 hændelser. De to første hændelser er kun adskilt af få timer, og ser derfor ud til at ligge ovenr i hinanden på grafen.

Tidsmæssig fordeling af de 17 hændelser

De 17 hændelser er nogenlunde jævnt fordelt over måleperioden, og er i de fleste tilfælde (12) opsamlet på under 24 timer (Figur 14).

Strømningshastighed gennem DPF-6-Lag og DPF-18-Lag

Strømningshastigheden gennem DPF-18-Lag og DPF-6-Lag for de 17 hændelser er vist i Figur 15, dels som højeste observerede udløbshastighed, dvs. delprøven med den højeste hastighed i hændelse, dels som den gennemsnitlige hastighed for hele hændelsen. I DPF-6-lag er den højeste strømningshastighed blandt alle delprøver i måleperioden $8,6 \text{ m}^3/\text{h}$, hvilket er registreret i 5 af hændelserne. Tilsvarende for DPF-18-Lag er det højeste flow på $6,7 \text{ m}^3/\text{h}$, der er registreret i hændelse 1 og 2.

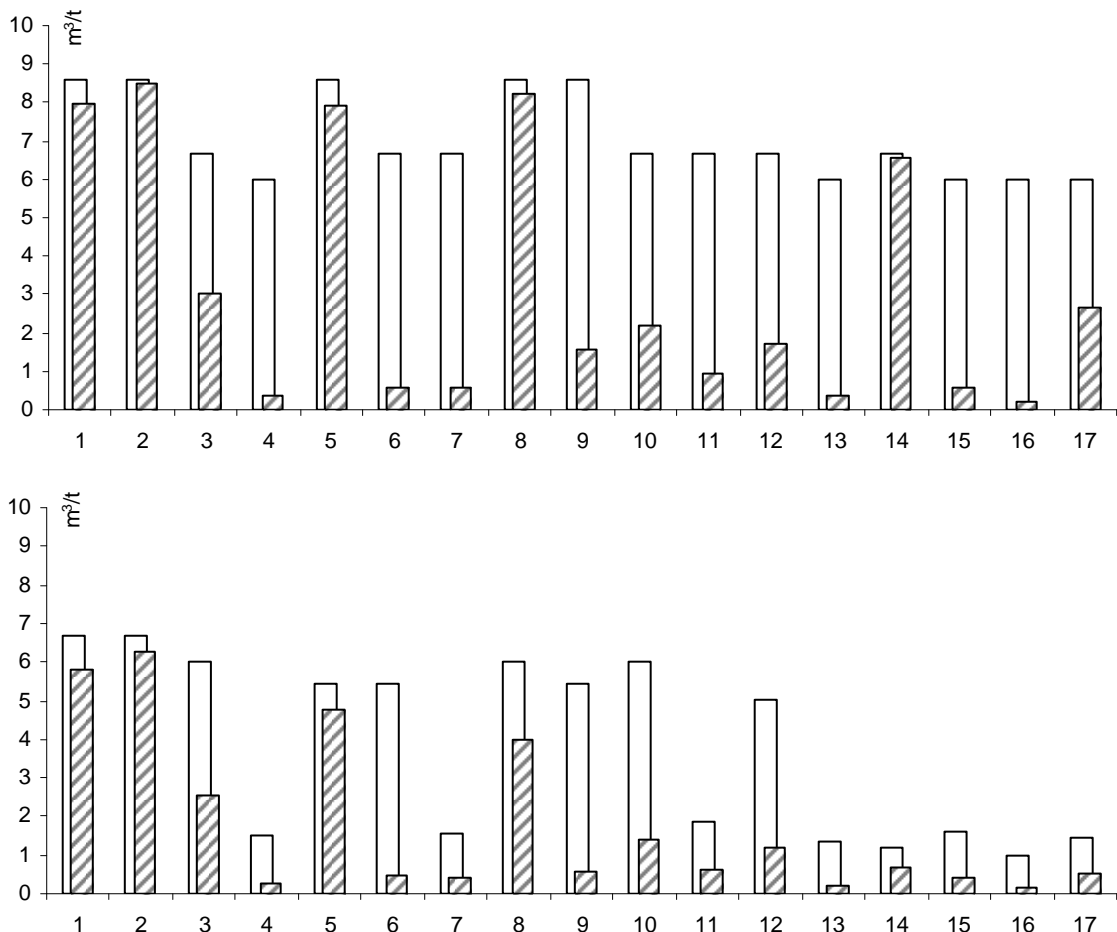
For DPF-6-Lag ses en svag tendens til reduceret maksimal strømningshastighed i måleperioden, idet hastigheden er højere i de første 9 hændelser ($8,6 \text{ m}^3/\text{h}$), end i hændelse 10 til 14 ($6,7 \text{ m}^3/\text{h}$), der igen ligger højere end de sidste 3 hændelser ($6,0 \text{ m}^3/\text{h}$).

I DPF-18-Lag er der et markant skift i maksimal strømningshastighed efter hændelse 8 fra et reelt niveau på $5 \text{ m}^3/\text{h}$, til et niveau på ca. $2 \text{ m}^3/\text{h}$. Som det fremgår af appendiks optræder maksimal-hastighederne i hændelse 9, 10 og 12 kun en enkelt gang mellem 2 delprøver i hver af hændelserne. Det skyldes, at fraktionsopsamleren i disse tilfælde har nået at tage 2 delprøver under i en pumpning (pumpen i udløbskammeret kører kun i kortere perioder ved lavt strømning gennem filtret).

Flowforløb for hver enkelt hændelse baseret på delprøve fra indløb og de to udløb er vist i Appendiks s. 2 – 7. Derudover er alle hændelser karakteriseret enkeltvis på tabelform s. 9 – 11 i Appendiks.

Ved sammenligning med Basisrapportens prøveserie fra første halvår 2007 (Basisrapport s. 16) ses maksimal strømningshastighed for DPF-6-Lag at fortsætte tendensen med faldende hastighed. For DPF-18-Lag ses strømningshastighederne for de første ca. 12 hændelser at ligge på et startniveau flere gange over basisseriens slutniveau. Denne regenerering af strømningshastighed er etableret i perioden mellem de to prøveserier, hvor DPF-18-Lag, ligesom DPF-6-Lag i forbindelse med coatingen, dels har været afdrænet, dels har fået overskydende mættemateriale fjernet fra indløbsvinduet.

Det samlede billede er, at både DPF-6-Lag og DPF-18-Lag har tendens til tilstopning fra indløbssiden. Derfor er det i fremtidige versioner af et dobbeltporøst filter vigtigt at etablere mulighed for at spule eller på anden vis regenerere første del af filtrene.

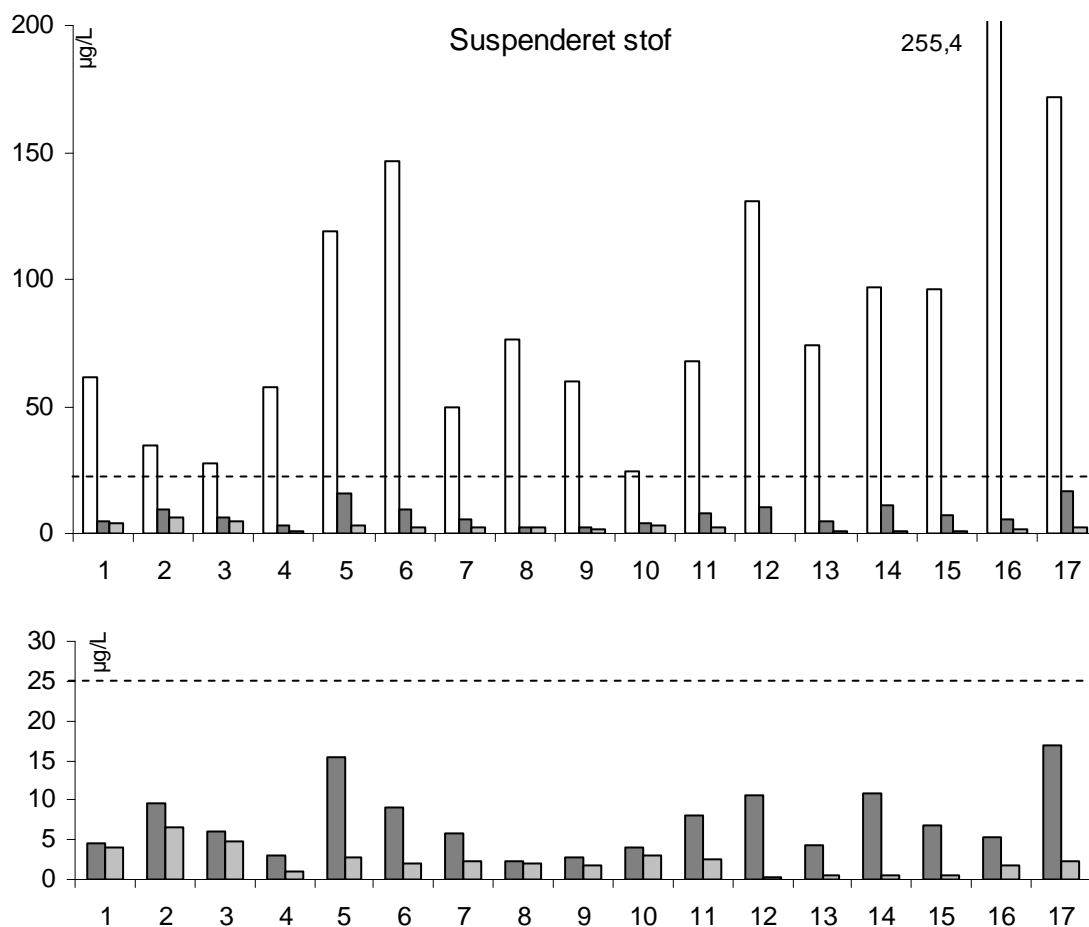


Figur 15. Udløbshastigheder for de 17 hændelser, angivet som maksimal strømningshastighed (sort), og gennemsnitlig hastighed (grå). a) DPF-6-Lag. b) DPF-18-Lag.

Suspenderet stof (SS)

Indholdet af suspenderet stof i ind- og udløbsvand for de 17 hændelser er vist i Figur 16. Indløbsvandet indeholder i gennemsnit 91,2 mg SS/L. Gennemsnittet dækker over en variation fra 24 til 255 mg SS/L. Kun hændelse 10 overholder omtrent kravet på maks. 25 mg SS/L allerede ved ankomsten til anlægget, og de fleste hændelser ligger 2 -6 gange over kravet ved ankomsten. DPF-6-Lag renser tilstrækkeligt til at overholde kravet i alle hændelser, og i gennemsnit renser DPF-6-Lag ned til 10,5 mg SS/L. DPF-18-Lag renser vandet til langt under kravet. Gennemsnitkoncentrationen for vand, der forlader DPF-18-Lag, er 2,3 mg SS/L og variationsintervallet er 0,3 - 6,5 mg SS/L (tabel ikke vist).

I sammenligning med Basisrapporten repræsenterer indløbsprøverne omtrent samme niveau (gennemsnitkoncentration H1-H5 = 123 mg SS/L) og variation (se Tabel 7 under omtale af organisk materiale). DPF-6-Lag renser i begge serier til i gennemsnit 10,5 mg SS/L. DPF-18-Lag renser i begge serier til markant lavere niveauer, dog er gennemsnitkoncentrationen i den seneste serie ca. 1 mg højere pr. L (2,3 mg SS/L i CH1-CH17 mod 1,4 mg SS/L i H1-H25). Årsagen hertil kendes ikke, og er muligvis ikke signifikant.



Figur 16: Indhold af suspenderet stof (SS) i 17 hændelser. Øverst: Indløbsvand (hvid), udløbsvand DPF-6-Lag (mørk grå), udløbsvand DPF-18-Lag (lys grå). Nederst: Udløbsdata vist med større opløsning på y-akse. Krav til udløbsvand: maks. 25 mg SS/L.

Organisk stof (glødetab)

Andelen af organisk materiale i suspenderet stof i indløbsvand samt udløbsvand fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag for de 17 hændelser er vist i Figur 17. Gennemsnitlige indhold af organisk stof fremgår af Tabel 7. I CH1 – CH17 udgør den organiske andel 26,3 % af suspenderet stof i indløbsvandet. Som tilfældet var for basisserien (H1-H25, Tabel 7) ser andelen ud til at stige under passage af filteret. Det antyder at det organiske stof primært er associeret med de mindste partikler (diameter få μm), hvilket også er anført i Tillægsrapport 1, afsnit 7 om partikelstørrelsesfordeling.

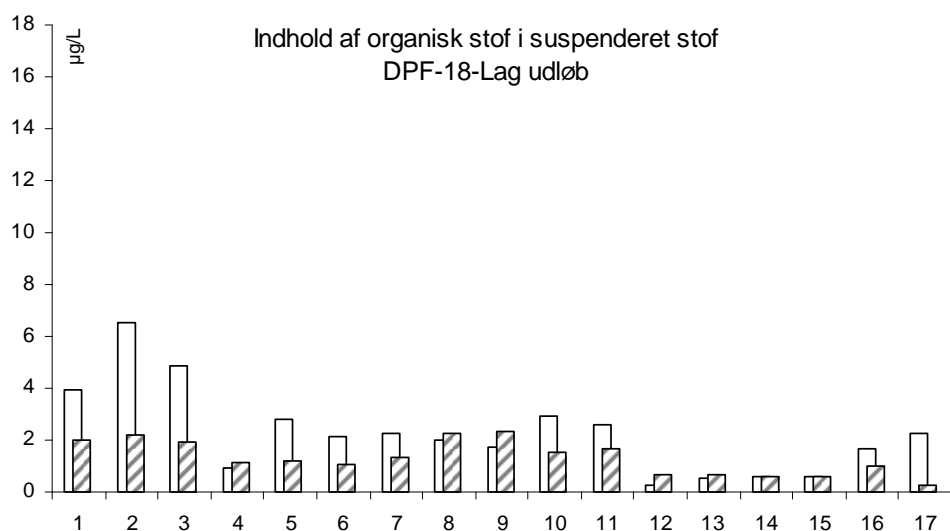
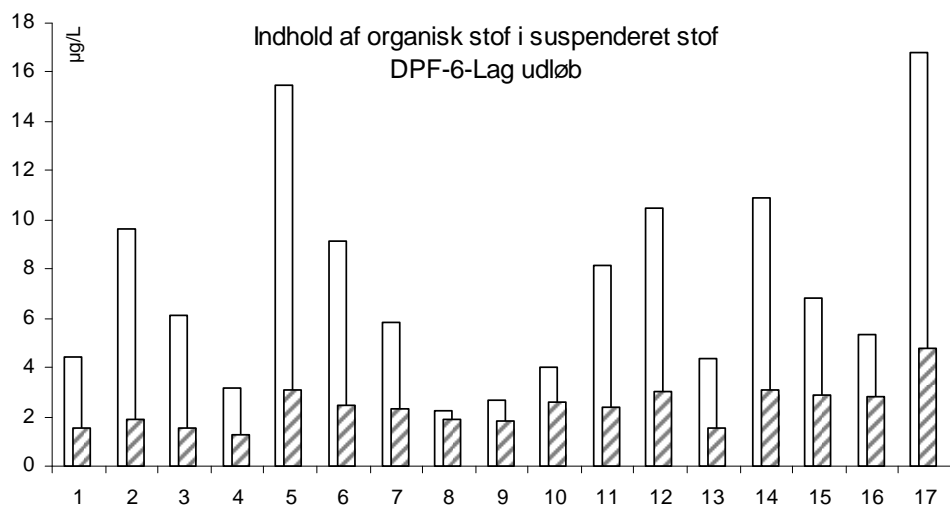
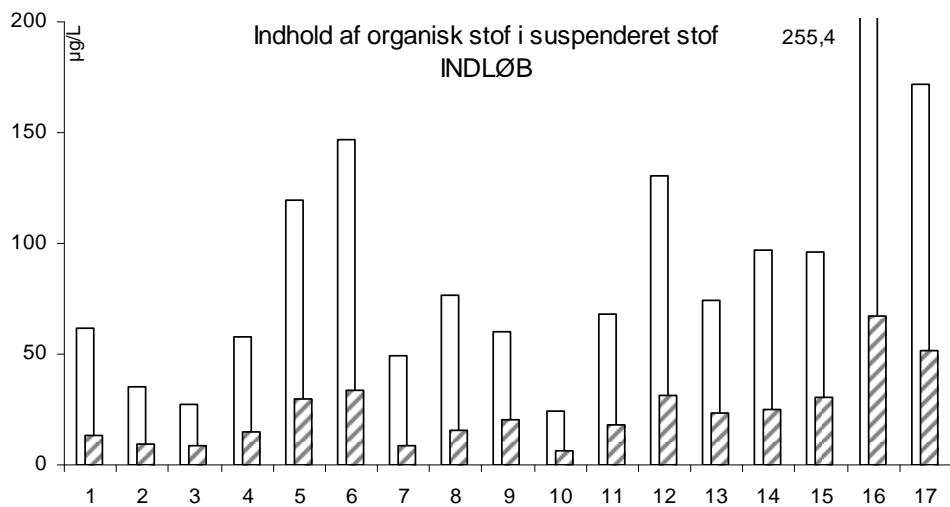
Det kan i øvrigt bemærkes, at det organiske stof udgør en større andel af det totale suspenderede stofindhold i indløbsvandet i prøveserien CH1 – CH17 sammenlignet med den forudgående prøveserie H1-H25, nemlig 26,3 % mod 18,7 %. Denne forskel kan muligvis forklares med tidspunkt for prøveserierne, hvor H 1 - H25 blev udtaget i 1. halvår 2007, mens CH1 – CH25 blev udtaget i 2. halvår 2008, hvor indholdet kan være påvirket af efterårets løvfald og andet henfald af organisk materiale.

Andelen af organisk materiale i det suspenderede stof er en interessant parameter, fordi det er med til at karakterisere vejevandets partikelfraktion og kan have betydning for levetid af filteret (se dog konklusion i Tillægsrapport 1, afsnit 3 om levetidsbetragtninger).

Tabel 7: Gennemsnitligt indhold af suspenderet stof (SS) og mængden heraf af organisk stof (OS) i mg/L og i procent for 17 hændelser (CH1-CH17) med tilhørende standardafvigelser. Til sammenligning bringes tilsvarende tal fra Tillægsrapport 1 for de 25 basishændelser (H1-H25).

	SS		OS		OS i % af SS	
	gns. mg/L	std.afv. mg/L	gns. mg/L	std.afv. mg/L	%	std.afv. %
CH1 – CH17 (2008)						
INDLØB	91,2	(59,4)	23,9	(16,1)	26,3	(4,4)
DPF-6-Lag	7,4	(4,2)	2,4	(0,9)	39,3	(17,9)
DPF-18-Lag	2,3	(1,6)	1,3*	(0,7)	82,6*	(54,1)
H1 – H25 (2007)						
INDLØB	123,2	(88,3)	23,1	(11,0)	18,7	(10,0)
DPF-6-Lag	10,5	(6,2)	2,4	(1,0)	23	(11,9)
DPF-18-Lag	1,4	(0,8)	0,8*	(0,7)	56*	(84)

*Bestemmelsen usikker pga. små prøvemængder

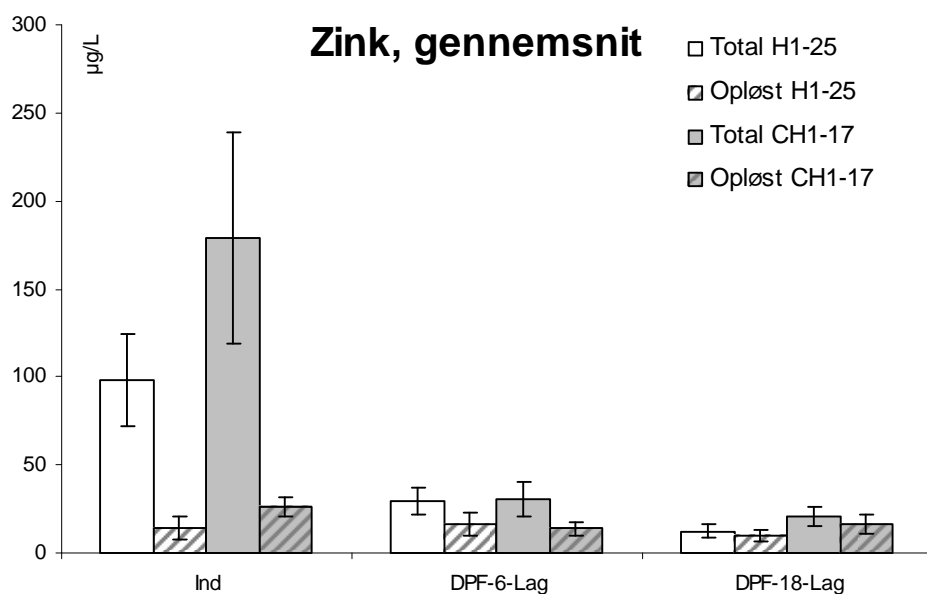


Figur 17. Indhold af organisk stof (skraveret) i suspenderet materiale i indløb, samt udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag fra de 17 hændelser, CH1-CH17. Det totale indhold af suspenderet stof (hvide søjler) er også vist (samme data som i Figur 14).

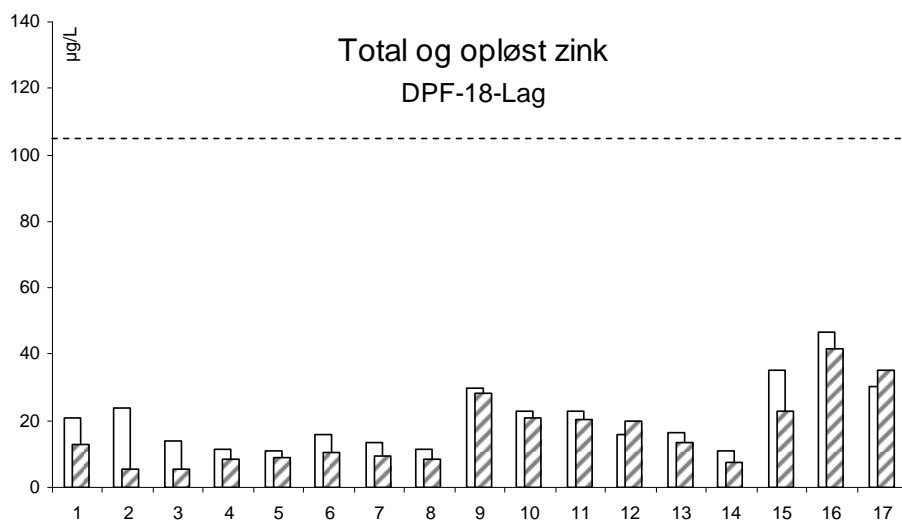
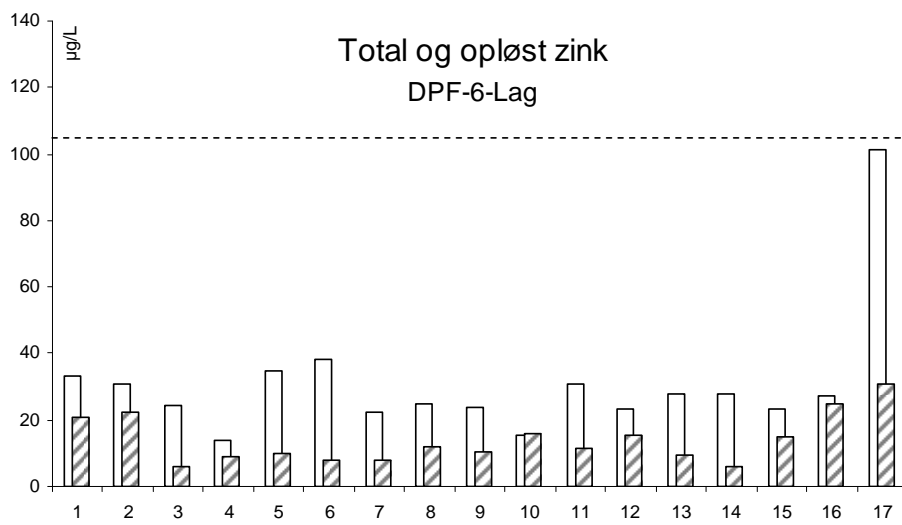
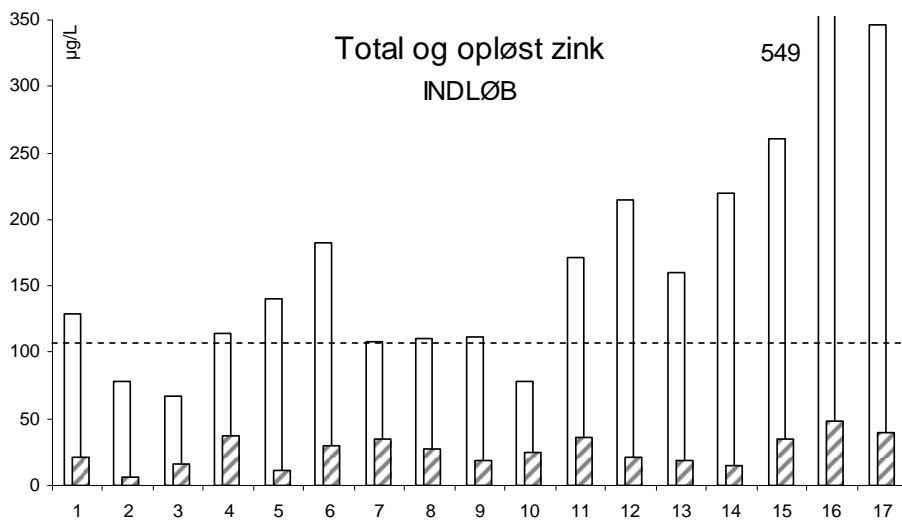
Zink (Zn)

I ca. en fjerdedel af de 17 hændelser er indløbsvandets indhold af total-zink under kravet på 110 µg/L allerede ved ankomsten til pilotanlægget, mens flere af de øvrige hændelser overskrider kravet med 2-3 gange (Figur 19, næste side). Indløbsvandet indeholder i gennemsnit 179 µg Zn/L og udviser en variation fra 67 til 549 µg Zn/L. Udløbsvand fra både DPF-6-Lag og DPF-18-Lag ligger i alle hændelser betydeligt under kravet, med gennemsnit på henholdsvis 30,8 og 20,7 µg Zn/L. Eneste undtagelse er hændelse 17, hvor DPF-6-Lag ligger tæt på kravet.

I Figur 18 er de gennemsnitlige koncentrationer af total og opløst zink i indløb og de to udløb sammenlignet for de to serier H1 – H25 og CH1 – CH17. Indløbskoncentrationen i CH1 – CH17 ligger væsentligt højere (179 µg/L) end i H1 – H25 (98 µg/L), hvilket sandsynligvis blot er et udtryk for normal variation. For DPF-6-Lag ses en tydelig fjernelse af opløst zink efter coatingen fra 26 til 14 µg/L, som må skyldes sorption. Til sammenligning er der i H1 – H25 stort set samme gennemsnitlige ind- og udløbskoncentrationer af opløst zink (ind = 14 µg/L, ud = 16 µg/L), hvilket antyder at opløst zink ikke påvirkes under passagen. Den manglende fjernelse i H1 – H25 serien kan som nævnt i Tillægsrapport 1, afsnit 4, skyldes at indløbskoncentrationen af opløst zink svarer nogenlunde til ligevægtskoncentrationen, der da skal ligge på 14-16 µg opløst Zn/L. Eftersom fjernelsen af opløst zink i DPF-18-Lag er mindre end i DPF-6-Lag i CH1 – CH17 er der en ikke signifikant tendens til at coatingen har en positiv effekt over for opløst zink, muligvis på grund af indholdet af jernoxider i DPF-6-Lag.



Figur 18. Sammenligning af gennemsnitlige zinkkoncentrationer i indløb og udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, som total (ikke skraverede søjler) og opløst andel (skraverede søjler), og både før (hvid baggrund) og efter coating (grå baggrund). Standardafvigelse angivet ved lodrette barer.

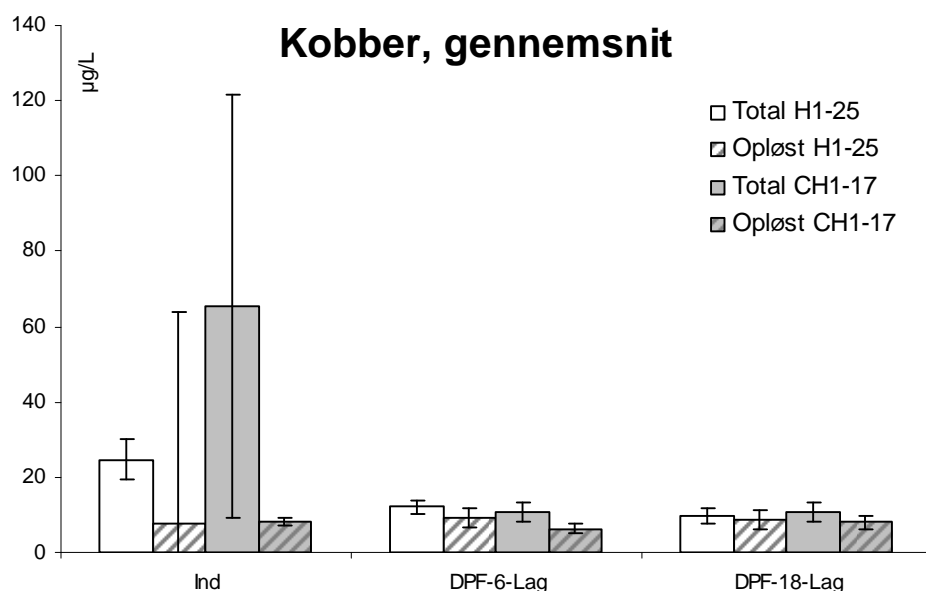


Figur 19. Indhold af total (hvid) og opløst (skraveret) zink (Zn) i indløbsvand (øverst), udløbsvand DPF-6-Lag (midt) og udløbsvand DPF-18-Lag (nederst) i 17 coatede hændelser. Krav til udløbsvand: maks. 110 µg/L (stiplet linje).

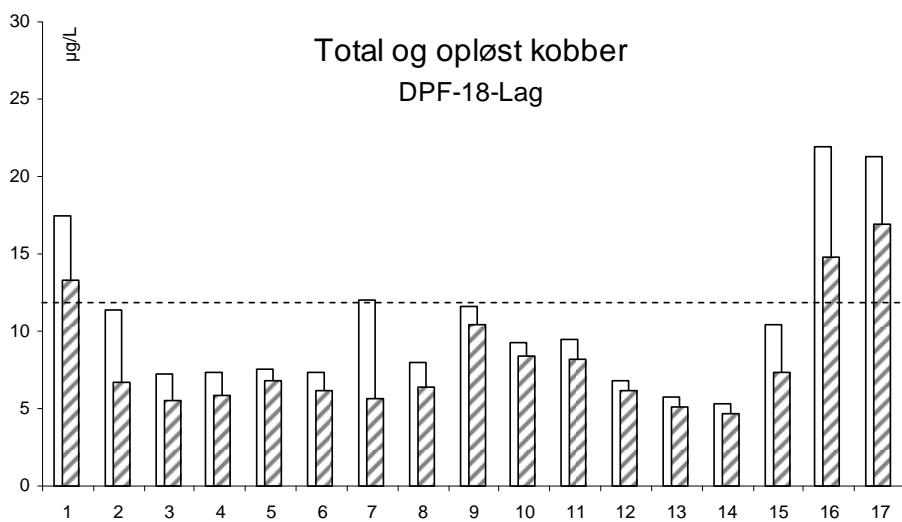
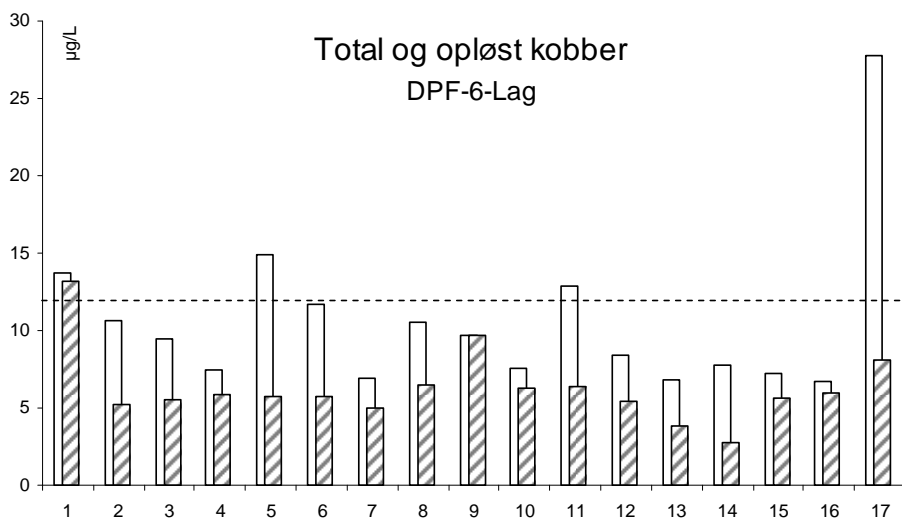
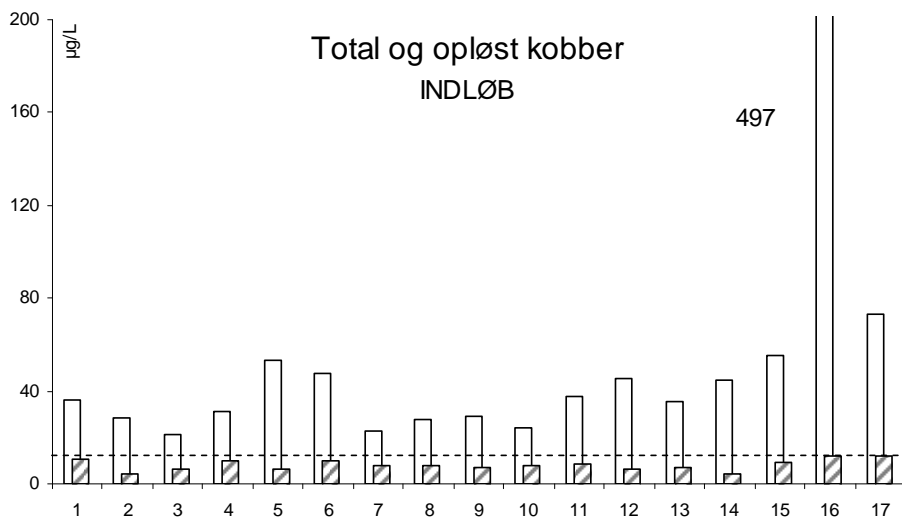
Kobber

Indholdet af total-kobber i indløbsvandet ligger generelt over kravet på 12 µg/L med et gennemsnit på 65 µg Cu/L (Figur 21, næste side). Variationen er betydelig; fra 22 – 497 µg/L. Udløbsvand fra DPF-6-Lag har en gennemsnitlig kobberkoncentration på 11 µg/L, varierende fra 7 – 28 µg/L. 13 ud af de 17 hændelser overholder kravet. For DPF-18-Lag ligger koncentrationerne på samme niveau som DPF-6-Lag med et gennemsnit på 11 µg/L og en variation fra 5 – 21 µg/L. 13 hændelser overholder kravet..

I Figur 20 er de gennemsnitlige koncentrationer af total og opløst kobber i indløb og de to udløb sammenlignet for de to serier H1 – H25 og CH1 – CH17. Indløbskoncentrationen i CH1 – CH17 ligger igen væsentligt højere (65 µg/L) end i H1 – H25 (25 µg/L), hvilket sandsynligvis blot er et udtryk for normal variation. På samme måde som for zink synes coatingen at have en positiv virkning på fjernelsen af opløst kobber, der i stedet for at stige, som tilfældet er i H1-H25 serien, falder en smule, fra 8,1 til 6,3 µg/L i gennemsnit. Igen ses i CH1 - CH17 at DPF-18-Lag udleder lidt større koncentrationer af opløst kobber end DPF-6-Lag. Denne positive tendens (ikke signifikant) er i overensstemmelse med resultatet af kobberpuls-tilsætningen beskrevet i afsnit 2, og kan sandsynligvis tilskrives okker-tilsætningen.



Figur 20. Sammenligning af gennemsnitlige kobberkoncentrationer i indløb og udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, som total (ikke skraverede søjler) og som opløst andel (skraverede søjler), og både før (hvid baggrund) og efter coating (grå baggrund). Standardafvigelse angivet ved lodrette barer.



Figur 21. Indhold af total (hvid) og opløst (skraveret) kobber (Cu) i indløbsvand (øverst), udløbsvand DPF-6-Lag (midt) og udløbsvand DPF-18-Lag (nederst) i 17 coatede hændelser. Krav til udløbsvand: maks. 12 µg/L (stiplet linje).

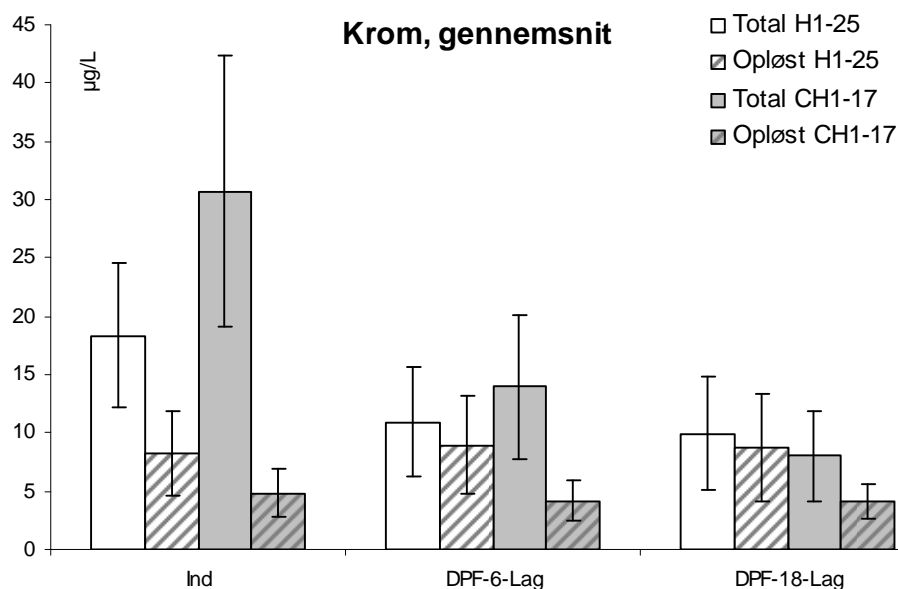
Krom

Koncentrationen af total-krom i indløbsvandet ligger i alle hændelser på nær en over kravet på 10 µg/L (Figur 23, næste side). Gennemsnittet er 31 µg/L, varierende fra 13 – 116 µg/L. Udløbsvand fra DPF-6-Lag har en gennemsnitlig krom-koncentration på 14 µg/L, varierende fra 3 – 35 µg/L. 9 hændelser ud af 17 overholder kravet. For DPF-18-Lag er kromkoncentrationen i udløbsvandet 8 µg/L, varierende fra 2 – 28 µg/L. 13 hændelser overholder kravet.

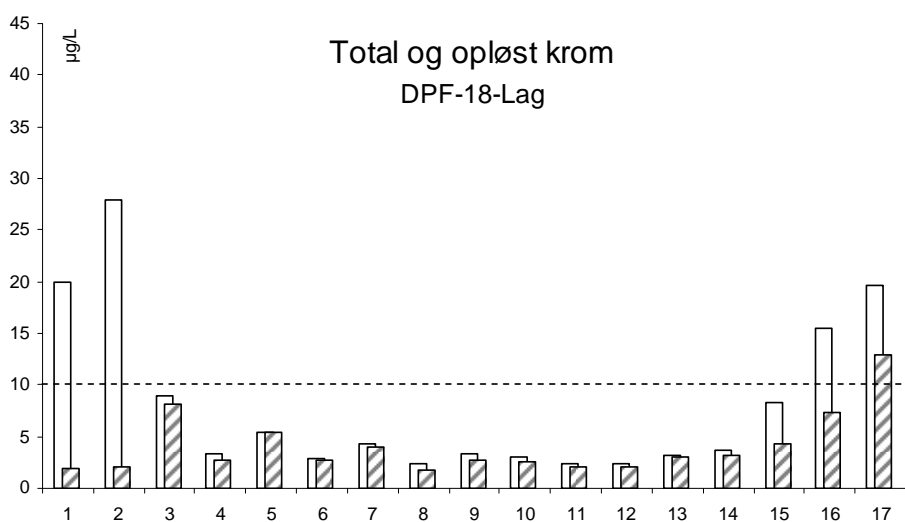
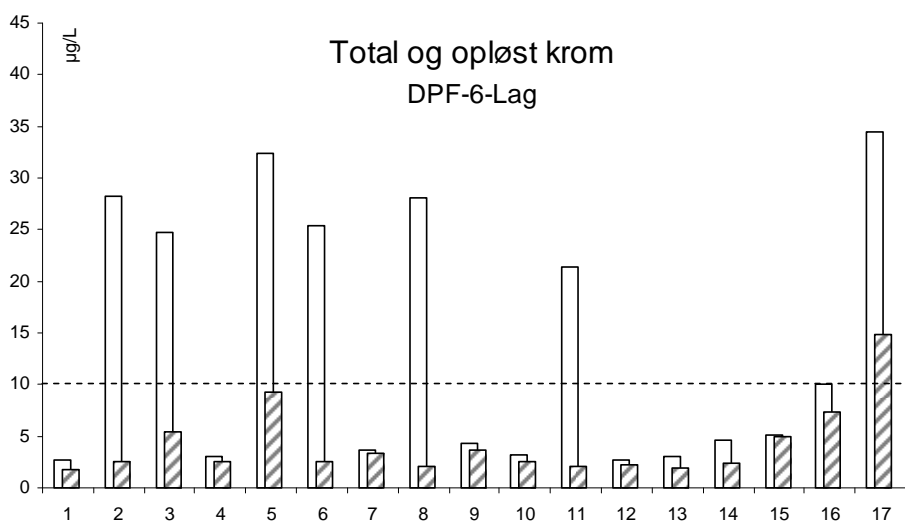
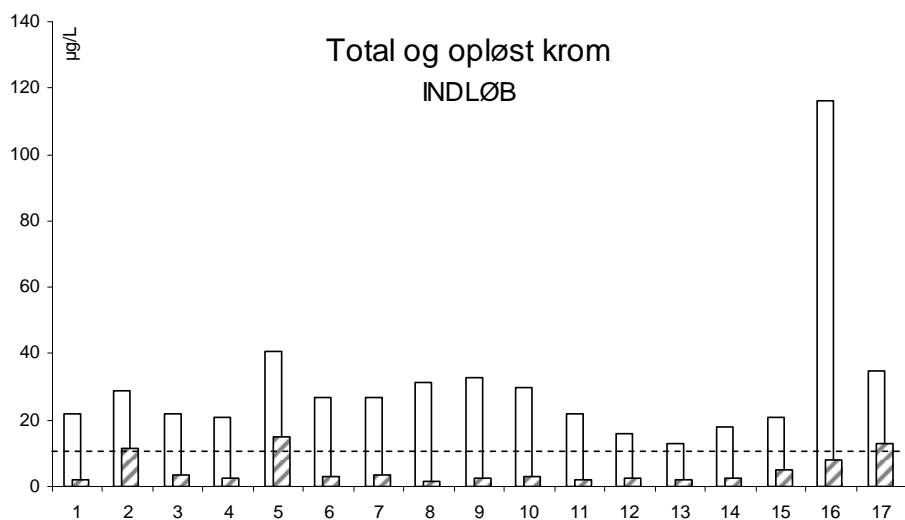
I Figur 22 er de gennemsnitlige koncentrationer af total og opløst krom i indløb og de to udløb sammenlignet for de to serier H1 – H25 og CH1 – CH17. Totalindløbskoncentrationen i CH1 – CH17 ligger ligesom for zink og kobber igen væsentligt højere (31 µg/L) end i H1 – H25 (18 µg/L), mens koncentrationen af opløst krom ligger under (4,9 µg Cr/L mod 8,2 µg Cr/L i basishændelserne). Denne meget lave indløbskoncentration af opløst krom gør det svært at vurdere en evt. effekt af coatingen. I CH1 - CH17 er der et ikke signifikant fald fra indløbsvandets 4,9 µg/L til udløbsvandets 4,2 µg/L. Ucoatede DPF-18-Lag udleder en tilsvarende gennemsnitskoncentration af opløst krom (4,1 µg/L).

DPF-18-Lag har en bedre totalfjernelse af krom end DPF-6-Lag i CH 1 – Ch17. Det indikerer, at tilbageholdt krom i særligt grad er bundet til små partikler, der er vanskelige at tilbageholde i DPF-6-Lag, men ikke i DPF-18-Lag.

Det bemærkes, at krom-udløbskoncentrationerne er behæftet med store standardafvigelser (Figur 22). Således reduceres totalkoncentrationen markant i nogle hændelser, mens krom i andre hændelser ser ud til at passere filtrene upåvirket (Figur 23).



Figur 22. Sammenligning af gennemsnitlige kromkoncentrationer i indløb og udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, som total (ikke skraverede søjler) og som opløst andel (skraverede søjler), og både før (hvid baggrund) og efter coating (grå baggrund). Standardafvigelse angivet ved lodrette barer.

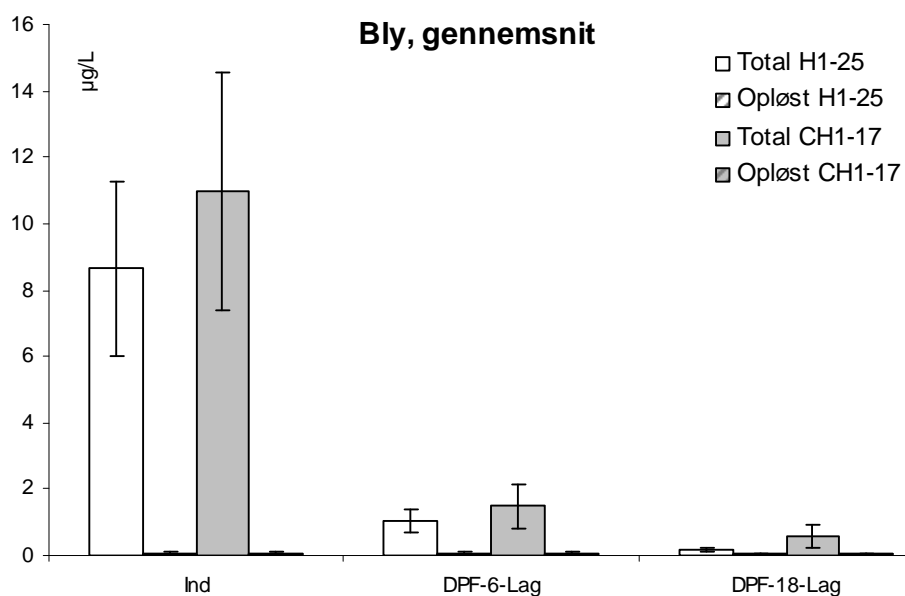


Figur 23. Indhold af total (hvid) og opløst (skraveret) krom (Cr) i indløbsvand (øverst), udløbsvand DPF-6-Lag (midt) og udløbsvand DPF-18-Lag (nederst) i 17 coatede hændelser. Krav til udløbsvand: maks. 10 µg Cr//L (stiplet linje).

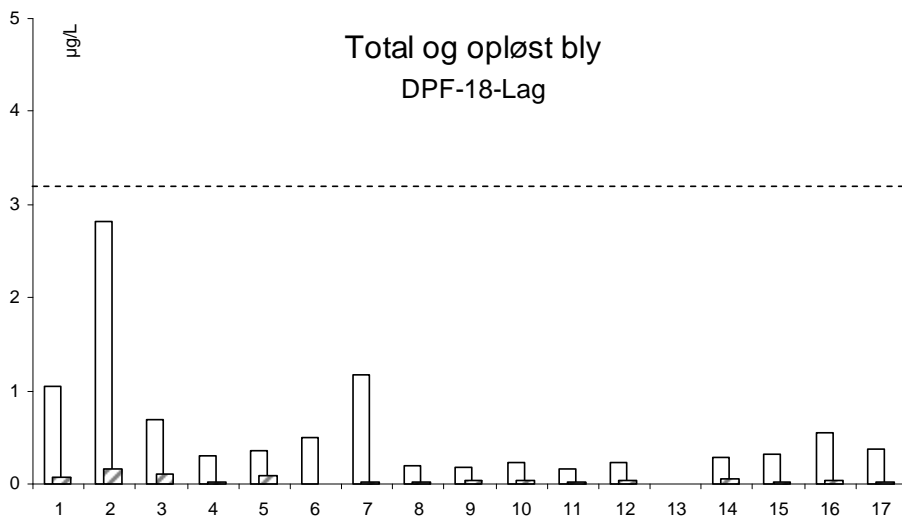
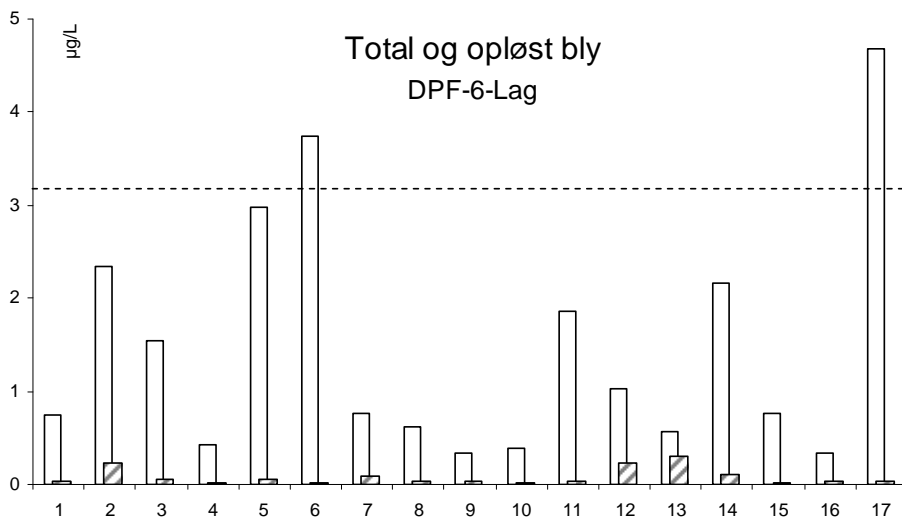
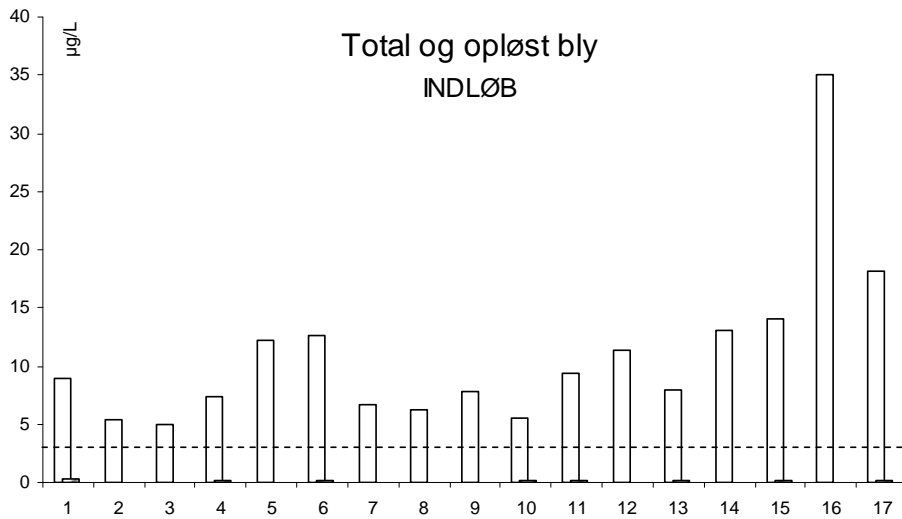
Bly

Indholdet af total-bly i indløbsvandet er generelt betydeligt over kravet på 3,2 µg/L i coatede hændelser (Figur 25, næste side). Gennemsnittet er 11 µg/L, varierende fra 5 – 35 µg/L. Udløbsvand fra DPF-6-Lag har en gennemsnitlig blykoncentration på 1,5 µg/L, varierende fra 0,3 til 4,7 µg/L, og 15 ud af 17 coatede hændelser overholder kravet. For DPF-18-Lag ligger indholdet af bly i alle hændelser under kravet, med en gennemsnitskoncentration på 0,6 µg/L, og et variationsinterval fra 0,2 til 2,8 µg/L.

I Figur 24 er de gennemsnitlige koncentrationer af total og opløst kobber i indløb og de to udløb sammenlignet for de to serier H1 – H25 og CH1 – CH17. Totalindløbskoncentrationen i CH1 – CH17 ligger lidt højere (11 µg/L) end i H1 – H25 (8,6 µg/L), mens koncentrationen af opløst bly i begge serier som forventet er meget lave.



Figur 24. Sammenligning af gennemsnitlige blykoncentrationer i indløb og udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, som total (ikke skraverede søjler) og som opløst andel (skraverede søjler), og både før (hvid baggrund) og efter coating (grå baggrund). Standardafvigelse angivet ved lodrette barer.

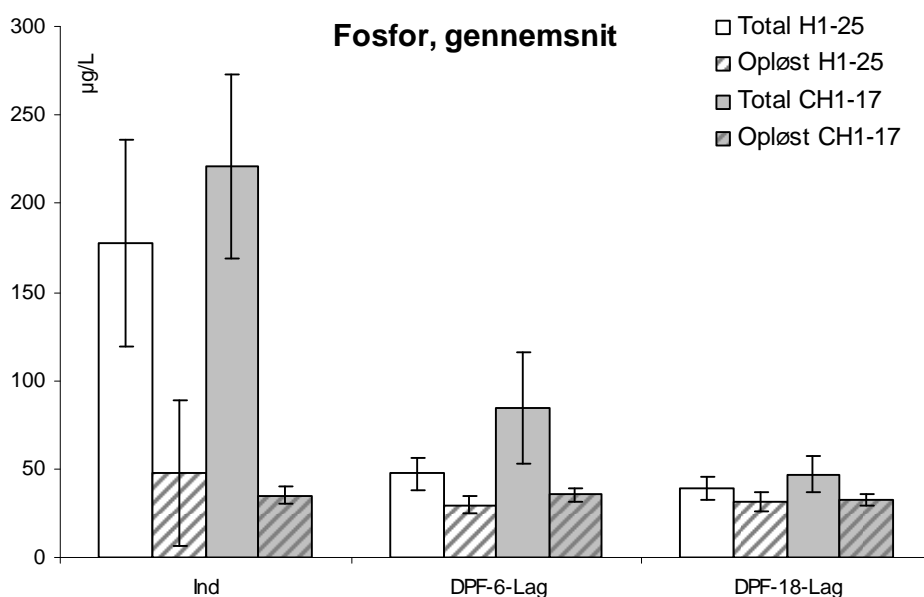


Figur 25. Indhold af total (hvid) og opløst (skraveret) bly (Pb) i indløbsvand (øverst), udløbsvand DPF-6-Lag (midt) og udløbsvand DPF-18-Lag (nederst) i 17 coatede hændelser. Krav til udløbsvand: maks. 3,2 µg Pb//L (stiplet linje).

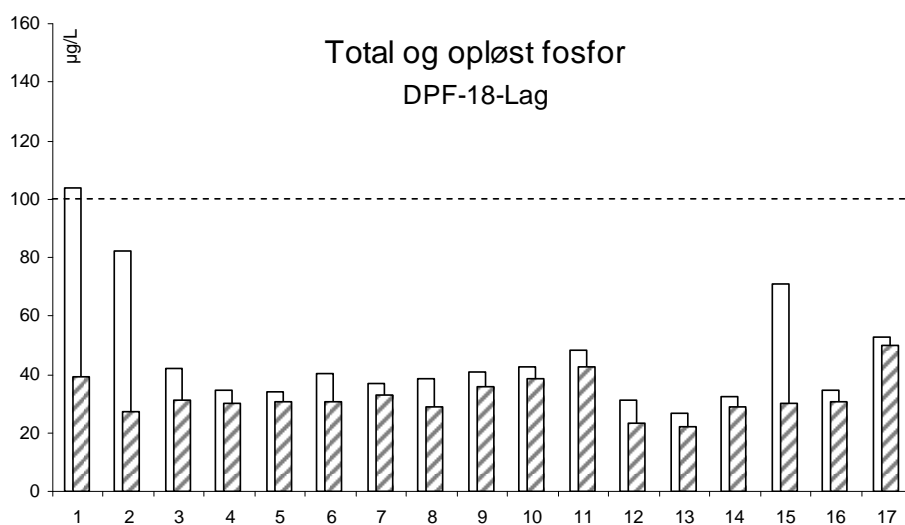
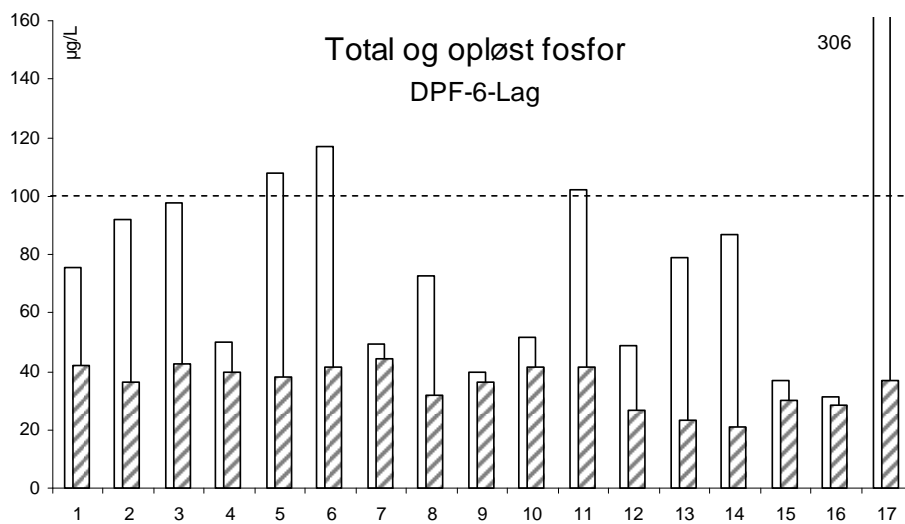
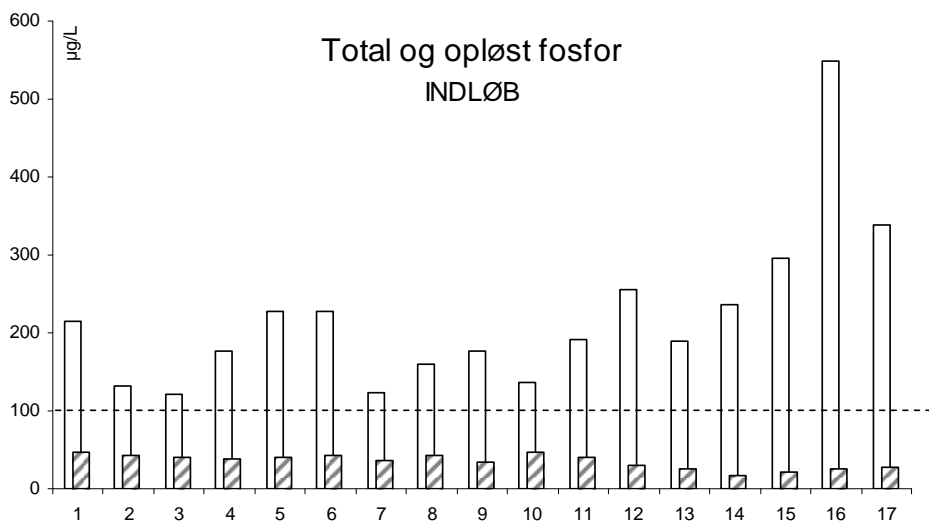
Fosfor

For næsten alle hændelser i CH1 – CH17 ligger det totale indhold af fosfor i indløbsvandet over kravet på 100 mg/L (Figur 27, næste side). Indløbsvandet indeholder i gennemsnit 221 µg/L, med et variationsinterval på 121 - 549 mg/L. Udløbsvand fra DPF-6-Lag har en gennemsnitlig fosforkoncentration på 85 µg/L, varierende fra 31 – 306 mg/L. Fire hændelser overholder ikke kravet, men heraf tangerer de tre kravet. Den fjerde (306 µg/L i CH17) er måske en målefejl/forurening. Udløbsvand fra DPF-18-Lag har en gennemsnitlig fosforkoncentration på 47 µg/L, og varierer fra 27 til 104 mg/L. En hændelse overholder ikke kravet.

I Figur 26 er de gennemsnitlige koncentrationer af total og opløst fosfor i indløb og de to udløb sammenlignet for de to serier H1 – H25 og CH1 – CH17. Totalindløbskoncentrationen i CH1 – CH17 ligger lidt højere (221 µg/L) end i H1 – H25 (178 µg/L). Coatningen ser umiddelbart ud til at forringe DPF-6-Lags evne til at fjerne fosfor. Ses der på total P udleder DPF-6-Lag før coatning 47,4 µg P/L og efter coatning 84,9 µg P/L. Denne forskel kan ikke forklares med højere indløbskoncentrationer, da reduktionsraten også er dårligere efter coatning (Figur 28). Ses der bort fra hændelse 17, der muligvis er en målefejl, er der en markant ringere tilbageholdelse. I forhold til opløst P kan det konstateres at DPF-6-Lag ikke reducerer denne fraktion, der ankommer med en gennemsnitlig koncentration på 35 µg/L og forlader anlægget med samme koncentration.



Figur 26. Sammenligning af gennemsnitlige fosforkoncentrationer i indløb og udløb fra DPF-6-Lag og DPF-18-Lag, som total (ikke skraverede søjler) og som opløst andel (skraverede søjler), og både før (hvid baggrund) og efter coatning (grå baggrund). Standardafvigelse angivet ved lodrette barer.

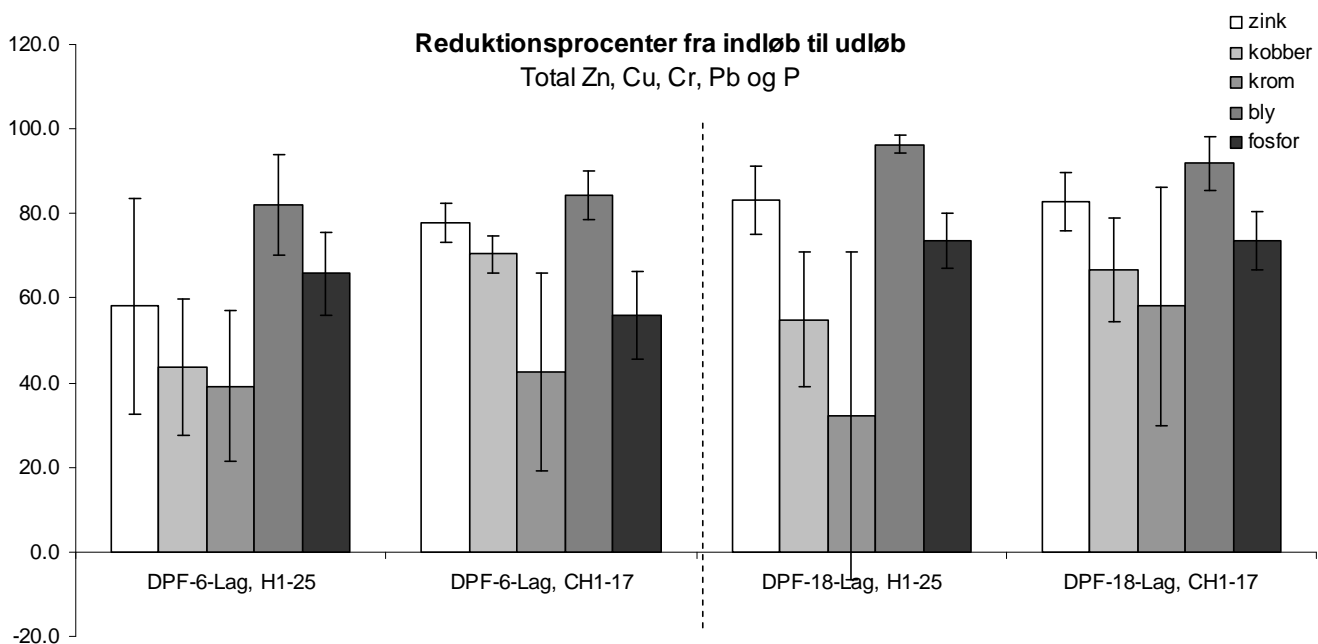
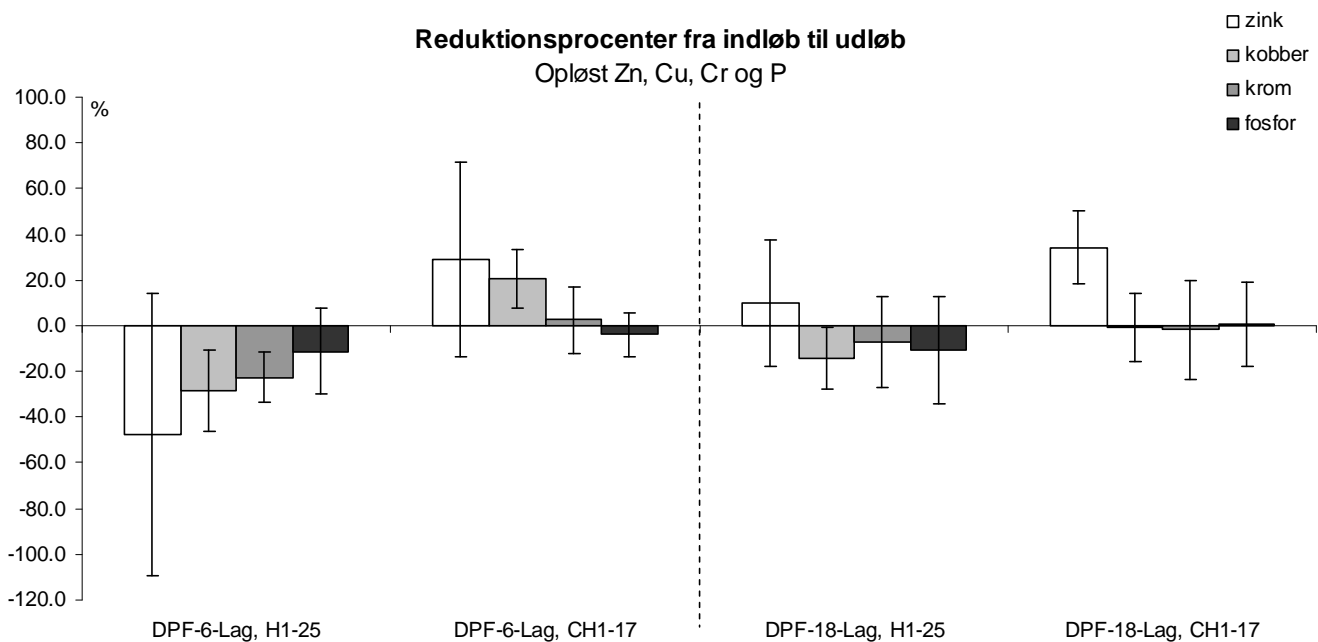


Figur 27. Indhold af total (hvid) og opløst (skraveret) fosfor (P) i indløbsvand (øverst), udløbsvand DPF-6-Lag (midt) og udløbsvand DPF-18-Lag (nederst) i 17 coatede hændelser. Krav til udløbsvand: maks. 100 µg Pb/L (stiplet linje).

Reduktionsgrad

I forhold til vurdering af coatingens effekt er reduktionsgrader (fjernelsesprocent) for opløst stof centrale. Indholdet af opløst stof i indløbsvandet ligger imidlertid generelt lavt og udviser stor variation, hvilket betyder at estimerne for reduktionsgrader er forbundet med stor usikkerhed (Figur 28, øverst). Data for opløst bly kan ikke bringes da indløbskoncentrationen ligger tæt på nul. For DPF-6-Lag er tendensen at reduktionsgraderne for zink, kobber og krom skifter fra svagt negative til svagt positive. For DPF-18-Lag er tendensen imidlertid også at sorptionen generelt forbedres svagt, om end mindre tydeligt end for DPF-6-Lag. Alt i alt må det konkluderes at en signifikant effekt af coatingen på opløste tungmetaller og fosfor ikke kan konstateres på baggrund af disse felldata.

Reduktionsgrader baseret på totale koncentrationer fremgår af Figur 28, nederst. Selv om coatingen i teorien kun er rettet mod opløste forbindelser, hvor bedste effektvurdering er opnået med pulstilsætningerne, afsnit 2, ser coatingen ud til at forbedre fjernelsen af total zink og total kobber, mens der ikke kan ses nogen ændring for krom og bly. For total fosfor ses en negativ effekt efter coatingen. Effekten af coatingen på zink og kobber forstærkes af at DPF-18-Lag, der som nævnt kører ved lavere flowhastighed end DPF-6-Lag ikke viser større fjernelse af zink i 2008 prøveserien, og kun svagt forbedret fjernelse af kobber. Hvorfor det forholder sig sådan vides ikke.



Figur 28. Gennemsnitligt fald i bulkkoncentration fra indløb til udløb udtrykt i procent ($100 \cdot (1 - \text{udløbskoncentration}/\text{indløbskoncentration})$) for opløst zink, kobber, krom og fosfor (øverste diagram), og total zink, kobber, krom, bly og fosfor (nederste diagram). Barer angiver standardafvigelse. Det skal bemærkes at data for 2007-serierne (DPF-6-Lag før coating og DPF-18-Lag 2007) ikke er helt identiske med fjernelsesprocenter angivet i Basisrapporten. Det skyldes at Basisrapporten beregner fjernelsesprocenten ud fra gennemsnit af 25 indløbsprøver og gennemsnit af henholdsvis 23 DPF-6-Lag udløbsprøver og 24 DPF-18-Lag udløbsprøver, mens beregningerne her er baseret på sammenhørende målinger af ind- og udløb, og derfor kun har henholdsvis 23 og 24 datasæt.

Kommentarer til data

Der er i måleperioden lavet 6 registreringer af hændelser, der blev kasseret, typisk på grund af for korte byger og dermed for få delprøver i fraktionsopsamlerne. De 17 rapporterede hændelser er således udvalgt ved at foretage en løbende grovsortering i måleperioden.

Hændelse 1, 2 og 3 er samlet næsten kontinuerligt i en sammenhængende nedbørsperiode.

I enkelte hændelser er udløbskoncentration fra det ene eller begge filtre større end indløbskoncentration. Dette gælder for kobber i CH16 og krom i CH3 og CH16. Årsagen er formodentlig den uundgåelige variation der kan være mellem det vand der analyseres på indløbssiden og det præcise volumen der måles på udløbssiden. Specifikt for hændelse 16 gælder, at denne har en meget lang varighed i indløb - samtidig med at indholdet af suspenderet stof er meget højt og indholdet af metaller og fosfor er lavt. Det er usædvanlig kombination i forhold til øvrige hændelser.

Alle måledata fremgår af appendiks Tillæg 2 DPF.

Drænvand

Der er som nævnt i Basisrapporten drænvand i alle prøver, eftersom pumpestationen modtager såvel vejvand som drænvand. Andelen af drænvand i de enkelte hændelser afhænger af nedbørsmønsteret for hændelsen. Appendiks indeholder en oversigt over flowforløbet i alle 17 hændelser, og kan benyttes til at vurdere i hvilken grad drænvand spiller en rolle i de enkelte hændelser.

Konklusion

Måleserien efter coatning, CH 1 – CH17 i 2. halvår af 2008, viser de samme overordnede resultater for fjernelse af suspenderet stof, zink, kobber, krom, bly og fosfor som måleserien før coatning, H1 – H25 i 1. halvår 2007. Effekt af coatningen er svær at vurdere på grund af stor variation og ofte meget lave koncentrationer af opløst metal og fosfor i indløbsvandet. Tendensen peger i positiv retning for tilbageholdelse af zink og kobber efter coatningen. Koncentrationen af opløst krom i indløbsvandet er generelt lille, og effekten af coatningen derfor vanskelig at vurdere. Tilbageholdelsen er stort set uforandret, måske med en svag tendens til forbedring. Bly tilbageholdes effektivt før og efter coatning. Tilbageholdelsen af fosfor ser ud til at være forringet efter coatning. Det skal bemærkes, at effekt af iblanding af okkerslam alene, der ved pulstilsætningsforsøgene gav de bedste resultater (afsnit 2), ikke kan vurderes på de 17 regnhændelser (CH1-CH17), hvor coatningen i sagens natur var gennemført i sin fulde længde.

4. Fjernelse af patogener

Baggrund

Ørestads kanaler er ikke tænkt som badevand, og de krav rensset vejvand skal overholde før udledning til kanalerne vedrører derfor ikke patogener. I andre sammenhænge kan dobbeltporøs filtrering imidlertid tænkes anvendt til rensning af vejvand og andre typer spildevand, med det formål at anvende det rensede vand til sensitive formål, f.eks. soppebassiner eller badesøer. For at få en indikation af DPF-filtrenes evne til at reducere patogene mikroorganismer er der i samarbejde med professor i mikrobiologi Anders Dalsgaard, KU-LIFE gennemført analyse af udvalgte mikroorganismer på en enkelt nedbørshændelse, d. 11. juni 2009.

Der udvalgte *Escherichia coli* (*E. coli*) som indikator for en fækal forurening, der er sket for nylig, *Clostridium perfringens* (*C. perfringens*) som indikator for en ældre fækal forurening, og Helminth æg som eksempel på parasitæg.

Formål

Formålet er at få en indikation af hvorvidt den dobbeltporøse filtreringsteknik har effekt over for mikroorganismer. For at få et sammenligningsgrundlag vurderes effekten af sand- og oliefang opstrøms det dobbeltporøse filter i Ørestad.

Metoder

Der blev på regnvejrsdagen d. 11/6 2009 udtaget 3 vandprøver til sterile glasflasker fra indløb til sandfang og olieudskiller, udløb fra sandfang og olieudskiller, samt udløb fra DPF-6-Lag. Da sandfang og olieudskiller fysisk er placeret i pumpestationen, der leverer vejvand til DPF-6-Lag benævnes disse prøver i det følgende henholdsvis ”indløb pumpestation” og ”udløb pumpestation”. Udløbsvandet fra pumpestationen er identisk med indløbsvandet til DPF-filtrene, der derfor ikke blev prøvetaget. Prøverne blev analyseres for *E. coli*, Helminth æg og *C. perfringens* sporer. I det følgende beskrives detaljer omkring de tre prøvetagninger og analysemetoder.

Indløb pumpestation: Prøven blev udtaget med en 12 V pumpe placeret bag en pølle-plade i indløbet til pumpestationens sandfang. Prøvetidspunktet var kl. 15.45. I forhold til den aktuelle nedbør var det en time inde i en langsom opstart af langvarigt nedbør.

Udløb pumpestation: Prøven blev udtaget i pumpestationens udløb fra en aftapningshane på tryksiden af en pumpe, dvs. efter sandfang og olieudskiller. Den hydrauliske opholdstid i pumpestationen var ca. 1 time. For tilnærmelsesvis at måle på samme vand i pumpestationens ind- og udløb, blev anden prøve udtaget kl. 16.45.

DPF-6-Lag ud: Prøven blev opsamlet med en glaskande, der blev hejset ned i udløbskammeret i en snor. Prøvetidspunktet var kl.18.14, svarende til en opholdstid på ca. 90 min.

Prøverne blev kørt til laboratoriet på KU-LIFE og opbevaret i kølerum ved 4 °C indtil analyse.

E. coli analyse: Der blev analyseret for E. coli den 12. juni, efter følgende metode: Vandprøve blandes ved 10 dobbeltvendinger, hvorefter 1 ml (med 2 gentagelser) spredes på stor petriskål indeholdende en selektiv E. coli/coliform farveagar (SEC, CM1046, Oxoid). Derefter filtreres 10 ml vandprøve (med to gentagelser) gennem 0.45 µm nitrocellulose filter (HAWG047S3, Millipore) og filteret placeres på petriskål indeholdende SEC-agar. Til sidst filtreres 100 ml vandprøve gennem 0.45 µm nitrocellulose filter og filteret placeres på petriskål indeholdende SEC-agar. Kontrolstamme E. coli ATCC 25922 udstreges på SEC-agar, for at kontrollere at E. coli vil vokse og danne de forventede blå-lilla kolonier. Alle agarplader inkuberes ved 37 °C i 24 timer. Blå-lilla kolonier tælles derefter som positive E. coli kolonier.

Helminth æg analyse: Der blev analyseret for Helminth æg d. 16. juni, efter følgende metode: 1000 ml vandprøve overføres til et antal 50 ml centrifugerør. Rørene centrifugeres 7 min ved 253 g og supernatanten suges fra og kasseres. Bundmaterialet, der benævnes pellet, fra alle rør samles i ét rør. Dette centrifugeres på ny i 7 min ved 253 g og supernatanten suges fra. Pellet opløses i mættet salt/sukker opløsning (flotationsvæske). Æg tælles i hele prøven vha. engangs-’ McMaster-kamre.

Clostridium perfringens sporeanalyse: Der blev analyseret for C. perfringens sporer d. 8. juli, efter Dansk Standard DS 2256 Vandanalyse: Bestemmelse af Clostridium perfringens. Vandprøven blev analyseret som overfladevand: Vandprøven (1 gentagelse) fortyndes og varmebehandles i 5 min ved 80 °C. Derefter blandes prøven med agar og fortyndingsvæske som beskrevet i DS 2256, og inkuberes så i vandbad ved 48 °C i 24 timer. Sorte kolonier med diameter > 1 mm regnes som C. perfringens.

Resultater og diskussion

Indholdet af E. coli, Helminth æg og C. perfringens sporer i vejvand, der løber til pumpestationen, i vandet efter det har forladt pumpestationen og dermed passeret sandfang og olieudskiller og endelig i vandet efter det har været igennem DPF-6-Lag fremgår af Tabel 8.

Tabel 8: Indhold af E. coli, Helminth æg og C. perfringens sporer i indløb til pumpestation, udløb fra pumpestation og udløb fra DPF-6-Lag. Vægt af pellet i Helminth æg analysen er også anført.

	Prøvetagnings-tidspunkt	E.coli	Vægt af pellet	Helminth æg	C. perfringens sporer
Prøve	tt:mm	cfu/ 100 ml	g	æg/ 100 ml	sporer/ 100 ml
Indløb pumpestation	15:45	820	1,6	0	300
Udløb pumpestation	16:45	650	0,6	0	300
DPF-6-Lag ud	18:14	60	0,3	0	0

Indholdet af patogener er forholdsvist lavt. Der kan således ikke påvises Helminth æg overhovedet, mens indholdet af E. coli og C. perfringens sporer er lave allerede ved indløb til pumpestationen. Det betyder naturligvis at værdien af undersøgelsen er begrænset i forhold til at vurdere dobbeltporøs filtrerings evne til at fjerne mikroorganismer fra vejvand. Når det så er sagt, er det interessant, at der rent faktisk sker et markant fald i vandets indhold af E. coli og C. perfringens sporer under passagen af DPF-6-Lag, mens der stort set ikke sker nogen ændring under passagen af pumpestationen. Således reduceres koncentrationer af E. coli med omkring en faktor 10, mens C. perfringens sporer kan konstateres før men ikke efter passage af DPF-6-Lag.

Sammenlignes de observerede koncentrationer med EU's kvalitetskriterier for badevand kan det konstateres at vejvandet i hændelsen d. 11. juni 2009 tilsyneladende kunne overholde kriteriet "God kvalitet" for ferskvand allerede før passage af DPF-6-Lag, mens det efter rensning opnår "Udmærket kvalitet", hvad angår E. coli (Tabel 9). For at vandet kan kategoriseres efter EU's Badevandsdirektiv skal der gennemføres et mere omfattende måleprogram over længere tid, hvorfor sammenligningen kun er retningsvisende.

Tabel 9: Udpluk fra EU-Badevandsdirektiv af 2006. Krav til E. coli i badevand.

E.coli (cfu/100 ml)	Udmærket kvalitet	God kvalitet	Tilfredsstillende kvalitet	Ringe kvalitet
Saltvand	250*	500*	500**	>500**
Ferskvand	500*	1000*	900**	>900**

*) skal overholdes i 95 % af tiden. **) skal overholdes i 90 % af tiden.

Konklusion

Der er ved en enkelt regnvejrshændelse analyseret for indhold af udvalgte patogener i vejvand fra Ørestad før og efter passage af sand- og olieudskiller i pumpestation og efter passage af DPF-6-Lag. I den undersøgte hændelse sker der er en ca. 10-foldig reduktion af E. coli under passage af DPF-6-Lag, hvilket antyder at DPF-6-Lag er i stand til at tilbageholde bakterier, og dermed indikerer et potentiale for yderligere fokus på dette aspekt..

Referencer

- Balasoïu, C. F., Gerald, J.Z. and Deschênes, L. (2001): Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *The Science of the Total Environment* 280: 239-255
- Carey,P.L., McLaren,R.G., and Adams,J.A. (1996): Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils. *Water Air and Soil Pollution* 87: 189-203.
- Deletic A. (1998). The first flush load of urban surface runoff. *Water Resources*, **32**(8), 2462-2470.
- Folkesson L. (1994). Environmental effects of highway runoff water – a literature review. *VTI report No. 391A*. deMaagd, P.G.,T.L. Sinnige, S.M. Schrap, andA.Opperhuitzen. 1994. Sorption coefficients of PAH for two lake sediments. *Polycyclic Aromat. Comp.* 5:219–224
- EU-Badevandsdirektiv. Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2006/7/EF af 15. februar 2006 om forvaltning af badevandskvalitet og om ophævelse af direktiv 76/160/EØF, Den Europæiske Unions Tidende 4.3.2006.
- Georgaki,I., Dudeney,A.W.L., and Monhemius,A.J. (2004) Characterisation of iron-rich sludge: correlations between reactivity, density and structure. *Minerals Engineering* 17: 305-316.
- Means, J.C., S.G. Wood, J.J. Hassett, and W.L. Banwart. 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14:1524–1528.
- Nielsen,S.S. (2007) Stabilisering af Tungmetalforurennet Jord med Okkerslam fra Vandværker, Eksamensprojekt, DTU.
- Schwertmann,U., Wagner,F., and Knicker,H. (2005) Ferrihydrite-humic associations: Magnetic hyperfine interactions. *Soil Science Society of America Journal* 69: 1009-1015.
- Schwertmann,U. (1991) Solubility and Dissolution of Iron-Oxides. *Plant and Soil* 130: 1-25