

# Arsenfjernelse fra drikkevand

I Danmark er grundvand den foretrukne kilde til produktion af drikkevand. Desværre findes det giftige stof arsen naturligt i mange grundvandsmagasiner. Derfor har en del vandværker indført avanceret vandbehandling. Men flere spørgsmål mangler at blive besvaret, fx “Hvordan behandler vi drikkevandet for arsen endnu bedre end i dag?” og “Hvordan håndterer vi arsenholdige restprodukter?”

LOREN RAMSAY, INÉS BREDÁ &  
CASE VAN GENUCHTEN

I Danmark nyder vi godt af at bruge grundvand som udgangspunkt for produktion af drikkevand. Så slipper vi nemlig for de store udfordringer, der følger med, når man bruger overfladevand.

Men grundvand har også sine udfordringer. På globalskala er forekomsten af arsen muligvis det allermest alvorlige problem. Faktisk bliver arsen i drikkevand omtalt som den største masseforgiftning i verdenshistorien, og det har store helbredsmæssige konsekvenser i Bangladesh, Indien og mange andre lande. Også i Danmark findes der arsen i grundvandet, især i Østjylland, på Vestfyn, på Sydvestsjælland og på Vestlolland /1/.

Det vides med store sikkerhed, at høje koncentrationer af arsen i drikkevandet medfører risiko for kræft, hudforandringer, hjerte-kar-sygdomme, diabetes, og meget andet /2/. Som ved så mange giftige stoffer stiger usikkerheden mht. den præcise risiko, når der er tale om lav eksponering. Dog betyder Danmarks tilslutning til forsigtighedsprincippet, at også usikre risici skal tages alvorligt.

## Kvalitetskrav

I takt med den stigende evidens for arsens helbredseffekter har Verdens Sundhedsorganisation WHO sænket sin vejledende værdi for arsen i drikkevand fra 200  $\mu\text{g/L}$  til 50  $\mu\text{g/L}$  (i 1963) og videre til 10  $\mu\text{g/L}$  (i 1993). Forskning indikerer, at værdien bør være meget lavere. Derfor kalder WHO den nuværende værdi for provisorisk, og anbefaler så lav en koncentration som muligt /3/.

Niveauet for nationale kvalitetskrav for arsen i drikkevand er blevet opgjort i 176 lande. Kravene ligger alle i intervallet 5-300  $\mu\text{g/L}$ , med langt den største del liggende på 10  $\mu\text{g/L}$  /4/. Kun to lande har krav under 10  $\mu\text{g/L}$ : Danmark (5  $\mu\text{g/L}$ ) og Sudan (7  $\mu\text{g/L}$ ). Et par stater i USA har også et krav på 5  $\mu\text{g/L}$ , og vandforsyningerne i Nederlandene har frivilligt tilsluttet sig et mål om 1  $\mu\text{g/L}$ . Et dansk studie konkluderer, at det vil både teknisk og økonomisk være muligt at sænke kvalitetskravet i Danmark til 1  $\mu\text{g/L}$  /5/.

## Teknologier

I praksis er de mest udbredte teknologier for arsenfjernelse fra drikkevand baseret på jernoxider. Ved en medudfældning fanges arsen i jernoxiderne, når opløst jern udfælder. Medudfældning udnyttes ved dosering af opløst jernsalt /6/ samt ved elektrokoagulering. Ved en sorption bindes arsen til overfladen af jernoxider i fast form. Sorption udnyttes ved filtrering i trykfiltere fyldt med jernoxidgranulat (se Figur 2), sand coated med jernoxid, eller resiner, hvortil jernoxider er bundne.

I Danmark er der to foretrukne metoder: 1) dosering af opløst jernsalt og 2) filtrering gennem trykfiltere fyldte med jernoxidgranulat /7/. En uofficiel opgørelse indikerer, at avanceret rensning for arsen i Danmark sker på mere end 30 vandværker, hvor jern doserings- og granulatmetoder bruges på næsten lige mange anlæg. Der ligger mange erfaringer fra disse anlæg, men indtil videre er der ikke udført en systematisk, landsdækkende gennemgang af anlæggenes performance.

Ude i verden sigter de fleste teknologier efter at fjerne arsen til under 10  $\mu\text{g/L}$ , mens vi i Danmark skal overholde et kriterium på 5

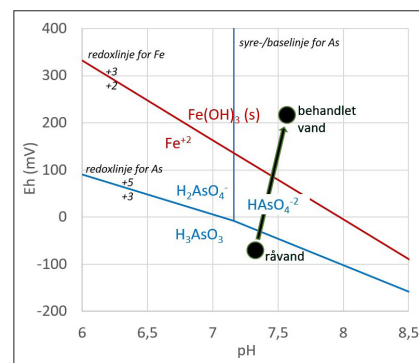
$\mu\text{g/L}$ . De nuværende teknologier mangler at blive videreudviklet, så arsen kan fjernes ned til endnu lavere koncentrationer på en bæredygtig måde.

## Arsenfjernelse i praksis

Hvis indholdet af arsen i drikkevandet skal mindskes, starter man med at se om styring af kildepladsens indvindingsboringer kan løse problemet. Hvis dette lykkes, slipper man nemlig for indhentningen af tilladelser til nye behandlingsanlæg, eventuelle pladsproblemer på selve vandværket samt vedvarende håndteringen af kemikalier og/eller en øget mængde restprodukter.

Oplagte styringsløsninger er: 1) simpel fortynding, hvor borerer med lavere arsenindhold favoriseres eller 2) kobling, hvor man sigter efter en blanding med et højt jern/arsen-forhold. Endelig kan der etableres nye borerer i magasiner eller dybder, der er mindre belastet. Avanceret vandbehandling kommer således først på tale, hvis styringen af indvindingen ikke er tilstrækkelig /7/.

Granulatmetoden anvendes typisk som et



Figur 1 Pourbaix diagram, der viser hvor fem jern- og arsenforbindelser er stabile under forskellige redox- og pH-forhold.

### Arsens kemi

I grundvand og drikkevand forekommer arsen i uorganiske forbindelser sammen med brint- og iltatomer. Den aktuelle forbindelse afhænger af vandets redoxforhold og pH (se Figur 1).

Normalt findes arsen i dansk grundvand hovedsagelig som den uladede forbindelse  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ . I behandlet drikkevand forekommer tilbageværende arsen som  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (ved  $\text{pH} > 7,0$ ) eller som  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (ved lavere pH). Forskellen i disse forbindelsers ladning er meget vigtig, da ladningen er afgørende for deres binding til jernoxider.

Når jern- og arsenholdigt grundvand behandles på et vandværk, bliver både jern og arsen oxideret.

Arsen oxideres fra oxidationstrin +3 til +5. Dette er ønskeligt, da oxidationstrinnet +5 generelt sorberes bedre af jernoxider. Oxidation sker enten mikrobiologisk (i filtermediets biofilm), katalytisk (på mediets coating) eller kemisk (ved tilsætning af stærke oxidationsmidler).

Jern oxideres fra oxidationstrin +2 til +3. Hastigheden, hvormed jernet oxideres, er afgørende for det udfældede jernoxids overfladeareal og dermed sorptionsevnen over for arsen. Brug af stærke oxidationsmidler så som permanganat fremmer en hurtig jernudfældning og bruges i nogle lande/6/.

poleringstrin ved hjælp af et ekstra trykfilter anbragt efter den normale filtrering. Da metoden er baseret på sorption, vil der i starten opnås total arsenfjernelse med det friske granulat og en stigende koncentration af arsen i filterets udløb over tid, indtil filterets kapacitet er opbrugt. Når det sker, skal det brugte granulat udskiftes med nyt granulat, hvorefter produktionen genoptages samme dag. Udskiftningsfrekvensen af granulat afhænger af dimensioneringen, men der sigtes fx ofte efter en udskiftning ca. en gang om året.

Granulatfiltre anvender typisk en flowhastighed på 10-15 m/t og en kontakttid (empty bed contact time) på 5-7 minutter. Hermed er et granulatfilter ofte i samme størrelsesorden som det eksisterende trykfilter. Returskyl udføres fx en gang om ugen, når trykfaldet stiger til 0,5 bar. Skylling gennemføres med en flowhastighed på 10 m/t for 5-10 bed-voluminer uden brug af luft.

Til trods for årtiers erfaring med metoden bliver granulatfilterens kapacitet ofte overestimeret. Det kan ske, hvis råvandets aktuelle indhold af ioner, der konkurrerer med arsen for bindingspladser, overstiger antagelsen om, at silicium er  $< 30$  mg/L, fosfat er  $< 0,5$  mg/L og andre oxyanioner (vanadat og chromat) er  $< 100$   $\mu\text{g/L}$ . Også pH og hårdhed spiller ind i beregning af den forventede kapacitet.

Jern-doseringsmetoden udnytter en lille doseringspumpe, der tilfører små mængder



Figur 2 Jernoxidgranulat i et trykfilter er én ud af to metoder anvendt til fjernelse af arsen i Danmark.

stærkt surt jernklorid eller jernsulfat til tilgangsrøret til eksisterende filtre. I enkelte tilfælde opstilles et ekstra sandfilter, hvorpå der doseres opløst jernsulfat.

Mængden af doseret jern øges, når der skal fjernes meget arsen fra råvandet. Men jernets effektivitet falder ved stigende dosering. En tommelfingerregel er, at 50 % arsen kan fjernes med en dosering af 1 mg/L jern, mens arsenfjernelse kun stiger til 70 % med en dosering af 2 mg/L jern. Ved høje arsenkoncentrationer kan jern-dosering derfor med fordel fordeles på to filtre anlagt i serie.

Selvom omkostningerne til doseringsmetoden er mindre end granulatmetoden, er der også ulemper. Sikker håndtering af den stærkt sure jernvæske er udfordrende, filtrene skal returskylles hyppigere, og der produceres større mængder skyllevandsslam.

### Restprodukter

Jernbaserede behandlingsmetoder som dosering med jernsulfat og brug af jernoxid filtermedier er effektive til at fjerne arsen fra vand, men disse metoder danner restprodukter i form af skyllevandsslam (se Figur 3) eller brugt filtermedium, som skal håndteres korrekt. I Danmark reguleres håndteringen af restprodukter normalt efter kommunal tilladelse.

Skyllingsslam består af dårligt-krystallinske Fe(III) (oxyhydr)oxider, der er i familie med 2-linje (det mønster, der ses ved en røntgendiffractionsmåling) ferrihydrit. Slammet kan indeholde en stor andel arsen ( $< 1.000$  mg As/kg tørstof) og andre ioner fra grundvandet, fx fosfat ( $< 20$  g P/kg tørstof) bundet til overfladen. Brugt jernoxidgranulat kan udvise et endnu højere arsenindhold.

I områder med tilstrækkelig plads og ressourcer, inkl. mange steder i Danmark, er den

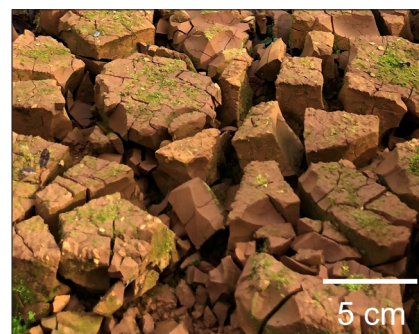
mest almindelig håndteringsstrategi for arsenholdigt skyllevandsslam og brugt jernoxidgranulat deponering på en losseplads. I områder, hvor deponering ikke anvendes (fx landområder i lavindkomstlande) kan håndteringen ske ved andre metoder, bl.a. som stabilisering i byggematerialer samt direkte udledning til overfladevand eller jorden. Forskellige håndteringsstrategier for slam beskrives nedenfor.

Deponering omhandler typisk placering af afvandet skyllevandsslam på en losseplads.

Denne type slam sjældent klassificeres som farligt affald, da udvaskning af arsen til perkolat er lav. Men hvis slammet kommer i kontakt med organisk affald på en losseplads, udsættes det for biokemiske processer, der frigiver arsenet fra den faste fase og fører til lossepladsperkolat med høje koncentrationer af arsen. Lignende biokemiske processer kan føre til arsenfrigivelse fra slammet, hvis det udledes til renseanlægget via spildevandsledninger, hvilket er en anden hyppig håndteringsstrategi i Danmark. Efterfølgende behandling af lossepladsperkolat sker ofte ved at tilsætte jernklorid. Denne behandling er i nogle tilfælde den dyreste del af lossepladsdriften, og den fører til mere arsenholdigt slam, der igen kræver håndtering, fx afbrænding eller recirkulering tilbage til lossepladsen (se Figur 4). Herudover kan arsen også frigives til forskellige miljørum (luft, vand, jord) under hvert procestrin med risiko for humantoksiske og økosystem effekter til følge /8/.

Af den grund kan en losseplads ikke betragtes som et sort hul, hvor arsenholdigt slam forsvinder. Tværtimod kan en losseplads ses som en massiv punktkilde, hvor arsen langsomt frigives til det omgivende miljø, imens kemikalier forbruges over lossepladsens levetid. Når lossepladsens levetid sluttes, er der yderligere risiko for en stor frigivelse af arsen.

Blandingen af arsenholdigt slam med andre materialer inden for murstensproduktion til anvendelse i lokale byggeprojekter foreslås ofte iht. slanhåndteringen i decentraliserede



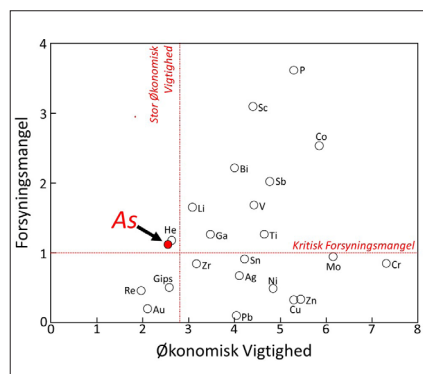
Figur 3 Arsenholdigt jernoxid fra filterskylling vand efter tørring i et slambed.

regioner af Indien og Bangladesh. Men indarbejdelsen af arsenholdigt slam i mursten reducerer murstens styrke og strukturelle integritet, hvilket underbygges af rapporter fra felten om nedbrudte mursten, der smuldrer. Herudover har ekstraktionsforsøg vist, at udvaskning af arsen fra stenene kan være på niveau eller endda højere end det rå slam. Det rejser derfor tvivl om inkorporeringen af slam rent faktisk stabiliserer arsenet /9/.

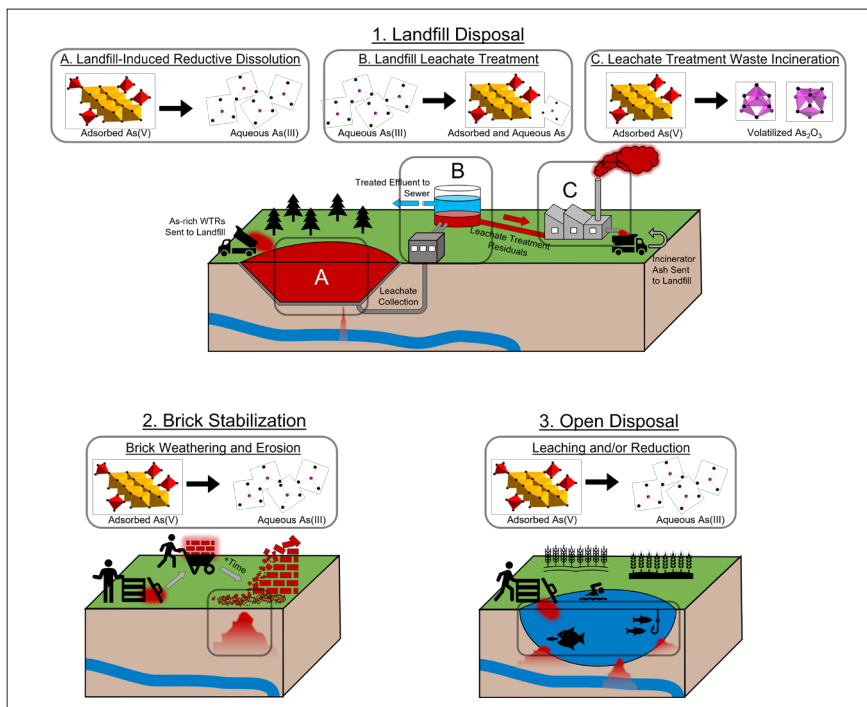
Ved udledning af skyllevand direkte til overfladevand eller jord anvendes ingen forbehandling. Udgifterne og den fornødne infrastruktur er begrænsede, hvilket forklarer, hvorfor denne strategi ofte anvendes i lavindkomstlande og ind imellem også højindkomstlande. Sammenlignet med deponering – som i sig selv ikke er bæredygtig – medfører blandingen med byggematerialer og den direkte udledning en 10 gange højere risiko for humane toksiske og økosystem effekter/8/. Tilsyneladende er ingen af håndteringsstrategierne anvendt i øjeblikket uden alvorlige mangler, hvilket afslører et kritisk behov for innovation inden for slamhåndtering.

Arsenholdigt slam repræsenterer på én gang både en udfordring for affaldshåndteringen samt en mulighed for genanvendelse. Den kommercielle efterspørgsel for arsenforbindelser vokser som følge af deres anvendelse i essentiel elektronik som halvledere og batterier. Da Kina er det eneste land, der aktivt foretager minedrift af arsenmalm, har Europakommissionen klassificeret arsenforbindelser som en kritisk ressource med risiko for forsyningsmangel (se Figur 5) /10/. Bemærk, at figuren hverken siger noget om hvor meget stof, der anvendes eller prisen for et kilogram stof.

Avanceret arsen-genanvendelse er et koncept baseret på brug af kemiske, biologiske eller elektrokemiske metoder til at omdanne den koncentrerede arsen til stede i skyllevandsslammet til værdifulde arsenforbindelser. Selvom det endnu ikke finder sted i in-



Figur 5 Forsyningsmangel og økonomisk vigtighed af nøgleressourcer. Modificeret fra /10/.



Figur 4 Potentielle kilder til arsenemissioner og -reaktioner ved 1) lossepladsdeponering, 2) mursten stabilisering og 3) direkte udledning. Modificeret fra /8/.

dustrien i praksis, kunne en cirkulær økonomi for restprodukter fra drikkevandsbehandlingen af arsenholdigt grundvand føre til en 2-for-1 fordel: færre toksiske effekter fra slamhåndteringen samt skabelsen af en mere bæredygtig og lokal kilde til arsenforbindelser, der kan modvirke den kritiske forsyningsmangel.

### Afrunding

På verdensplan er arsen i drikkevandet et enormt sundhedsproblem. Også i Danmark har vi arsen udfordringer, fordi vores drikkevandsproduktion er baseret på grundvand. Vi er kommet langt bl.a. ved at indføre avanceret vandbehandling på en del vandværker. Men vi skulle gerne leve op til WHO's anbefaling om et arsenindhold, der er så lavt som muligt samt leve op til princippet om, at den, der producerer et restprodukt, også skal håndtere det. På disse områder har vi endnu et stykke vej at gå.

### Referencer

/1/ Larsen, F. & Kjoller, C., 2009: Arsen i dansk grundvand og drikkevand - Bind 1: Arsen i dansk grundvand.  
 /2/ Jomova, K., et al. 2011: Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. Journal of Applied Toxicology.  
 /3/ WHO, 2017: Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed; s 631.  
 /4/ Frisbie, S. & Mitchell, E., 2022: Arsenic in drinking water: An analysis of global drinking water regulations and recommendations for updates to protect public health. PLOS ONE 17(4).

/5/ Ramsay, L., et al., 2020: Drinking Water Criteria for Arsenic in High-Income, Low-Dose Countries: The Effect of Legislation on Public Health. Environmental Science & Technology 55.  
 /6/ Ahmad, A., et al. 2018: Arsenite removal in groundwater treatment plants by sequential Permanganate-Ferric treatment. J. of Water Process Engineering 26.  
 /7/ Larsen, F., Kjoller, C. & Ramsay, L., 2009: Manual om arsen i dansk drikkevand med forslag til løsninger. By- og Landskabstyrelsen.  
 /8/ van Genuchten, C., et al., 2022: LCA of Disposal Practices for Arsenic-Bearing Iron Oxides Reveals the Need for Advanced Arsenic Recovery. Environmental Science & Technology.  
 /9/ Rathore, V., Mondal, P. 2017: Stabilization of Arsenic and Fluoride Bearing Spent Adsorbent in Clay Bricks: Preparation, Characterization and Leaching Studies. Journal of Environmental Management.  
 /10/ Blengini, G., et al., 2020: Study on the EU's List of Critical Raw Materials. Final Report.

LOREN RAMSAY er docent ved Forskningscenter for Byggeri, Energi, Vand og Klima ved VIA University College, Horsens, lora@via.dk.

INÉS BRENDA er Product and Process Manager hos Silhorko-Eurowater A/S, ibr.dk@eurowater.com.

CASE VAN GENUCHTEN er senior forsker i Afdeling for Geokemi, GEUS samt tilknyttet Energy Technologies Area ved Lawrence Berkeley National Laboratory, cvg@geus.dk.