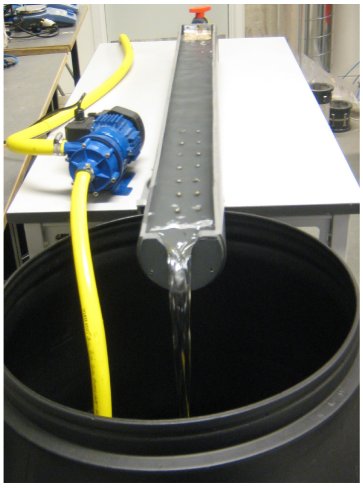
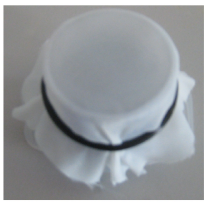
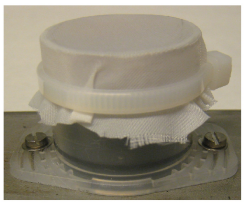
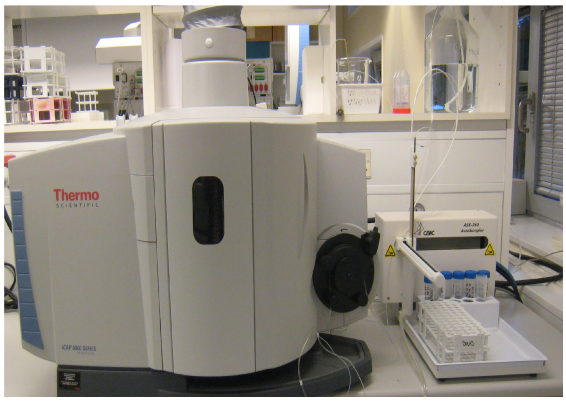
Metodeudvikling til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede regnvandssystemer



Langt afgangsprojekt
Anita Nyby
Institut for kemi, miljø & bioteknologi
Aalborg Universitet
10. juni 2010

Institut for Kemi, Miljø & Bioteknologi
Sohngårdsholmsvej 57
9000 Aalborg
Telefon 96 35 80 80
Fax 98 14 25 55
http://www.bio.aau.dk

Titel:

Metodeudvikling til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede regnvandssystemer

Projektperiode:
1. oktober 2009 til 10. juni 2010

Udarbejdet af:
Anita Nyby

Vejledere:
Jes Vollertsen
Asbjørn Haaning Nielsen
Diana A. Christiansen

Oplagstal: 5

Sidetal: 116 inkl. forside

Bilagsantal: 10

Afsluttet d. 10. juni 2010

Synopsis:

Nærværende projekt omhandler udviklingen af en adsorptionsbaseret metode til kildesporing af tungmetaller.
Undersøgelser af det anvendte adsorptionsmateriale, ionbytterresinet DOWEX HCR-W2, viste, at det er anvendeligt til kildesporing af tungmetaller.
To typer sorptionsceller til kildesporing blev fremstillet. Begge typer indeholdt ionbytterresinet samt et inert medie, som var forskelligt i de to typer celler. Sorptionscellerne blev i laboratoriet testet i en strømrende, som skulle efterligne et afløbssystem. Sorptionscellerne blev ligeledes testet i et virkeligt system ved at udsætte dem i 3 udvalgte regnvandsbassiner i Nordjylland i 14 dage for at estimere de forekommende tungmetaller. Det blev vurderet, at de fremstillede sorptionsceller er anvendelige til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede afløbssystemer.

Rapportens indhold er frit tilgængeligt, men offentliggørelse (med kildeangivelse) må kun ske efter aftale med forfatten.

Abstract

Title:
„Method development for source tracing of heavy metals in separate sewered drainage systems“

This project deals with the development of an adsorption based method for source tracing of heavy metals. Laboratory studies of the chosen adsorption material, the ion-exchange resins DOWEX HCR-W2, showed that it is suitable for source tracing of heavy metals. The studies questioned the properties of the ion-exchange resins regarding capacity, adsorption velocity, homogeneity, affinity for heavy metals, effect of co-sorption on the velocity and the amount of heavy metals as background in the material.
Two types of sorption cells for source tracing was made. Both types of sorption cells contained the ion-exchange resins and an inert media, which were different in the two types. The sorption cells were tested in the laboratory in a flow channel that would imitate a real life sewer system. The water fase concentrationen of heavy metals in the flow channel and the time of exposure was varied. The sorption cells were also tested in a real system by placing them in three selected stormwater basins in North Jutland in 14 days to estimate the present heavy metals. The tests showed that the produced sorption cells were usable for source tracing of heavy metals in separate sewered drainage systems.

Forord

Denne rapport er udarbejdet af en afgangsstuderende på 3. og 4. semester af kandidatuddannelsen i miljøteknik under K-studienævnet ved Aalborg Universitet i efteråret 2009 og foråret 2010. Projektets titel er „*Metodeudvikling til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede regnvandssystemer*“, og projektet er primært henvendt til andre med interesse for og kendskab til emnet.

Læsevejledning
Der vil igennem rapporten fremtræde kildehenvisninger, og disse vil være samlet i en kildeliste bagerst i rapporten. Der er i rapporten anvendt kildehenvisning efter Harvardmetoden, så i teksten refereres en kilde med [Efternavn, År]. Rapporten er inddelt i afsnit og underafsnit. Disse er nummereret fortløbende, hvor afsnittet har fået et nummer og underafsnittet yderligere et nummer. Figurer og tabeller er ligeledes nummereret fortløbende i forhold til det afsnit, de er placeret i.
I appendiks findes stabilitetsdiagrammer for udvalgte tungmetaller, produktinformation for det anvendte adsorptionsmateriale (DOWEX HCR-W2), beskrivelse af analysemetoder, beskrivelse af udførte forsøg, som ikke anvendes i hovedrapporten samt data fra alle udførte forsøg.

Der rettes en stor tak til vejlederne Jes Vollertsen, Asbjørn Haaning Nielsen og Diana A. Christiansen for inspirerende vejledning og konstruktiv kritik. Envidere rettes en stor tak til laboranterne Helle Blendstrup og Mette Juul samt håndværkerne Kim Mørkholt og Henrik Koch for praktisk hjælp og gode råd i forbindelse med udførelsen af forsøgene.

Aalborg, d. 10. juni 2010

Anita Nyby

Indholdsfortegnelse

Kapitel 1 Introduktion **1**
1.1 Formålserklæring . . . 3

Kapitel 2 Kildesporing **5**
2.1 Kildesporing i afløbssystemer . . . 5
2.2 Passiv kildesporing med adsorptionsbaseret metode . . . 6
2.3 Tungmetaller i regnvand og sneafsmeltning . . . 7
2.3.1 Mulige forureningskilder . . . 8
2.4 Teori . . . 8
2.4.1 Kinetik . . . 9
2.4.2 Adsorption . . . 11
2.4.3 Diffusion . . . 13
2.4.4 Stabilitetsdiagrammer for udvalgte tungmetaller . . . 14

Kapitel 3 Materialer og metoder **17**
3.1 Indledende forsøg . . . 19
3.1.1 Beskrivelse af adsorptionsmaterialet . . . 19
3.1.2 Undersøgelse af adsorptionsmaterialets anvendelighed til adsorption af tungmetaller . . . 20
3.1.3 Ekstraktion af adsorberede tungmetaller . . . 20
3.1.4 Analysemetoder . . . 22
3.1.5 Yderligere forsøg med Fe . . . 22
3.2 Undersøgelser af adsorptionsmaterialets egenskaber . . . 23
3.2.1 Generel forsøgsopstilling . . . 23
3.2.2 Undersøgelse af tungmetalafgivelsen fra glasvarer . . . 23
3.2.3 Undersøgelse af adsorptionsligevægt . . . 24
3.2.4 Undersøgelse af adsorptionskinetik . . . 24
3.2.5 Undersøgelse af co-sorption med Na . . . 24
3.2.6 Undersøgelse af metalfrigivelse fra resinet . . . 25
3.3 Undersøgelser af sorptionscellens egenskaber . . . 25
3.3.1 Sorptionsceller . . . 26
3.3.2 Udførsel af strømrendeforsøg . . . 27
3.3.3 Undersøgelse af adsorptionsligevægt ved anvendelse af sorptionsceller 28
3.4 Bestemmelse af baggrundskoncentration i 4 udvalgte regnvandsbassiner . . 29

Kapitel 4 Resultater **31**
4.1 Indledende forsøg . . . 31

4.1.1 Undersøgelse af adsorptionsmaterialets anvendelighed til adsorption af tungmetaller . . . 31
4.1.2 Ekstraktion af tungmetaller fra resinet . . . 32
4.1.3 Destruktion . . . 32
4.2 Batchforsøg . . . 33
4.2.1 Undersøgelse af adsorptionsligevægt . . . 33
4.2.2 Undersøgelse af resinets affinitet for de valgte tungmetaller . . . 37
4.2.3 Undersøgelse af adsorptionskinetik . . . 37
4.2.4 Undersøgelse af co-sorption med Na . . . 40
4.2.5 Undersøgelse af metalfrigivelse fra resinet . . . 40
4.2.6 Undersøgelse af det temporære aspekt . . . 41
4.3 Rendeforsøg med sorptionsceller . . . 44
4.3.1 Strømrendeforsøg med anvendelse af sorptionsceller med vand som inert medie . . . 44
4.3.2 Strømrendeforsøg med sorptionsceller med sand som inert medie . . . 45
4.3.3 Undersøgelse af koncentrationsgradienten gennem det inerte medie i sorptionscellen . . . 46
4.3.4 Undersøgelse af adsorptionsligevægt ved anvendelse af sorptionsceller 50
4.4 Bestemmelse af baggrundskoncentration i 4 udvalgte regnvandsbassiner . . . 51

Kapitel 5 Diskussion **59**

Kapitel 6 Perspektivering **65**

Kapitel 7 Konklusion **67**

Litteratur **69**

Appendiks A Stabilitetsdiagrammer for As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn og Zn

Appendiks B DOWEX HCR-W2 produktinformation

Appendiks C Bestemmelse af lave koncentrationer Fe(II) i små prøvevoluminer

Appendiks D Mikrobølgeovn

Appendiks E ICP

Appendiks F Undersøgelse af pH-afhængigheden ved adsorption af Fe

Appendiks G Undersøgelse af adsorptionsisoterm med Fe

Appendiks H Undersøgelse af det temporære aspekt

Appendiks I Strømrendeforsøg med Cu

Appendiks J Oversigt over data fra forsøgene

Introduktion 1

De danske afløbssystemer har traditionelt været fælleskloakerede, dvs., at regn- og spildevand afledes i den samme kloakledning. I begyndelsen blev spildevandet ledt direkte fra afløbssystemerne og til recipienterne uden forudgående rensning. Efterhånden som erkendelsen af spildevandets forurenende effekt på recipienterne opstod, påbegyndtes i 1950'erne byggeri af rensningsanlæg [Andersen, 2006]. Ligeledes begyndte anlæggelsen af separatkloakerede afløbssystemer, hvor regnvandet blev ledt udenom rensningsanlæggene og direkte til recipienterne, da det blev anset for værende unødvendigt at rense det „rene" regnvand [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010]. Idag er ca. 50% af afløbssystemerne separatkloakerede [By- og landskabsstyrelsen]. I nogle separatkloakerede afløbssystemer blev der etableret forsinkelsesbassiner for at udjævne den hydrauliske belastning af recipienten ved større regnskyl. Det er efterfølgende påvist, at sådanne forsinkelsesbassiner til en vis grad også renser regnvandet, idet bassinerne tilbageholder en del af det partikulære stof [Larsen og Neerup-Jensen, 2003], hvortil 80-90% af de miljøfremmede stoffer, der forekommer i regnvand, er bundet [Andersen, 2006].
Antallet af separatkloakerede regnvandsudledninger i Danmark er ca. 10.500 [By- og Landskabsstyrelsen, 2008], og pga. det store antal findes der ingen landsdækkende udlederkrav til miljøfremmede stoffer ved udledning af separatkloakeret regnvand [Arnbjerg-Nielsen og Johansen, 2002]. Dette på trods af, at de miljøfremmede stoffer kan have toksiske effekter på vandmiljøet i recipienterne [Arnbjerg-Nielsen og Johansen, 2002].

Nogle af de stoffer, som kan give anledning til problemer i forbindelse med udledning af separatkloakeret regnvand, er næringsstoffer og biologisk nedbrydeligt, organisk materiale (kan medføre eutrofiering), tungmetaller og organiske mikroforureninger (kan lede til toksisk effekt), suspenderede partikler samt patogene mikroorganismer [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].
Særligt de toksiske stoffer, såsom tungmetaller og organiske mikroforureninger, kan give anledning til problemer for planter og dyr i recipienterne, hvor der kan være tale om akut og akkumulerende toksicitet. Udledninger med høje koncentrationer kan have en „chok-effekt" (akut toksicitet), som kan være dødbringende for organismer, der lever i recipienterne, hvorimod udledninger over længere tid med lave koncentrationer af organiske mikroforureninger og tungmetaller, der ikke er biologisk nedbrydelige, kan føre til akkumulering bl.a. op gennem fødekæden. Her kan tungmetallerne på sigt skabe en helbredsrisiko for vandlevende organismer og i sidste ende for mennesker [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

De forurenende stoffer kan stamme fra flere forskellige kilder, hvoraf en af de største er opmagasinering af partikler på impermeable og delvist permeable overflader såsom vej- og tagflader. De forurenende stoffer stammer primært fra atmosfæriske depositioner, som bliver transporteret med regnvandet, og fra aktiviteter på eller tæt ved overfladen, som f.eks. trafik og bygningsmaterialer, ligesom der kan forekomme ulovlige udledninger fra både private husholdninger og virksomheder/industri [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010]. Selvom der ikke stilles krav til stofferne i udledninger fra separatkloakerede regnvandssystemer til recipienterne, er der strenge krav for udledningen til afløbssystemerne fra f.eks. virksomheder, som skal sende miljøfarligt affald til særlige behandlingsanlæg for farligt affald [Miljøministeriet, 2010]. Ulovlige udledninger er således udledning af forurenende/farlige stoffer til afløbssystemer, hvor stoffet burde være afhændet til et særligt behandlingsanlæg.

Normalt opdages ulovlige udledninger til fælleskloakerede systemer ved prøvetagning af vand og slam på rensningsanlæggene. Ved konstatering af for høje værdier af tungmetaller er det muligt at udføre kildesporing tilbage gennem afløbssystemet og dermed identificere udlederen [Kjølholt et al., 1999]. I separatkloakerede regnvandssystemer er sandsynligheden for at opdage ulovlige udledninger lille, eftersom det afstrømmende vand ikke ledes gennem et rensningsanlæg med deraf følgende rensning og dokumentation af indholdsstoffer. Desuden er kildesporing i regnvandssystemer problematisk, da kildesporing traditionelt foregår ved prøveudtagning af vand, suspenderet stof (slam) eller kloakhud (biofilm). Eftersom vandføringen i regnvandssystemer er periodisk, besværliggøres udtagning af vandprøver og prøvetagning af kloakhuden, da denne er meget begrænset [Kjølholt et al., 1999].

EUs vandrammedirektiv stiller høje krav til vandkvaliteten i søer, vandløb, overgangsvande, kystvande og grundvand bl.a. med hensyn til miljøfremmede stoffer. Da et stadigt voksende antal oplande bliver separatkloakerede, bliver det nødvendigt at finde en metode til at udføre kildesporing i separatkloakerede regnvandssystemer, så ulovlige udledninger af miljøfremmede stoffer kan stoppes.

I England er et projekt med udvikling af en adsorptionsbaseret metode til passiv prøvetagning foregået med efterfølgende afprøvning af metoden til kildesporing af tungmetaller i et fælleskloakeret afløbssystem. En kildesporingsenhed indeholdende et adsorptionsmedie blev placeret strategisk udvalgte steder i afløbssystemet, og efter et et antal dage blev enhederne indsamlet og analyseret. Kildesporingen med adsorptionsenheden fungerede efter hensigten, og udlederen kunne identificeres [Thomas, 2008].
Denne form for passiv kildesporing med adsorption til et medie kunne være et godt alternativ til de traditionelle kildesporingmetoder (prøvetagning af kloakhud, sediment eller vand), som anvendes idag.

1.1 Formålserklæring

Formålet med nærværende projekt er således, at udvikle og undersøge en sådan kildesporingsenhed, som kan anvendes i separatkloakerede regnvandssystemer. Følgende spørgsmål ønskes i den forbindelse besvaret:

Hvilke egenskaber skal kendetegne adsorptionsmaterialet i kildesporingsenheden, så det kan anvendes til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede regnvandssystemer, og opfylder det valgte adsorptionsmateriale disse egenskaber?

Hvordan skal kildesporingsenheden opbygges, og hvor længe kan den fungere, når den anvendes til kildesporing af tungmetaller?

Kildesporing 2

Det følgende kapitel omhandler kildesporing i afløbssystemer - både på traditionel vis og med en adsorptionsbaseret metode. Desuden gives en beskrivelse af de tungmetaller, der forekommer i separatkloakerede regnvandssystemer og kilderne til disse. Afslutningsvist gennemgås teorien for de processer, som ønskes bestemt, når et adsorptionsmateriale til adsorptionsbaseret kildesporing skal udvælges.

2.1 Kildesporing i afløbssystemer

Kildesporing i afløbssystemer foregår oftest i to trin: tør og våd kildesporing. Den tørre kildesporing kan også kaldes „skrivebordskildesporing“, da der er tale om den proces, der igangsættes, når forhøjede mængder af forurenende stoffer konstateres på rensningsanlægget, og mulige kilder til udledningen identificeres ud fra generel viden om f.eks. virksomhedstyper i det pågældende opland. Det er ønskeligt at nå længst muligt ved den tørre kildesporing, så omfanget af den våde kildesporing kan begrænses, da udgifterne ved våd kildesporing langt overstiger udgifterne ved tør [Kjølholt et al., 1999].
Efter gennemførelse af tør kildesporing med indkredsning af enkelte deloplande, kan våd kildesporing iværksættes. Våd kildesporing omhandler prøvetagning i knudepunkter i afløbssystemet med heraf valg af prøvetype og -metode, hvor de tre mest benyttede prøvemetoder er udtagning af prøver af biofilm/kloakhud, aflejret sediment eller vand [Kjølholt et al., 1999]. Der skelnes mellem stikprøver og flow- eller tidsproportionale prøver, hvor sidstnævnte øger sandsynligheden for, at de forurenende stoffer kan måles. Stikprøvernes anvendelighed er størst ved konstant udledning af det forurenende stof, hvor der ikke er udsving i forureningen.
En slags flowafhængige prøver kan erhverves ved biofilmsprøver, da biofilmens indhold af forurenende stoffer afhænger af diffusionen af stoffet fra vandfasen og ind i biofilmen. I biofilmen kan stoffet akkumuleres, og en prøve af biofilmen giver således en middelværdi af udledningen over et længere tidsrum.

Som nævnt i kapitel 1 er de tre nævnte prøvemetoder ikke velegnede i separatkloakerede regnvandssystemer pga. den periodiske vandføring i denne type afløbssystemer. Biofilm har ikke optimale vækstbetingelser, når kloakken tørrer ud mellem regnskyllene, ligesom

indholdet af organisk stof og næringssalte, hvilke er en forudsætning for dannelse af en biofilm, er relativt begrænset i regnvand [Vollertsen et al., 2009a]. Sedimentprøver kan kun i visse tilfælde udtages fra et separatkloakeret regnvandssystem, da de høje vandføringer, som ofte forekommer i regnvandsledningerne, bevirker, at store dele af sedimentet transporteres med vandet. Det tilbageværende sediment består af store partikler, som har en relativ mindre overflade end små partikler, og derfor binder langt færre stoffer.

2.2 Passiv kildesporing med adsorptionsbaseret metode

Ligesom prøvetagning af biofilmen giver adsorptionsenheden, der anvendes af Thomas [2008] en slags flowproportional middelværdi af forureningen. Adsorptionsenheden har desuden den fordel, at det forurenende stof efter adsorption til materialet i enheden ikke desorberer, men forbliver adsorberet. Thomas [2008] anvendte enheden i et fælleskloakeret afløbssystem, men metoden bør også kunne anvendes i et separatkloakeret afløbssystem, da enheden ikke tager skade af udtørring.
En lignende teknik er kommercielt tilgængelig fra firmaet Sorbisense A/S, der producerer adsorptionsenhederne, SorbiCeller, som benyttes til kildesporing i dræn, grundvand, drikkevand, vandløb og søer samt industrispildevand [Sorbisense A/S]. Disse SorbiCeller er med stor succes blevet anvendt af COWI A/S til kildesporing af tungmetallerne cadmium og kviksølv i et fælleskloakeret afløbssystem i Aalestrup [Thomsen et al., 2009].
Adsorption er således blevet anvendt til kildesporing af tungmetaller i fælleskloakerede afløbssystemer mindst to steder uafhængigt af hinanden. Adsorptionsenhederne anvendt i Thomas [2008] benytter et ionbytterresin som adsorptionsmateriale (Chelex 100 - produceres af Bio-Rad Laboraties Inc.). Sorbisense oplyser naturligvis ikke alle detaljer om de anvendte adsorptionsmaterialer i SorbiCeller, men flere produktdatablade angiver, at der anvendes en styrenpolymer som adsorptionsmateriale [Sorbisense A/S].
Andre adsorptionsmaterialer, såsom aktivt kul og forskellige jordtyper (ler), der anvendes til f.eks. filtre til at rense store voluminer vand, kan muligvis også anvendes til kildesporing. Udvælgelsen af adsorptionsmateriale til kildesporing bygger på adsorptionshastigheden, materialets kapacitet for de udvalgte metaller, adsorptionsmaterialets egenskab til at fastholde metallerne, dvs., at desorption ikke forekommer og ikke mindst homogeniteten af adsorptionsmaterialet. Det må forventes, at kunstigt fremstillede polymerer, som både Thomas [2008] og Sorbisense A/S anvender, har de bedste egenskaber i forhold til disse parametre.
Økonomiske hensyn er ikke afgørende for valget af adsorptionsmateriale, da der til hver kildesporingsenhed kun anvendes nogle få gram adsorptionsmateriale. Således bliver prisen for adsorptionsmaterialet maksimalt nogle få kroner pr. kildesporingsenhed.

Det er vigtigt at bemærke, at kildesporing med en adsorptionsbaseret metode kun kan detektere forurenende stoffer, som er opløst i vandfasen og ikke den store fraktion (80 - 90%), som bindes til partiklerne og sedimentet [Andersen, 2006].

2.3 Tungmetaller i regnvand og sneafsmeltning

Regn er som udgangspunkt rent vand, der efter kontakt med atmosfæren, bygninger, veje og andre af byernes overflader bliver forurenet med bl.a. uorganiske stoffer, herunder tungmetaller. Regnvandets indhold af forurenende stoffer varierer fra regnhændelse til regnhændelse og fra opland til opland [Vollertsen et al., 2009a].
Tungmetaller er defineret, som metaller med en densitet på over 5 g/cm^3, og omfatter således de fleste metalliske grundstoffer [Christensen et al., 2003]. Nogle tungmetaller er essentielle mikronæringsstoffer (nødvendige i små mængder) for levende organismer, f.eks. kobber, jern, mangan og zink, mens andre ingen kendt gavnlig effekt har på levende organismer, f.eks. cadmium, kviksølv, bly og tin. Alle tungmetaller er i store mængder giftige for levende organismer [Christensen et al., 2003].
Tungmetallerne i regnvand (cadmium, krom, kobber, jern, kviksølv, nikkel, bly og zink) stammer primært fra humane aktiviteter såsom trafik og affaldsafbrænding. Tabel 2.1 viser nogle kilder til de nævnte tungmetaller.

Tabel 2.1. Kilder til tungmetaller, som forekommer i regnvand. Frit efter Christensen et al. [2003].

Tungmetal	Kilde
Cadmium, Cd	NiCd-batterier og -akkumulatorer, overfladebehandling af metaloverflader, cement
Krom, Cr	Rustfrit stål, cement, afbrænding af affald, kul og olie
Kobber, Cu	Elektriske ledere, byggematerialer, kobbertage, bilers bremsebelægninger
Kviksølv, Hg	Tandfyldninger, kviksølvsbatterier, afbrænding af kul og olie
Nikkel, Ni	Rustfrit stål, NiCd-batterier og -akkumulatorer, afbrænding af kul og olie
Bly, Pb	Genopladelige akkumulatorer, tidligere: afbrænding af benzin, blytage på kirker og historiske bygninger, blykapper om nedgravede ledninger
Zink, Zn	Tagrender og andre galvaniserede overflader

Selvom indholdet af tungmetaller i regnvand varierer meget, kan der ud fra typer af oplande gives et estimat af regnvandets indhold af tungmetaller. Tabel 2.2 viser målte koncentrationer af tungmetaller i forskellige opland i Norge og USA.

Tabel 2.2. Målte koncentrationer af tungmetaller i regnvand i Norge og USA. Efter Vollertsen et al. [2009a].

	Typiske værdier målt i USA	Typiske koncentrationsintervaller baseret på 7 norske oplande		
Oplandstype	Beboelse	Central by	Beboelse	Industri og handel
Cadmium [μg/L]	5	0,1-0,5	0,1-0,4	0,1-0,5
Kviksølv [μg/L]	-	0,2-1,2	-	-
Bly [μg/L]	12	1-33	1-8	1-19
Nikkel [μg/L]	-	3-190	1-10	1-11
Krom [μg/L]	4,6	1-170	1-12	1-7
Zink [μg/L]	73	10-300	5-540	8-92
Kobber [μg/L]	12	6-120	3-15	4-31

2.3.1 Mulige forureningskilder

Ovenstående afsnit 2.3 beskriver de tungmetaller, som kan forekomme i regnvand ved såkaldt lovlige tilførsler, dvs., atmosfæriske depositioner og som resultat af regnvandets kontakt med vej- og tagflader. Der kan som nævnt i kapitel 1 også forekomme ulovlige udledninger fra virksomheder og privatpersoner, der bevidst eller ubevidst udleder tungmetaller og andre kemikalier til afløbssystemerne [Vollertsen et al., 2009a].

Sådanne virksomheder kan f.eks være [Christensen et al., 2003]:

- virksomheder, der fremstiller batterier
- garverier
- virksomheder, der fremstiller printplader
- galvaniseringsvirksomheder
- tandlægeklinikker
- autoværksteder
- jern- og metalindustrier
- serigrafivirksomheder
- plastproducerende virksomheder
- forkromningsindustrier

Når der skal gennemføres tør kildesporing er ovenstående virksomheder således nogle, der skal rettes særlig opmærksomhed mod, hvis de forekommer i oplandet.

2.4 Teori

Det følgende beskriver teorien bag de processer, som ønskes beskrevet for et adsorptionsmateriale, der skal anvendes til kildesporing af tungmetaller. Hele afsnittet er baseret på Hvidtved-Jacobsen et al. [2010] samt Atkins og de Paula [2006].

2.4.1 Kinetik

Generelt kan hastigheden, hvormed en reaktion forløber beskrives med reaktionsraten, dC/dt, som funktion af koncentrationen af de reagerende stoffer. Reaktionsordenen defineres ud fra summen af potenser, som stofkoncentrationerne optræder i, se ligning 2.1.

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \tag{2.1}$$

hvor

C er koncentrationen (C_A og C_B er koncentrationen af hhv. stof A og stof B)
t er tiden
k er ratekonstanten for fjernelsen
$a + b$ angiver reaktionsordenen

1. ordenskinetik

Hvis der kun er et stof, og potensen er 1, kaldes kinetikken for 1. orden, se ligning 2.2.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \tag{2.2}$$

En brugbar parameter til sammenligning af reaktionshastigheden for 1. ordensreaktioner er halveringstiden, $t_{\frac{1}{2}}$, som beskriver den tid der forløber, før startkoncentrationen er halveret.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \tag{2.3}$$

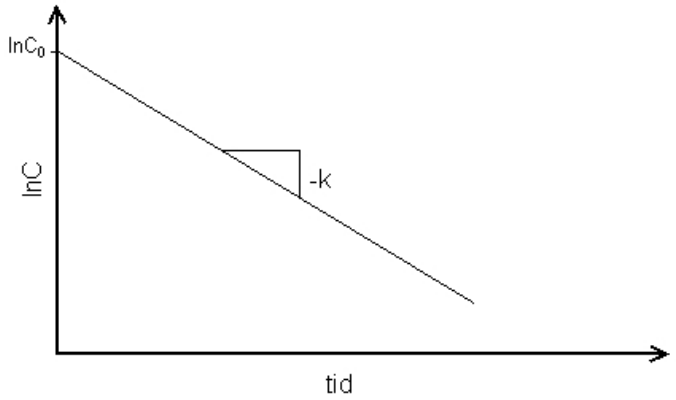
Integreres ligning 2.2 fra t = 0 til t, fremkommer ligning 2.4.

$$\ln C = -k \cdot t + \ln C_0 \tag{2.4}$$

hvor

C er koncentrationen
C_0 er koncentrationen til tid 0
t er tiden
k er ratekonstanten for fjernelsen

Hvis en reaktion følger 1. ordenskinetik, vil et plot af $\ln C$ mod tiden give en ret linie, hvor hældningen er minus ratekonstanten, k, og skæring med 2. aksen er $\ln C_0$, se figur 2.1.



Figur 2.1. Den integrerede version af differentialligningen for 1. ordenskinetik. Ratekonstanten, k, findes som den numeriske værdi af hældningen, og $\ln C_0$ findes ud fra skæring med 2. aksen.

2. ordenskinetik

Hvis reaktionen foregår med kun et stof, hvor reaktionsraten afhænger af koncentrationen i 2. potens, eller hvis reaktionen foregår mellem to stoffer, og reaktionsraten afhænger af koncentrationen af hver af stofferne i 1. potens, kaldes reaktionskinetikken for 2. ordenskinetik.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^2 \tag{2.5}$$

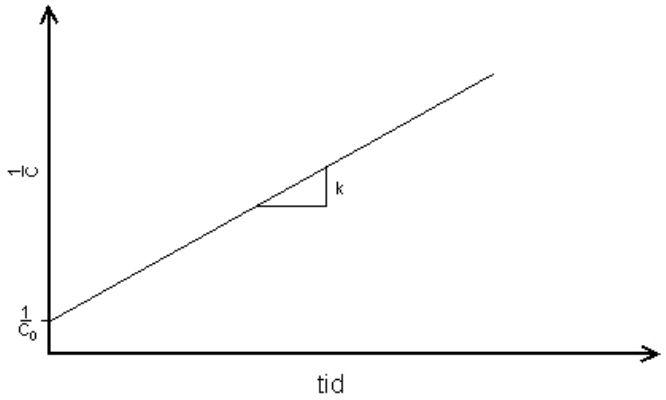
Integreres ligning 2.5 fra t = 0 til t, fremkommer ligning 2.6.

$$\frac{1}{C} = k \cdot t + \frac{1}{C_0} \tag{2.6}$$

hvor

C er koncentrationen
C_0 er koncentrationen til tid 0
t er tiden
k er ratekonstanten for fjernelsen

Hvis en reaktion følger 2. ordenskinetik, vil et plot af $\frac{1}{C}$ mod tiden give en ret linie, hvor hældningen er ratekonstanten, k, og skæring med 2. aksen er $\frac{1}{C_0}$, se figur 2.2.



Figur 2.2. Den integrerede version af differentialligningen for 2. ordenskinetik. Ratekonstanten, k, findes af hældningen, og $\frac{1}{C_0}$ findes ud fra skæring med 2. aksen.

Ratekonstanternes temperaturafhængighed

Ratekonstanterne fra ligningerne 2.2 og 2.5 er temperaturafhængige, som beskrevet i ligning 2.7 [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

$$k_2 = k_1 \cdot \alpha^{(T_2 - T_1)} \tag{2.7}$$

hvor

k_1 er ratekonstanten ved temperaturen, T_1
k_2 er ratekonstanten ved temperaturen, T_2
α er en temperaturkoefficient

2.4.2 Adsorption

Adsorption er et udtryk for bindingen af et molekyle (væske eller gas) til en overflade, hvilket kan ske som fysisorption eller kemisorption afhængigt af måden, hvorpå det bindes. Fysisorption er en fysisk binding styret af van der Waals interaktioner mellem adsorbatet og substratet. Ved kemisorption dannes en kemisk binding, f.eks. en kovalent binding eller en ionbinding, mellem adsorbatet og substratet. Kemisorption danner en langt stærkere binding end fysisorption. Ved kemisorption dannes pga. et defineret antal bindingssites på adsorbatet kun et lag substrat omkring adsorbatet - et såkaldt monolag [Atkins og de Paula, 2006]. Til at beskrive adsorptionsligevægten, dvs., ligevægten mellem substratet i vandfasen og substratet bundet til adsorbatet, findes en række forskellige adsorptionsisotermer. Nogle er baseret på en fysisk-kemisk forståelse af adsorptionsprocessen, mens andre er rent empiriske. I det følgende præsenteres to adsorptionsisotermer - en baseret på en fysisk-kemisk forståelse (Langmuir) og en empirisk (Freundlich).

Langmuir-isotermen:
Langmuir-isotermen bygger på følgende antagelser:

- Adsorbatets overflade er ensartet, således alle bindingssites er ækvivalente
- De adsorberede molekyler interagerer ikke
- Der kan kun dannes et monolag omkring adsorbatet, så der kan adsorberes en begrænset mængde substrat, selvom vandfasekoncentrationen stiger

Ligning 2.8 viser Langmuir-isotermen [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

$$C_s = C_{max} \cdot K_L \cdot \frac{C_{vand}}{1 + K_L \cdot C_{vand}} \tag{2.8}$$

hvor

C_s er koncentrationen af substrat adsorberet [g substrat/g adsorbat]
C_{max} er den maksimale koncentration af substrat adsorberet [g substrat/g adsorbat]
C_{vand} er ligevægtskoncentrationen af substrat i vandfasen [g/L]
K_L er en ligevægtkonstant (Langmuirkonstant) [L/g]

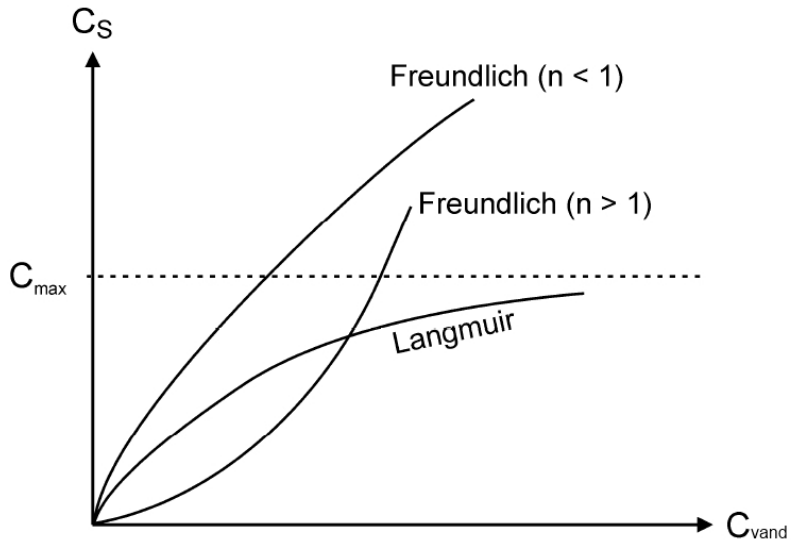
Freundlich-isotermen:
Freundlich-isotermen er en empirisk isoterm, som kan have forskellig udseende afhængigt af værdien af n, se ligning 2.9. Antagelsen om et monolag gælder ikke, og der kan således dannes multilag af adsorberet substrat [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

$$C_s = K_F \cdot C_{vand}^n \tag{2.9}$$

hvor

C_s er koncentrationen af substrat adsorberet [g substrat/g adsorbat]
C_{vand} er ligevægtskoncentrationen af substrat i vandfasen [g/L]
n er en eksponent
K_F er en ligevægtkonstant (Freundlich-konstant) [enhed afhænger af n]

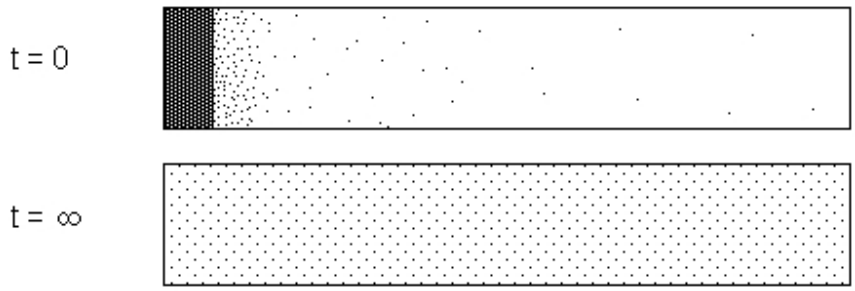
Nedenstående figur 2.3 skitserer Langmuir- og Freundlich-isotermernes forløb. Det ses, at den adsorberede mængde for Langmuir-isotermen aldrig overstiger C_max. Ligeledes ses det, at Freundlich-isotermens forløb varierer afhængigt af, om n er større eller mindre end 1.



Figur 2.3. Skitse af Langmuir- og Freundlich-isotermernes forløb. Figuren stammer fra Hvidtved-Jacobsen et al. [2010].

2.4.3 Diffusion

De to nævnte eksempler, hvor en adsorptionsenhed er blevet anvendt til kildesporing af tungmetaller, bygger begge på diffusion af tungmetallerne gennem vandfasen til adsorptionsmaterialet [Thomas, 2008] og [Thomsen et al., 2009].
Molekylær diffusion (også kaldet simpel diffusion) er transport af molekyler fra et område med høj koncentration til et område med lav koncentration. Diffusion foregår ved molekylernes tilfældige bevægelser og ender med en gradvis opblandig af molekylerne, se figur 2.4.



Figur 2.4. Molekylær diffusion. Til tid 0 er koncentrationen høj i venstre side og lav i højre side. Efter et tidsrum er molekylerne fuldt opblandet.

Molekylær diffusion kan beskrives med Fick's 1. lov, se ligning 2.10, hvor fluxen drives af koncentrationsgradienten [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \tag{2.10}$$

hvor

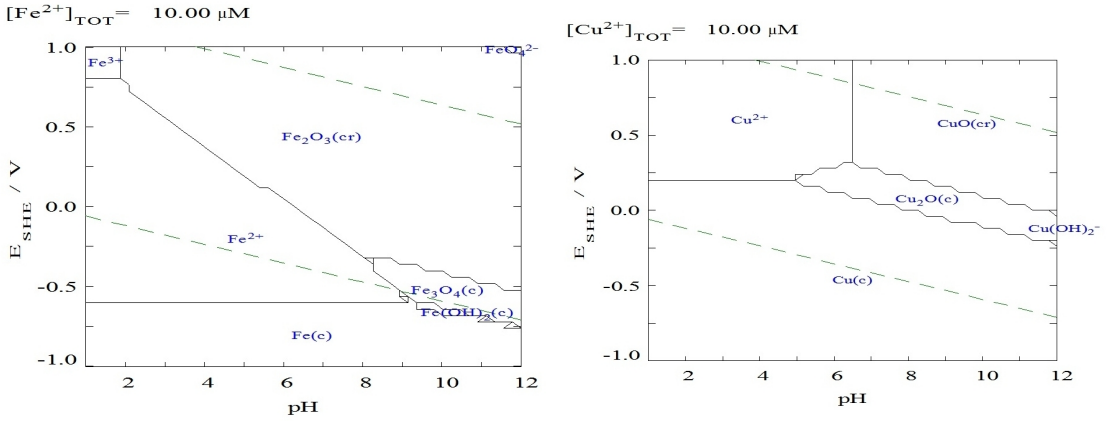
J er fluxen $[g/(m^2 \cdot s)]$
D er diffusionskoefficienten (stofspecifik) $[m^2/s]$
C er koncentrationen $[g/m^3]$
x er afstanden [m]

Afstanden, som stoffet transporteres per tidsenhed, kan findes fra følgende udtryk:

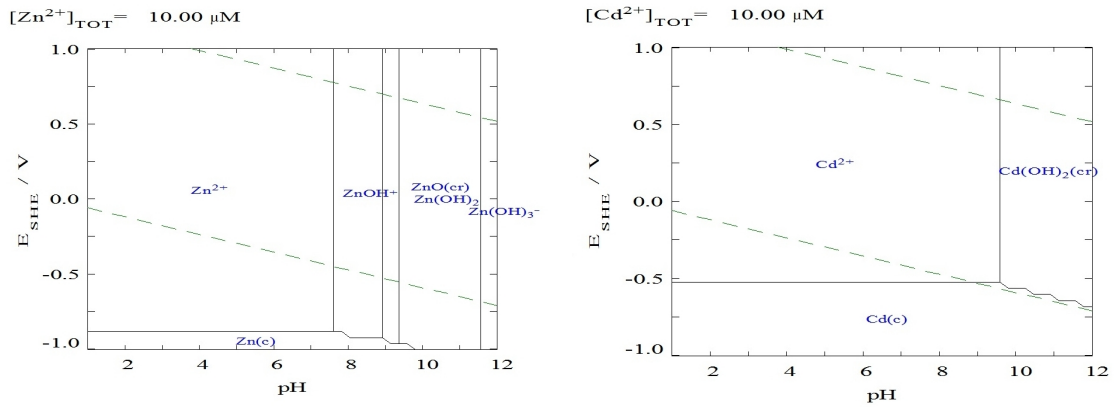
$$x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \tag{2.11}$$

2.4.4 Stabilitetsdiagrammer for udvalgte tungmetaller

Kildesporing af tungmetaller med en adsorptionsbaseret metode forudsætter som nævnt, at metallerne forefindes på opløst form og ikke er bundet til partikler eller udfældet. Nedenstående stabilitetsdigrammer (figur 2.5 og 2.6) viser 4 udvalgte metallers tilstandsform som funktion af pH og redoxpotentiale, Eh. Det må antages, at afstrømmende regnvand har et relativt højt positivt (oxiderende) redoxpotentiale, da der ikke eller kun i ringe grad foregår processer, som forbruger ilt i regnvandet, samt det store overfladeareal på vandspejlet, som sikrer geniltning. pH er ca. 6 i „rent" regnvand, dvs. regnvand, hvor det udelukkende er ligevægten mellem $CO_2(g)$ og $CO_2(aq)$, der påvirker pH [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010]. Afstrømmende regnvand, som har været i kontakt med forskellige overflader (jord, bygninger, veje), har en lidt højere pH-værdi på 7-8 [Vollertsen et al., 2009a].



Figur 2.5. Stabilitetsdiagrammer for Fe og Cu ved 25 °C.



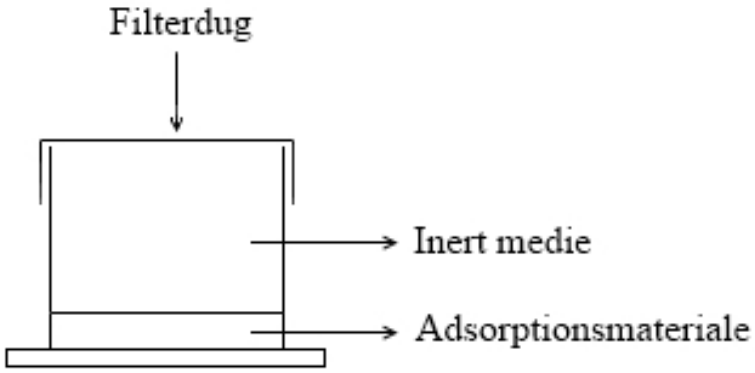
Figur 2.6. Stabilitetsdiagrammer for Zn og Cd ved 25 $°C$.

Stabilitetsdiagrammerne for Fe og Cu (figur 2.5) viser, at Fe ikke i særlig stor grad befinder sig på opløst form i regnvand, mens Cu først vil udfælde, hvis pH-værdien stiger til over ca. 6,5.
Betragtes figur 2.6 ses det, at både Zn og Cd forekommer som opløste ioner i regnvand - for begge metaller skal pH øges til mellem 9 og 10, før der sker udfældning.
Stabilitetsdiagrammer for flere tungmetaller, der kan forekomme i regnvand (arsen (As), kviksølv (Hg), mangan (Mn), antimon (Sb) og tin (Sn)) kan ses i appendiks A.

Tungmetallernes tilstandsform (opløste ioner eller udfældede salte) er ikke kun vigtig i forhold til adsorptionsbaseret kildesporing. Toksiciteten af tungmetallerne er højest, hvis de forefindes på opløst form, da det som oftest er på denne form, de kan optages af organismer [Hvidtved-Jacobsen et al., 2010].

Materialer og metoder 3

Formålet med nærværende projekt var som nævnt, at udvikle en sorptionscelle, som kunne anvendes til kildesporing af tungmetaller. Sorptionscellen skulle indeholde et adsorptionsmateriale med nogle definerede egenskaber. Desuden skulle sorptionscellen bestå af en holder, hvori adsorptionsmaterialet placeredes, og en filterdug, der kunne tilbageholde adsorptionsmaterialet, se figur 3.1.



Figur 3.1. Koncepttegning af sorptionscellen.

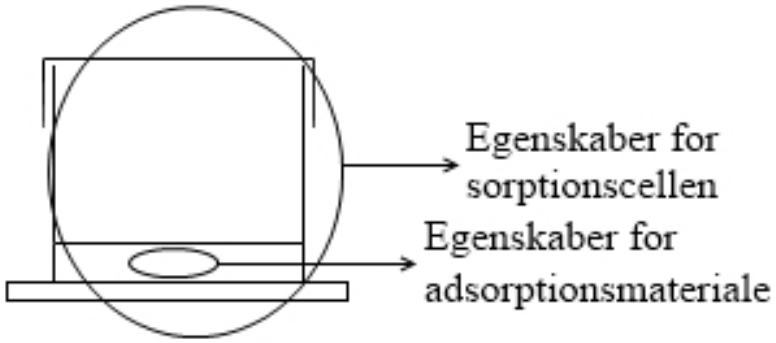
Det ses på figur 3.1, at adsorptionsmaterialet ikke udfylder hele voluminet inde i cellen. Det resterende volumen skulle udfyldes af et inert medie, dvs. et kemisk inaktivt medie, der havde til formål at sinke diffusionen af tungmetaller fra vandfasen til adsorptionsmaterialet. Diffusionsbegrænsningen blev anvendt, da det var ønskeligt at kunne give et estimat af den udledte mængde tungmetal, som sorptionscellen kunne detektere. Ved at sinke diffusionen kunne der måske ses en forskel på, hvorvidt sorptionscellen havde været i kontakt med høj tungmetalkoncentration i kortere tid eller lav tungmetalkoncentration i længere tid. Desuden kunne diffusionsbegrænsningen have den fordel at øge tiden, sorptionscellen kunne fungere, før adsorptionskapaciteten var opfyldt.
Kildesporing med adsorptionscellen skulle foregå som følger: et antal sorptionsceller placeres strategisk udvalgte steder i et afløbssystem. Efter et antal uger/måneder indsamles sorptionscellerne og adsorptionsmaterialet analyseres ved at ekstrahere de adsorberede tungmetaller.

Egenskaberne for adsorptionsmaterialet skal således opfylde følgende:

- Adsorptionshastigheden skal være forholdsvis hurtig, så kortvarige udledninger af tungmetaller kan fanges
- Adsorptionshastigheden må ikke være for hurtig, da adsorptionsmaterialets kapacitet således kan blive opfyldt med andre stoffer i vandfasen
- Adsorptionskapaciteten for tungmetaller skal være stor, så sorptionscellen kan fungere over længere tid
- De adsorberede tungmetaller skal forblive adsorberede, selvom vandfasekoncentrationen falder
- Affiniteten for tungmetaller skal være høj, således tungmetaller adsorberes fremfor andre ioner i vandfasen
- Adsorptionsmaterialet skal være homogent, så adsorptionshastighed og kapacitet kan antages konstant
- Det skal være muligt at ekstrahere de adsorberede tungmetaller
- Materialet må ikke indeholde tungmetaller i nævneværdig mængde, da sådanne kan frigives ved ekstraktion

Det forventes, at de fleste af ovenstående kriterier kan opfyldes af kunstigt fremstillede polymerer (ionbeytterresiner), som blev anvendt af Thomas [2008] og Sorbisense A/S. Ionbytterresiner fremstilles til rensning af vand, og adsoprtionshastigheden og -kapaciteten må derfor være relativt høje, ligesom desorption af de adsorberede tungmetaller sandsynligvis kan udelukkes. Ionbytterresiners affinitet for tungmetaller er formodentlig høj, da opløste tungmetaller er for det meste er positivt ladede - ofte med en valens større end 1. Ligeledes er de kommercielt fremstillede ionbytterresiner meget homogene, hvad angår partikelstørrelse og sammensætning, og dermed også mht. kemiske egenskaber. I forhold til kildesporing, hvor de adsorberede tungmetaller skal ekstraheres fra adsorptionsmaterialet, er det desuden vigtigt, at adsorptionsmaterialet ikke indeholder tungmetaller i nævneværdig mængde, hvilket de fleste naturlige medier såsom lermineraler gør. Ligeledes er naturlige medier mindre homogene. Således udelukkes naturlige medier til fordel for kommercielt fremstillede ionbytterresiner som adsorptionsmateriale til kildesporing af tungmetaller.

Det eksperimentelle arbejde var bygget op i fire dele: indledende forsøg, batchforsøg, strømrendeforsøg og feltundersøgelser. De indledende forsøg bestod af undersøgelser af adsorptionsmaterialets anvendelighed i forhold til adsorptionshastighed og ekstraktionsmuligheder. Batchforsøgene havde til formål at undersøge egenskaberne for det valgte adsorptionsmateriale i forhold til kapacitet, adsorptionshastighed (kinetik) og andre parametre, som kunne påvirke adsorptionen. Strømrendeforsøgene havde til formål at vurdere sorptionscellens egenskaber i virkelige afløbssystemer. Figur 3.2 viser, hvordan undersøgelserne af sorptionscellens egenskaber blev opdelt.



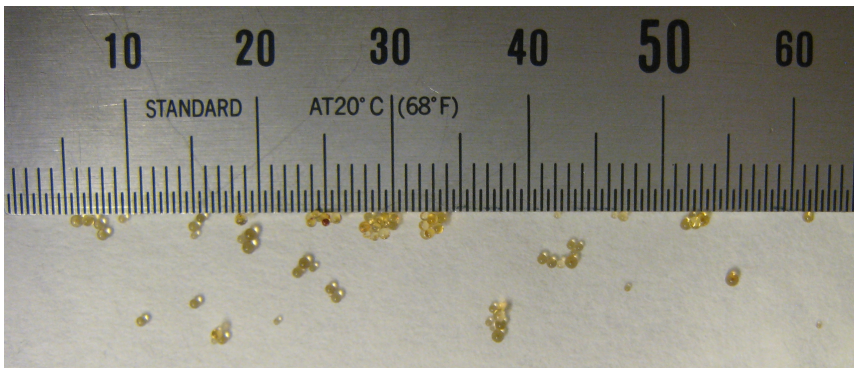
Figur 3.2. Opbygningen af det eksperimentelle arbejde - undersøgelser af adsorptionsmaterialets egenskaber samt undersøgelse af sorptionscellens egenskaber.

Feltundersøgelserne bestod i, at afprøve sorptionscellerne i et virkeligt system, ved at bestemme baggrundskoncentrationen i 4 regnvandsbassiner.

3.1 Indledende forsøg

3.1.1 Beskrivelse af adsorptionsmaterialet

Det anvendte adsorptionsmateriale var et ionbytterresin fra det amerikanske firma DOW. Resinet, som sælges under navnet DOWEX HCR-W2, produceres og sælges primært til demineralisering af vand. Resinet består af en stærk syre cationbytter (H^+), dvs., det kan adsorbere positivt ladede ioner ved frigivelse af H^+-ioner. Selve materialet består af plastikkugler med en diameter på 420 - 1200 μm.



Figur 3.3. Det anvendte ionbytterresin med lineal for størrelsesangivelse.

Plastikkuglerne er en copolymer, bestående af de to monomerer styren (vinylbenzen) og divinylbenzen med sulfonsyre som funktionel gruppe. For yderligere information om det anvendte adsorptionsmateriale, se appendiks B.

3.1.2 Undersøgelse af adsorptionsmaterialets anvendelighed til adsorption af tungmetaller

Et antal forsøg blev foretaget med det formål at bestemme adsorptionsmaterialets anvendelighed i forbindelse med kildesporing af tungmetaller ud fra adsorptionshastigheden. Til disse forsøg blev jern (herefter Fe) anvendt som modelstof, da Fe er et forholdsvist ufarligt tungmetal, og prøver indeholdende Fe er både lette og billige at analysere.
En standardopløsning indeholdende 2000 μg Fe/L blev fremstillet ud fra en stamopløsning på 1000 μg Fe/mL. 50 mL af denne standardopløsning blev tilsat 2 g resin, hvorefter der blev udtaget prøver a 2 mL efter 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 og 3 timer. Dette forsøg blev gentaget 2 gange.
For at reducere effekten af volumenændring under forsøget blev samme forsøg foretaget med 1 L standardopløsning og 40 g resin, således der var overensstemmelse i forholdet mellem jernopløsning og resin. Der blev udtaget prøver a 2 mL til tiderne: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 og 45 min.

3.1.3 Ekstraktion af adsorberede tungmetaller

Adsorptionsmaterialet består som nævnt ovenfor af en cationbytter, og ekstraktion af de adsorberede ioner kan derfor ske vha. syretilsætning, hvorved de adsorberede ioner udskiftes med H^+-ioner. Produktdatabladet fra producenten (se appendiks B) anbefaler 4-8% saltsyre (herefter HCl) til regenerering, når produktet anvendes til vandrensning.

Ekstraktionsvæsker

Ekstraktion blev forsøgt med tilsætning af forskellige syrer i varierende koncentration og kontakttid. De anvendte syrer var:

- 0,5 N HCl (1,8%)
- 5,0 N HCl (18%)

Metoden beskrevet i appendiks C angiver 5 mL 0,5 N HCl (1,8%) og en kontakttid på 30 min til ekstraktion. Desuden blev forlængelse af kontakttiden i op til 2 timer forsøgt, ligesom det blev forsøgt at øge volumen af HCl til 10 gange den foreslåede i appendiks C. Den foreslåede syrekoncentration (0,5 N) var lavere end angivet af producenten, og derfor anvendtes også en højere koncentration, 5,0 N HCl (18%), med samme volumen og kontakttid (30 min) som foreslået i appendiks C.

Ekstraktionsprocedure

Ca. 1 g tørt resin blev tilsat HCl (5 mL 0,5 N; 50 mL 0,5 N eller 5 mL 0,5 N) og henstod på rystebord (160rpm) i forskellige kontakttider varierende fra 30 min til 2 timer.

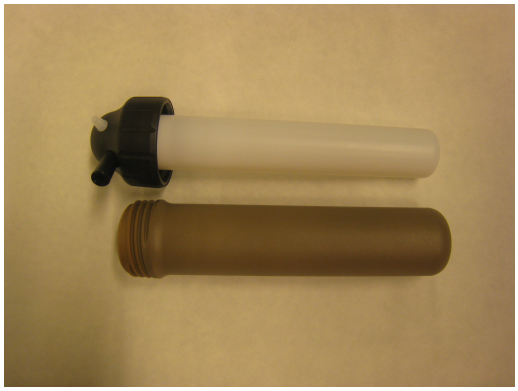
Ved HCl-koncentration på 5,0 N blev ekstraktet fortyndet en faktor 10 før koncentrationsanalyse. Koncentrationen af Fe(II) blev derefter analyseret som beskrevet i appendiks C.

Desuden blev destruktion af resinet blev forsøgt ved syrekogning af adsorptionsmaterialet i en laboratoriemikrobølgeovn med temperatur- og tryksensor (se appendiks D). Tre forskellige ekstraktionsvæsker blev anvendt:

- koncentreret HCl (37%)
- koncentreret salpetersyre, (HNO_3) (67 - 69%)
- koncentreret HNO_3 (67 - 69%) tilsat brintperoxid (H_2O_2) (30%)

Procedure for destruktion

Ca. 500 mg tørt resin (eksakt mængde kendt) blev overført til et teflonrør, se figur 3.4, hvori det blev tilsat 6 mL koncentreret syre eller 5 mL koncentreret syre og 1 mL H_2O_2. Teflonrøret blev efter påføring af gastæt låg og plastkappe placeret i en rotor, se figur 3.5.



Figur 3.4. Det anvendte teflonrør med gastæt låg og den brune plastkappe ved siden af. Det hvide teflonrør indeholder resinet og den tilsatte syre.

Figur 3.5. Rotor med teflonrør og låg. Rotoren drejer inde i mikrobølgeovnen, og sørger dermed for, at energimængden bliver ligeligt fordelt.

Der blev udviklet et program til mikrobølgeovnen, hvor effekten blev øget lineært fra 0 til 1400 W (fuld effekt) de første 15 min. Derefter blev effekten holdt konstant på 1400 W i 15 min, dog med den sikring, at hvis trykket inde i teflonrøret oversteg 20 bar, blev der slukket for effekten, indtil trykket var under 20 bar igen. Desuden var der en temperaturbegrænsning på $160°C$ samt en trykstigningsbegrænsning. Efter henstand i 15 min (afkøling) blev prøven fortyndet til 50 mL med ultra rent vand (Barnstead - NANOpure Diamond UV).
Ved denne behandling blev det undersøgt, hvorvidt adsorptionsmaterialet blev opløst ved de forskellige syrebehandlinger. Endeligt blev koncentrationen af de givne tungmetaller i ekstraktet analyseret ligesom vandprøverne (se nedenstående afsnit 3.1.4).

3.1.4 Analysemetoder

Analyse af metalkoncentrationen i de udtagne vandprøver og ekstrakter blev foretaget på forskellig vis afhængig af det anvendte tungmetal. Prøverne fra de indledende forsøg indeholdende udelukkende Fe blev analyseret ved en spektrofotometrisk metode med Ferrozin™, som bestemmer koncentrationen af Fe(II) (se appendiks C) efter tilsætning af et reduktionsmiddel, der bringer al Fe på Fe(II)-form.
De resterende prøver blev analyseret for Cd, Cr, Cu, Na, Ni, Pb og Zn ved optisk emissionsspektroskopi - ICP-OES (se appendiks E).

Prøvehåndtering før analyse ved ICP-OES

De udtagne vandprøver (uanset prøvevolumen) blev før analyse på ICP-OES tilsat 1,2 mL koncentreret HNO_3 og fortyndet til 10 mL med ultra rent vand.

3.1.5 Yderligere forsøg med Fe

Udover ovennævnte forsøg blev der udført et forsøg med pH-variation samt et forsøg til bestemmelse af adsorptionsisotermen, se appendiks F og G.
Forsøget med pH-variation havde til formål at undersøge, om adsorptionen af Fe blev påvirket af pH-ændringer. pH-værdien i de fremstillede opløsninger var omkring 3, hvilket er noget lavere end pH i regnvand, som ligger mellem 6 og 8, se afsnit 2.4.4. 4 Fe-opløsninger (2000 μg/L) blev fremstillet og bufferet til hhv. 5, 6, 7 og 8. Fe-koncentrationen i vandfasen faldt som funktion af tiden, dog skyldtes dette koncentrationsfald ikke, at Fe blev adsorberet, men derimod at Fe udfælde. Dette kan også ses af figur 2.5 på side 14, hvor det ses, at Fe under oxiderede forhold udfælder, når pH er højere end 2-3. Det kan derfor ikke ud fra forsøget afgøres, hvorvidt selve adsorptionen påvirkes af pH-variationer, men indholdet af opløste tungmetaller (tilgængelige for adsorption) falder ved høje pH-værdier. Ifølge produktdatabladet fra producenten af resinet (appendiks B) kan resinet fungere i pH-intervallet 0-14, og anvendelse af resinet er derfor ikke begrænset af pH.

Forsøget til bestemmelse af adsorptionsisotermen blev udført ved at fremstille 9 Fe-opløsninger med forskellig koncentration - 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 16.000, 32.000, 64.000 og 128.000 μg Fe/L. Som det ses i appendiks G er der ikke nogen klar sammenhæng mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde Fe. Det ser ikke ud til, at der indstilles en ligevægt, ligesom vandfasekoncentrationen i alle tilfælde var meget lav ift. startkoncentration, og det var derfor ikke muligt at bestemme adsorptionsisotermen ud fra dette forsøg.

3.2 Undersøgelser af adsorptionsmaterialets egenskaber

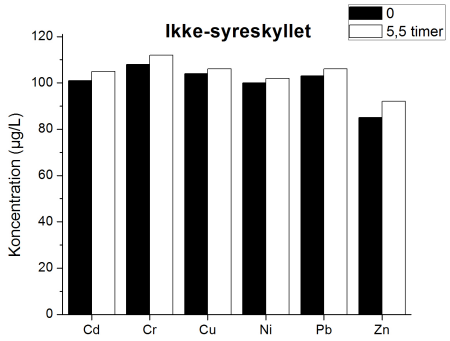
3.2.1 Generel forsøgsopstilling

Batchforsøgene blev foretaget med tungmetalopløsninger med forskellige koncentrationer og forskellige resinmængder i pyrex blue-cap flasker. Udtagning af vandprøve til bestemmelse af startkoncentrationen (tid 0) blev foretaget før adsorptionsmaterialet blev tilsat. Efter tilsætning af resinet blev pyrex-flaskerne placeret på et rystebord ved 160 rpm, så resinet blev holdt i suspension i vandfasen. Der blev udtaget prøver af vandfasen løbende under forsøgene. De udtagne vandprøver analyseredes som beskrevet i ovenstående afsnit 3.1.4.

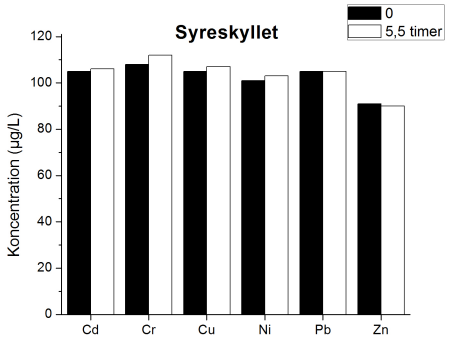
3.2.2 Undersøgelse af tungmetalafgivelsen fra glasvarer

Dette forsøg blev lavet uden tilsætning af resin, og havde til formål at undersøge, hvorvidt det var nødvendigt at anvende syreskyllede glasvarer til forsøgene. pH-værdien var den samme som i resten af batchforsøgene - pH = ca. 3.
En 500 mL pyrex blue-cap flaske og en 500 mL målekolbe blev syreskyllet efter DS 259. To metalopløsninger - indeholdende Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn i koncentrationen 100 μg/L af hvert tungmetal - blev fremstillet ud fra stamopløsninger (1000 μg/mL) i hhv. en syreskyllet målekolbe og en ikke-syreskyllet målekolbe. De fremstillede opløsninger omhældtes til pyrex blue-cap flasker (en syreskyllet og en ikke-syreskyllet), hvorefter prøveudtagningen påbegyndtes. Der blev udtaget prøver a 1 mL til tiderne: 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 60 min og 5,5 timer.

Nedenstående figurer 3.6 og 3.7 viser koncentrationen af hvert af de tilsatte tungmetaller til tid 0 og efter 5,5 timers henstand på rystebord.



Figur 3.6. Koncentrationen af tungmetal i vandfasen i den ikke-syreskyllede flaske. De sorte søjler viser koncentrationen til tid 0 - de hvide efter 5,5 timer.



Figur 3.7. Koncentrationen af tungmetal i vandfasen i den syreskyllede flaske. De sorte søjler viser koncentrationen til tid 0 - de hvide efter 5,5 timer.

Det ses af figur 3.6, at koncentrationen af hvert tungmetal i den ikke-syreskyllede flaske er steget svagt i løbet af de 5,5 timer forsøget varede. Betragtes figur 3.7, der viser tungmetalkoncentrationen i den syreskyllede flaske, ses samme svage stigning i løbet af de 5,5 timer, omend stigningen er lidt mindre. Forskellen i koncentrationsstigning i de to forsøg er dog ikke signifikant, og det vurderes derfor, at det ikke er nødvendigt at syreskylle glasvarerne inden brug.

3.2.3 Undersøgelse af adsorptionsligevægt

For at undersøge, hvordan ligevægten mellem vandfasekoncentration og den adsorberede mængde indstilledes, blev der opstillet forsøg med 3 forskellige tungmetalkoncentrationer. 3 opløsninger a 500 mL med 3 forskellige koncentrationer - 100, 1000 og 10.000 μg/L af hvert af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn - blev fremstillet ud fra stamopløsninger på 1000 μg/mL fortyndet med ultra rent vand. 1 g resin blev tilsat og vandprøver a 1 mL blev udtaget efter følgende kontakttider: 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 7; 10,5; 22 og 24 timer.

Undersøgelse af resinets kapacitet

Forsøg med meget høje koncentrationer af Cu blev udført for at undersøge, om resinets adsorptionskapacitet kunne blive begrænsende for metodens anvendelighed til kildesporing.
5 opløsninger med forskellig koncentration af Cu blev fremstillet - 100.000, 250.000, 500.000, 750.000 og 1.000.000 μg Cu/L. Der blev anvendt hhv. 0,197; 0,491; 0,983; 1,474 og 1,965 g kobbersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) og fyldt op til 500 mL med ultra rent vand ved fremstillingen af de 5 Cu-opløsninger. Til hver opløsning blev tilsat 1 g resin. Prøveudtagning (1 mL) blev foretaget efter følgende kontakttider: 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 6 og 22,5 timer.

3.2.4 Undersøgelse af adsorptionskinetik

Forsøgene blev udført for at undersøge, hvordan adsorptionshastigheden afhang af metalkoncentrationen i vandfasen ift. mængden af resin.
Der blev fremstillet 3 opløsninger a 500 mL med fire forskellige koncentrationer - 100, 500, 1000 og 10.000 μg/L af hvert af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn (fremstillet ud fra en stamopløsning på 1000 μg/mL). 1 g resin blev tilsat og vandprøver a 1 mL blev udtaget efter følgende kontakttider: 0; 0,0833; 0,167; 0,333; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 og 4,5 timer.

3.2.5 Undersøgelse af co-sorption med Na

Formålet med forsøget var at undersøge, om adsorptionen af tungmetaller blev påvirket af andre positivt ladede ioner i vandfasen, da der forekommer mange forskellige ioner i regnvandssystemer, bl.a. natrium (herefter Na^+) fra vejsalt. Dette blev gjort ved at

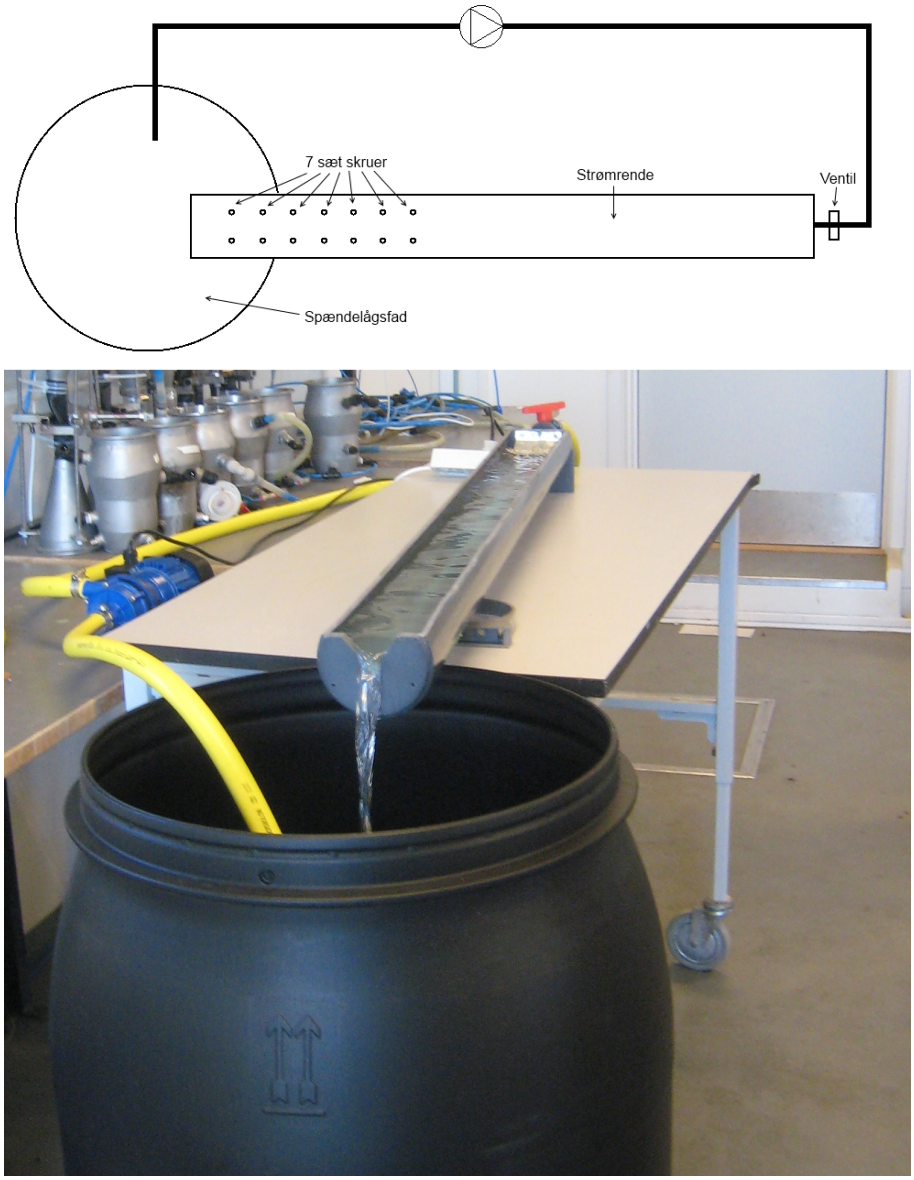
indsamle en mængde sne fra vejen og parkeringspladsen udenfor universitetets område. Sneen blev smeltet og filtreret - først gennem et grovfilter og derefter gennem et GF/F filter (0,7 μm). Indholdet af Na i sneen blev målt til ca. 1 g/L. Derefter blev 3 opløsninger med forskellig baggrundskoncentration af Na - 10.000, 100.000 og 1.000.000 μg/L - og en reference (demineraliseret vand uden tilsat Na) fremstillet. Alle 5 opløsninger havde samme volumen (500 mL), metalkoncentration (1000 μg Cu/L) og tilsat resinmængde (5 g), kun indholdet af Na varierede.
De 3 opløsninger med baggrundskoncentration af Na bestod af NaCl. En opløsning med 1.000.000 μg Na/L (2,54 g NaCl ad 1 L med demineraliseret vand) blev fremstillet, og ved fortynding af denne fremstilledes de to andre opløsninger - 10.000 μg Na/L og 100.000 μg Na/L.
For at opnå en metalkoncentration på 1000 μg Cu/L blev der til hver af de 5 prøveflasker (500 mL) tilsat 0,5 mL Cu-stamopløsning (1000 μg Cu/mL) og 5 g resin. Vandprøver a 1 mL blev udtaget til følgende tidspunkter: 0, 5, 10 og 20 min.

3.2.6 Undersøgelse af metalfrigivelse fra resinet

Forsøget blev lavet for at undersøge, om det adsorberede metal kunne desorbere ved henstand i demineraliseret vand i længere tid.
Der blev fremstillet 1 L jernopløsning indeholdende 2000 μg Fe/L (fremstillet ud fra en stamopløsning på 1000 μg Fe/mL), som blev tilsat 40 g resin. Efter en kontakttid på ca. 6 døgn blev koncentrationen i vandfasen bestemt til 0,16 μg Fe/L, dvs. 1840 μg Fe var adsorberet til resinet. Resinet blev delt i to portioner - 10 g og 30 g - som hver blev tilsat 1 L deminaliseret vand. Disse henstod i 65 dage, hvor der blev udtaget vandprøver a 2 mL efter 31 dage og 65 dage.

3.3 Undersøgelser af sorptionscellens egenskaber

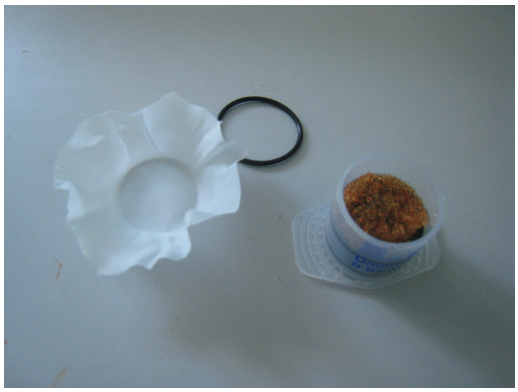
Sorptionscellen blev undersøgt ved en række strømrendeforsøg samt målinger af baggrundskoncentration i 4 regnvandsbassiner.
Der blev bygget en strømrende af et pvc-rør (Ø120), som blev skåret op og enderne lukket. En overløbskant blev udskåret i den ene ende af renden, og i den anden ende blev en slange med kugleventil påsat. Ventilen blev anvendt til at justere vandhastigheden i strømrenden. Et spændelågsfad (ca. 250 L) fungerede som vandbeholder, hvorfra vandet blev pumpet op gennem slangen og videre igennem renden for efterfølgende via overløbskanten at løbe tilbage til spændelågsfadet, se figur 3.8.



Figur 3.8. Øverst: skitse af den fremstillede strømrende. Nederst: billede af den fremstillede strømrende. Vand fra den spændelågsfadet pumpes op og løber gennem renden, hvorefter det recirkuleres. Før indløbet til selve renden var placeret en hane med en kugleventil til at regulere vandhastigheden.

3.3.1 Sorptionsceller

I strømrenden blev isat 7 sæt skruer (A2-stål), som fungerede som holdere til sorptionscellerne. Sorptionscellerne, se figur 3.9 og 3.10, blev fremstillet af en overskåret 50 mL engangsprøjte, et stykke stof og en o-ring.



Figur 3.9. Billede af sorptionscellens enkeltdele: en afkortet 50mL plastiksprøjte, stemplet danner en tæt bund, hvorpå resinet placeres, et stykke stof og en o-ring.

Figur 3.10. Den fremstillede sorptionscelle i samlet tilstand. Stoffet holdes fast omkring plastiksprøjtens åbning med o-ringen, så resinudslip undgås.

Det tilsatte resin udfyldte ikke hele voluminet inde i sprøjten, og det resterende volumen blev udfyldt med et inert medie - enten sand eller vand. Det inerte medie havde dels til formål at udfylde det resterende volumen, men vigtigst var, at det fungerede som diffusionsbegrænsning.

3.3.2 Udførsel af strømrendeforsøg

Forsøgene i strømrenden havde til formål at undersøge sammenhængen mellem eksponeringstid, vandfasekoncentration og den adsorberede mængde tungmetal, θ. På grund af det store vandvolumen i forhold til resinmængden ved strømrendeforsøgene kunne vandfasekoncentrationen af tungmetaller og pH holdes tilnærmelsesvist konstante, hvilket ikke var muligt i batchforsøgene. Desuden blev strømrenden anvendt til at efterligne forholdene i virkelige afløbssystemer, så test af sorptionscellens egenskaber i strømmende vand kunne undersøges.
Til forsøgene blev Zn anvendt som modelstof. Opbygningen af flowrenden med overløbskant bevirkede, at vandet var iltmættet. Anvendelsen af demineraliseret vand og postevand uden tilsat buffer bevirkede at pH-værdien lå omkring 7. Stabilitetsdiagrammet for Zn (se figur 2.6 på side 15) viser, at Zn er opløseligt under de givne forhold. Desuden antages, at adsorptionen af Zn direkte kan sammenlignes med det langt giftigere stof Cd, da de tilhører samme hovedgruppe i det periodiske system, ligesom deres stabilitetsdiagrammer er meget lig hinanden (se figur 2.6 på side 15).
Et forsøg blev udført med Cu som modelstof, hvilket udfældede undervejs i forsøget, se appendiks I. Det blev derfor vedtaget udelukkende at anvende Zn til forsøgene.
Spændelågsfadet (figur 3.8) blev fyldt med ca. 125 L vand, hvor 90% var demineraliseret vand og 10% var postevand. Der blev hovedsageligt anvendt demineraliseret vand for at mindske kalkindholdet i vandet, da kalkindholdet i postevand er meget højere, end det der forekommer i regnvand. Samtidig er ionstyrken i demineraliseret vand meget lille, så der blev tilsat 10% postevand for at øge denne.

Forsøget blev gentaget 6 gange med 3 forskellige Zn-koncentrationer - 1000, 4000 og 10.000 μg/L. Hver koncentration blev gentaget 2 gange med forskellig type sorptionscelle - med enten vand eller kvartssand som inert medie.
Ved hver gentagelse blev 7 sorptionsceller klargjort med 1 g resin i hver. De 7 sorptionsceller blev placeret i renden, hvor vandhastigheden ved alle gentagelser var 0,14 L/s. Der blev anvendt hhv. 0,57; 2,28 og 5,69 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ til de 3 forskellige Zn-koncentrationer (1000, 4000 og 10.000 μg/L). Der blev udtaget vandprøver a 5 mL til tiderne 0, 2, 4, 8, 12, 24, 32 og 48 timer, hvor der også blev målt pH og temperatur, ligesom en sorptionscelle blev udtaget til alle tider undtagen 0.
Sorptionscellerne blev analyseret ved at udtage resinet fra cellen. Resinmængden blev delt i 2 portioner (ca. 500 mg i hver) og destrueret som beskrevet i afsnit 3.1.3. Ekstraktet og vandprøverne blev eferfølgende analyseret ved ICP-OES som beskrevet i afsnit 3.1.4.

Undersøgelse af sorptionsceller med vand som inert medie

De tre gentagelser af ovenstående forsøg, hvor det inerte medie i sorptionscellerne var vand, blev udført ved at fylde det resterende volumen inde i hver celle med ca. 6 mL vand (svarende til ca. 1 cm mellem resin og nylondug).

Undersøgelse af sorptionsceller med kvartssand som inert medie

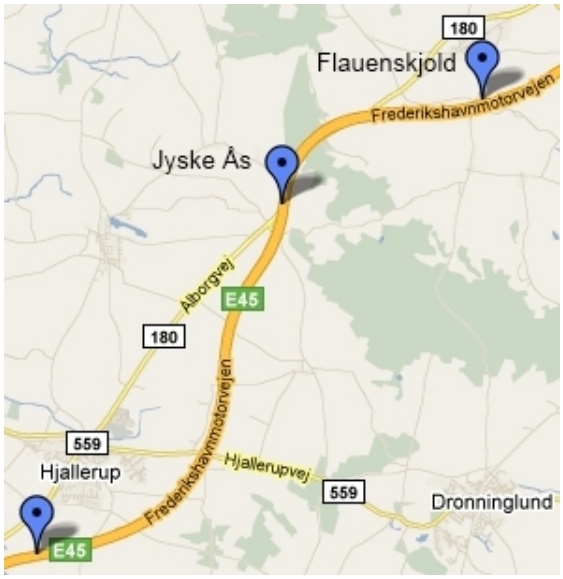
De tre gentagelser af ovenstående forsøg, hvor det inerte medie i sorptionscellerne var sand, blev udført ved at lægge et cirkulært filter (med porestørrelse 15 μm) over resinet, og derefter fylde 3,00 g kvartssand (0,4 - 0,9 mm) i cellen. Bunden af cellen (sprøjtens stempel) blev skubbet op, så voluminet mellem filter og nylondug blev udfyldt af sandet (svarede til ca. 0,3 cm).

3.3.3 Undersøgelse af adsorptionsligevægt ved anvendelse af sorptionsceller

For at undersøge, hvordan ligevægten mellem vandfasekoncentration og den adsorberede mængde tungmetal indstilledes, blev der opstillet forsøg med 3 forskellige tungmetalkoncentrationer. I 3 spande blev 3 opløsninger a 30 L med forskellige koncentrationer - 1000, 4000 og 10.000 μg/L Zn - fremstillet af hhv. 0,136 g, 0,546 g og 1,36 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (zinknitrat) opløst i demineraliseret vand (90%) tilsat postevand (10%). Til hver spand blev tilsat 4 sorptionsceller med 1 g resin i hver - 2 med vand som inert medie og 2 med sand som inert medie (se afsnit 3.3.2). Udtagning af prøver a 5 mL blev foretaget til tid 0 og efter 14 dage, ligesom sorptionscellerne blev analyseret efter 14 dage.

3.4 Bestemmelse af baggrundskoncentration i 4 udvalgte regnvandsbassiner

Forsøget havde til formål at teste sorptionscellerne i et virkeligt system ved at bestemme baggrundskoncentrationen af tungmetaller i 4 udvalgte regnvandsbassiner - tre i Nordjylland, se figur 3.11, og et nær Odense, se figur 3.12.

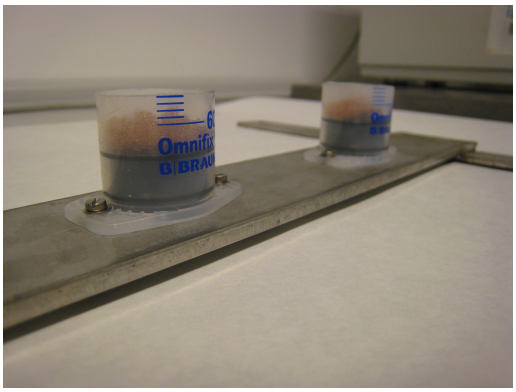


Figur 3.11. Placeringen af de tre regnvandsbassiner i Nordjylland.

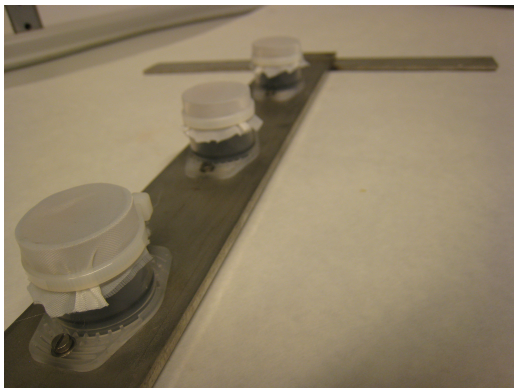
Figur 3.12. Placeringen af regnvandsbassinet i udkanten af Odense.

De tre regnvandsbassiner i Nordjylland blev navngivet efter lokalitet, således den nordligste blev kaldt „Flauenskjold“, den sydligste blev kaldt „Hjallerup“, og den midterste (lige ved afkørsel 15 på E45) blev kaldt „Jyske Ås“. Alle tre nordjyske bassiner var motorvejsbassiner, mens regnvandsbassinet nær Odense modtog afstrømmende regnvand fra et separatkloakeret industrikvarter.

Til forsøget blev fremstillet holdere til sorptionscellerne bestående af en plade i rustfrit stål påsvejst tværgående stivere, se figur 3.13 og 3.14. Der blev placeret 3 sorptionsceller på hver af de 3 holdere, som blev placeret tæt på indløbet i hvert af de tre regnvandsbassiner i Nordjylland. Efter 14 dage i regnvandsbassinet blev sorptionscellerne hentet hjem og efterfølgende analyseret. Der blev taget vandprøve både ved udsættelsen og ved hjemtagelse.



Figur 3.13. 2 af de 3 påmonterede sorptionsceller uden stof. I baggrunden ses den ene tværgående stiver.



Figur 3.14. De 3 påmonterede sorptionsceller med stof, som fastholdes af strips.

Baggrundskoncentrationen af tungmetaller i det fjerde regnvandsbassin, som lå i udkanten af Odense, blev undersøgt ved at hjembringe vand fra regnvandsbassinet. Tungmetalkoncentrationen blev bestemt som beskrevet for ligevægtsforsøgene med sorptionsceller i afsnit 3.3.3 dog uden Zn-tilsætning.

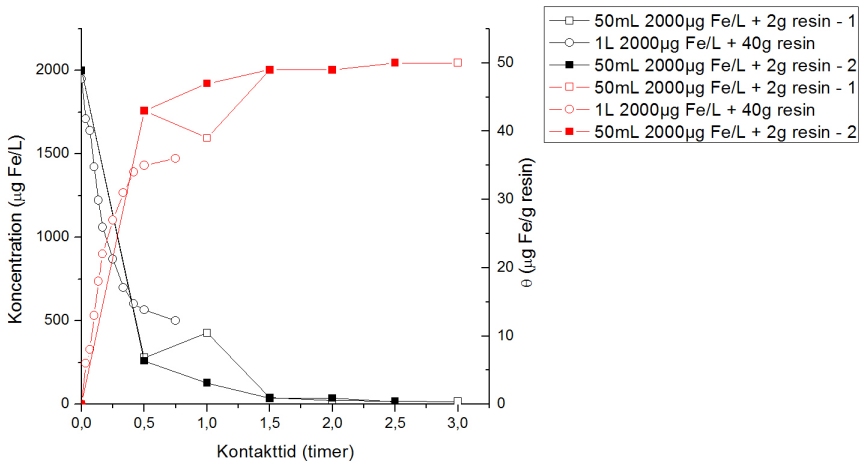
Resultater 4

Det følgende kapitel præsenterer resultaterne fra de udførte forsøg, hvor først adsorptionsmaterialets egenskaber undersøgtes i de indledende forsøg og batchforsøgene. Efterfølgende undersøgtes egenskaberne for sorptionscellen som system i strømrendeforsøgene og feltundersøgelserne.

4.1 Indledende forsøg

4.1.1 Undersøgelse af adsorptionsmaterialets anvendelighed til adsorption af tungmetaller

De indledende forsøg, som omhandlede anvendeligheden af adsorptionsmaterialet til kildesporing af tungmetaller, er præsenteret i figur 4.1. Her ses koncentrationen af Fe i vandfasen ved forskellige kontakttider med adsorptionsmaterialet. Ligeledes ses den adsorberede mængde Fe pr. g resin som funktion af tiden.



Figur 4.1. Koncentrationen af Fe i vandfasen over tid. De sorte linjer angiver vandfasekoncentrationen, som aflæses på venstre akse. De røde linjer viser den adsorberede mængde Fe pr. gram resin, θ, og aflæses på højre akse.

Det kan ses på figur 4.1, at adsorptionsmaterialet hurtigt fjerner Fe fra opløsningen. I løbet af de første 15 min er Fe-koncentrationen faldet til under halvdelen af startkoncentrationen. Desuden ses, at resinet har adsorberet næsten 100% af den tilsatte mængde Fe efter ca. 1,5 time, idet den tilsatte mængde Fe i alle tre tilfælde er 50 μg Fe/g resin.
Det vurderes, at den hastighed, hvormed resinet adsorberer Fe, er anvendelig til kildesporing, eftersom adsorptionen går langsomt nok til at kunne følges. Ligeledes ses det, at reproducerbarheden af adsorptionen god, da adsorptionen i de tre forsøg følger samme forløb.

4.1.2 Ekstraktion af tungmetaller fra resinet

Undersøgelserne af ekstraktionsmuligheder med to koncentrationer af HCl, to forskellige voluminer og forskellige kontakttider kan ses i tabel 4.1.

Tabel 4.1. Adsorberet og ekstraheret mængde Fe - den adsorberede mængde blev bestemt som den fjernede mængde fra vandfasen. Ved alle forsøg blev den adsorberede mængde Fe bestemt efter 2 timers adsorption.

Ekstraktionsvæske	Ekstraktions-tid	Adsorberet mængde	Ekstraheret mængde Fe	Ekstraheret mængde i % af adsorberet mængde
5 mL 0,5 N HCl	30 min	80 μg	3 μg	4%
5 mL 0,5 N HCl	30 min	90 μg	4 μg	5%
50 mL 0,5 N HCl	30 min	100 μg	7 μg	7%
50 mL 0,5 N HCl	30 min	100 μg	6 μg	6%
50 mL 0,5 N HCl	2 timer	100 μg	7 μg	6%
50 mL 0,5 N HCl	2 timer	100 μg	7 μg	6%
5 mL 5,0 N HCl	30 min	100 μg	70 μg	70%

I tabel 4.1 ses det, at den ekstraherede mængde Fe i alle 6 tilfælde, hvor 0,5 N HCl blev anvendt til ekstraktion, ligger i intervallet 4 - 7% af den mængde, som var adsorberet til resinet. Ved anvendelse af 50 mL 0,5 N HCl ekstraheres ca. dobbelt så meget Fe, som ved anvendelse af 5 mL 0,5 N HCl. Desuden ses det, at den ekstraherede mængde Fe blev forøget med en faktor 10, hvorved 70% af den adsorberede mængde ekstraheredes ved anvendelse af 5 mL 5,0 N HCl.
Det var dog ikke tilfredsstillende, at kun 70% af den adsorberede mængde Fe blev ekstraheret, så det blev undersøgt, hvorvidt det var muligt at ekstrahere 100% ved at destruere resinet - dvs. opløse resinet i syre.

4.1.3 Destruktion

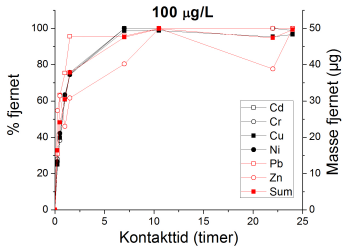
Destruktionsforsøgene havde til formål at undersøge, hvorvidt det var muligt at opløse resinet i syre og dermed sikre, at hele den adsorberede mængde tungmetal blev ekstraheret. Den koncentrerede saltsyre, HCl, opløste ikke adsorptionsmaterialet men ekstraherede ca. 100% af den adsorberede mængde tungmetal (bestemt ud fra vandfasekoncentrationen). Den koncentrerede salpetersyre, HNO_3, opløste adsorptionsmaterialet og ekstraherede

ca. 100% af den adsorberede mængde. Den koncentrerede salpetersyre, HNO_3, tilsat brintperoxid, H_2O_2, opløste resinet delvist og ekstraherede ca. 100% af den adsorberede mængde.
Da der ikke var nogen signifikant forskel på den ekstraherede mængde ved de tre forskellige ekstraktionsvæsker, blev det vurderet, at det var mest optimalt at anvende koncentreret HNO_3, idet resinet blev helt opløst.

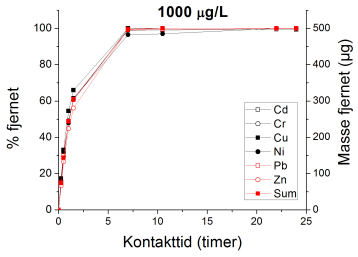
4.2 Batchforsøg

4.2.1 Undersøgelse af adsorptionsligevægt

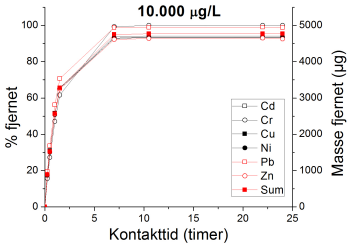
Forsøgene omhandlende undersøgelse af adsorptionsligevægten ved forskellige startkoncentrationer kan ses på figurerne 4.2, 4.3 og 4.4. Den tilsatte mængde af hvert af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn er hhv. 50, 500 og 5.000 μg i de tre opløsninger med koncentrationerne 100, 1000 og 10.000 μg/L. Til hver af de tre opløsninger er tilsat 1 g resin. Den fjernede mængde i procent kan aflæses på venstre akse og den fjernede masse af hvert tungmetal kan aflæses på højre akse.



Figur 4.2. Lav koncentration af tungmetaller.

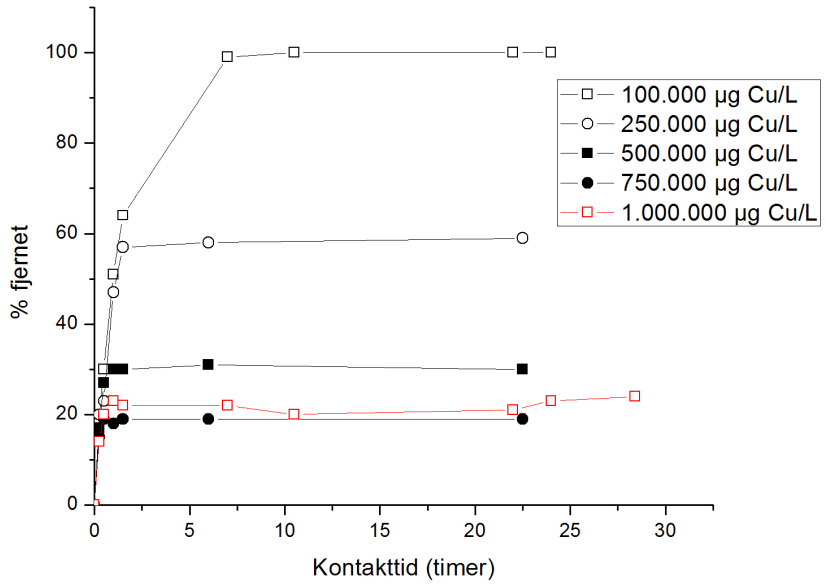


Figur 4.3. Middelhøj tungmetalkoncentration.



Figur 4.4. Høj koncentration af tungmetaller.

Figurerne 4.2, 4.3 og 4.4 viser, at ved lave og middelhøje startkoncentrationer adsorberes næsten 100% af tungmetallerne fra vandfasen. Det ser således ikke ud til, at der opstår ligevægt mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde. Derimod viser figur 4.5 på næste side, at resinet ikke adsorberer 100% af tungmetallerne i vandfasen ved høje tungmetalkoncentrationer (250.000 - 1.000.000 μg Cu/L).

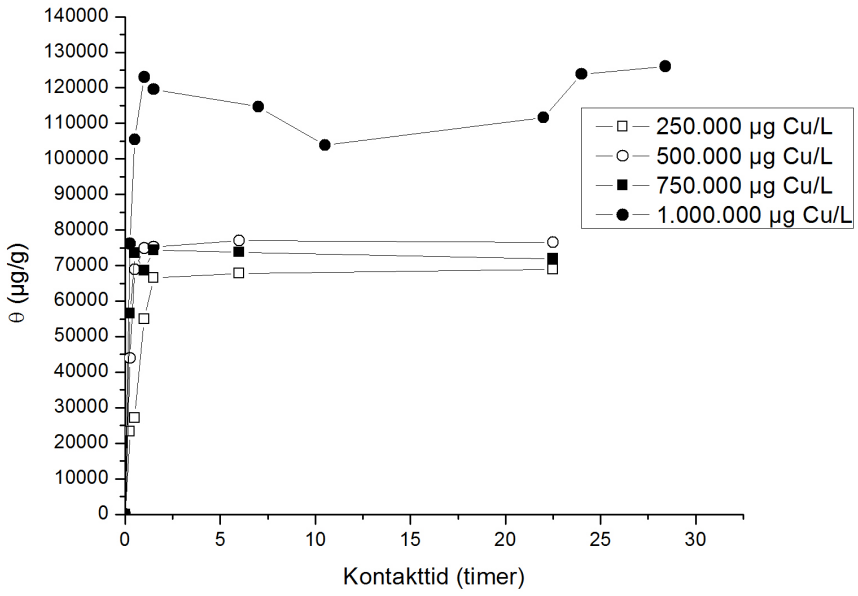


Figur 4.5. Adsorption med meget høje Cu-koncentrationer - 100.000, 250.000, 500.000, 750.000 og 1.000.000 μg Cu/L. Den tilsatte mængde Cu er hhv. 50.000, 125.000, 250.000, 375.000 og 500.000 μg. Der er anvendt 1 g resin.

Ved høje koncentrationer (250.000 - 1.000.000 μg/L) adsorberes mellem 20 og 60% af den tilsatte mængde tungmetal, se figur 4.5. Dette kan enten være tegn på, at der opnås ligevægt, eller at kapaciteten for resinet er opfyldt.

Undersøgelse af resinets kapacitet

Resinets kapacitet blev undersøgt ved adsorption mellem 1 g resin og 500 mL opløsninger med høje koncentrationer af Cu (250.000 - 1.000.000 μg Cu/L) - de samme forsøg som anvendt til at undersøge ligevægten (figur 4.5). Den adsorberede mængde Cu kan ses i figur 4.6.

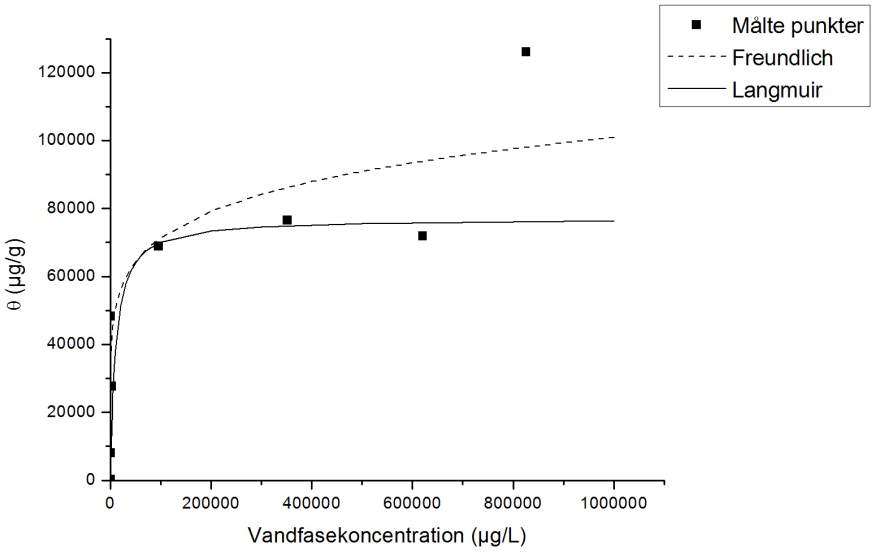


Figur 4.6. Den adsorberede mængde Cu pr. g resin for de fire højeste koncentrationer på figur 4.5.

Figur 4.6 viser fire opløsninger, hvor den adsorberede mængde var under 100% af den tilsatte. Det ses, at ved tre af opløsningerne er den adsorberede mængde ca. 70.000 μg/g resin. Ved den højeste koncentration på 1.000.000 μg/L blev der adsorberet ca. 120.000 μg/g.

Adsorptionsisotherm

Data fra ovenstående ligevægtsforsøg blev anvendt til bestemmelse af adsorptionsisotermen, som beskriver sammenhængen mellem koncentrationen af tungmetal i vandfasen ved ligevægt og den adsorberet mængde tungmetal pr. g resin. De målte punkter kan ses i figur 4.7 sammen med fittede Langmuir- og Freundlich-isotermer (se afsnit 2.4.2 på side 11).

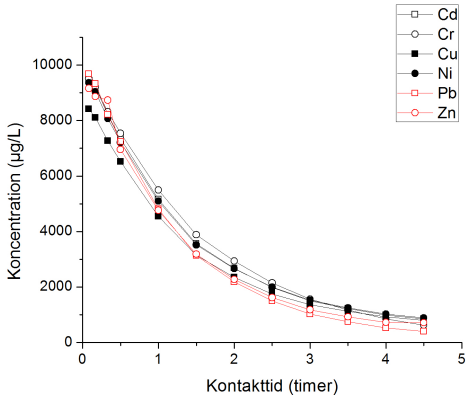


Figur 4.7. Adsorptionsisoterm for adsorptionen af tungmetal sammen med fittede Langmuir- og Freundlich-isotermer. De fittede værdier for Langmuir-isotermen: C_{max} = 77.000 μg/g og K_L = 0,0001 L/g. De fittede værdier for Freundlich-isotermen: n = 0,15 og K_F = 12650.

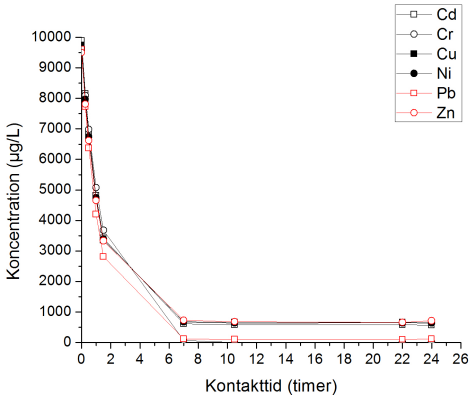
Det ses på figur 4.7, at de målte punkter tilnærmelsesvist følger Langmuir-isotermen, mens det kun er ved lave vandfasekoncentrationer, punkterne følger Freundlich-isotermen. Dette stemmer godt overens med forventningen om et monolag, beskrevet i afsnit 2.4.2 på side 11, hvor der er tale om kemisorption, dvs. en kemisk binding mellem resinet og tungmetallerne.
Resinets kapacitet, dvs. den maksimale adsorberede mængde tungmetal, θ_{max}, kan sammenlignes med C_{max} fundet ved at fitte Langmuir-isotermen, nemlig 77.000 μg/g. Produktdatabladet på resinet, se appendiks B, angiver en ionbytterkapacitet på min. 1,8 eq/L og en partikeldensitet på 1,22 g/mL. Eftersom ladningen af de fleste opløste tungmetaller er +2 svarer dette til $7,38 \cdot 10^{-4}$ mol tungmetaller/g resin. Molarmassen af de fleste af de anvendte tungmetaller (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn) ligger i intervallet 50 - 70 g/mol, og resinet bør derfor kunne adsorbere omkring 45 mg/g (45.000 μg/g) af de nævnte tungmetaller. Denne kapacitet er mindre end den i forsøgene bestemte på 77.000 μg/g, mens den stemmer godt overens med kapaciteten bestemt af Alyüz og Veli [2009] for et tilnærmelsesvist identisk ionbytterresin. Her var kapaciteten 26.270 - 46.550 μg/g for Cu. Det ionbytterresin Alyüz og Veli [2009] anvendte (DOWEX HCR S/S) havde en mindre partikeldiameter, og derfor kan det undre, at kapaciteten var mindre end for det anvendte i nærværende projekt (DOWEX HCR-W2), da overfladearealet øges ved mindre partikeldiameter. Producenten angiver en ionbytterkapacitet for DOWEX HCR S/S på min. 1,9 meq/mL mod min. 1,8 meq/mL for DOWEX HCR-W2, og kapaciteten for de to ionbytterresiner burde således have tilnærmelsesvis det samme, og ikke ca. en faktor 2 til forskel.

4.2.2 Undersøgelse af resinets affinitet for de valgte tungmetaller

Resinets affinitet for de udvalgte tungmetaller blev undersøgt med opløsninger, hvor de 6 tungmetaller var tilsat i samme koncentration (data fra kinetikforsøget (figur 4.8) og ligevægtforsøget med 10.000 μg/L (figur 4.9)). Resultaterne kan ses på nedenstående figurer 4.8 og 4.9.



Figur 4.8. Resinets affinitet for udvalgte tungmetaller. Der er tilsat 1 g resin til 500 mL opløsning med en startkoncentration på ca. 10.000 μg/L af hvert metal. Kontakttid mellem resin og tungmetalopløsning op til 4,5 timer.



Figur 4.9. Resinets affinitet for udvalgte tungmetaller. Der er tilsat 1 g resin til 500 mL opløsning med en startkoncentration på ca. 10.000 μg/L af hvert metal. Kontakttid mellem resin og tungmetalopløsning op til 24 timer.

Det ses, at der i det forsøg, hvor kontakttiden var op til 4,5 timer (afbildet på figur 4.8), ikke er signifikant større affinitet for et enkelt eller flere af metallerne. Der er dog en svag tendens til en lidt højere affinitet for Pb, eftersom Pb har den højeste startkoncentration (9.600 μg/L) og den laveste slutkoncentration (400 μg/L). Denne tendens underbygges af figur 4.9, som viser samme forsøgsopstilling, men hvor kontakttiden var væsentligt længere (24 timer). Pb-koncentrationen efter 1,5 time (2.800 μg/L) er lavere end koncentrationen af de andre tungmetaller (3.200 - 3.700 μg/L), og efter 7 timer, hvor ligevægt synes opnået, er koncentrationen af både Pb og Cr 100 μg/L, hvilket er lavere end koncentrationen af de resterende tungmetaller (600 - 700 μg/L).
På figur 4.9 kunne det se ud til, at der er en nedre grænse på ca. 500 μg/L for 4 af de 6 tungmetaller. Årsagen til dette kan dog ikke forklares, da vandfasekoncentrationen i forsøget med 100.000 μg Cu/L (figur 4.5) falder til nogle få μg/L.

4.2.3 Undersøgelse af adsorptionskinetik

Undersøgelsen af kinetikken for adsorptionen af tungmetaller til resinet blev vurderet ud fra summen af de tilsatte tungmetaller, da der, som nævnt i afsnit 4.2.2, ikke er en signifikant forskel i affiniteten for de enkelte tungmetaller.

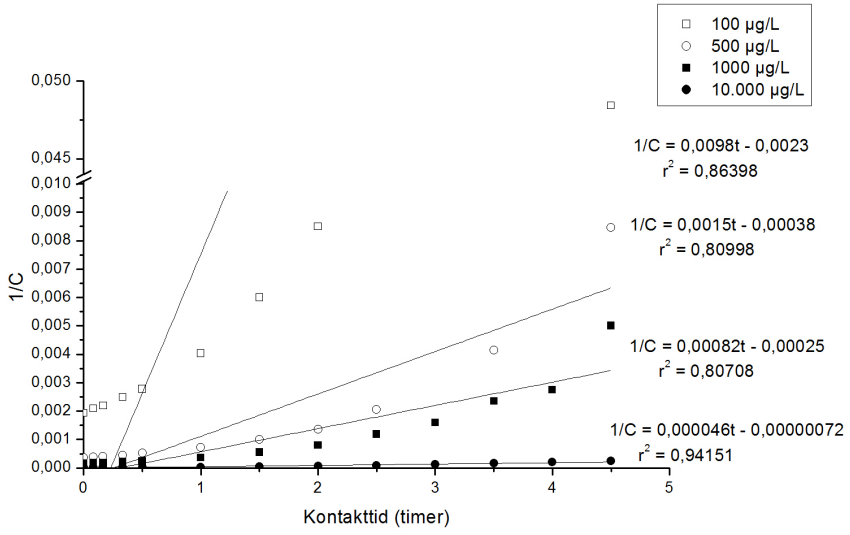
Alyüz og Veli [2009] har undersøgt et resin fra samme producent, som er tilnærmelsesvis identisk med det anvendte i nærværende projekt dog med mindre partikelstørrelse. Denne undersøgelse viser, at adsorptionskinetikken bedst beskrives med 2. ordens kinetik. Således blev det først forsøgt at beskrive adsorptionskinetikken med 2. ordens kinetik. Som beskrevet i afsnit 2.4.1 på side 9, giver et plot af $\frac{1}{C}$ som funktion af tiden en ret linie med ratekonstanten, k, som hældning, hvis reaktionshastigheden kan beskrives med 2. ordens kinetik, se ligning 4.1.

$$\frac{1}{C} = k \cdot t + \frac{1}{C_0} \tag{4.1}$$

hvor

C er koncentrationen
C_0 er koncentrationen til tid 0
t er tiden
k er ratekonstanten for fjernelsen

Nedenstående figur 4.10 er et eksempel på undersøgelsen af, om adsorptionen bedst beskrives med 2. ordens kinetik.



Figur 4.10. Undersøgelse af kinetik for fjernelsen af tungmetal fra vandfasen (sum af alle tungmetaller i opløsningen) - 2. ordens kinetik.

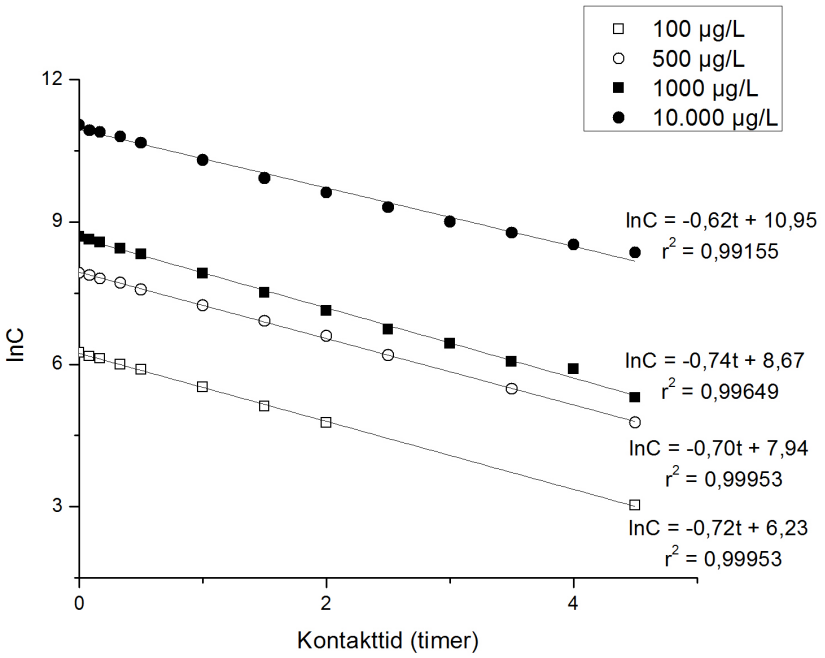
Figur 4.10 viser, at der er en tvivlsom lineær sammenhæng mellem $\frac{1}{C}$ og tiden. Den kvadrerede korrelationskoefficient, r^2, for de lineære fits ligger i intervallet 0,81 - 0,94.
Det blev derfor undersøgt, om 1. ordens kinetik var bedre til at beskrive adsorptionen af tungmetal, hvilket kan ses i figur 4.11. Som beskrevet i afsnit 2.4.1 på side 9 kan adsorptionshastigheden beskrives med 1. ordens kinetik, hvis et plot af $\ln C$ som funktion

af tiden giver en ret linie. Som det kan ses af ligning 4.2 er hældningen på den rette linie ratekonstanten, k, og skæring med 2. aksen er $\ln C_0$.

$$\ln C = -k \cdot t + \ln C_0 \tag{4.2}$$

hvor

C er koncentrationen
C_0 er koncentrationen til tid 0
t er tiden
k er ratekonstanten for fjernelsen

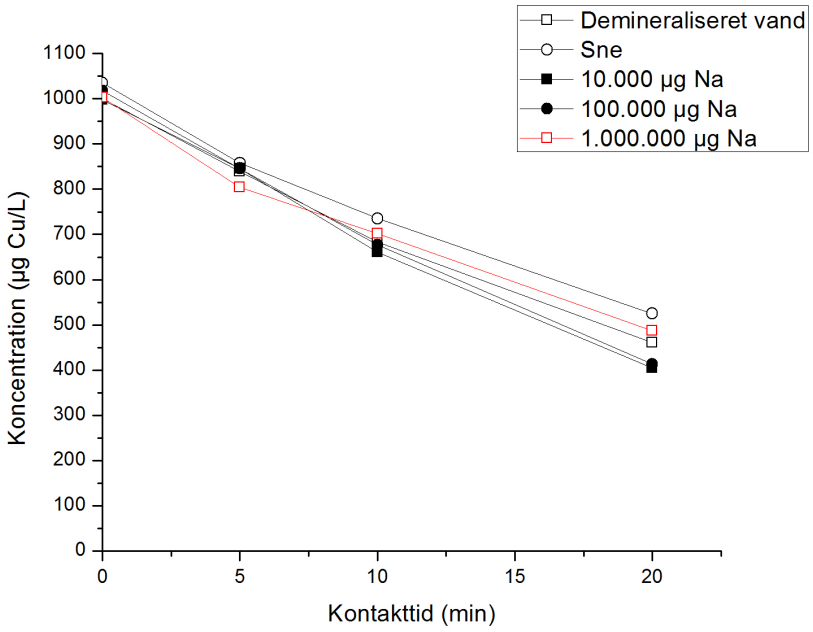


Figur 4.11. Undersøgelse af kinetik for fjernelsen af tungmetal fra vandfasen (sum af alle tungmetaller i opløsningen) - 1. ordens kinetik.

Figur 4.11 viser, at der er en lineær sammenhæng mellem den naturlige logaritme (ln) til koncentration og tiden, idet r^2 ligger i intervallet 0,9916 - 0,9995. Således ser det ud til, at fjernelsen af tungmetal fra vandfasen beskrives bedst med 1. ordens kinetik.
Det bemærkes, at adsorptionskinetikken beskriver adsorptionshastigheden under forudsætning af, at adsorptionen er langt fra kapacitetsbegrænsning. Når den adsorberede mængde tungmetal nærmer sig resinets kapacitet, må det forventes, at adsorptionshastigheden falder, pga. det faldende antal frie bindingssites.

4.2.4 Undersøgelse af co-sorption med Na

Påvirkningen af adsorptionen af tungmetal (Cu) ved høje baggrundskoncentrationer af andre positivt ladede ioner (Na^+) blev undersøgt, og resultatet kan ses i nedenstående figur 4.12.



Figur 4.12. Adsorption med forskellig baggrundskoncentration af konkurrerende ioner: 10.000, 100.000 og 1.000.000 μg Na/L samt smeltet sne, som bl.a. indeholder ca. 1 g Na/L. Demineraliseret vand fungerer som reference. 500 mL af hver opløsning indeholdende 1.000 μg Cu/L blev tilsat 5 g resin.

Figur 4.12 viser, at selv høje baggrundskoncentrationer af konkurrerende ioner (Na^+) tilsyneladende ikke påvirker adsorptionen af Cu. Alle fire batch med baggrundskoncentration af Na burde adsorbere Cu langsommere end referencen af demineraliseret vand, hvilket ikke er tilfældet. Opløsningen med høj baggrundskoncentration på ca. 1.000.000 μg Na/L og sne (der også indeholdt ca. 1.000.000 μg Na/L) har dog begge en lidt højere slutkoncentration i vandfasen end referencen, selvom denne tendens ikke synes signifikant. Det ser således ikke ud til, at Na^+-ioner i vandfasen påvirker kinetikken for adsorptionen af Cu.

4.2.5 Undersøgelse af metalfrigivelse fra resinet

Undersøgelsen af desorption i demineraliseret vand viste, at Fe ikke desorberer fra resinet, idet koncentrationen af Fe i vandfasen efter efter henstand i 31 dage i demineraliseret vand måltes til 0 μg/L i begge flasker. Ligeledes efter henstand i 65 dage. Det kan således konkluderes, at den adsorberede mængde Fe ikke desorberes i demineraliseret vand, selvom kontakttiden er lang.

4.2.6 Undersøgelse af det temporære aspekt

I afsnit 4.2.3 på side 37 vises det, at fjernelsen af tungmetal fra vandfasen følger et 1. ordens henfald, og det kan derfor antages, at den adsorberede mængde tungmetal kan beskrives på følgende måde:

$$\frac{dM_{metal,resin}}{dt} = k_\theta \cdot M_{resin} \cdot C_{metal,vand} \tag{4.3}$$

hvor

$M_{metal,resin}$ er massen af metal adsorberet til resinet
t er tiden
k_θ er ratekonstanten for adsorptionen
M_{resin} er massen af resinet
$C_{metal,vand}$ er koncentrationen af metal i vandet

Den specifikke mængde adsorberet metal, θ_{metal}, udtrykkes således:

$$\theta_{metal} = \frac{M_{metal,resin}}{M_{resin}} \tag{4.4}$$

Kombineres de to ligninger fås:

$$\frac{d\theta_{metal}}{dt} = k_\theta \cdot C_{metal,vand} \tag{4.5}$$

Eftersom den adsorberede mængde metal antages at være lig med den fjernede mængde fra vandfasen, kan ratekonstanten for adsorptionen, k_θ, kan findes ud fra 1. ordens udtrykket for fjernelsen af metal fra vandfasen:

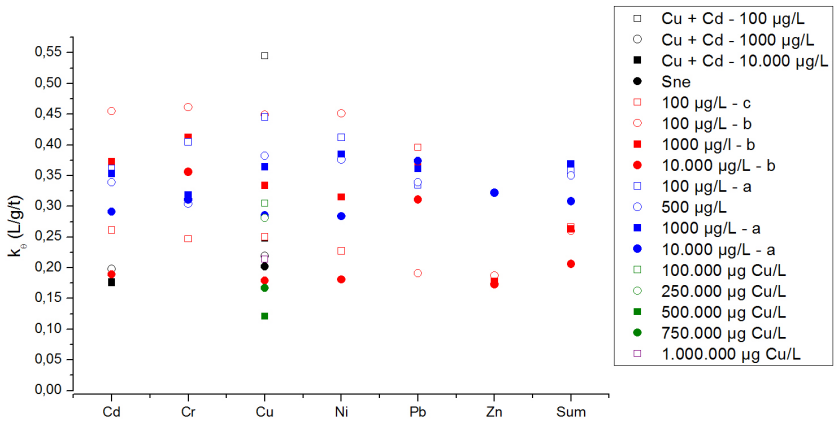
$$\frac{dC_{metal,vand}}{dt} = -k_C \cdot C_{metal,vand} \tag{4.6}$$

$$\frac{dM_{metal,resin}}{dt} = \frac{dC_{metal,vand}}{dt} \cdot V_{reaktor} \tag{4.7}$$

$$\frac{d\theta_{metal}}{dt} = \frac{dC_{metal,vand}}{dt} \cdot \frac{V_{reaktor}}{M_{resin}} = -k_C \cdot C_{metal,vand} \cdot \frac{V_{reaktor}}{M_{resin}} \tag{4.8}$$

$$\Rightarrow k_\theta = -k_C \cdot \frac{V_{reaktor}}{M_{resin}} \tag{4.9}$$

Variation af k_θ



Figur 4.13. k_θ udregnet for hvert enkelt tungmetal samt for summen af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn, fra forskellige forsøg med forskellige startkoncentrationer, voluminer og resinmængder.

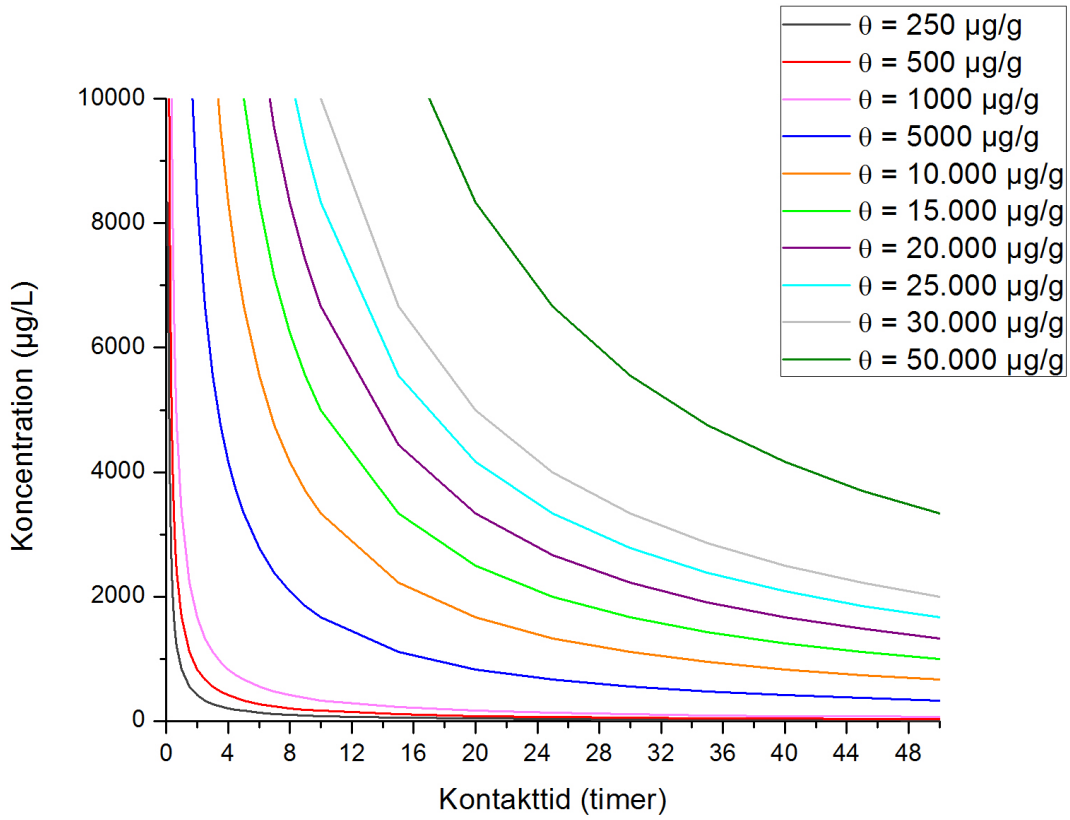
Ratekonstanten for adsorption, k_θ, er beregnet for mange af batchforsøgene, og værdierne kan ses på figur 4.13 og i tabel 4.2.

Tabel 4.2. Middelværdi og spredning på k_θ for de valgte tungmetaller samt summen af tungmetallerne.

	Middelværdi (L/g/t)	Spredning (L/g/t)
Cd	0,29	0,1
Cr	0,35	0,07
Cu	0,29	0,11
Ni	0,33	0,09
Pb	0,33	0,06
Zn	0,21	0,07
Sum	0,3	0,06

Som det ses på figur 4.13, er der lavet flest forsøg med Cu. Desuden ses det, at spredningen på k_θ for Cu (s = 0,11 L/g/t) er større end for de andre tungmetaller (s = 0,06 - 0,1 L/g/t). k_θ for Cu ligger i intervallet 0,12 - 0,54 L/g/t, og det er de laveste koncentrationer (100 - 1.000 μg/L), der har de højeste værdier for k_θ. Desuden er det interessant, at spredningen på k_θ for summen af tungmetaller i de forskellige batch (s = 0,06 L/g/t) i de fleste tilfælde er mindre end spredningen på k_θ for de enkelte tungmetaller. k_θ for summen af tungmetallerne ligger i intervallet 0,21 - 0,37 L/g/t. Det ses dog, at k_θ ikke er signifikant forskellig for de enkelte tungmetaller.

Middelværdien af alle k_θ-værdierne afbildet på figur 4.13 er 300 L/g/t, og denne værdi er anvendt til at optegne figur 4.14, som viser den formodede sammenhæng mellem tiden og den adsorberede mængde tungmetal ved konstant koncentration i vandfasen, når resinet holdes i suspension.



Figur 4.14. Den teoretiske, adsorberede mængde tungmetal (μg/g resin) afbildet som funktion af tiden og fastholdt koncentration i vandfasen.

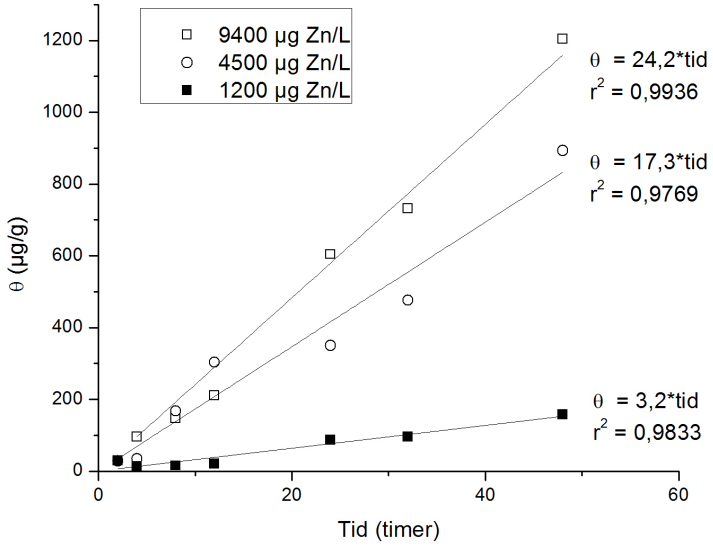
Optegnelsen af figur 4.14 bygger på en antagelse, om at den samme mængde tungmetal adsorberes ved lav koncentration i lang tid som ved høj koncentration i kort tid. Således vil det ud fra den adsorberede mængde tungmetal være muligt få en idé om den udledte mængde.
Ved en ikke urealistisk høj tungmetalkoncentration på ca. 3000 μg/L (den violette linie på figur 4.14) vil der efter ca. 24 timer være adsorberet 20.000 μg/g. Eftersom adsorptionskapaciteten for resinet blev bestemt til ca. 77.000 μg tungmetal/g resin vil kapaciteten således være opfyldt efter blot 4 døgn i kontakt med denne vandfasekoncentration. Indbygning af en diffusionsbegrænsning i sorptionscellen vil derfor være en god idé, så sorptionscellens levetid kan forlænges.

4.3 Rendeforsøg med sorptionsceller

Sorptionscellen blev undersøgt ved rendeforsøgene, hvor sorptionscellerne var placeret i en strømrende. Tungmetalkoncentrationen og pH i vandfasen kunne holdes tilnærmelsesvis konstante i rendeforsøgene pga. det store vandvolumen (ca. 125 L demineraliseret vand iblandet 10% postevand). Zn blev anvendt som modelstof og alle forsøgene blev udført med en vandhastighed på 0,14 L/s i strømrenden.

4.3.1 Strømrendeforsøg med anvendelse af sorptionsceller med vand som inert medie

Rendeforsøgene med sorptionsceller med vand som inert medie viste en tilnærmelsesvis retlinet stigning i den adsorberede mængde Zn som funktion af tiden, se figur 4.15. Ligeledes ses, at adsorptionshastigheden steg som funktion af vandfasekoncentrationen.



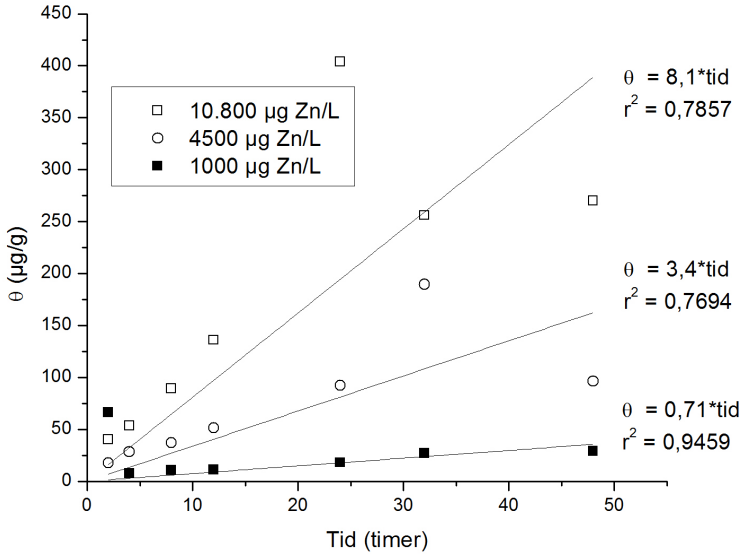
Figur 4.15. Den ekstraherede mængde Zn efter forskellige kontakttider i forsøg med sorptionsceller med vand og tre forskellige vandfasekoncentrationer - 1200, 4500 og 9.400 μg Zn/L.

Det ses af figur 4.15, at resinet ved den høje vandfasekoncentration (9.400 μg/L) efter 48 timers eksponeringstid har adsorberet 1.200 μg Zn/g. Kapaciteten for resinet blev således langtfra opfyldt ved den givne vandfasekoncentration.
På figur 4.15 ses det, at der for alle tre forsøg med forskellig vandfasekoncentration er en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem den adsorberede mængde Zn og opholdstiden i strømrenden. Hældningerne på linierne (adsorptionshastigheden) varierer fra 3,2 til 24,2 μg Zn adsorberet/time, hvor den laveste hældning opnås ved

en vandfasekoncentration på 1.200 μg Zn/L. Den højeste hældning opnås ved en vandfasekoncentration på 9.400 μg Zn/L.

4.3.2 Strømrendeforsøg med sorptionsceller med sand som inert medie

Rendeforsøgene, hvor sorptionscellerne er opbygget med kvartssand som inert medie, viste ligeledes en tilnærmelsesvis retlinet stigning i den adsorberede mængde Zn som funktion af tiden, se figur 4.16. Desuden ses, at adsorptionshastigheden steg som funktion af vandfasekoncentrationen.



Figur 4.16. Den ekstraherede mængde Zn efter forskellige kontakttider i forsøg med sorptionsceller med sand og tre forskellige vandfasekoncentrationer - 1000, 4500 og 10.800 μg Zn/L.

På figur 4.16 ses hældningen på linierne (adsorptionshastighederne) at være 3-5 gange lavere end det tilsvarende forsøg, hvor der anvendtes sorptionsceller med vand som inert medie. Adsorptionshastighederne varierer mellem 0,71 og 8,1 μg/g resin/time for vandfasekoncentrationer på hhv. 1000 og 10.800 μg/L. Kapaciteten for resinet blev således heller ikke opfyldt i dette forsøg efter 48 timers eksponeringstid.

Linearitet mellem adsorptionshastighed og vandfasekoncentrationen

Sammenhængen mellem adsorptionshastigheden og vandfasekoncentrationen ved strømrendeforsøgene er i de fleste tilfælde lineær ligesom ved batchforsøgene. Som tidligere vist er adsorptionshastigheden proportional med vandfasekoncentrationen, og lingning 4.10 må derfor gælde.

$$\frac{\theta_1(t)}{\theta_2(t)} = \frac{C_{vand,1}}{C_{vand,2}} \tag{4.10}$$

hvor

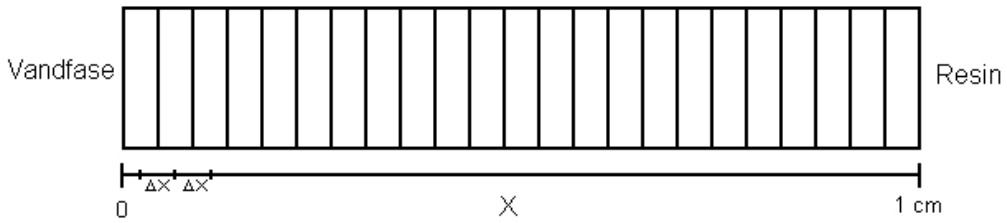
$\theta_n(t)$ er den adsorberede mængde tungmetal til tiden t ved vandfasekoncentration $C_{vand,n}$

Forsøgene med sorptionsceller med sand som inert medie opfylder ovenstående udsagn for alle tre vandfasekoncentrationer. Forsøgene med sorptionsceller med vand som inert medie opfylder kun udsagnet for den højeste og den laveste vandfasekoncentration, hvor forsøget med den midterste koncentration (4500 μg Zn/L) burde have en lavere hældning. Ved flere gentagelser af forsøgene vil dette sandsynligvis udjævnes, så alle vandfasekoncentrationer ved anvendelse af sorptionsceller med vand som inert medie også opfylder ligningen.

Forskellen i den adsorberede mængde tungmetal i forhold til vandfasekoncentrationen for de to typer af sorptionsceller skyldes med stor sandsynlighed, at transporten af tungmetal fra vandfasen gennem det inerte medie til resinet ikke udelukkende skyldes diffusion, men også advektion. Ved sorptionscellerne med vand som inert medie vil vandets bevægelser pga. strømningen få nylondugen til at bevæge sig, så der forekommer en slags omrøring i vandet. Denne kendsgerning bør blive om ikke fjernet, så minimeret ved anvendelse af kvartssand som inert medie, da sandet udfylder hele voluminet inde i sorptionscellen og dermed kan betragtes som relativt fast. Det ses af resultaterne fra forsøgene med de to typer sorptionsceller, at omrøringen tilsyneladende er minimeret ved anvendelse af sand, da den adsorberede mængde tungmetal efter 48 timers eksponeringstid er 3-5 gange højere for cellerne med vand som inert medie end for cellerne med sand.
Ligeledes kan forskellen i adsorptionshastighederne for de to typer sorptionsceller hænge sammen med, at den reelle „vej“ fra vandfasen til resinet i sorptionscellerne med sand som inert medie går gennem porerne i sandet. Længden bliver således længere end de 0,3 cm, som er tykkelsen af det inerte medie, og også længere end 1 cm, som er tykkelsen af det inerte medie i cellerne med vand.

4.3.3 Undersøgelse af koncentrationsgradienten gennem det inerte medie i sorptionscellen

Det antages, at adsorptionen af tungmetaller i rendeforsøgene var styret af hastigheden, hvormed tungmetallerne kunne diffundere gennem det inerte medie i sorptionscellen og ned til resinet. Som nævnt i afsnit 2.4.3 er den molekylære diffusion styret af en koncentrationsgradient og en diffusionskoefficient, som er stofspecifik.
Ved at opdele det inerte medie i sorptionscellen i et antal bokse (se figur 4.17) kan koncentrationsgradienten gennem det inerte medie estimeres.



Figur 4.17. Opdeling af sorptionscellen i et antal bokse. Sorptionscellen er skitseret, så afstanden, x, går fra vandfasen udenfor cellen til resinet i bunden af cellen. Δx er afstanden mellem boksenes midtpunkt.

Ved anvendelse af simpel Euler på diffusionsligningen (ligning 4.11) kan gradienten beregnes:

$$J = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \tag{4.11}$$

hvor

J er fluxen af molekyler $[g/(m^2 \cdot s)]$
D er diffusionskoefficienten (stofspecifik) $[m^2/s]$
C er koncentrationen $[g/m^3]$
x er afstanden [m]

$$\Delta M = J \cdot \Delta t \cdot A \tag{4.12}$$

hvor

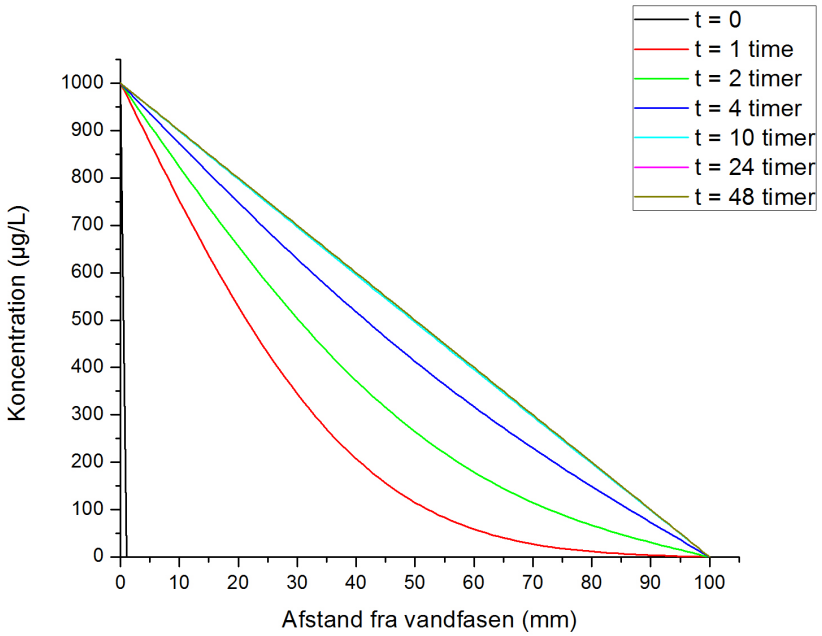
M er massen af molekyler, som transporteres [g]
t er tiden [s]
C er arealet af sorptionscellen $[m^2]$

$$\Delta M = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot \Delta t \cdot A \tag{4.13}$$

$$\Delta M = -D \cdot \frac{C(t + \Delta t) - C(t)}{\Delta x} \cdot \Delta t \cdot A \tag{4.14}$$

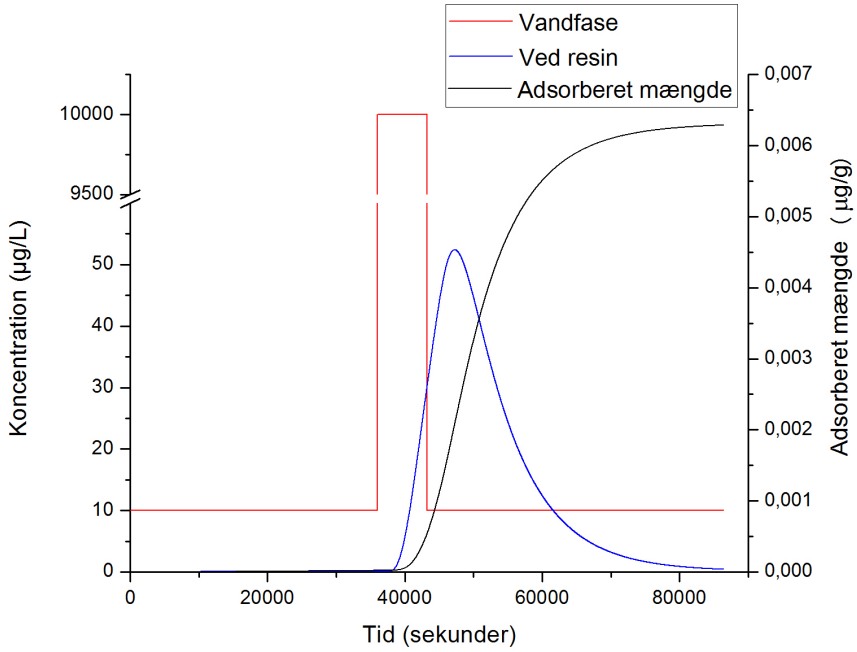
$$C(x, t + \Delta t) = \frac{M(t) + \Delta M}{\Delta x \cdot A} \tag{4.15}$$

Ovenstående ligninger blev anvendt i Pascal til at beregne koncentrationsgradienten gennem det inerte medie (vand) i sorptionscellen. Koncentrationen ved resinet blev sat til 0, så alt tungmetal i vandfasen adsorberedes. Tungmetalkoncentrationen i vandfasen og i den sidste boks helt inde ved resinet var således konstante. For at sammenligne beregningerne med forsøgene blev diffusionskoefficienten for Zn anvendt. Denne er ifølge Lide et al. [2010] $1,4 \cdot 10^{-9}\ m^2/s$.
Figur 4.18 viser koncentrationsgradienten gennem sorptionscellens inerte medie til forskellige tidsskridt ved en konstant vandfasekoncentration på 1000 μg/L. Efter ca. 10 timer opstår der ligevægt mellem den mængde Zn, som diffunderer ind i cellen, og den mængde, som adsorberes, idet koncentrationsgradienterne efter 10, 24 og 48 timer er sammenfaldende.



Figur 4.18. Koncentrationsgradienten gennem det inerte medie til forskellige tidsskridt ved en konstant vandfasekoncentration på 1000 μg/L.

I et virkeligt afløbssystem vil der være variationer i koncentrationen, og kortvarige udledninger med høje koncentrationer er ofte svære at spore pga. den korte varighed. Figur 4.19 viser koncentrationen i vandfasen og i den sidste boks før resinet samt den adsorberede mængde Zn ved en kortvarig udledning.

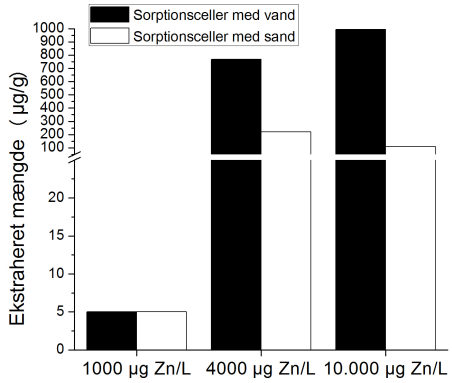


Figur 4.19. Konstant vandfasekoncentration på 10 μg/L med en kortvarig udledning på 10.000 μg/L fra t = 10 timer (36.000 sekunder) til t = 12 timer (43.200 sekunder). Koncentrationen af Zn i vandfasen og i den sidste boks før resinet aflæses på venstre akse, mens den adsorberede mængde Zn på resinet aflæses på højre akse.

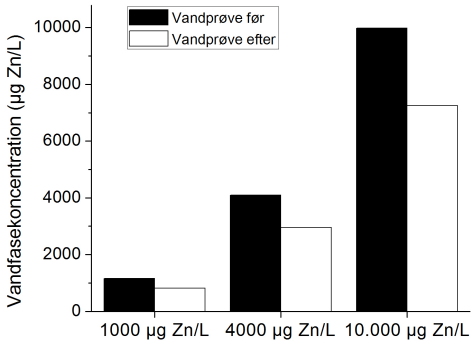
Det ses, at koncentrationsstigningen er forsinket i den sidste boks før resinet, ligesom der fortsat adsorberes Zn efter udledningen er stoppet. Ligeledes ses det, at den adsorberede mængde Zn er meget lille - ca. 0,006 μg efter 24 timer.
Transporten af tungmetal gennem det inerte medie er tilsyneladende ikke udelukkende styret af molekylær diffusion, idet den adsorberede mængde tungmetal ifølge modellen er væsentligt lavere end observeret ved strømrendeforsøgene. Ved en vandfasekoncentration på 1000 μg Zn/L skulle der ifølge modellen være adsorberet $5 \cdot 10^{-5}$ μg Zn efter 2 timers eksponeringstid med en diffusionskoefficient for Zn på $1,4 \cdot 10^{-9}$ m^2/s [Lide et al., 2010]. Strømrendeforsøgene resulterede i ca. 10 μg Zn adsorberet i cellen med sand efter 2 timer og ca. 20 μg Zn i cellen med vand. For at adsorbere disse mængder Zn har de reelle „diffusionskoefficienter“ været ca. $2 \cdot 10^{-5} m^2/s$ for cellen med sand og ca. $5 \cdot 10^{-5}$ m^2/s for cellen med vand. Disse værdier viser, at der spiller flere faktorer ind ved transporten af tungmetal gennem det inerte medie. Den mest åbenlyse faktor er advektion, idet vandfasen er i bevægelse i strømrendeforsøgene, og dermed også sætter vandet inde i cellerne samt tekstildugen over det inerte medie i bevægelse. Denne bevægelse af vandet inde i cellen mindskes ved anvendelse af sand som inert medie i sorptionscellen, så den adsorberede mængde efter samme eksponeringstid er mindre end ved anvendelse af vand som inert medie.

4.3.4 Undersøgelse af adsorptionsligevægt ved anvendelse af sorptionsceller

Forsøget havde til formål at bestemme ligevægten mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde Zn, når resinet var placeret i sorptionsceller.
4 sorptionsceller (2 af hver type) blev placeret i tre baljer med koncentrationerne 1.000, 4.000 og 10.000 μg Zn/L. Efter 14 dages henstand i baljerne blev den adsorberede mængde Zn målt, se figur 4.20. Vandfasekoncentrationen blev målt før og efter 14 dages henstand med sorptionsceller, se figur 4.21.



Figur 4.20. Den ekstraherede mængde Zn ved de to typer sorptionsceller.



Figur 4.21. Ændring i vandfasekoncentration ved ligevægtsforsøgene.

Figur 4.20 viser, at sorptionscellerne i alle tre tilfælde har adsorberet en mængde tungmetal. For de to opløsninger med højeste koncentrationer har sorptionscellerne med vand som inert medie adsorberet væsentlig større mængde Zn end sorptionscellerne med kvartssand som inert medie. Ved den lave Zn-koncentration havde de to typer af sorptionsceller adsorberet lige store mængder. Forsøgene blev foretaget uden omrøring, og forskellen i adsorberet mængde Zn for de to typer sorptionsceller viser, at selvom det inerte medie kun er ca. 0,3 cm tykt for cellerne med sand (mod ca. 1 cm for cellerne med vand), så er hastigheden, hvormed Zn diffunderer gennem det inerte medie, langsommere end for cellerne med sand. Dette hænger sammen med, at den reelle „diffusionsvej“, som går gennem porerne i sandet, er længere end 0,3 cm.
Den adsorberede mængde Zn for forsøget med lavest koncentration (1000 μg/L) er uforholdsvis lav i forhold til de to andre koncentrationer, hvor forskellen i adsorberet mængde er lille på trods af koncentrationsforskellen. Det er ikke muligt ud fra de tre forsøg at afgøre, hvorvidt der indstilles en ligevægt mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde Zn, da resinets kapacitet langt fra er opfyldt. Muligvis er adsorptionshastigheden blot meget langsom.
På figur 4.21 ses, at vandfasekoncentrationen efter 14 dage er faldet i alle tre tilfælde. For opløsningen indeholdende 1000 μg Zn/L svarer faldet i koncentration til 10.350 μg Zn som er fjernet. For opløsningerne indeholdende 4000 og 10.000 μg/L svarer koncentrationsfaldet til hhv. 33.990 μg og 82.110 μg.

Summeres de adsorberede mængder Zn for hver opløsning (tabel 4.3) ses det, at den adsorberede mængde Zn er væsentligt mindre, end der er fjernet fra vandfasen.

Tabel 4.3. Den adsorberede mængde Zn ved de to forskellige typer sorptionsceller og summen af alle 4 celler i hver af de tre opløsninger.

	Celler med vand som inert medie	Celler med sand som inert medie	Summeret mængde Zn adsorberet af de 4 sorptionsceller (4 g resin i alt)
1000 μg/L	10 μg/g	10 μg/g	20 μg
4000 μg/L	1538 μg/g	440 μg/g	1978 μg
10.000 μg/L	1990 μg/g	222 μg/g	2212 μg

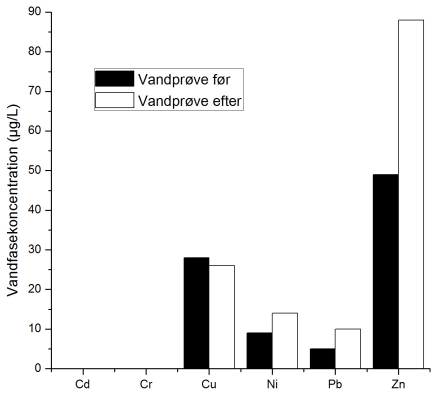
Årsagen til det store koncentrationsfald kendes ikke, men eftersom forsøgene blev udført uden omrøring, kan en forklaring være, at opløsningen ikke har været ordentligt opblandet ved prøveudtagningen på trods af forsøg på at undgå dette. Målingerne i vandfasen blev desuden foretaget ved enkeltbestemmelse. Ligeledes er der den mulighed, at nogle af tungmetallerne er udfældede eller adsorberede til andre overflader, f.eks. baljens inderside.

4.4 Bestemmelse af baggrundskoncentration i 4 udvalgte regnvandsbassiner

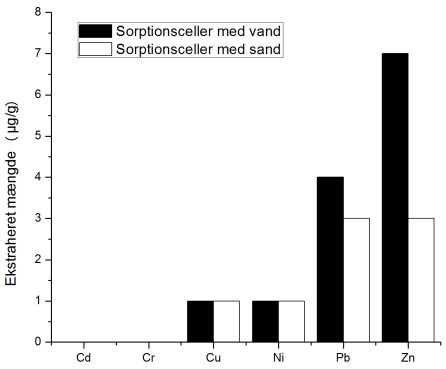
Forsøget havde til formål at afprøve sorptionscellerne i et virkeligt system ved at bestemme en tidsligt integreret værdi af den adsorberede mængde tungmetaller gennem 14 dage for 4 udvalgte regnvandsbassiner - et nær Odense og 3 i Nordjylland.

Odense

Koncentrationsbestemmelsen for regnvandsbassinet nær Odense foregik i laboratoriet med vand fra bassinet. Figur 4.22 viser koncentrationen af tungmetaller i vandet før sorptionscellerne blev placeret deri (tid 0) og efter 14 dages henstand med sorptionscellerne. Figur 4.23 viser den adsorberede mængde tungmetal pr. celle på de to typer sorptionsceller.



Figur 4.22. Ændring i vandfasekoncentration i vandprøven fra regnvandsbassinet i Odense efter henstand med sorptionsceller i 14 dage.

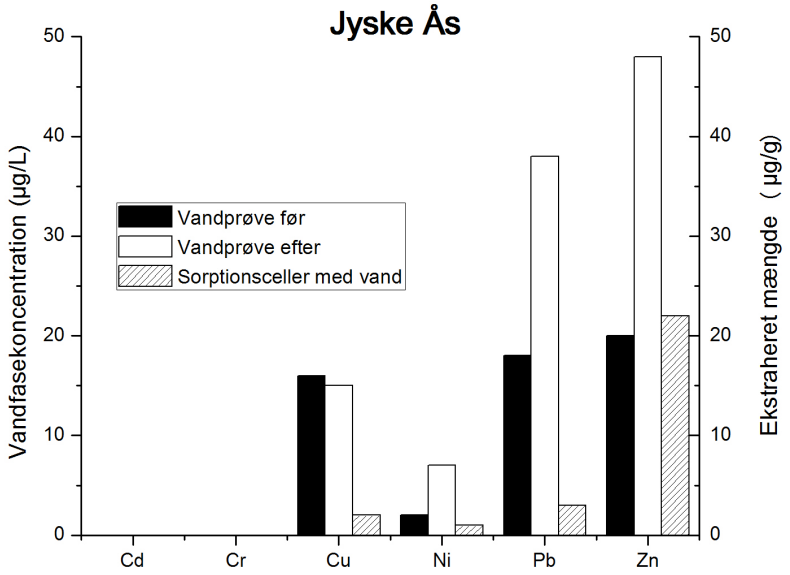


Figur 4.23. Den ekstraherede mængde tungmetal ved de to typer sorptionsceller efter henstand i vandprøven fra regnvandsbassinet i Odense.

Det ses, at begge typer sorptionsceller adsorberer en mængde af de tungmetaller, som forekommer i vandet (Cu, Ni, Pb og Zn). Af uforklarlige årsager stiger koncentrationen af Ni, Pb og Zn i vandet gennem de 14 dage. Det kunne muligvis skyldes, at noget af vandet er fordampet, men sandsynligvis nærmere, at der ikke har været ordentlig opblanding ved prøveudtagningen, som foregik ved enkeltbestemmelse.
Det ses, at sorptionscellerne med vand som inert medie adsorberer større mængder Pb og Zn end sorptionscellerne med kvartssand. For Cu og Ni er den adsorberede mængde lige stor for de to typer af sorptionsceller.

Jyske Ås

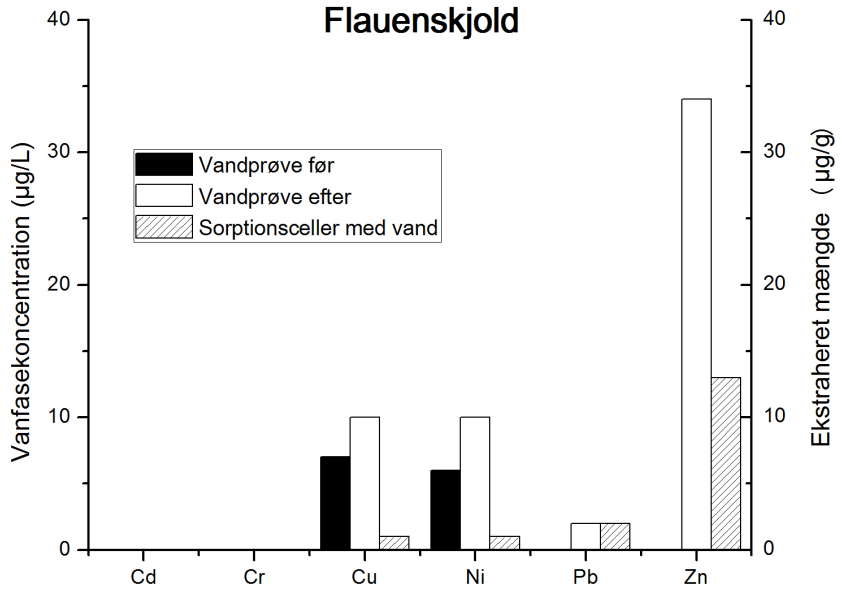
Bestemmelse af tungmetalkoncentrationen i de tre regnvandsbassiner i Nordjylland foregik ved udsættelse af 3 holdere med 3 sorptionsceller med vand som inert medie på hver. Holderne var placeret i regnvandsbassinerne i 14 dage.
Figur 4.24 viser koncentrationen i vandprøverne ved udsættelsen og hjemtagelsen samt den adsorberede mængde tungmetal på resinet (gennemsnit af de 3 celler) fra regnvandsbassinet ved afkørsel 15 på E45 - Jyske Ås.



Figur 4.24. Vandfasekoncentration i vandprøver fra regnvandsbassinet nær afkørsel 15 (Jyske Ås) udtaget på udsættelsestidspunktet (før) og på hjemtagelsestidspunktet (efter). Desuden ses den ekstraherede mængde tungmetal fra resinet - aflæses på højre akse.

Flauenskjold

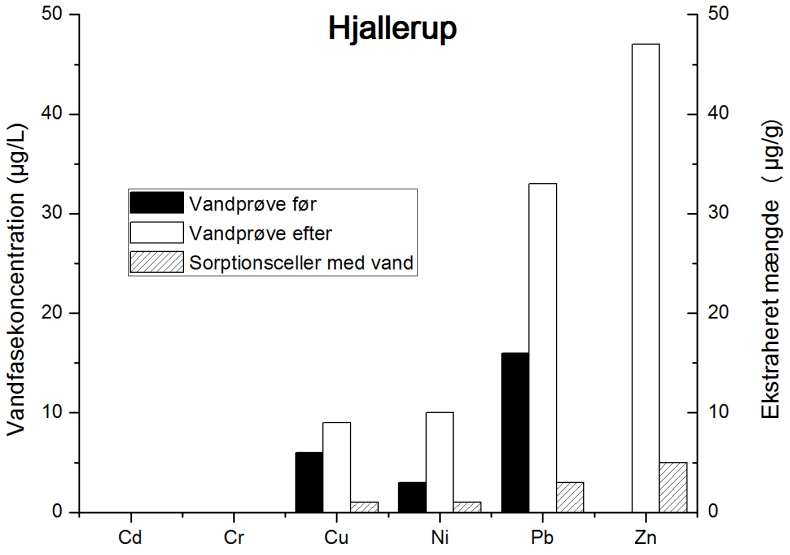
Figur 4.25 viser koncentrationen i vandprøverne ved udsættelsen og hjemtagelsen samt den adsorberede mængde tungmetal på resinet (gennemsnit af de 3 celler) fra regnvandsbassinet ved Flauenskjold.



Figur 4.25. Vandfasekoncentration i vandprøver fra regnvandsbassinet nær Flauenskjold udtaget på udsættelsestidspunktet (før) og på hjemtagelsestidspunktet (efter). Desuden ses den ekstraherede mængde tungmetal fra resinet - aflæses på højre akse.

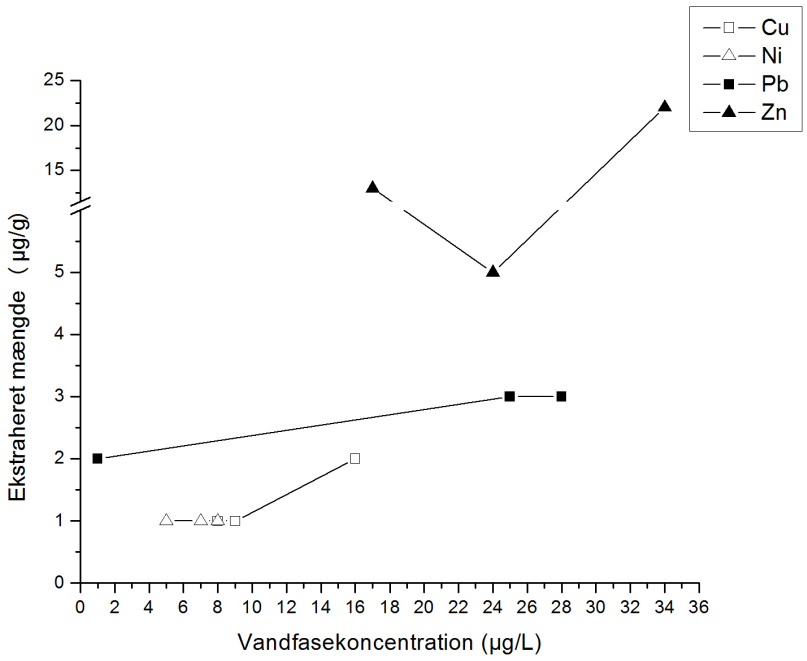
Hjallerup

Figur 4.26 viser koncentrationen i vandprøverne ved udsættelsen og hjemtagelsen samt den adsorberede mængde tungmetal på resinet (gennemsnit af de 3 celler) fra regnvandsbassinet ved Hjallerup.



Figur 4.26. Vandfasekoncentration i vandprøver fra regnvandsbassinet nær Hjallerup udtaget på udsættelsestidspunktet (før) og på hjemtagelsestidspunktet (efter). Desuden ses den ekstraherede mængde tungmetal fra resinet - aflæses på højre akse.

For alle tre regnvandsbassiner gælder, at der forekommer Cu, Ni, Pb og Zn i vandprøverne ved hjemtagelsen. I regnvandsbassinerne ved Flauenskjold og Hjallerup forekom der ikke Zn i vandprøverne ved udsættelsen, ligesom koncentrationen af alle tungmetallerne (Cu, Ni, Pb og Zn) steg i alle tre bassiner i løbet af de 14 dage. Forskellen i koncentrationen af tungmetallerne kan skyldes, at det efter en lang tørvejrsperiode havde regnet nogle dage før hjemtagelsen. Depositioner af bl.a. tungmetaller kunne således være blevet skyllet af motorvejen og ned i regnvandsbassinet.
Figurerne 4.24, 4.25 og 4.26 viser desuden, at de adsorberede tungmetaller er de samme, som de, der forekommer i vandfasen. Ni forekommer i alle tre regnvandsbassiner i lavest koncentrationen i vandfasen og er det tungmetal, der er adsorberet den mindste mængde af. Zn forekommer i højest koncentration i vandfasen i alle tre vandprøver ved hjemtagelse, og er det tungmetal, der er adsorberet den største mængde af.
Figur 4.27 viser sammenhængen mellem gennemsnittet af de målte vandfasekoncentrationer samt den adsorberede mængde for de 4 tungmetaller (Cu, Ni, Pb og Zn) i regnvandsbassinerne i Nordjylland.



Figur 4.27. Sammenhæng mellem gennemsnittet af de målte vandfasekoncentrationer og den adsorberede mængde tungmetal i de 3 nordjyske regnvandsbassiner.

Det ses, at forholdet mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde ikke er den samme tungmetallerne imellem. Dette skyldes formodentlig, at de målte vandfasekoncentrationer angiver det totale indhold af tungmetal i vandfasen - ikke kun den opløste fraktion, som kan adsorberes af sorptionscellerne. Figur 4.27 viser, at den adsorberede mængde af tungmetallerne Cu, Pb og Zn stiger med vandfasekoncentrationen. Den adsorberede mængde Ni er den samme for alle tre regnvandsbassiner, hvilket sandsynligvis skyldes, at der kun er en lille variation i vandfasekoncentrationen på mellem 5 og 8 μg/L. Det ser således ud til, at der er en sammenhæng mellem den adsorberede mængde tungmetal og vandfasekoncentrationen.
I alle tre bassiner adsorberes den største mængde Zn i forhold til vandfasekoncentrationen, mens mængden af adsorberet Pb er mindre i forhold til vandfasekoncentrationen. Dette kan forklares af stabilitetsdiagrammerne for tungmetallerne (se appendiks A), da Pb kan forekomme på både opløst og ikke opløst form ved pH omkring 7, mens en meget stor fraktion af Zn sandsynligvis forekommer på opløst form ved denne pH.

Forholdet mellem koncentrationerne af de enkelte tungmetaller i vandfasen tegner desuden det samme billede for alle tre regnvandsbassiner, hvilket sandsynligvis hænger sammen med den geografiske placering, idet bassinerne ligger med få kilometers mellemrum. Tungmetallerne i vandfasen stammer således ikke nødvendigvis kun fra det afstrømmende regnvand fra motorvejen, men ligeledes fra mineralske depositioner i jorden på de omkringliggende arealer. Dette bekræftes af figur 4.22 og 4.23, hvor det ses, at tungmetalkoncentrationerne fordeler sig anderledes i undersøgelserne med vand fra Odense, samt at den relative mængde adsorberet tungmetal i forhold til vandfasekoncentrationen er an-

derledes end i de nordjyske regnvandsbassiner. I regnvandet fra Odense er der adsorberet relativt mere Pb end i de nordjyske bassiner og relativt mindre Zn. Dette forklares af, at regnvandsbassinet i Odense modtager afstrømmende regnvand fra en anden type opland, nemlig et separatkloakeret industriområde, hvor der tidligere er konstateret udledninger af tungmetaller [Vollertsen et al., 2009b]. Tungmetallerne i vandet fra Odense stammer således fra en anden type kilde og forekommer derfor på en mere opløselig og biotilgængelig form, som kan adsorberes af sorptionscellerne.

Forsøgene med at udsætte sorptionsceller i regnvandsbassiner viser således, at sorptionscellerne giver et godt billede af indholdet af tilgængelige tungmetaller i vandfasen.

Diskussion 5

Adsorptionsmaterialets egenskaber

I starten af kapitel 3 beskrives de ønskede kriterier for et adsorptionsmateriale, som skal anvendes til kildesporing af tungmetaller. Egenskaberne for det anvendte adsorptionsmateriale, som var et ionbytterresin, blev undersøgt i forhold til de opstillede kriterier. Et af de vigtigste kriterier var homogeniteten af adsorptionsmaterialet, som skulle være høj, så de undersøgte egenskaber kunne forventes repræsentative ved gentagende anvendelse af resinet. Det anvendte adsorptionsmateriale blev bl.a. udvalgt på grund af en forventning om høj homogenitet. Ligeledes var indholdet af tungmetaller i selve resinet minimal ifølge produktdatabladet (se appendiks B) og undersøgelser foretaget i nærværende projekt (se afsnittet om destruktion i appendiks J).
Undersøgelserne af adsorptionskapaciteten viste, at ved god kontakt mellem resinet og vandfasen er kapaciteten af resinet ca. 77.000 μg tungmetal/g resin. Resinets kapacitet for tungmetaller er således meget høj i forhold til andre adsorptionsmaterialer, som f.eks. aktivt kul, chitosan og naturlige lermineraler (montmorillonit, kaolonit og calcit), der har en kapacitet på hhv. 6400 μg/g, 9900 μg/g ([Uzun og Güzel, 2000]) samt 5400, 4300 og 10.000 μg/g ([Wahba og Zaghloul, 2007]). Denne høje kapacitet tilsammen med den bestemte ratekonstant for adsorptionen på ca. 0,3 L/g/time bevirker, at resinet er anvendeligt til kildesporing af tungmetaller. Adsorptionshastigheden er som vist i afsnit 4.2.3 ligefrem proportional med vandfasekoncentrationen med ratekonstanten som proportionalitetsfaktor.
Resinets anvendelighed til kildesporing af tungmetaller understreges af undersøgelserne af resinets affinitet for tungmetallerne samt forsøgene med konkurrerende ioner, hvor adsorptionshastigheden ikke blev påvirket af selv meget høje koncentrationer af Na^+-ioner i vandfasen. Desuden viste undersøgelserne af metalfrigivelsen fra resinet, at der ikke forekommer desorption af de adsorberede tungmetaller ved henstand i vand, hvilket er en forudsætning for anvendelsen til kildesporing. Det vurderes således, at det undersøgte adsorptionsmateriale er særdeles anvendeligt til kildesporing af tungmetaller.

Adsorptionsisotermen for adsorptionen af tungmetaller blev undersøgt, og det blev vurderet, at Langmuir-isotermen bedst beskrev sammenhængen mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde tungmetal. Der kan dog sættes spørgsmåltegn ved

anvendelsen af adsorptionsisotermer i dette tilfælde, idet forsøgene har vist, at der ikke forekommer desorption. Adsorptionsisotermer beskriver ligevægten mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde, dvs. der er opnået ligevægt, når den mængde, der adsorberer, er lig med den mængde, der desorberer. Adsorptionsisotermen er dog alligevel anvendt i nærværende projekt som et værktøj til at bestemme den maksimale adsorberede mængde tungmetal, dvs., resinets kapacitet på 77.000 μg/g.

Metodens anvendelighed

Adsorptionsmaterialet blev anvendt som hovedkomponent ved fremstillingen af sorptionsceller til kildesporing. Der blev fremstillet to typer sorptionsceller med hhv. vand og kvartssand som inert medie. Det inerte medie havde til formål at sinke transporten af tungmetaller fra vandfasen til resinet, så sorptionscellens levetid kunne forlænges. Under samme forhold, som batchforsøgene blev udført ved (resinet i suspension i vandfasen), ville høje vandfasekoncentrationer på f.eks. 6000 μg/L opfylde resinets kapacitet efter 2 døgn (se figur 4.14 på side 43). Forsøgene med sorptionscellerne i strømrenden viste, at selv ved en høj vandfasekoncentration på 10.000 μg/L og efter en eksponeringstid på 2 døgn var resinets kapacitet langtfra opfyldt, idet sorptionscellerne med vand og kvartssand havde adsorberet hhv. 1200 og ca. 400 μg/g. Det inerte medie har således sinket transporten af tungmetal og dermed fungeret efter hensigten i begge typer af sorptionsceller.

Transporten af tungmetal fra vandfasen til resinet foregik ved diffusion gennem det inerte medie. Denne diffusion blev undersøgt ved at opstille en beregningsmodel baseret på Fick's 1. lov (ligning 2.10 på side 14) om molekylær diffusion. Det blev således klart, at transporten af tungmetal gennem det inerte medie ikke udelukkende var styret af molekylær diffusion, idet den adsorberede mængde tungmetal ifølge modellen var væsentligt lavere end observeret ved strømrendeforsøgene. Advektion spiller sandsynligvis den største rolle i transporten, idet bevægelserne i vandfasen spredes til tekstildugen og det inerte medie, så der fremkommer en slags omrøring.
Udvælgelsen af det inerte medie i sorptionscellen bygger således på en vurdering af, hvor meget transporten skal sinkes. Ved anvendelse af et mere fast inert medie, f.eks. en gel eller finere sand, kan advektionens indflydelse på tungmetaltransporten gennem det inerte medie sandsynligvis mindskes. Dette er dog ikke nødvendigvis optimalt, idet den adsorberede mængde tungmetal som nævnt bliver meget lille, hvis transporten udelukkende foregår ved diffusion. Det skal desuden bemærkes, at alle forsøg blev udført ved ca. $20°C$, hvor gennemsnitstemperaturen i et afløbssystem i Danmark er nærmere $10°C$. Dette har betydning for diffusionen, da diffusionskoefficienten er temperaturafhængig (ca. 3% pr. grad), og diffusionen i et afløbssystem vil således være ca. 34% langsommere end ved de udførte forsøg. Batch- og strømrendeforsøgene viste, at der er linearitet mellem den adsorberede mængde tungmetal, vandfasekoncentrationen og eksponeringstiden, og opholdstiden for en sorptionscelle med vand som inert medie vil således være over et halvt år, før der opstår kapacitetsbegrænsning ved en gennemsnitlig vandfasekoncentration på 4500 μg/L. Dette ses af figur 4.15 på side 44, hvor sorptionscellen har adsorberet ca. 800 μg Zn/g efter 2 døgns eksponeringstid, hvilket giver ca. 200 dage før kapaciteten er opfyldt. For sorptions-

celler med sand som inert medie vil opholdstiden kunne være ca. 5 gange så lang, da cellen med sand har adsorberet ca. 160 μg Zn/g i løbet af 2 døgn. Gennemsnitskoncentrationen på 4500 μg/L er meget høj, da separatkloakerede afløbssystemer ofte tørrer ud, og den reelle tid sorptionscellen ville kunne fungere, før kapaciteten er opfyldt, er sandsynligvis meget længere.

Effekten af ændringer i pH-værdien i vandfasen blev kun delvist undersøgt, da resinet ifølge produktdatabladet (se appendiks B) kan fungere i pH-intervallet 0 - 14. Et enkelt forsøg med at variere pH i intervallet 5 - 8 med Fe som modelstof blev udført, men Fe udfældede ved pH over 6 og kunne derfor ikke adsorberes af resinet. Som nævnt i afsnit 3.1.1 er resinet en cationbytter, som frigiver H^+-ioner ved adsorption af andre positivt ladede ioner, f.eks. tungmetaller. pH-værdien i alle batchforsøgene faldt derfor meget hurtigt (indenfor de første minutters adsorption) til omkring 1-3 afhængig af tungmetalkoncentrationen. pH i regnvand ligger omkring 6 - 8, men inde i sorptionscellen omkring resinet vil pH være meget lav ligesom ved batchforsøgene pga. frigivelsen af H^+-ioner. Det var således ikke nødvendigt at hæve pH i batchforsøgen for efterligne tilstandende ved adsorption af tungmetaller i et afsløbssystem.

Sorptionscellerne kan som nævnt kun adsorbere tungmetaller, som forekommer på opløst form i vandfasen. pH og redoxpotentiale har stor indflydelse på tilstandsformen for det enkelte tungmetal, hvilket ses af stabilitetsdiagrammet for tungmetallet. Tabel 5.1 viser tilstandsformen for udvalgte tungmetaller ved ligevægt under de forhold, som findes inde i sorptionscellen, og giver dermed et overblik over de tungmetaller, som kan forventes at kunne moniteres af sorptionsceller.

Tabel 5.1. Oversigt over nogle tungmetallers tilstandsform under forhold som i sorptionscellen, dvs. pH = 1-3 og højt redoxpotentiale.

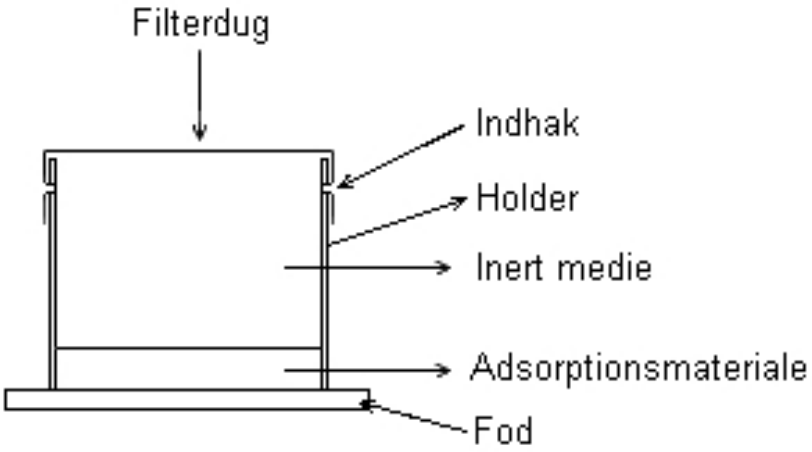
Tungmetal	Tilstandsform i regnvandet inde i sorptionscellen
As	På opløst form, men som negativt ladet ion, som ikke adsorberes af resinet
Cd	På opløst form
Cr	På opløst form
Cu	På opløst form
Fe	På opløst form ved pH under 2 ellers udfældet som hæpatit
Hg	på opløst form
Mn	På opløst form
Ni	På opløst form
Pb	På opløst form
Sb	Forekommer som mineral
Sn	Forekommer som mineral
Zn	På opløst form

Det ses, at de fleste af tungmetallerne forekommer på opløst form i cellen tæt på resinet, hvor der er et højt redoxpotentiale og pH = 1-3. Dette er dog ikke nødvendigvis helt korrekt, da stabilitetsdiagrammerne intet fortæller om hastigheden, hvormed overgangen

mellem de forskellige tilstandsformer sker. Det er således ikke sikkert, at udfældede mineraler bliver opløst, selvom pH inde i sorptionscellerne er lav.
De tungmetaller som ifølge tabellen forefindes som opløste ioner i afstrømmende regnvand omfatter bl.a. de meget giftige tungmetaller Cd, Hg og Pb. Dog kan de ligeledes giftige tungmetaller As og Sb sandsynligvis ikke moniteres ved anvendelse af sorptionscellerne.
Således kan udledninger og forekomster af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, til dels Fe, Hg, Mn, Ni, Pb og Zn med stor sandsynlighed kunne kildespores ved anvendelse af sorptionsceller.

Metoden i praksis

Fremstillingen af sorptionsceller er simpel og desuden ganske billig. Den dyreste del af sorptionscellen er selve holderen (se figur 5.1), som fastgøres i afløbssystemet, og hvori adsorptionsmaterialet placeres. Denne kan fremstilles af plastik, som ikke frigiver tungmetaller. Holderen skal have en fod, som kan anvendes til fastgørelse i kloakledningen f.eks. med skruer. Desuden skal filterdugen kunne fastholdes - enten ved at lave et indhak i holderens væg eller ved at fremstille holderen i 2 dele, som samles med et gevind, hvorimellem filterdugen placeres. Selvom fremstilling af holderen kan være dyr, er det muligt at genanvende den adskillige gange. Udvikling og fremstilling af holderen vil sandsynligvis beløbe sig til nogle hundrede kroner pr. celle afhængig af antallet, der fremstilles.



Figur 5.1. Skitse af sorptionscellen.

Inde i holderen placeres nogle få gram adsorptionsmateriale - i nærværende projekt er anvendt 1 g resin til hver sorptionscelle. Prisen for adsorptionsmaterialet er således kun nogle få kroner pr. celle. Filterdugen er blot en barriere til at holde adsorptionsmaterialet inde i cellen og stiller ikke specielle krav til type og kvalitet.
Det inerte medie inde i cellen kan, som i nærværende projekt, være vand eller kvartssand. Der kan også anvendes et andet alternativ, f.eks. en gel med samme diffusionshastighed som vand. En sådan gel blev anvendt af Thomas [2008].
Den totale pris for fremstillingen af sorptionsceller afhænger således af prisen på holderen, da de øvrige materialer kan anskaffes for ca. 10 - 20 kr pr. sorptionscelle. Eftersom holde-

ren kan genbruges, er den reelle pris ved fremstillingen og anvendelsen af sorptionsceller meget lav. Desuden skal påregnes omkostninger til ekstraktion og analyse af de adsorberede stoffer efter anvendelsen.

Sorptionscellerne har flere anvendelsesmuligheder i forbindelse med kildesporing i separatkloakerede afløbssystemer. Pga. de lave omkostninger ved fremstilling af sorptionscellen og den lange funktionstid (min. et halvt år) kan et antal celler placeres i strategiske knudepunkter i afløbssystemet og dermed anvendes til overvågning af hele afløbssystemet. Cellerne udskiftes eller hjemtages f.eks. 2 gange om året, hvorefter de analyseres og eventuelle abnormaliteter identificeres. Overvågning af afløbssystemet kan ligeledes foretages ved placering af sorptionsceller i regnvandsbassiner, så eventuelle udledninger fra deloplande opdages. Derefter kan sorptionscellerne anvendes ved begrundet mistanke om ulovlige udledninger fra enkelte virksomheder eller privatpersoner, hvor cellerne placeres op- og nedstrøms for de områder, der næres mistanke til. Efter et antal måneder indsamles cellerne og sendes til analyse.

Perspektivering 6

De fremstillede sorptionsceller kan anvendes til kildesporing, når det gælder om at identificere udlederen. De angiver dog intet om den udledte mængde, hvilket har lige så stor prioritet i forhold ved en eventuel retsforfølgelse af udlederen. Videreudvikling af sorptionscellerne er således tilrådeligt. Det kan være muligt at få et mål for den udledte mængde tungmetal ved at anvende mere end et adsorptionsmateriale i sorptionscellen eller ved at placere flere sorptionsceller med forskellige adsorptionsmaterialer sammen. De to eller flere adsorptionsmaterialer skulle have forskellige adsorptionsegenskaber - f.eks. i forhold til kinetik og adsorptionshastighed. Det kunne f.eks. være det anvendte resin, hvor den adsorberede mængde afhænger lineært af vandfasekoncentrationen og et andet adsorptionsmateriale, hvor den adsorberede mængde ikke afhænger lineært af vandfasekoncentrationen. En anden mulighed er at anvende mere end et inert medie - også med forskellige egenskaber. De inerte medier anvendt i nærværende projekt havde samme diffusionsegenskaber som vand, men et andet inert medie, som sinker diffusionen, kan måske give et fingerpeg om det tidsrum sorptionscellen har været i kontakt med høje tungmetalkoncentrationer. Ud fra figurer som figur 4.14 på side 43 kan det således blive muligt at få en idé om den udledte mængde tungmetal.

Der blev i nærværende projekt fokuseret på sorptionscellernes anvendelse til kildesporing, men det udelukker ikke andre anvendelsesmuligheder. Metoden med sorptionsceller fungerer ved diffusion og adsorption, der ikke kræver en ekstern energikilde, og kan derfor karakteriseres som passiv prøvetagning. Passiv prøvetagning kan anvendes ved overvågning af bl.a. søer, åer, kystvande, grundvand og som i nærværende projekt afløbssystemer med dertilhørende regnvands- og forsinkelsesbassiner. Passiv prøvetagning har utallige anvendelsesmuligheder, da der opnås en middelværdi over længere tid, ligesom det er den opløste (biotilgængelige) fraktion, som moniteres. Ligeledes er der lave omkostninger ved anvendelsen, idet selv cellen er billig at fremstille og anbringe, og tilsyn med prøvetagningen er minimal. Dog kan der forekomme fouling pga. både sediment og biofilm, som kan påvirke moniteringen i negativ retning. Desuden bør metoden udvikles, så det bliver muligt at kalibrere prøvetagningen og dermed kunne estimere middelkoncentrationer i vandfasen.

Konklusion 7

Nærværende projekt har undersøgt anvendeligheden af en adsorptionsbaseret metode til kildesporing af tungmetaller i separatkloakerede afløbssystemer. Et adsorptionsmateriale blev undersøgt ved en række batchforsøg, og to typer sorptionsceller indeholdende det pågældende adsorptionsmateriale blev undersøgt og afprøvet i laboratoriet ved et antal strømrendeforsøg samt ved feltundersøgelser i regnvandsbassiner.
Den adsorptionsbaserede metode til kildesporing af tungmetaller stiller en række krav til det anvendte adsorptionsmateriale mht. homogenitet, adsorptionshastighed, kapacitet, affinitet for tungmetaller, ekstraktionsmuligheder, adsorptionsmaterialets indhold af tungmetaller samt adsorptionsmaterialets evne til at fastholde adsorberede tungmetaller. Disse egenskaber blev undersøgt for et ionbytterresin, DOWEX HCR-W2, som blev anvendt som adsorptionsmateriale. Resinets egenskaber i forhold til adsorption af tungmetaller blev vurderet som værende anvendelige til kildesporing, idet kapaciteten var meget høj (77.000 μg/g), og adsorptionshastigheden tilpas langsom til, at resinets kapacitet ikke bliver begrænsende for anvendeligheden til kildesporing. Samtidig var adsorptionshastigheden ved $20°C$ hurtig nok til at tungmetallerne kunne moniteres, ligesom resinets affinitet for tungmetallerne var høj. Adsorptionshastigheden blev desuden ikke påvirket af selv meget høje koncentrationer af konkurrerende ioner (Na^+) i vandfasen. Selve resinet indeholdt kun begrænsede mængder tungmetaller, som ikke forstyrrede ekstrationen af adsorberede tungmetaller. Det var desuden muligt at ekstrahere 100% af de adsorberede tungmetaller, hvilket øger anvendeligheden af resinet til kildesporing.
Det undersøgte resin blev anvendt til fremstilling af sorptionsceller, som var en enhed, der kunne udsættes i afløbssystemer eller regnvandsbassiner. Sorptionscellerne indeholdt adsorptionsmaterialet samt et inert medie, der skulle sinke transporten af tungmetaller fra vandfasen til resinet. Der blev anvendt to slags inert medie - vand og kvartssand (0,4 - 0,9 mm). Tungmetaltransporten gennem det inerte medie foregik bl.a. ved diffusion, hvilket gjorde at levetiden for sorptionscellen, dvs. før adsorptionen blev kapacitetsbegrænset, blev øget væsentligt. Det vurderes, at levetiden for de fremstillede sorptionsceller ved anvendelse til kildesporing i afløbssystemer er min. et halvt år, idet strømrendeforsøgene viste, at der var en lineær sammenhæng mellem vandfasekoncentrationen, eksponeringstiden og den adsorberede mængde tungmetal.
Feltundersøgelserne viste, at sorptionscellerne kan monitere de tungmetaller, som forekommer i vandfasen. Dog adsorberes kun de opløste fraktioner, og de relative adsorberede mængder er derfor forskellige fra forholdet mellem vandfasekoncentrationerne.

Litteratur

Alyüz og Veli, **2009**. Bilge Alyüz og Sevil Veli. *Kinetics and equilibrium studies for removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins.* Journal of Hazardous Materials, 2009.

Andersen, **2006**. Peter Hjortdal Andersen. *Kloakering. Afløbssystemer, formål og indretning*, Efteruddannelsesudvalget for bygge/anlæg og industri, Undervisningsministeriet, 2006.

Arnbjerg-Nielsen og Johansen, **2002**. Karsten Arnbjerg-Nielsen og Niels Bent Johansen. *Krav til regnbetingede udledninger i forhold til Vandrammedirektivet*, IDA Spildevandskomitéen, 2002.

Atkins og Paula, **2006**. Peter Atkins og Julio de Paula. *Atkin's Physical Chemistry.* ISBN: 978-0198700722, 8. udgave. Oxford University Press, 2006.

By- og landskabsstyrelsen. *By- og landskabsstyrelsen.*

By- og Landskabsstyrelsen, **2008**. By- og Landskabsstyrelsen. *Punktkilder 2008*, By- og Landskabsstyrelsen, 2008.

Christensen, Adeler, og Linde, **2003**. Gitte Christensen, Ole Fritz Adeler, og Jens Jørgen Linde. *Miljørapport nr. 43, 2003 - Industriernes spildevandsudledning i byernes økologiske kredsløb*, Miljøstyrelsen, 2003.

Hvidtved-Jacobsen, Vollertsen, og Nielsen, **2010**. Thorkild Hvidtved-Jacobsen, Jes Vollertsen, og Asbjørn Haaning Nielsen. *Urban and Highway Stormwater Pollution: Concepts and Engineering.* ISBN: 978-1439826850, 1. udgave. CRC Press, 2010.

Kjølholt, Stuer-Lauridsen, Fog, og Havelund, **1999**. Jesper Kjølholt, Frank Stuer-Lauridsen, Carsten Fog, og Sven Havelund. *Miljørapport nr. 475, 1999 - Kildesporing af miljøfremmede stoffer i kloaknet*, Miljøstyrelsen, 1999.

Larsen og Neerup-Jensen, **2003**. Torben Larsen og Ole Neerup-Jensen. *Miljørapport nr. 871, 2003 - Tilbageholdelse af sedimenterbart stof og miljøfremmede stoffer i regnvandsbassiner i afløbssystemer*, Miljøstyrelsen, 2003.

Lide, Haynes, Baysinger, Berger, Frenkel, Goldberg, Kehiaian, Kuchitsu, Roth, og Zwillinger, **2010**. David R. Lide, W. M. Haynes, Grace Baysinger, Lev I. Berger, Michael Frenkel, Robert N. Goldberg, Henry V. Kehiaian, Kozo Kuchitsu, Dana L. Roth, og Daniel Zwillinger. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 90. udgave. CRC Press, 2010.

Miljøministeriet, **2010**. Miljøministeriet. *Bekendtgørelse nr. 48 af 13/01/2010*. `https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=129843#K10`, 2010.

Sorbisense A/S. *Sorbisense A/S*. `http://www.sorbisense.dk`.

Thomas, **2008**. Philip Thomas. *Metals Pollution Tracing in the Sewerage Network using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique*. 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, 2008, 2008.

Thomsen, Møller, og Skærlund, **2009**. Morten Haugaard Thomsen, Mikael Møller, og Bent Skærlund. *Ny metode til kildesporing af tungmetaller i afløbssystemer*. danskVAND, 2009.

Uzun og Güzel, **2000**. Ilhan Uzun og Fuat Güzel. *Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon and Comparison of Percent Adsorption Results of Activated Carbon with those of Some Other Adsorbents*. Turk J Chem, 2000.

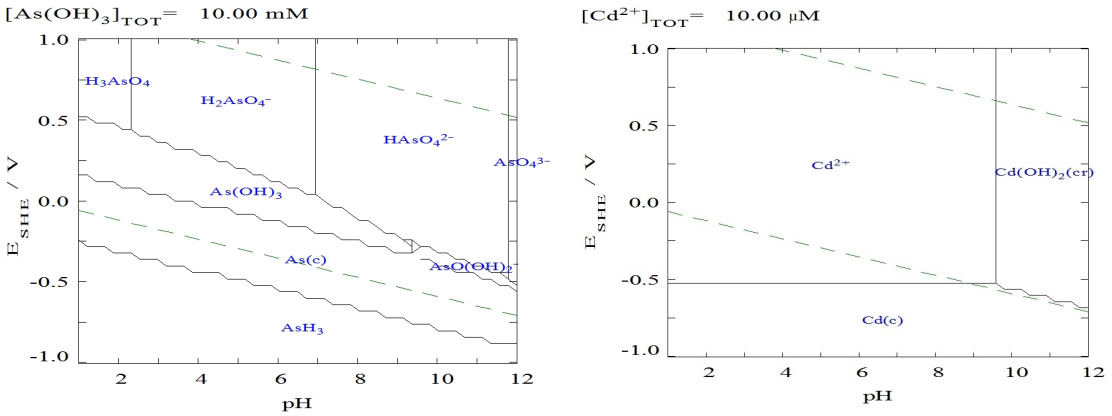
Vollertsen, Hvidtved-Jacobsen, Wium-Andersen, og Nielsen, **2009a**. Jes Vollertsen, Thorkild Hvidtved-Jacobsen, Tove Wium-Andersen, og Asbjørn Haaning Nielsen. *Regnvand er ikke det rene vand*. Spildevandsteknisk Tidsskrift nr. 4, 2009.

Vollertsen, Lange, Pedersen, Hallager, Brink-Kjær, Laustsen, Bundesen, Brix, Arias, Nielsen, Nielsen, Wium-Andersen, og Hvitved-Jacobsen, **2009b**. Jes Vollertsen, Kenn H. Lange, Jan Pedersen, Per Hallager, Annette Brink-Kjær, Anne Laustsen, Vibeke W. Bundesen, Hans Brix, Carlos Arias, Asbjørn H. Nielsen, Nanna H. Nielsen, Tove Wium-Andersen, og Thorkild Hvitved-Jacobsen. *Advanced stormwater treatment – comparison of technologies*. 11th Nordic Wastewater Conference (NORDIWA), 2009.

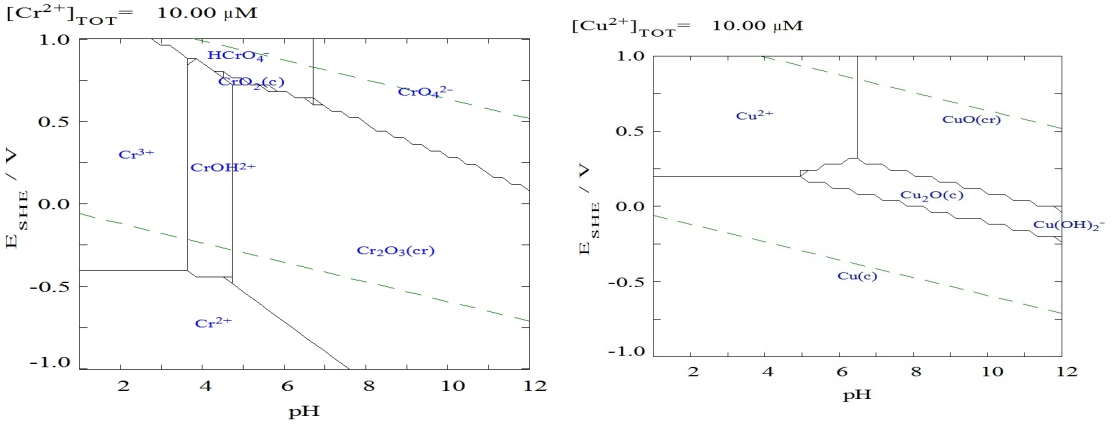
Wahba og Zaghloul, **2007**. M.M. Wahba og A.M. Zaghloul. *Adsorption Characteristics of Some Heavy Metals by Some Soil Minerals*. Journal of Applied Sciences Research, 2007.

Stabilitetsdiagrammer for As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn og Zn

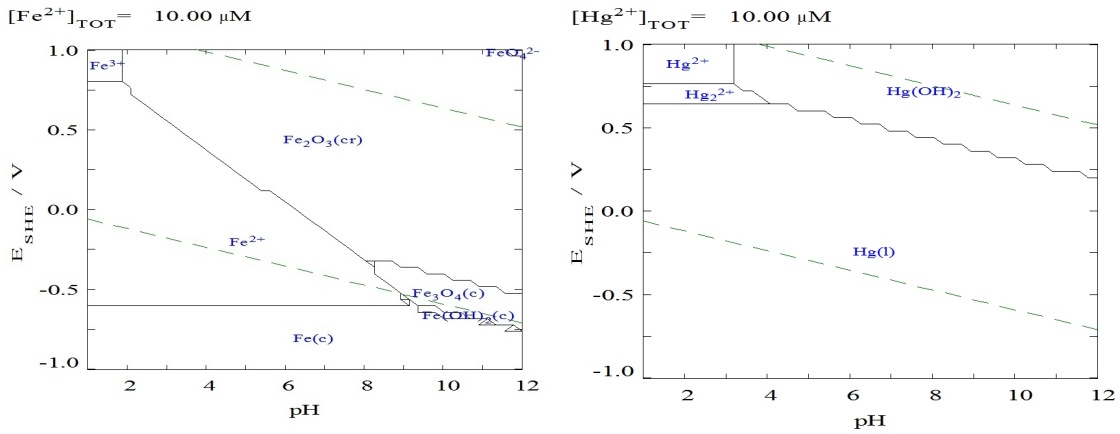
A



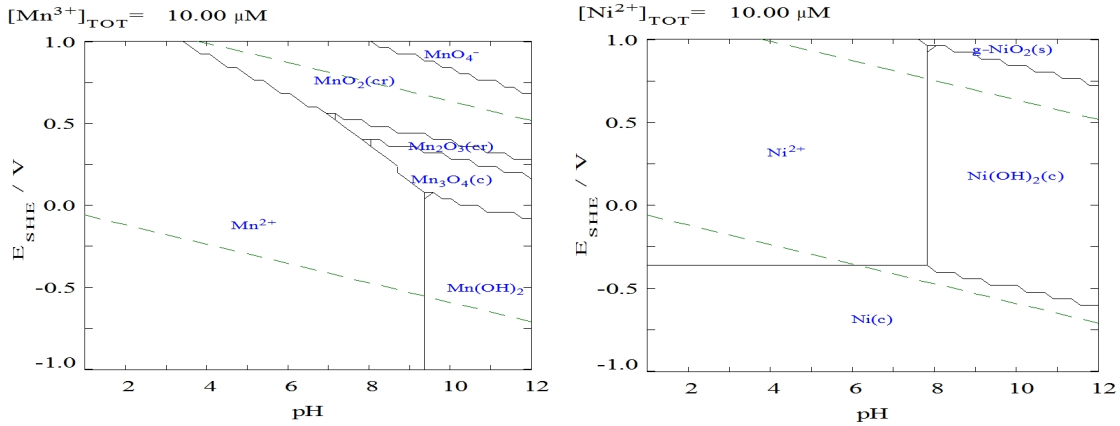
Figur A.1. Stabilitetsdiagrammer for arsen (As) og cadmium (Cd) ved 25 °C.



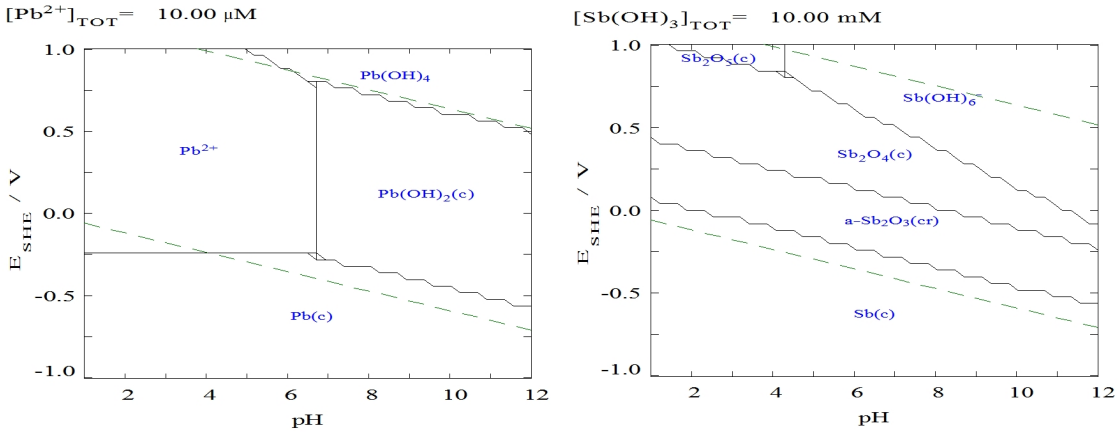
Figur A.2. Stabilitetsdiagrammer for krom (Cr) og kobber (Cu) ved 25 °C.



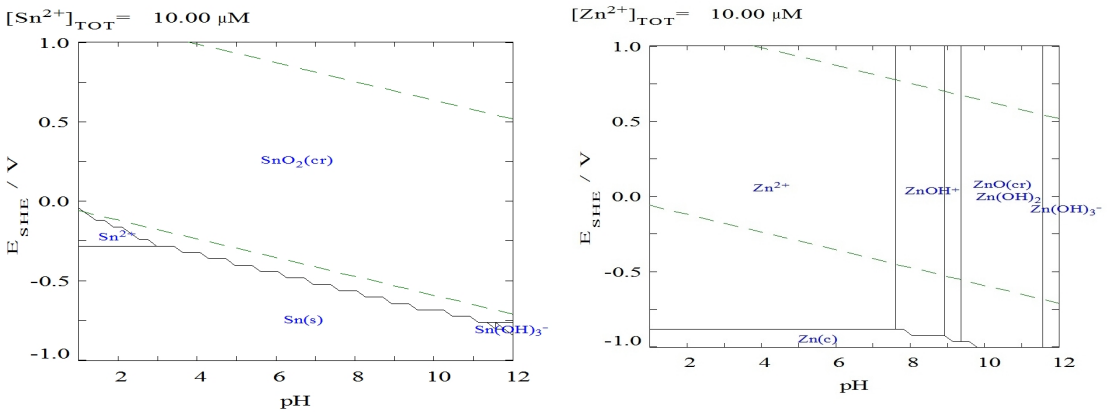
Figur A.3. Stabilitetsdiagrammer for jern (Fe) og kviksølv (Hg) ved 25 $°C$.



Figur A.4. Stabilitetsdiagrammer for mangan (Mn) og nikkel (Ni) ved 25 $°C$.



Figur A.5. Stabilitetsdiagrammer for bly (Pb) og antimon (Sb) ved 25 $°C$.



Figur A.6. Stabilitetsdiagrammer for tin (Sn) og zink (Zn) ved 25 $°C$.

DOWEX HCR-W2
produktinformation B

DOWEX HCR-W2

A High Capacity Strong Acid Cation Exchange Resin for Mixed Bed Demineralization and Condensate Polishing Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX™ HCR-W2	Strong acid cation	Styrene-DVB gel	Sulfonic acid

Guaranteed Sales Specifications		H^+ form
Total exchange capacity, min.	eq/L	1.8
	kgr/ft³ as $CaCO_3$	39.3
Water content	%	48 - 54
Bead size distribution†		
> 1,200 µm, max. (16 mesh)	%	2
< 420 µm, max. (40 mesh)	%	1
Whole uncracked beads, min.	%	95
Crush strength		
Average, min.	g/bead	350
> 200 g/bead, min.	%	95

Trace metals, ppm dry resin, max. (H^+ form)

Na	Fe	Cu	Al	Mg	Ca	Heavy metals (as Pb)
50	50	10	50	50	50	10

Typical Physical and Chemical Properties		H^+ form
Total swelling ($Na^+ \rightarrow H^+$)	%	8
Particle density	g/mL	1.22
Shipping weight	g/L	785
	lbs/ft³	49

Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature: 120°C (250°F)
- pH range 0-14
- Bed depth, min. 450 mm (1.5 ft)
- Flow rates:
  - Service/fast rinse: 5-50 m/h (2 - 20 gpm/ft²)
  - Service/condensate polishing: 40-150 m/h (16 - 60 gpm/ft²)
  - Backwash: See figure 1
  - Co-current regeneration/displacement rinse: 1-10 m/h (0.4 - 4 gpm/ft²)
- Total rinse requirement 3-6 Bed volumes
- Regenerant: 1-10% H_2SO_4 or 4-8% HCl

† For additional particle size information, please refer to Particle Size Distribution Cross Reference Chart (Form No. 177-01775).

™ Trademark of The Dow Chemical Company
DOWEX Ion Exchange Resins

Typical properties and applications

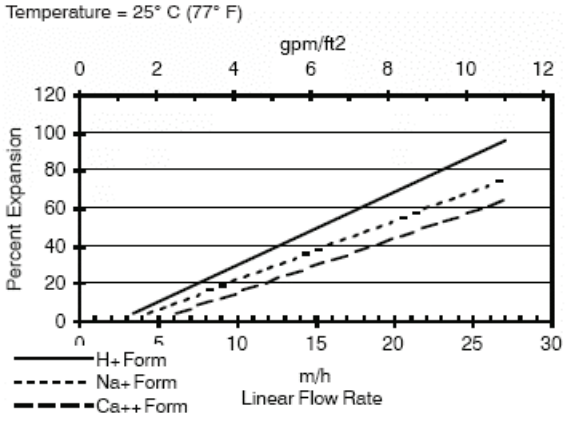
DOWEX HCR-W2 strong acid cation exchange resin is a premium grade resin with high exchange capacity, excellent resistance to attrition and good resistance to thermal and oxidative degradation.

The resin is specially sized for use in working or polishing mixed beds. DOWEX HCR-W2 resin is recommended for use alone as a single lead cation or with DOWEX SBR-C (OH) or DOWEX SBR-P C (OH) anion exchange resins in mixed beds for deep-bed condensate polishing.

Packaging

25 liter bags or 5 cubic feet fiber drums

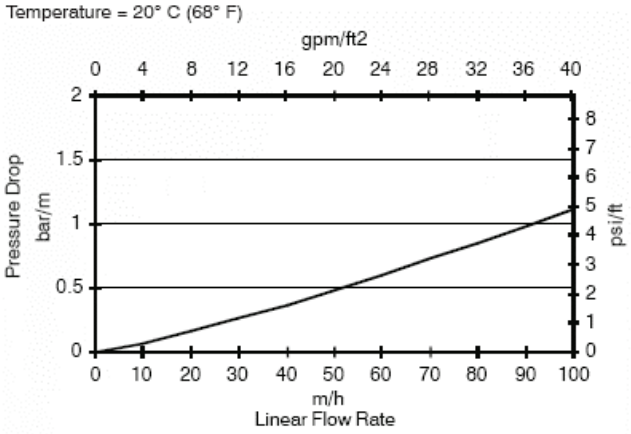
Figure 1. Backwash Expansion Data



For other temperatures use:

$F_T = F_{77°F}$ [1+ 0.008 ($T_{°F}$ -77)], where F ≡ gpm/ft^2
$F_T = F_{25°C}$ [1+ 0.008 (1.8$T_{°C}$ - 45)], where F ≡ m/h

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$P_T = P_{20°C} / (0.026\ T_{°C} + 0.48)$, where P ≡ bar/m
$P_T = P_{68°F} / (0.014\ T_{°F} + 0.05)$, where P ≡ psi/ft

DOWEX Ion Exchange Resins
For more information about DOWEX resins, call the Dow Liquid Separations business:

North America:	1-800-447-4369
Latin America:	(+55) 11-5188-9222
Europe:	(+32) 3-450-2240
Pacific:	+60 3 7958 3392
Japan:	+813 5460 2100
China:	+86 21 2301 9000

http://www.dowex.com

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

*Trademark of The Dow Chemical Company

Form No. 177-01582-0305

Bestemmelse af lave koncentrationer Fe(II) i små prøvevoluminer C

Koncentrationsinterval: 0,05 - 2 mg Fe/L

C.1 Princip

Saltsyre, HCl, anvendes til ekstraktion af jern, Fe, fra en vandprøve. Ved tilsætning af den stærke reduktant hydroxylamin hydrolchlorid, $H_2NOH \cdot HCl$, reduceres Fe(III) til Fe(II). Ferrozine-reagent reagerer med Fe(II) og danner et stabilt magenta kompleks. Absorbansen af den farvede opløsning måles ved en bølgelængde på 562nm. Den molare absorptivitet af ferrozin-jernkomplekset er ca. 30.000 L/(mol cm).

C.2 Apparatur og udstyr

- Målekolber, 100 mL, 200 mL og 250 mL
- Engangsreagensglasrør i plastik (10 mL) med låg
- Vandbad (målebæger på varmeplade)
- Pipetter
- Spectrofotometer (562 nm)
- Kuvetter, 1 cm lysvej

C.3 Reagenser

C.3.1 Ferrozinopløsning (100mL)

Ferrozin™($C_{20}H_{13}N_4NaO_6S_2$, M_w 492,46 g/mol) 10^{-2} mol/L i en 0,1 mol/L ammonium acetat (CH_3COONH_4, M_w 77,08 g/mol) opløsning.

0,4924 g Ferrozin™og 0,7708 g ammonium acetat opløses i 80 mL demineraliseret vand, som efterfølgende fyldes op til 100 mL med demineraliseret vand.

C.3.2 5M ammonium acetat buffer (200mL)

77,08 g ammonium acetat (CH_3COONH_4)opløses i 180 mL vand. Evt. justeres pH til 8,0 med en ammonium hydroxid opløsning (28-30%, NH_4OH). Fyld op til 200 mL med vand.

C.3.3 5,0 N HCl (18% w/v) (100 mL)

16,2 mL koncentreret HCl (37%) ad 100 mL med vand.

C.3.4 100g/L hydroxylamin hydrochlorid (100mL)

10 g hydroxylamin hydrochlorid ($H_2NOH \cdot HCl$) opløses i ca. 80 mL vand. Fyldes op til 100 mL med vand.

C.3.5 Fe-opløsning (100mg Fe/L)

1000 μg/mL Fe-opløsning i 4% HNO3 fortyndes 1:9 med vand.

C.4 Procedure

C.4.1 Ekstraktion

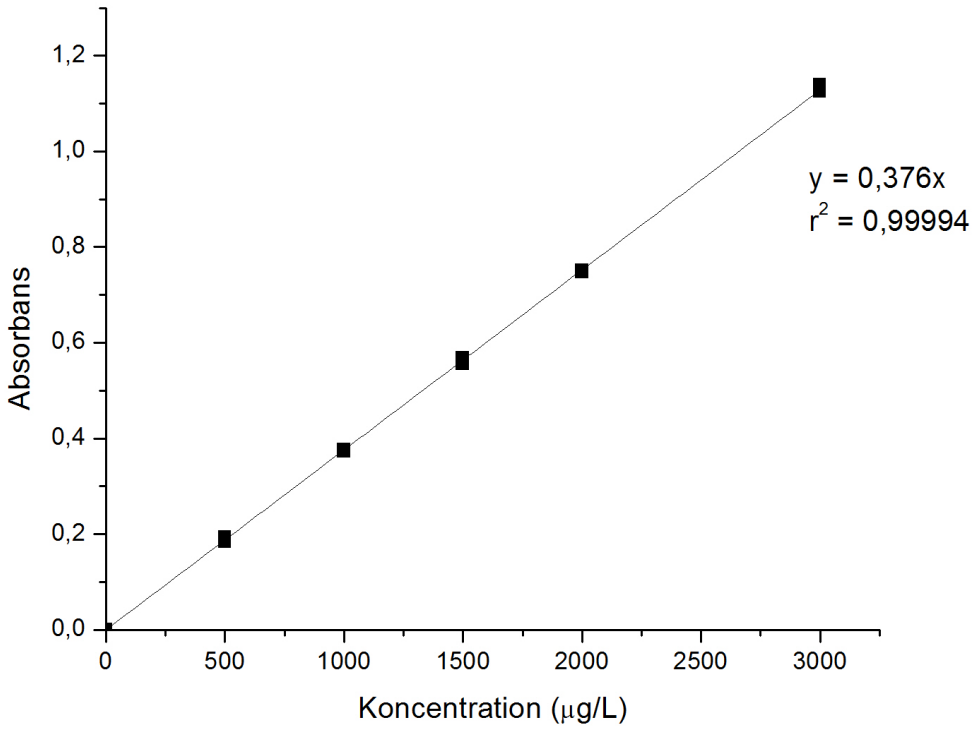
1-2 g resin overføres til 5 mL HCl. Placeres på et rystebord i 30 min, hvorefter vandfasekoncentrationen analyseres.

C.4.2 Analyse

2 mL prøve tilføres 300 μL hydroxylamin hydrochlorid, og blandingen henstår i 15 min i et næsten kogende vandbad i et lukket rør (så fordampning undgås). Efter reduktion tilsættes 200 μL ferrozinopløsning og 200 μL ammonium acetat buffer (5 M), hvorefter prøven blandes i 15 s og henstår i 10 min (reaktion og nedkøling). Herefter måles absorbansen ved 562 nm.

C.4.3 Standardkurve

0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 mL jernopløsning overføres til 6 forskellige 100 mL målekolber, hvori det fortyndes med vand. Behandles som de udtagne prøver (reduktion + ferrozin). Absorbansen måles ved 562 nm.



Figur C.1. Standardkurven for Fe.

Mikrobølgeovn D

Fabrikat: Anton Paar
Model: Multiwave 3000

D.1 Program

Tabel D.1. Det indkodede program til mikrobølgeovnen

Trin	**Effekt**	**Tid**	**Udsugning (fan)**
1 (opvarmning)	Gradvist fra 0-1400W	15min	1
2 (kørsel)	1400W	15min	1
3 (nedkøling)	0W	15min	3

Begrænsninger i programmet

- Trykbegrænsning: 20 bar
- Temperaturbegrænsning: 160°C

ICP E

Den anvendte metode kaldes ICP-OES. Forkortelsen ICP-OES står for „Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy“ og metoden kan måle alle stabile elementer i det periodiske system - undtagen gasser. Teknikken er baseret på atomar emissionsspektroskopi, hvor det udnyttes, at eksiterede atomer udsender energi ved specifikke bølgelængde, når elektronerne returnerer til grundtilstanden. Et givent element udsender energi ved flere specifikke bølgelængder, og intensiteten af den emitterede energi er proportional med mængden/koncentrationen af det givne element i den analyserede prøve. Således kan analysen bestemme sammensætningen af en prøve ved at måle bølgelængderne og intensiteterne af den emitterede energi.

E.1 Apparatur

Det anvendte apparatur var en iCap 6300 fra Thermo med tilhørende autosampler.

- Bæregas: Nitrogen
- Plasmagas: Argon
- Skyllevæske: 0,2% HNO_3

E.2 Prøvehåndtering

De udtagne vandprøver (uanset prøvevolumen) blev før analyse på ICP-OES tilsat 1,2 mL koncentreret HNO_3 og fortyndet til 10 mL med ultra rent vand.

E.3 Valgte bølgelængder

Der blev udvalgt 2-3 bølgelængder for hvert af tungmetallerne (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) samt Na. Linierne blev udvalgt ud fra hensynstagen til interferrens med andre elementer, der var mulighed for kunne optræde i prøverne.

Tabel E.1. De valgte linier (bølgelængder) for hvert af de elementer, som blev analyseret på ICP.

Element	**Bølgelængder**
Cd	214,4, 226,5, 228,8
Cr	206,1, 283,5
Cu	219,9, 324,7, 327,3
Na	330,2, 589,5, 818,3
Ni	221,6, 231,6, 341,4
Pb	216,9, 220,3
Zn	206,2, 213,8, 334,5

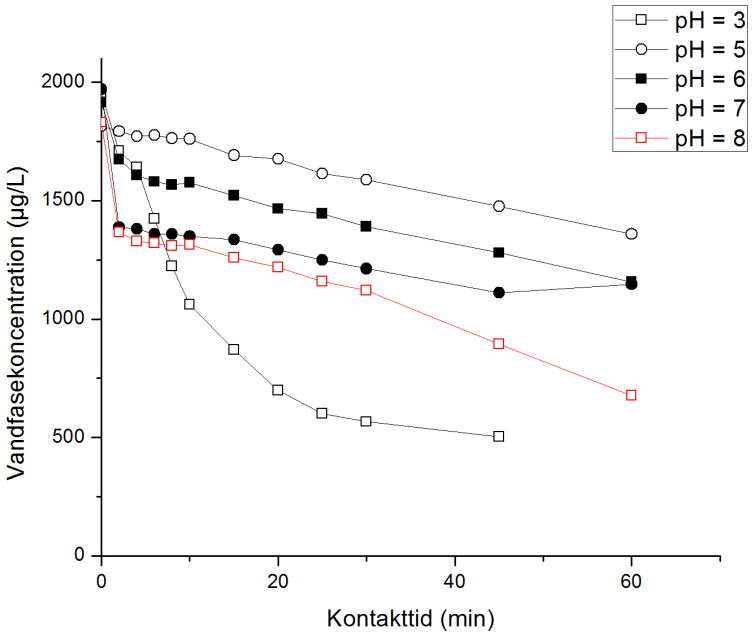
E.4 Standarder

Standarkurverne blev foruden en blank til fastsættelse af nulpunkt, fremstillet af 5 standarder ud fra standardopløsninger på 1000μg/mL. De 5 standarder havde koncentrationerne 1, 10, 100, 1000 og 10.000 μg/L af hvert metal. Standarderne indeholdt desuden 12% koncentreret HNO_3.

Undersøgelse af pH-afhængigheden ved adsorption af Fe

F

Forsøget havde til formål at undersøge, hvorvidt adsorptionen af Fe blev påvirket af variationer i pH.
4 opløsninger a 500 mL indeholdende 2000 μg Fe/L blev fremstillet ud fra en standardopløsning på 1000 μg Fe/mL. Desuden fremstilledes en opløsning af „pipes“-buffer (0,01 M), som blev anvendt til at justere pH i de 4 opløsninger til hhv. 5, 6, 7 og 8. Hver af de 4 opløsninger blev tilsat 10 g resin. Der blev udtaget prøver a 2 mL til følgende kontakttider: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45 og 60 min. Vandfasekoncentrationerne til de angivne kontakttider ses i nedenstående figur.



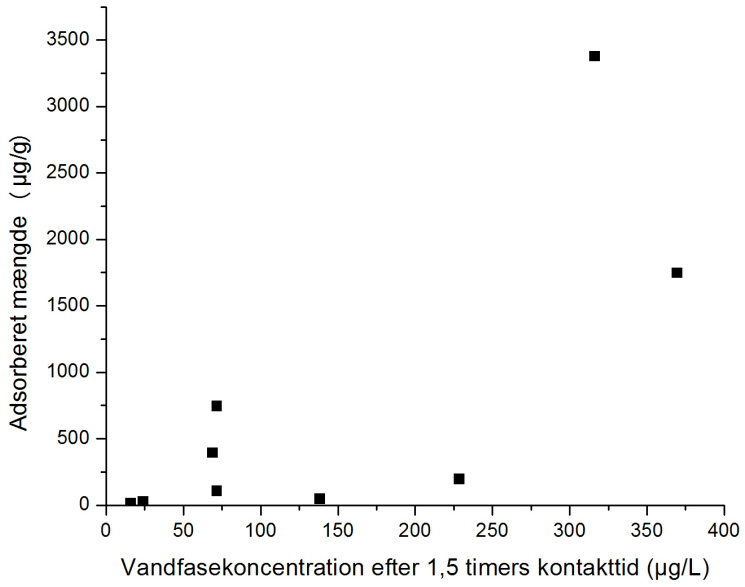
Figur F.1. Vandfasekoncentrationen af Fe som funktion af kontakttiden ved i opløsninger med forskellig pH. Til sammenligning er resultatet fra afsnit 3.1.2 (stort volumen), hvor pH = 3, medtaget.

Det ses, at vandfasekoncentrationen hurtigt falder og efterfølgende falder langsommere. Desuden falder koncentrationen i alle 4 opløsninger med høj pH-værdi langsommere end opløsningen med pH = 3 (fra afsnit 3.1.2). Dette skyldtes, at Fe udfældede ved de høje pH-værdier, hvilket også kan ses af stabilitetsdiagrammet for Fe (figur 2.5 på side 14). Det kan derfor ikke ud fra forsøget afgøres, hvorvidt selve adsorptionen påvirkes af pH-variationer, men indholdet af opløste tungmetaller (tilgængelige for adsorption) falder ved høje pH-værdier.

Undersøgelse af adsorptionsisoterm med Fe

G

Forsøget havde til formål at bestemme adsorptionsisotermen for adsorption af Fe.
Der blev fremstillet 9 Fe-opløsninger a 50 mL med forskellig koncentration - 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 16.000, 32.000, 64.000 og 128.000 μg Fe/L ud fra en standardopløsning på 1000 μg Fe/mL. Hver af de 9 opløsninger blev tilsat 2 g resin. Som det ses af nedenstående figur, er der ikke nogen klar sammenhæng mellem vandfasekoncentrationen og den adsorberede mængde Fe. Det ser ikke ud til, at der indstilles en ligevægt, ligesom vandfasekoncentrationen i alle tilfælde var meget lav ift. startkoncentration, og det var derfor ikke muligt at bestemme adsorptionsisotermen ud fra dette forsøg.



Figur G.1. Den adsorberede mængde Fe som funktion af vandfasekoncentrationen efter 1,5 timers kontakttid.

Undersøgelse af det temporære aspekt

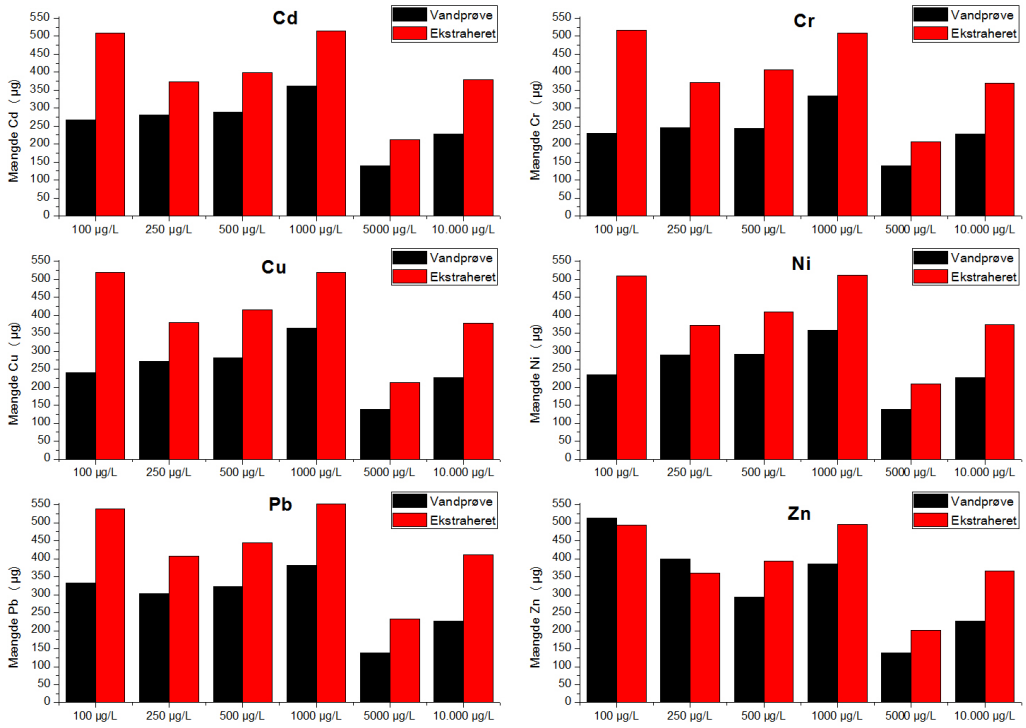
H

Et antal forsøg med 6 opløsninger med samme mængde tungmetal i vandfasen, men forskellig volumen og tungmetalkoncentration, blev udført med det formål at undersøge antagelsen om det temporære aspekt. Antagelsen om det temporære aspekt handler om, at der er en lineær sammenhæng mellem den adsorberede mængde tungmetal og eksponeringstid samt vandfasekoncentration. De forskellige voluminer, koncentrationer og eksponeringstider kan ses i tabel H.1.

Tabel H.1. Volumen, vandfasekoncentration og eksporneringstid for forsøget. Tungmetalkoncentrationen angiver koncentrationen af hvert af følgende tungmetaller: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn. I alle 6 er der til 500 μg af hvert tungmetal.

Tungmetalkoncentration	Volumen	Eksponeringstid
100 μg/L	5 L	500 min
250 μg/L	2 L	200 min
500 μg/L	1 L	100 min
1000 μg/L	0,5 L	50 min
5000 μg/L	0,1 L	10 min
10.000 μg/L	0,05 L	5 min

Opløsningerne indeholdt alle 500 μg af hvert af tungmetallerne Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn, og blev alle tilsat 2 g resin.



Figur H.1. Den ekstraherede mængde af hver af tungmetallerne samt den adsorberede mængde tungmetal ifølge fald i vandfasekoncentration.

Det ses af figur H.1, at den ekstraherede mængde tungmetal i alle tilfælde er højere end den mængde, som er fjernet ifølge koncentrationsmålinger af vandprøver til tid 0 og efter eksponeringstiden.
Det ses af figur H.1, at det ikke er muligt at identificere nogen sammenhæng mellem volumen, vandfasekoncentration og eksponeringstid, fordi der er for mange ubekendte.

Strømrendeforsøg med Cu I

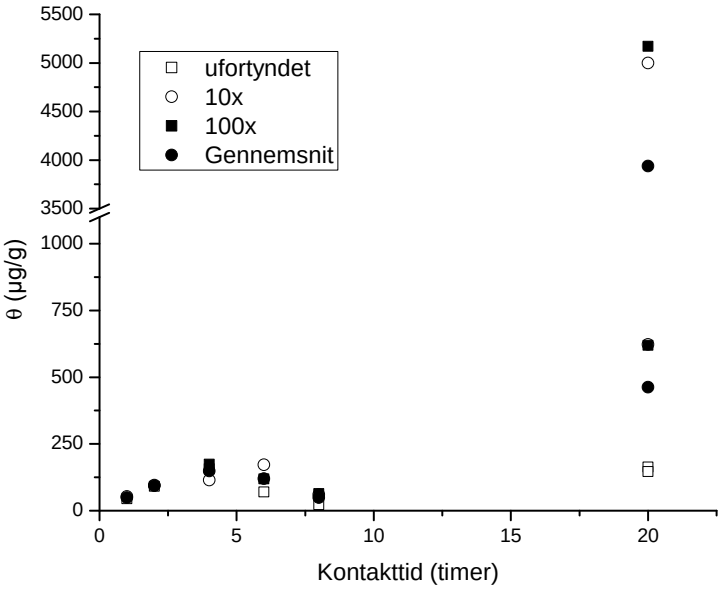
Et strømrendeforsøg blev udført med Cu som modelstof. Opstillingen svarede til den, som er beskrevet i afsnit 3.3.2, og med sorptionsceller med vand som inert medie, se afsnit 3.3.1, dog med ca. 180 L vand i spændelågsfadet. Vandfasekoncentrationen af Cu (fremstillet med $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) var 10.000 μg/L, og der var tilsat 1 g resin til hver af de 7 sorptionsceller.

Tabel I.1 viser de målte parametre (temperatur og pH) under forsøget.

Tabel I.1. Målte parametre ved strømrendeforsøg med 10.000 μg Cu/L.

Kontakttid (timer)	Temperatur ($^\circ C$)	pH	Cu-koncentration (mg/L)
0	20,4	6,1	9,55
1	20,3	6,4	9,48
2	20,3	6,5	9,43
4	20,3	6,9	9,44
6	20,0	6,9	8,55
8	19,9	7,1	8,31
20	19,5	7,4	6,53

Det ses i tabel I.1, at pH-værdien steg gennem forsøget, ligesom der ses et fald i Cu-koncentrationen i vandfasen. Koncentrationsfaldet kunne skyldes, at Cu blev adsorberet til resinet. Dette er dog tilsyneladende ikke tilfældet, idet den øgede pHværdi var skyld i, at en del af den opløste Cu udfældede. Hvis det antages, at vandet var tilnærmelsesvist opblandet, og den målte Cu-koncentration dermed kan antages at gælde i hele voluminet, er der fjernet 542 mg Cu fra vandfasen over de 20 timer. På figur I.1 ses den mængde Cu, som blev ekstraheret fra resinet til det givne tidspunkt. Her ses det, at den adsorberede mængde maksimalt udgør ca. 5 mg Cu.



Figur I.1. Den ekstraherede mængde Cu efter forskellige kontakttider. De to til 20timer var placeret ved hhv. ind- og udløb i renden. Den højeste koncentration var ved indløbet.

Betragtes stabilitetsdiagrammet for Cu (figur 2.5 på side 14) ses, at Cu under oxiderede forhold udfælder, når pH er større end ca. 6,5. Derfor fravalgtes Cu som modelstof ved strømrendeforsøgene.

Oversigt over data fra forsøgene J

J.1 Indledende forsøg

J.1.1 Adsorption

Tabel J.1. Adsorption med Fe - små voluminer (50 mL) tilsat 2 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg Fe/L)**		**Adsorberet mængde (μg/g)**	
(timer)	**1**	**2**	**1**	**2**
0	2000	2000	0	0
0,5	279	260	43	43
1	428	128	39	47
1,5	40	35	49	49
2	24	37	49	49
2,5	19	16	50	50
3	16	50	-	-

Tabel J.2. Adsorption med Fe - stort volumen (1 L) tilsat 40 g resin.

Kontakttid (min)	**Vandfasekoncentration (μg Fe/L)**	**Adsorberet mængde (μg/g)**
0	1949	0
2	1710	6
4	1640	8
6	1423	13
8	1223	18
10	1061	22
15	870	27
20	699	31
25	601	34
30	566	35
45	502	36

J.1.2 Ekstraktion

Tabel J.3. Adsorberet og ekstraheret mængde Fe - den adsorberede mængde blev bestemt som den fjernede mængde fra vandfasen. Ved alle forsøg blev den adsorberede mængde Fe bestemt efter 2 timers adsorption.

Ekstraktions-væske	**Ekstraktions-tid**	**Adsorberet mængde**	**Ekstraheret mængde Fe**	**Ekstraheret mængde i % af adsorberet mængde**
5 mL 0,5 N HCl	30 min	80 μg	3 μg	4%
5 mL 0,5 N HCl	30 min	90 μg	4 μg	5%
50 mL 0,5 N HCl	30 min	100 μg	7 μg	7%
50 mL 0,5 N HCl	30 min	100 μg	6 μg	6%
50 mL 0,5 N HCl	2 timer	100 μg	7 μg	6%
50 mL 0,5 N HCl	2 timer	100 μg	7 μg	6%
5 mL 5,0 N HCl	30 min	100 μg	70 μg	70%

J.1.3 Destruktion

En opløsning a 1 L indeholdende 1000 μg Cu/L blev fremstillet og tilsat 5 g resin. Efter henstand i ca. 30 min blev vandfasekoncentrationen målt og resinet blev delt op i portioner a 0,5 g, som blev destrueret med forskellig syretilsætning. Målingen af vandfasekoncentrationen efter adsorptionen viste, at der var adsorberet 100 μg Cu/g resin. Desuden blev der lavet 2 blindprøver bestående af 0,5 g resin, som ikke havde været i kontakt med Cu-opløsningen. Blindprøverne blev destrueret med koncentreret HNO_3. Tabel J.4 viser resultaterne fra destrueringsforsøgene.

Tabel J.4. Resultater fra destruktionsforsøgene samt blindprøver.

	Ekstraheret mængde (μg Cu/g)	**Ekstraheret mængde i % af adsorberet (bestemt ud fra vandfasekoncentration)**
Blind 1	0,114	0,13
Blind 2	0,048	0,05
HCl 1	98	98
HCl 2	97	97
$HNO_3 + H_2O_2$ 1	98	98
$HNO_3 + H_2O_2$ 2	99	99
HNO_3 1	100	100
HNO_3 2	100	100

J.2 Batchforsøg

J.2.1 Undersøgelse af adsorptionsligevægt

Tabel J.5. Adsorption med lave tungmetalkoncentrationer - 100 μg/L. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**						**Adsorberet mængde (μg/g)**					
(timer)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0	113	106	117	110	113	139	0	0	0	0	0	0
0,25	83	76	87	81	79	63	15	15	15	15	17	38
0,5	69	65	70	64	42	52	22	20	23	23	36	44
1	44	41	46	40	28	75	35	33	35	35	43	32
1,5	28	26	30	28	5	53	42	40	43	41	54	43
7	0	0	2	0	5	27	57	53	57	55	54	56
10,5	0	0	1	0	0	0	57	53	58	55	57	70
22	0	0	5	0	0	31	57	53	56	55	57	54
24	1	0	4	0	0	0	56	53	56	55	57	70

Tabel J.6. Adsorption med middelhøje tungmetalkoncentrationer - 1000 μg/L. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**						**Adsorberet mængde (μg/g)**					
(timer)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0	997	982	994	979	971	987	0	0	0	0	0	0
0,25	850	851	850	836	803	830	73	65	72	71	84	78
0,5	711	722	703	691	650	674	143	130	146	144	160	157
1	512	542	510	498	442	515	243	220	242	240	264	236
1,5	392	431	384	385	330	381	302	275	305	297	320	303
7	5	3	9	0	0	34	496	489	492	489	485	477
10,5	0	0	8	0	0	30	498	491	493	489	485	478
22	0	0	5	0	0	0	498	491	495	489	485	494
24	0	0	7	0	0	1	498	491	494	55	485	493

Tabel J.7. Adsorption med høje tungmetalkoncentrationer - 10.000 μg/L. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin. Disse data blev ligeledes anvendt til undersøgelse af affiniteten (figur 4.9).

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**						**Adsorberet mængde (μg/g)**					
(timer)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0	9890	9592	9740	9655	9601	9507	0	0	0	0	0	0
0,25	8151	8089	7952	7974	7733	7811	870	752	894	841	934	848
0,5	6883	6981	6726	6745	6373	6617	1504	1306	1507	1455	1614	1445
1	4814	5074	4712	4745	4204	4653	2538	2259	2514	2455	2698	2427
1,5	3419	3680	3351	3379	2811	3332	3236	2956	3194	3138	3395	3088
7	612	67	687	674	114	729	4639	4763	4526	4491	4744	4389
10,5	575	0	657	641	101	682	4657	4796	4541	4507	4750	4413
22	579	0	660	643	97	660	4655	4796	4540	4506	4752	4424
24	572	0	648	635	112	710	4659	4796	4546	4510	4744	4398

Undersøgelse af resinets kapacitet samt adsorptionsisoterm

Tabel J.8. Vandfasekoncentration ved adsorption med meget høje kobberkoncentrationer - 100.000, 250.000, 500.000, 750.000 og 1.000.000 μg Cu/L. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid (timer)	**Vandfasekoncentration (μg Cu/L)**				
	100.000	250.000	500.000	750.000	1.000.000
0	96.720	232.917	504.233	764.100	1.064.170
0,25	78.313	186.333	416.350	650.967	911.833
0,5	64.407	178.600	366.367	616.967	909.000
1	47.653	123.000	354.567	627.033	836.333
1,5	34.397	99.773	353.650	615.367	842.000
6	-	97.290	350.167	616.600	-
7	767	-	-	-	859.500
10,5	200	-	-	-	912.000
22	144	-	-	-	875.667
22,5	-	95.127	351.200	620.233	-
24	137	-	-	-	831.333
28	-	-	-	-	825.667

Tabel J.9. Den adsorberede mængde ved adsorption med meget høje kobberkoncentrationer - 100.000, 250.000, 500.000, 750.000 og 1.000.000 μg Cu/L. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid (timer)	**Adsorberet mængde (μg Cu/g resin)**				
	100.000	250.000	500.000	750.000	1.000.000
0	0	0	0	0	0
0,25	9203,33	23.292	43.942	56.567	76.167
0,5	14656,67	27.158	68.933	73.567	105.500
1	24533,33	54.958	74.833	68.533	123.000
1,5	31161,67	66.572	75.292	74.367	119.558
6	-	67.813	77.033	73.750	-
7	47976,58	-	-	-	114.683
10,5	48259,98	-	-	-	103.883
22	48288,05	-	-	-	111.633
22,5	-	68.895	76.517	71.933	-
24	48291,33	-	-	-	123.858
28	-	-	-	-	126.050

J.2.2 Undersøgelse af adsorptionskinetik

Tabel J.10. Summen af vandfasekoncentrationen for tungmetallerne ved adsorption med lave tungmetalkoncentrationer - 100 μg/L af hvert tungmetal. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**
0	517
5 min	477
10 min	455
20 min	401
30 min	360
1 time	248
1,5 timer	167
2 timer	118
4,5 timer	21

Tabel J.11. Summen af vandfasekoncentrationen for tungmetallerne ved adsorption med lave tungmetalkoncentrationer - 500 μg/L af hvert tungmetal. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**
0	2769
5 min	2640
10 min	2463
20 min	2251
30 min	1944
1 time	1394
1,5 timer	1004
2 timer	733
2,5 timer	489
3,5 timer	241
4,5 timer	118

Tabel J.12. Summen af vandfasekoncentrationen for tungmetallerne ved adsorption med lave tungmetalkoncentrationer - 1000 μg/L af hvert tungmetal. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin.

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg/L)**
0	5917
5 min	5605
10 min	5291
20 min	4637
30 min	4082
1 time	2733
1,5 timer	1815
2 timer	1247
2,5 timer	842
3 timer	624
3,5 timer	426
4 timer	364
4,5 timer	200

Tabel J.13. Adsorption med lave tungmetalkoncentrationer - 10.000 μg/L af hvert tungmetal. 500 mL tungmetalopløsning og 1 g resin. Disse data blev ligeledes anvendt til undersøgelse af affiniteten (figur 4.8).

Kontakttid	**Vandfasekoncentration (μg Fe/L)**						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Sum
0	10.710	10.485	9503	10.463	11.150	10.307	62.619
5 min	9549	9510	8422	9367	9685	9163	55.696
10 min	9217	9210	8110	9038	9328	8867	53.770
20 min	8211	8317	7274	8066	8223	8737	48.827
30 min	7346	7539	6519	7214	7242	6954	42.814
1 time	5164	5497	4547	5093	4806	4763	29.869
1,5 timer	3558	3884	3147	3518	3129	3186	20.421
2 timer	2678	2935	2344	2661	2181	2277	15.076
2,5 timer	1988	2146	1755	1993	1502	1618	11.001
3 timer	1502	1559	1365	1526	1026	1178	8155
3,5 timer	1220	1170	1121	1248	751	924	6433
4 timer	991	852	929	1026	519	726	5042
4,5 timer	848	622	800	886	400	709	4265

J.2.3 Undersøgelse af co-sorption med Na

Tabel J.14. Reference uden Na. Vandfasekoncentrationen i 500 mL opløsning indeholdende 1000 μg Cu/L tilsat 1 g resin.

Kontakttid (min)	μg Cu/L
0	1007
5	838
10	682
20	460

Tabel J.15. Vandfasekoncentrationen af Cu og Na i 500 mL opløsning indeholdende 1000 μg Cu/L og 10.000 μg Na/L tilsat 1 g resin.

Kontakttid (min)	μg Cu/L	μg Na/L
0	998	7760
5	845	5821
10	661	3854
20	404	2266

Tabel J.16. Vandfasekoncentrationen af Cu og Na i 500 mL opløsning indeholdende 1000 μg Cu/L og 100.000 μg Na/L tilsat 1 g resin.

Kontakttid (min)	μg Cu/L	μg Na/L
0	1018	95.757
5	846	73.703
10	677	55.177
20	413	30.313

Tabel J.17. Vandfasekoncentrationen af Cu og Na i 500 mL opløsning indeholdende 1000 μg Cu/L og 1.000.000 μg Na/L tilsat 1 g resin.

Kontakttid (min)	μg Cu/L	μg Na/L
0	1003	1.140.000
5	804	883.400
10	702	793.950
20	487	694.650

Tabel J.18. Vandfasekoncentrationen af Cu og Na ved anvendelse af smeltet sne til fremstilling af 500 mL opløsning indeholdende 1000 μg Cu/L tilsat 1 g resin.

Kontakttid (min)	μg Cu/L	μg Na/L
0	1035	1.231.500
5	858	982.650
10	735	879.500
20	525	797.250

J.3 Målte parametre og koncentrationer ved rendeforsøgene

J.3.1 Sorptionsceller med vand som inert medie

Tabel J.19. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 1000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	20,7	7,0	1.191	-
2	21,0	7,1	1.186	29
4	21,7	7,2	1.182	13
8	21,5	7,1	1.171	15
12	21,3	7,1	1.198	20
24	21,1	7,1	1.185	87
32	21,3	6,2	1.202	95
48	20,9	7,2	1.196	158

Tabel J.20. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 4000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	19,7	7,1	5.347	-
2	20,0	7,1	4.480	28
4	20,4	7,2	4.490	34
8	20,9	7,0	4.469	158
12	20,7	6,9	4.469	304
24	20,8	7,2	4.472	350
32	20,7	7,2	4.501	476
48	20,6	7,1	4.460	893

Tabel J.21. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 10.000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	20,5	6,8	9.285	-
2	20,3	6,5	9.433	163
4	20,7	6,6	9.419	95
8	20,5	6,7	9.437	147
12	20,6	6,8	9.409	210
24	21,4	6,7	9.302	604
32	21,0	6,8	9.310	731
48	20,1	6,7	9.398	1204

J.4 Sorptionsceller med sand som inert medie

Tabel J.22. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 1000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	18,9	6,9	1.030	-
2	19,4	7,1	1.028	66
4	19,9	7,0	1.037	8
8	20,7	-	1.029	11
12	20,9	7,2	1.033	11
24	20,8	7,0	1.041	18
32	20,7	7,1	1.041	27
48	20,2	7,0	1.047	29

Tabel J.23. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 4000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	20,0	7,1	4.534	-
2	20,2	7,1	4.537	18
4	20,5	7,1	4.592	29
8	21,2	7,2	4.529	37
12	21,2	7,2	4.589	51
24	21,1	7,4	4.526	92
32	21,4	7,6	4.557	190
48	21,2	7,0	4.619	96

Tabel J.24. Målte parametre ved rendeforsøg med ca. 10.000 μg Zn/L.

Kontakttid (timer)	**Temperatur ($^{\circ}C$)**	**pH**	**Cu-koncentration (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg Zn/g resin)**
0	19,4	7,1	10.800	-
2	19,7	7,0	10.744	40
4	19,9	6,9	10.717	53
8	19,9	7,3	10.749	89
12	19,7	7,1	10.643	136
24	19,4	7,1	10.695	404
32	19,9	7,0	10.737	256
48	19,7	7,1	10.817	270

J.4.1 Undersøgelse af adsorptionsligevægt med sorptionsceller

Tabel J.25. De målte vandfasekoncentrationer samt adsorberede mængder fra ligevægtsundersøgelser med sorptionsceller.

Tungmetal	**Vand før**	**Vand efter**	**Adsorberet mængde (μg/g)**	
	(μg/L)	**(μg/L)**	Vand som inert medie	Sand som inert medie
1000 μg Zn/L	1161	816	5	5
4000 μg Zn/L	4092	2959	769	220
10.000 μg Zn/L	9985	7248	995	111

J.5 Bestemmelse af baggrundskoncentrationen i udvalgte regnvandsbassiner

Tabel J.26. De målte vandfasekoncentrationer samt adsorberede mængder fra regnvandsbassinet „Jyske Ås“

Tungmetal	**Vand før (μg/L)**	**Vand efter (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg/g)**
Cd	0	0	0
Cr	0	0	0
Cu	16	15	2
Ni	2	7	1
Pb	18	38	7
Zn	20	48	44

Tabel J.27. De målte vandfasekoncentrationer samt adsorberede mængder fra regnvandsbassinet „Flauenskjold“

Tungmetal	**Vand før (μg/L)**	**Vand efter (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg/g)**
Cd	0	0	0
Cr	0	0	0
Cu	7	10	1
Ni	6	10	1
Pb	0	2	4
Zn	0	34	25

Tabel J.28. De målte vandfasekoncentrationer samt adsorberede mængder fra regnvandsbassinet „Hjallerup“

Tungmetal	**Vand før (μg/L)**	**Vand efter (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg/g)**
Cd	0	0	0
Cr	0	0	0
Cu	6	9	1
Ni	3	10	1
Pb	16	33	6
Zn	0	47	11

Tabel J.29. De målte vandfasekoncentrationer samt adsorberede mængder fra regnvandsbassinet „Odense“

Tungmetal	**Vand før (μg/L)**	**Vand efter (μg/L)**	**Adsorberet mængde (μg/g)**	
			Vand som inert medie	Sand som inert medie
Cd	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0
Cu	28	26	2	2
Ni	9	13	1	1
Pb	5	10	7	6
Zn	49	88	14	6