



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

ActiMet

Implementering af adsorptionsprocessen fra MetClean™ og ACTIFLO™ processen for at optimere fjernelsen af tungmetaller – et MUDP-projekt

MUDP Rapport

Januar 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Søren Eriksen, Krüger AS

Charlotte Løwe Jensen, Krüger AS

Jakob B. Jakobsen, Krüger AS

Michael Vendrup, Krüger AS

Terkel C. Christensen, Krüger AS

Fotos:

Charlotte Løwe Jensen, Krüger AS

Søren Eriksen, Krüger AS

ISBN: 978-87-7038-578-7

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense | Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk

Web: www.ecoinnovation.dk

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledning	9
1.1	Formål	9
1.2	Metode	9
2.	Baggrund	10
3.	Opdeling i arbejdsopgaver	12
4.	Procesdesign	13
4.1	MetClean™	13
4.2	ACTIFLO®	14
4.3	ActiMet	16
4.4	ActiMet pilotanlæg	17
5.	Planlægning af laboratorieforsøg	19
6.	Forsøgsbeskrivelse	21
6.1	Udvikling af laboratoriereaktor	21
6.2	Granulatfremstilling	23
6.2.1	Teori	23
6.2.2	Forsøg med granulatfremstilling	23
6.3	Metode til test af granulat	26
6.4	Behandling af data fra test af granulat	28
7.	Resultater	30
7.1	Udvikling af laboratoriereaktor	30
7.2	Resultater af granulatfremstilling	30
7.3	Resultater af udrystningsforsøg med mangan(II)	31
7.3.1	Adsorptionsisoterm for mangan(II) på B9d	31
7.3.2	Sammenligning af mangan(II) adsorptionsisotemer for de forskellige granulater	34
7.3.3	Adsorptionskinetik mangan(II)	34
7.3.4	Diskussion af mangan(II)s adsorption på mangangranulatet	35
7.4	Resultater af udrystningsforsøg med tungmetaller	37
7.4.1	Kinetik for adsorption af tungmetaller	37
7.4.2	Adsorption af tungmetaller på mangangranulat	37
7.4.3	Adsorptionsisotemer for tungmetalioner på B9d, B9e og TCC1b	38
7.4.4	Tungmetalionoptag ved rensning af spildevand	39
7.4.5	Massebalance ved rensning af vand med Ni, Cd og Hg til 1 µg/L	40
8.	Konklusion	42
9.	Referencer	43
	Bilag 1. Detaljeret beskrivelse af forsøgsbetingelser	44

Abstract

The ActiMet development project aims at a further development of the MetClean™ process which is used for removal of heavy metals from various types of water and wastewater. The MetClean™ process is very efficient but the design of the reactor in which the heavy metals precipitate together with manganese dioxide (co-precipitation), means that the unit is most suited for relatively small water volumes. Therefore, the idea of the project is to separate precipitation of manganese dioxide from adsorption of heavy metals in a regeneration step and combine it with the ACTIFLO® process which is an accelerated precipitation process very suitable for separating/precipitating solid material from large water volumes.

The ActiMet process must be incorporated into the ACTIFLO® unit to enable removal of heavy metals from large water volumes in a new and cost-efficient method without production of large amounts of sludge. The idea is that the heavy metal adsorption takes place at low granule / sorbent concentration to accommodate the treatment of large amounts of water while the re-coating with manganese dioxide / regeneration is performed at high granule concentration to minimise excess of dissolved chemicals for regeneration and thus sludge formation.

The project is based on Krüger's available knowledge of removal of heavy metals and precipitation theory.

The starting point of the project was an expected process design of a pilot plant in continuous operation. The process consists of the following steps: a manganese dioxide-based adsorbent is saturated with heavy metals, separated in an ACTIFLO® precipitation plant and circulated after regeneration. The regeneration step consists of renewed saturation by manganese ions which are oxidised up to manganese dioxide.

The design includes a number of process parameters that had to be verified in lab tests prior to the setting up of a pilot plant. Therefore, a laboratory set-up was established in order to determine the adsorption conditions under conditions comparable with those in a continuously operated plant.

The lab tests have been performed with manganese as adsorption material and sodium hypochlorite as oxidising agent in connection with the production and regeneration of granules. As representative heavy metals, the adsorptions conditions have been checked for nickel(II), cadmium(II) and mercury(II).

The results of the adsorption tests have been processed by means of two frequently used adsorption isotherms: Langmuir and Freundlich.

None of the two isotherms describe the adsorption particularly well in broad concentration intervals.

Langmuir describes the saturation at high concentrations but not the conditions at low concentrations. Freundlich describes low concentrations fine but does not make sense at high concentrations.

The tests with adsorption of manganese have been carried out with high concentrations of manganese solution in order to achieve the high adsorption degrees. The manganese granules produced have the expected saturation capacity of $2.5 \cdot 10^{-4}$ g manganese per g granules.

As expected, the granulate reaches equilibrium during adsorption of manganese in less than two minutes.

Adsorption of the heavy metals nickel(II), cadmium(II) and mercury(II) has been carried out at low concentrations. Nickel(II) has been studied in the concentration range from 30 µg/l to 15 mg/l. Cadmium(II) and mercury (II) have been studied in the concentration range from 7 µg/l to 0.2 mg/l.

As expected, equilibrium during adsorption of the heavy metals in low concentrations was not achieved in two minutes and it is evaluated that a retention time of 10 minutes in the adsorption step in the ActiMet will be necessary. Furthermore, the adsorption capacity at the chosen design was significant lower than expected.

Owing to the low retention time and less contact time, which resulted in a lower adsorption capacity than expected, the ActiMet process cannot be carried out efficiently as only a small amount of the heavy metal ions can be removed by a disproportionally high consumption of chemicals.

Therefore no tests were carried out in pilot scale as originally planned.

Resume

Dette projekt er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet i 2020.

Udviklingsprojektet ActiMet sigter mod en videreudvikling af MetClean™ processen (jf. Afsnit 4.1), der benyttes til fjernelse af tungmetaller fra forskellige typer af vand og spildevand. MetClean™ processen er meget effektiv, men udformningen af reaktoren, hvor tungmetallerne fældes sammen med mangan-dioxid (co-precipitation), betyder, at anlægget er mest velegnet til relativt lave vandmængder. Ideen med projektet er derfor at adskille udfældning af mangan-dioxid fra adsorption af tungmetaller i et regenereringstrin og kombinere med ACTIFLO® processen, der er en accelereret fældningsproces, der er meget velegnet til at udskille/fælde fast materiale fra store vandmængder (jf. Afsnit 4.2).

ActiMet processen skal implementeres i ACTIFLO® anlægget, så det vil blive muligt at fjerne tungmetaller fra store vandmængder på en ny og kosteffektiv måde uden, at der produceres store mængder slam. Ideen er, at tungmetaladsorptionen foregår ved lav granulat-/sorbent-koncentration for at tilgodese rensning af store vandmængder, mens genbelægning med mangan-dioxid/regenereringen foregår ved høj granulatkoncentration, som minimerer overskud af opløste kemikalier til regenerering og dermed slamdannelse.

Projektet er baseret på Krügers tilgængelige viden om tungmetalfjernelse og fældningsteori.

Udgangspunktet for projektet var et forventet procesdesign for et kontinuert arbejdende pilot-anlæg. Processen består i, at en mangan-dioxid-baseret adsorbant mættes med tungmetaller, udskilles i ACTIFLO® fældningsanlægget og recirkuleres efter regenerering. I regenereringstrinnet sker der en fornyet mætning med manganioner, som oxideres op til mangan-dioxid.

I designet indgår en række procesparametre, der skulle verificeres i laboratorieforsøg inden etablering af et pilotanlæg. Der er derfor udviklet en laboratorieopstilling, så adsorptionsforhold kunne bestemmes under forhold, der er sammenlignelige med forholdene i et kontinuert anlæg.

Laboratorieforsøgene er udført med mangan som adsorptionsmateriale og natrium hypochlorit som oxidationsmiddel i forbindelse med fremstilling og regenerering af granulat. Som repræsentative tungmetaller er adsorptionsforholdene undersøgt for nikkel(II), cadmium(II) og kviksølv(II).

Resultaterne af adsorptionsforsøgene er behandlet ved brug af to hyppigt anvendte adsorptionsisotermer: Langmuir og Freundlich.

Igen af de to isotermer beskriver adsorptionen særligt godt i brede koncentrationsintervaller.

Langmuir beskriver mætningen ved høje koncentrationer, men ikke forholdene ved lave koncentrationer. Freundlich beskriver lave koncentrationer fint, men giver ikke mening ved høje koncentrationer.

Forsøgene med adsorption af mangan er foretaget med høje koncentrationer af mangan i opløsning med henblik på at opnå høje adsorptionsgrader. Det fremstillede mangangranulat har den forventede mætningskapacitet på $2,5 \cdot 10^{-4}$ g mangan pr. g granulat. Som forventet når granulatet ligevægt ved adsorption af mangan på under to minutter.

Adsorption af tungmetallerne nikkel(II), cadmium(II) og kviksølv(II) er foretaget ved lave koncentrationer. Nikkel (II) er undersøgt i koncentrationsområdet fra 30 µg/l til 15 mg/l. Cadmium(II) og kviksølv(II) er undersøgt i koncentrationsområdet 7 µg/l til 0,2 mg/l.

Ligevægt ved adsorption af tungmetallerne i lave koncentrationer blev ikke som forventet opnået på 2 minutter og det vurderes, at der er behov for en opholdstid på 10 minutter i adsorptionsstrinnet i ActiMet. Desuden var adsorptionskapaciteten med det valgte design markant lavere end forventet.

På grund af den lave opholdstid og mindre kontakttid, som resulterede i lavere adsorptionskapacitet, kan ActiMet processen ikke gennemføres effektivt, da kun en lille mængde tungmetal ioner kan fjernes med et uforholdsmæssigt højt forbrug af kemikalier.

Det har betydet, at der ikke er gennemført forsøg i pilotskala som oprindeligt planlagt.

1. Indledning

1.1 Formål

Projektets formål er at udvikle en omkostningseffektiv proces til rensning af store vandmængder som f. eks. drikkevand/grundvand og industrispildevand fra energisektoren, jern- og metalvirksomheder, miner m.fl. indeholdende tungmetaller (f. eks. Hg, Cd, Ni, Zn, Se(VI), As m.fl.) til koncentrationer, der ligger under de værdier, der er muligt med den eksisterende BAT teknologi.

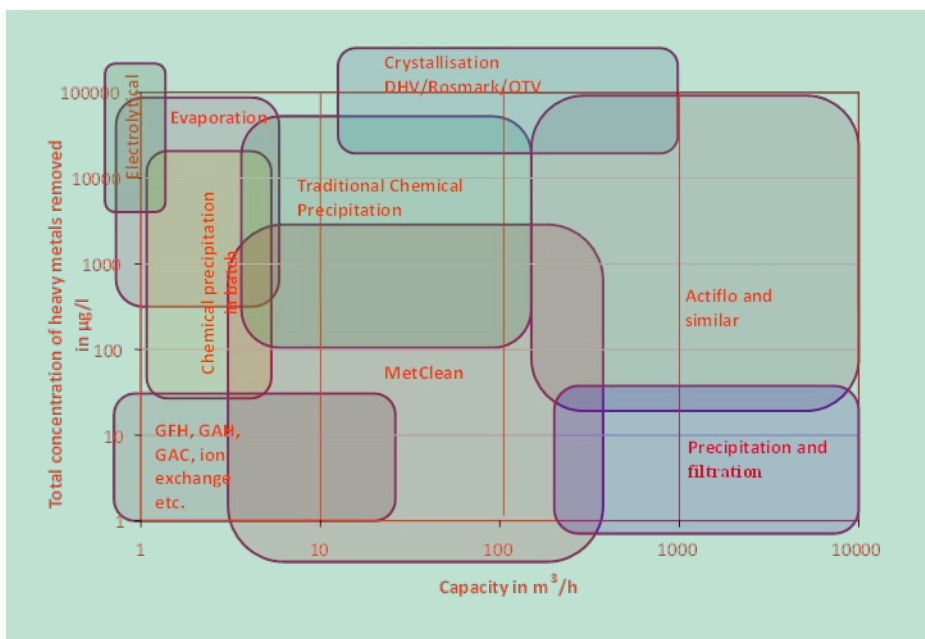
1.2 Metode

Projektet tager udgangspunkt i de eksisterende teknologier MetClean™ og ACTIFLO®. Indledningsvis defineres de parametre, der er nødvendige for design af et anlæg, der kombinerer det bedste fra de to processer. I laboratorieskala udvikles et forsøgsanlæg, og i dette anlæg foretages bestemmelse af bl.a. adsorptionshastigheder for både adsorbant og udvalgte tungmetaller. Om muligt efterfølges laboratorieforsøgene med demonstration af processen i pilotskala.

2. Baggrund

Til reduktion af metaller og metalloider findes mange forskellige processer. Hver af processerne er optimale inden for forskellige områder. Nogle er bedst, hvor det er store vandmængder, der skal behandles, andre er bedst ved høje koncentrationer, men til gengæld kan de ikke nå så langt ned. Andre er egnet til at omdanne de opløste metalioner til metal, men generelt for disse kan der kun behandles få metaller ad gangen og kun for små kapaciteter.

I nedenstående figur er det forsøgt at illustrere de fleste af disse processer, generaliseret og med deres optimale områder, vel vidende, at flere af dem også kan anvendes uden for de skitserede områder.



FIGUR 1. En sammenligning mellem de forskellige processer til reduktion af tungmetaller i vand. Repræsenterende de enkelte processers kapacitets- og koncentrationsmæssige optimale områder.

Den eksisterende MetClean™ proces, som har været markedsført siden 1992, vurderes stadig som værende blandt de bedste af de tilgængelige teknologier. Ved processen kan der opnås en rensgrad på op til 99%.

Restproduktet fra rensningen er et granulat med et tørstofindhold på 80 – 90% og det udgør helt ned til 1/20 af slammængden fra et traditionelt fældningsanlæg.

MetClean™ processen foregår i en reaktor, hvor den vandstrøm, der skal renses, benyttes til at holde granulatet fluidiseret. Reaktorens udformning gør, at processen er mest velegnet til relativt lave vandmængder.

ACTIFLO® processen er en videreudvikling af den traditionelle fældningsproces, hvor selve bundfældningsprocessen accelereres ved tilsætning af fint sand. Herved bliver bundfældningshastigheden op til 100 gange så stor, som bundfældningshastigheden for almindelige kemiske slamflokke. Processen er således meget velegnet til behandling af store vandmængder

Ideen i ActiMet projektet er at videreudvikle den accelererede fældningsproces, så adsorptionsprocessen kan implementeres i ACTIFLO® anlægget. Herved vil det blive muligt at fjerne tungmetaller fra store vandmængder på en ny og kosteffektiv måde og uden, at der produceres store mængder slam.

3. Opdeling i arbejdsplaner

Projektet er opdelt i 4 arbejdsplaner:

1. Laboratorieforsøg
2. Pilotforsøg
3. Rapportering og yderligere formidling
4. Generelle aktiviteter

De første to arbejdsplaner indeholder planlægning og udførelse af henholdsvis laboratorieforsøg og forsøg i pilotskala.

Den tredje arbejdsplan består af den overordnede afrapportering til alle involverede parter, samt den videre formidling af projektets resultater.

Den fjerde arbejdsplan indeholder de generelle opgaver, som går på tværs af de tre andre arbejdsplaner.

Formålet med arbejdsplan 1 er at få planlagt og udført laboratorieforsøg, der kan ligge til grund for designet af pilotanlægget under arbejdsplan 2.

For at undgå spildtid i laboratoriet, bliver der afsat tid til at indsamle de erfaringer, der findes fra tidligere forsøg, samt gennemgå teorien og mulige analysemetoder inden de egentlige forsøg starter.

Projektet gennemføres i et samarbejde mellem I/S Vestforbrænding, Fjernvarme Fyn Produktion A/S og Krüger A/S.

Krüger stod for koordineringen af arbejdet, alt laboratoriearbejde, dataindsamling fra tidligere arbejder med MetClean™ processen og ACTIFLO® processen samt indsamling af litteratur.

Pilotforsøg var planlagt til praktisk gennemførelse på Vestforbrænding i Glostrup i et samarbejde mellem I/S Vestforbrænding og Krüger A/S.

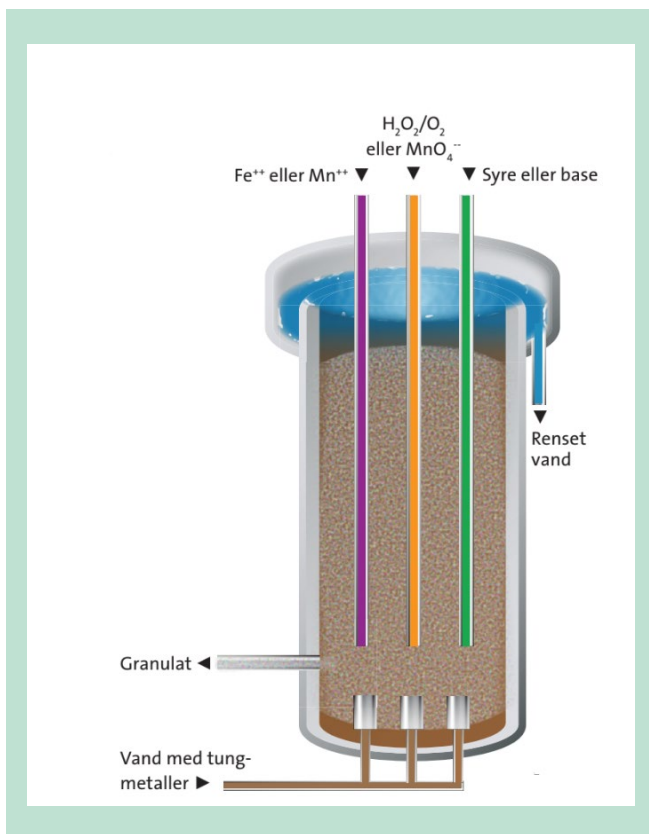
4. Procesdesign

For at give en bedre forståelse af baggrunden for ActiMet projektet og de laboratorieforsøg, der er gennemført som en del af udviklingen, gives i dette afsnit en overordnet procesbeskrivelse af de to processer MetClean™ og ACTIFLO®. Desuden gives en beskrivelse af de processer, der skal videreudvikles i ActiMet projektet.

4.1 MetClean™

Den eksisterende MetClean™ proces blev opfundet i 1992 og det første patent udtaget samme år. MetClean™ er baseret på adsorption af de metaller, der ønskes fjernet, til en kontinuerligt fornyet overflade af et adsorberende materiale.

Princippet i processen er uændret, men siden etablering af det første anlæg er der foretaget en del videreudvikling og optimering af processen.



FIGUR 2. Princippet i den eksisterende MetClean™ proces.

Anlægget består af en ca. 5 m høj reaktor med et 1 m højt overløb.

Den vandstrøm, der skal behandles, ledes ind i reaktoren igennem en række dyser placeret i bunden af reaktoren. Det granulat, der benyttes til at adsorbere de tungmetaller, der ønskes fjernet, holdes fluidiseret af vandstrømmen.

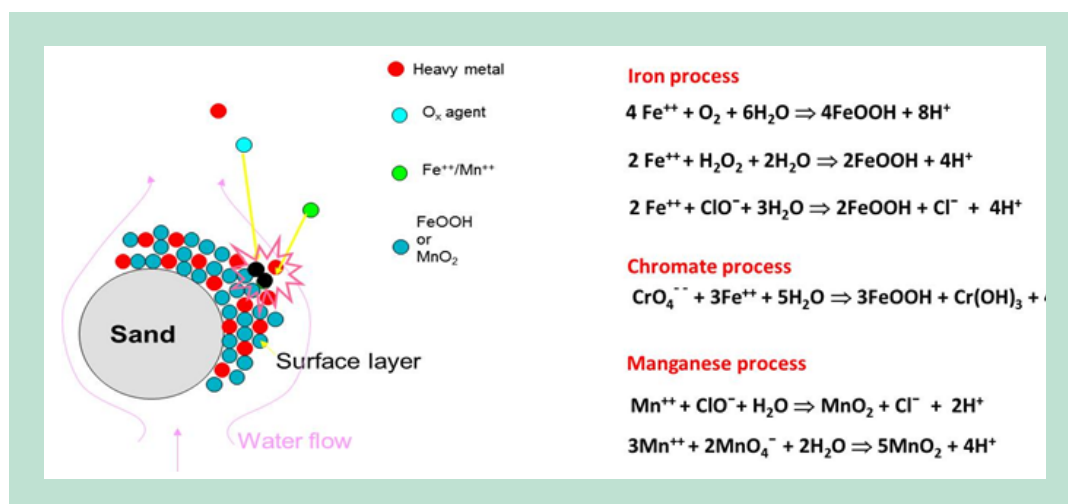
Umiddelbart over dyserne tilsættes de nødvendige kemikalier, der bruges for at drive processen.

Opstart af en MetClean™ proces sker som regel med tilsætning af rent kvartssand. I princippet kan alle materialer, der kan adsorbere metaller og metalloider i større eller mindre grad anvendes, hvis de har den rigtige partikel størrelse og den rigtige massefylde. Det eneste, der kræves er, at diametrene er mellem 0,1 mm og 0,35 mm, samt at massefylden er større end 2. Dette kræves for, at der pr. volumenenhed er tilstrækkeligt med overfladeareal, samt at vægten er stor nok til at sørge for, at komene forbliver i reaktoren. Normalt anvendes kvartssand SiO₂ med komstørrelser på 0,18 eller 0,29 mm.

Afhængig af om man ønsker at benytte jern eller mangan til adsorptionsprocessen, tilføres enten opløst jern (i form af Fe²⁺) eller opløst mangan (Mn²⁺) samt et iltningsmiddel, der kan oxidere jernet henholdsvis manganet op, således at der dannes henholdsvis FeOOH eller MnO₂. I FIGUR 3 er forsøgt skitseret, hvordan processen formodes at foregå på overfladerne af granulatet, og i højre side af FIGUR 3 er anført de kemiske reaktioner, der antages at forløbe.

Kort beskrevet adsorberes først enten Fe²⁺ eller Mn²⁺ til overfladen af granulatet, hvorefter der sker en iltning af disse stoffer. Når der ved reaktion er dannet en overflade bestående af henholdsvis FeOOH eller MnO₂, kan der herpå adsorberes de metaller og metalloider, der ønskes fjernet, eller der kan adsorberes nyt Fe²⁺/Mn²⁺ til overfladen, der igen oxideres til ny aktiv overflade. Dette sker løbende i reaktoren.

Det, at processen foregår simultant i reaktoren, begyndende nederst i kolonnen og aftagende op efter efterhånden som kemikalierne forbruges, giver en formodning om, at adsorptionen bliver mindre optimal, dvs. at den samlede adsorptionskapacitet i forhold til det aktive overfladeareal pr. volumenenhed ikke udnyttes fuldt ud, specielt ikke i toppen af reaktoren.



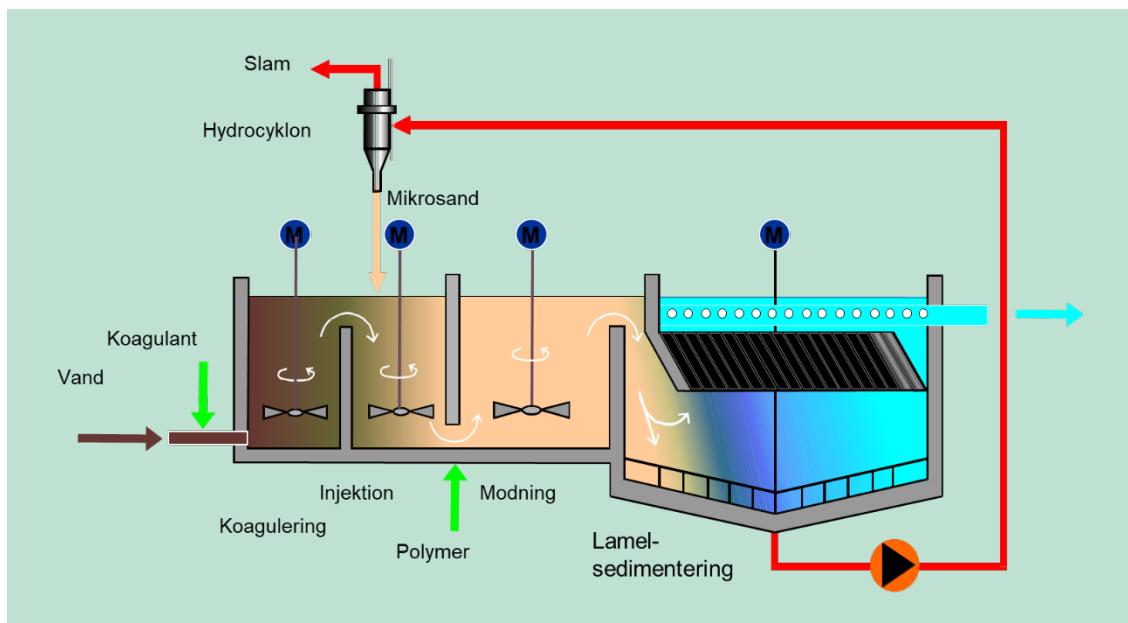
FIGUR 3. Illustration af hvad der foregår på en granulatoverflade.

En anden udfordring med at tilsætte jern/mangan simultant med iltningsmidlet, samtidig med at der er kort afstand mellem doseringspunkterne, er at Fe²⁺ eller Mn²⁺ ikke når at blive adsorberet på granulatet inden det oxideres. Hvis Fe²⁺ eller Mn²⁺ oxideres i vandfasen, adsorberes det ikke på samme måde og vil give slamdannelse i vandfasen.

4.2 ACTIFLO®

ACTIFLO® anlæg benyttes til behandling af mange forskellige typer af vand og spildevand som f.eks. drikkevand, procesvand, kommunalt og industrielt spildevand. Processen er meget kompakt og kan behandle store vandmængder og opnå høje rensegrader i anlæg med meget lille pladsbehov.

I et ACTIFLO® anlæg foretages den kemiske fældning ved tilsætning af koagulant (metalsalt), flokkulant (polymer) og mikrosand. Mikrosandet har typisk en kornstørrelse på 0,13 – 0,15 mm.



FIGUR 4. Princip i ACTIFLO® anlæg.

Efter tilsætning af koagulant ledes vandet ind i en koaguleringskammer, hvor der under omrøring sker en koagulerings og udfældning af partikler. Partiklerne består af en blanding af suspenderet stof fra spildevandet og materiale udfældet ved koagulanttilsætningen.

Fra koaguleringskammeren ledes vandet videre til injektionskammeren, hvor der tilsættes mikrosand, der også indblandes under omrøring.

Blandingen tilsættes polymer og ledes herefter til modningskammeren. I modningskammeren foretages omrøring med en passende intensitet, der fremmer dannelsen af tunge, stabile flokke bestående af mikrosand og udfældet materiale.

Flokkene separeres fra vandet i en lamel-sedimentering. Mikrosandet giver så stor en tyngde til slammet, at overfladebelastningen i lamel-sedimenteringen kan være 30-100 gange højere end i et konventionelt fældningsanlæg.

Det rensede vand forlader lamel-sedimenteringen via udløbsrender, og ledes til udløb eller videre behandling.

Slammet bundfældes og ledes til bunden af lamel-sedimenteringen for opkoncentrering. En skraber sørger for at transportere slammet til bundudløbet, hvorfra det pumpes til en hydrocyklon, hvor mikrosandet skilles fra slammet.

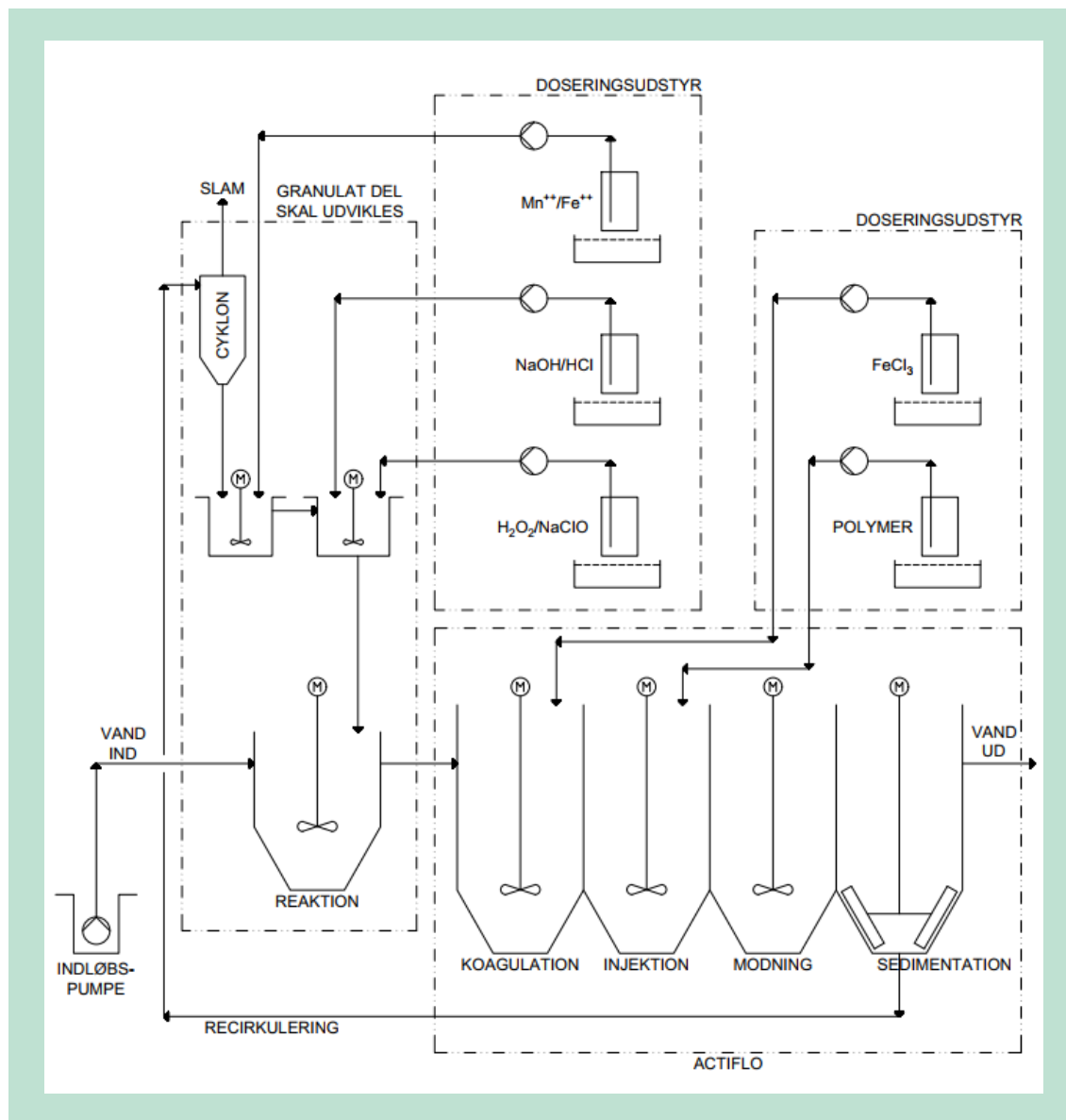
Mikrosandet genbruges og ledes tilbage til injektionskammeren.

Slammet ledes til videre behandling og slutdisponering.

4.3 ActiMet

I ActiMet var det tanken at sammensætte processerne MetClean™ og ACTIFLO® for at kunne designe et anlæg, hvor man både kan behandle store vandmængder og adsorbere tungmetaller ned til lave koncentrationsniveauer med minimal produktion af restprodukt, der skal bortskaffes.

Princippet i ActiMet anlægget er vist i FIGUR 5.



FIGUR 5. Princip i ActiMet anlæg.

I modsætning til MetClean™ processen foretages der i Actimet en kontinuerlig regenerering af granulatet, således at dette kan genanvendes. I den eksisterende MetClean™ proces bibeholdes granulatet i reaktoren, indtil partikelstørrelsen er så stor, at det er nødvendigt at fjerne og bortskaffe granulatet.

Regenereringen i Actimet indledes med, at granulatet bundfældes og pumpes til en cyklon, hvor de yderste lag "slås af" og tages ud af anlægget, som restprodukt/slamm. Herefter ledes sand/granulat til regenereringsdelen, hvor der pålægges et nyt lag adsorptionsmateriale. Regenereringsdelen består af to omrørte reaktorer.

I den første reaktor tilføres Fe⁺⁺/Mn⁺⁺ og om nødvendigt foretages pH justering ved tilsætning af syre eller base. Herefter ledes blandingen ind i den næste reaktor, hvor der tilføres iltningssmiddel, så granulatet "aktiveres".

Granulatet ledes herefter til en reaktionstank, hvor det møder den vandstrøm, fra hvilken der skal fjernes tungmetaller. Efter en passende reaktionstid/kontaktid ledes blandingen til fældningsdelen i ACTIFLO® anlægget. Dvs. at der i hvert sit kammer tilsættes koagulant og polymer inden blandingen ledes til en flokkuleringstank, hvor flokkene modnes inden blandingen ledes videre ind i bundfældningsdelen.

I sedimenteringsdelen separeres det rensede vand fra granulatet og ledes til viderebehandling, recipient eller kloak.

Det bundfældede granulat pumpes til cyklonen, hvor det producerede slam udskilles og sandkornene ledes videre til regenerering af overfladerne med tilsætning af Fe⁺⁺/Mn⁺⁺ inden det genanvendes i processen.

4.4 ActiMet pilotanlæg

Til afprøvning af ActiMet blev planlagt et pilotanlæg med kapacitet til behandling af 8 m³/h udrustet med 270 l reaktor til adsorption. ACTIFLO® med et flokkuleringsvolumen på 1 m³ og en bundfældningsdel med et vandspejlsareal på 0,125 m², en hydrocyklon og to-trins regenerering med manganadsorption og oxidation i hver sin 3 l reaktor. Pilotanlægget er baseret på erfaringsværdier for metaladsorption i MetClean™ processen og for drift af ACTIFLO® anlæg.

TABEL 1. Designparametre for ActiMet pilotanlæg.

Parameter	Enhed	
Adsorptionskapacitet regenerering , Mn ⁺⁺	g/g	2,5·10 ⁻⁴
Adsorptionstid regenerering , Mn ⁺⁺	Minutter	2
Adsorptionskapacitet tungmetal, Me ⁺⁺	g/g	1,6·10 ⁻⁴
Adsorptionstid tungmetal, Me ⁺⁺	Minutter	2
Sand i Adsorptionstrin og ACTIFLO® delen	kg/m ³	5 – 7
Sandindhold i recirkulationsstrøm	kg/m ³	125 – 150
Sandindhold regenerering	kg/m ³	500
pH		8,6

TABEL 2. Oversigt over tankvolumener og opholdstider.

Reaktor	Volumen	Opholdstid
Reaktor adsorptionstrin	270 l	2 min.
Regenerering I – Mn ⁺⁺ ads.	3 l	2 min.
Regenerering II – oxidation	3 l	2 min.
ACTIFLO® - flokkulering	1.000 l	7,5 min.

TABEL 3. Oversigt over strømme, koncentration og massestrømme i det planlagte pilotanlæg.

Strøm	Flow	Koncentration	Massestrøm
Indløb	8 m ³ /h	0,9 mg/l Hg	7,2 g/h Hg
Adsorption og ACTIFLO® trin	8 m ³ /h	5,6 kg/m ³ granulat	45 kg/h granulat recirkuleres
Recirkulation	0,32 m ³ /h	139 kg/m ³ granulat	45 kg/h granulat recirkuleres

Suspension til regenerering	0,09 m ³ /h	500 kg/m ³ granulat	45 kg/h granulat recirkuleres
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0,23 l/h	203 g/l (50 g/l Mn)	11 g/h Mn 46 g/h MnSO ₄ ·4H ₂ O
NaClO	0,12 l/h	120 g/l	14 g/h
NaOH	0,07 l/h	250 g/l	18 g/h
Slamvand	0,23 m ³ /h	1 g/m ³ Mn	0,23 g/h Mn 0,36 g/h MnO ₂

Ovenstående var udgangspunktet for pilotanlægget, men inden endeligt design af anlægget er de vigtigste af designparametrene undersøgt nærmere i laboratoriet.

5. Planlægning af laborieforsøg

Resultaterne af laborieforsøgene skal benyttes til at verificere de forventede design parametre for et kontinuert arbejdende pilotanlæg (jf. Afsnit 4.4). Laborieforsøgene blev derfor udført under forhold, som er sammenlignelige med forholdene i et kontinuert anlæg.

I planlægningen er inddraget erfaringer fra design og drift af både MetClean™ og ACTIFLO® anlæg.

Nedenfor er de væsentligste erfaringer gennemgået for at give et overblik over, hvilke betydninger dette har for ActiMet anlægget.

I ACTIFLO® anlæg arbejder man normalt med en sandkoncentration på ca. 5-7 kg/m³ indløbsvand. Erfaringerne har vist, at en højere koncentration kan give udfordringer i både flokkuleringsdel og bundfældningsdel.

I ActiMet anlægget er det granulatet, der udgør "sandet" og det betyder, at der maksimalt kan være 7 kg/m³ indløbsvand. Det er derfor vigtigt at få fastlagt, hvor meget tungmetal dette granulat kan adsorbere og hvor hurtigt det foregår.

I ACTIFLO® anlægget recirkuleres sandet fra bunden af sedimenteringsdelen og via cyklonen returneres det til fældningsdelen. For at pumper og cyklon fungerer optimalt, holdes sandkoncentrationen i recirkulationssystemet på 125 – 150 kg/m³.

I cyklonen udskilles sandet sammen med ca. 20% af vandet mens resten af vandet, der indeholder det producerede slam, ledes til videre slambehandling. Sandet, der ledes fra cyklonen, har typisk en koncentration på 500 kg/m³.

I MetClean™ anlægget er koncentrationen af granulat ligeledes typisk 500 kg/m³ og det er ved denne koncentration, at granulatets overflade løbende regenereres.

I ActiMet anlægget forventes koncentrationen i det sand/granulat, der ledes fra cyklonen til regenerering at være ca. 500 kg/m³, hvorved forholdene svarer til MetClean™ anlægget. Det skal derfor undersøges, om der kan foretages en effektiv regenerering af sand/granulat ved denne koncentration i en omrørt reaktor.

Det er besluttet at foretage laborieforsøgene med mangan som adsorptionsmateriale. Som repræsentative tungmetaller er det i forsøgene valgt at undersøge adsorptionsforholdene for nikkel (II), cadmium (II) og kviksølv (II).

Ved forsøgene skal følgende parametre bestemmes:

1. Hastigheden for adsorption og iltning af mangan på sand/manganoverflader
2. Granulat tæthedens betydning for adsorptionshastigheden

Ovennævnte hastigheder har betydning for størrelsen af reaktorerne i regenereringsdelen af ActiMet

3. Adsorptionshastigheden af de valgte tungmetaller (Ni, Cd, Hg)
4. Adsorptionskapaciteten mht. de forskellige tungmetaller

Både adsorptionshastighed og adsorptionskapacitet har betydning for designet af reaktions-tanken og recirkulationen af granulat fra sedimenteringsdelen.

Desuden har det betydning for, hvor stor en reduktion af de enkelte tungmetaller, der er muligt at opnå i ActiMet anlægget.

5. Restkoncentration af tungmetaller i det rensede vand

Det skal undersøges om/i hvilket omfang adsorptionshastighed og -kapacitet er afhængige af vandets tungmetal koncentrationer.

Inden nærværende MUDP-projekt har der været foretaget ActiMet simuleringsforsøg med relativt høje koncentrationer af tungmetaller i vandfasen. I nærværende projekt foretages forsøg med lave koncentrationer i vandfasen.

6. Forsøgsbeskrivelse

Laboratorieforsøgene har omfattet følgende hovedpunkter:

1. Udvikling af laboratoriereaktor til simulering af forholdene i regenereringsdelen i ActiMet anlægget
2. Fremstilling og regenerering af granulat
3. Test af granulatet

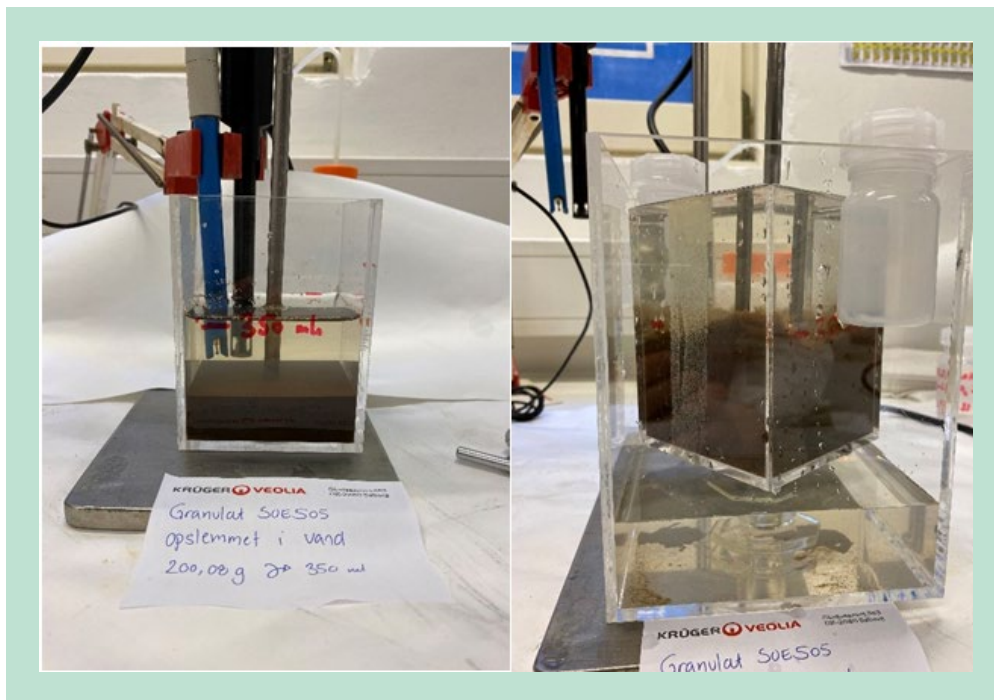
6.1 Udvikling af laboratoriereaktor

Inden forsøgene med granulat fremstilling blev der testet forskellige typer af reaktorer for at finde det bedst egnede til formålet.

Den første reaktor, der blev testet var en kvadratisk reaktor. Her blev det hurtigt iagttaget, at den firkantede reaktor, som normalt anvendes til ACTIFLO® forsøg, ikke kunne anvendes i dette forsøg. Microsandet lagde sig i hjørnerne og blev ikke tilstrækkeligt opblandet på grund af højere sandkoncentration i ActiMet end ACTIFLO®. FIGUR 6 viser et foto af den kvadratiske reaktor.

I et forsøg på at holde sandet i suspension blev mixerens hastighed øget. Men selv ved så kraftig omrøring at hele reaktoren drejede med rundt, lagde noget af sandet sig i hjørnerne.

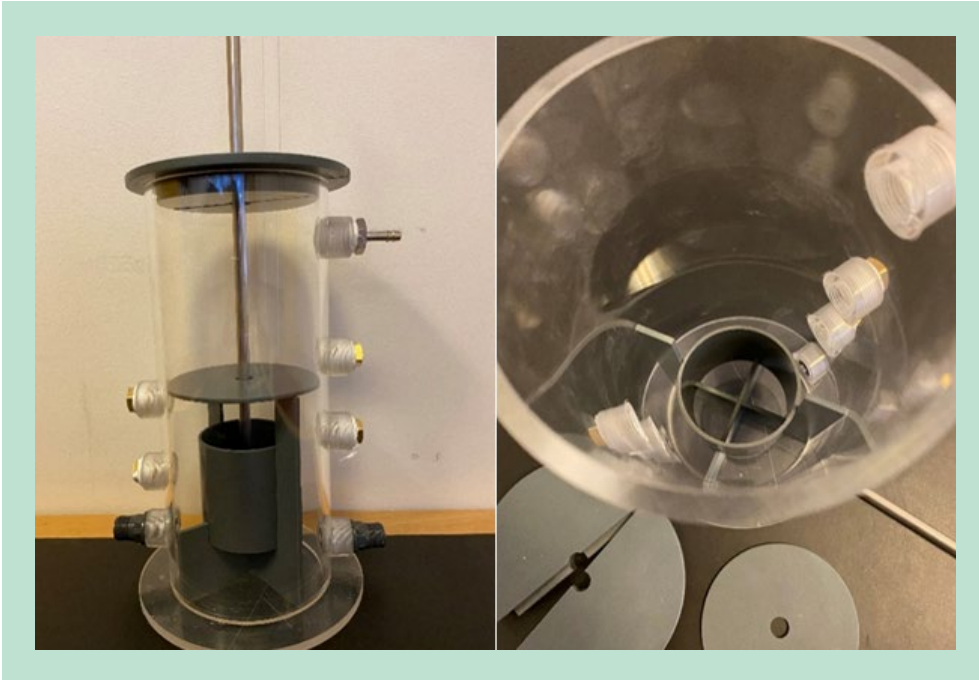
For at kunne afprøve højere hastigheder på mixeren blev det forsøgt at sætte den kvadratiske reaktor i spænd inden i en større kvadratisk reaktor, dette ses også i FIGUR 6. Det var heller ikke en optimal løsning og derfor blev anvendelse af en kvadratisk reaktor fravalgt.



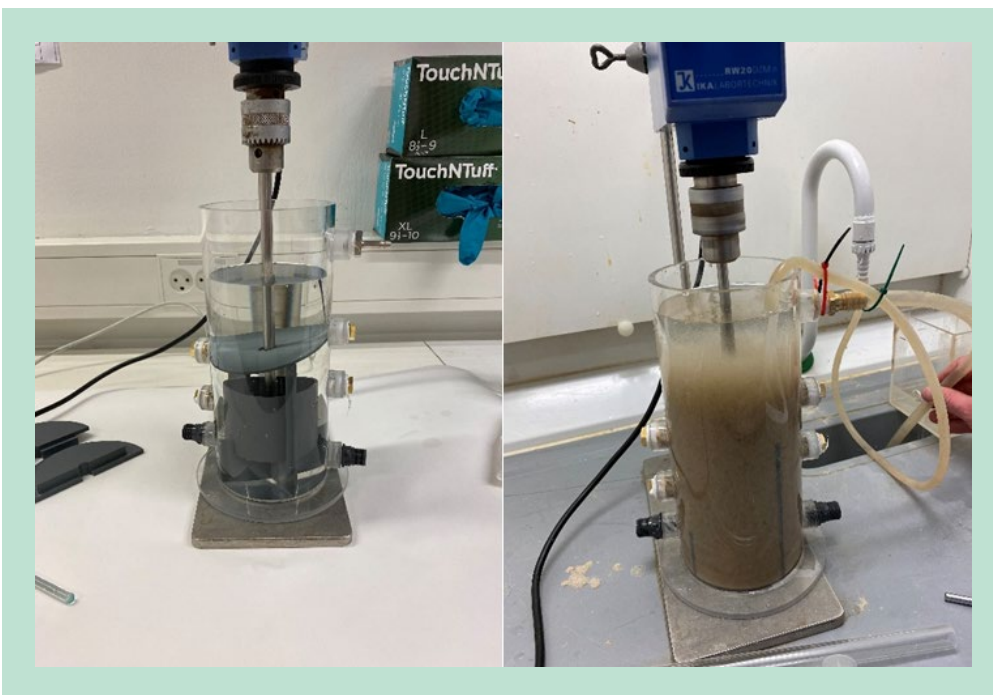
FIGUR 6. Kvadratisk reaktor til venstre og kvadratisk reaktor i spænd til højre.

Baseret på erfaringerne med den firkantede reaktor blev der designet og specialfremstillet en cylinderformet reaktor med en turbomixer monteret i midten.

FIGUR 7 viser foto af den cylinderformede reaktor inden reaktoren tages i brug. Reaktoren har både et todelt låg til toppen af reaktoren samt et flydelåg, der skulle forhindre iltning af vandet. Det konstateres hurtigt at hverken låg eller flydelåg fungerer efter hensigten og derfor blev disse låg ikke benyttet i de efterfølgende forsøg. Flydelåget lægger sig fint på toppen af væskeoverfladen, men i samme øjeblik som mixeren startes, synker flydelåget ned og lægger sig ovenpå turbomixeren som vist i FIGUR 8.



FIGUR 7. Reaktor uden vand og sand til venstre – reaktor set oppe fra til højre.



FIGUR 8. Flydelåg lægger sig på toppen af turbomixer, når mixer startes.
Test af cylinderreaktor med vand og sand.

6.2 Granulatfremstilling

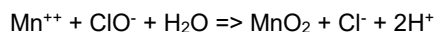
6.2.1 Teori

Det blev valgt at anvende mangan som adsorptionsmiddel i forsøgene.

Mangan tilsættes i form af mangansulfat, og Mn^{++} -ioner adsorberes til overfladen af sand/granulat. Efterfølgende oxideres Mn^{++} til MnO_2 - ved tilsætning af natriumhypochlorit.

MnO_2 (også kaldet brunsten) danner en stærk overflade på granulatet og er særdeles effektiv til adsorbering af kationiske metaller af typen Me^{++} .

Reaktionen er vist i nedenstående reaktionsskema



Som det fremgår af reaktionsligningen, produceres der syre ved iltningprocessen, så derfor er der behov for tilsætning af base for at opretholde den ønskede pH værdi.

Ved disse forsøg er det tilstræbt at holde pH konstant på 8,6 ved tilsætning af en opløsning af NaOH.

Under coatingen er der to konkurrerende processer: Den ønskede heterogene udfældning på granulatets overflade og den uønskede homogene udfældning i vandfasen.

Den homogene udfældning i vandfasen fører til et tab af reaktanter og dermed et unødigt forbrug af kemikalier. Desuden producerer den slam, som skal bortskaffes. Problemet forstærkes af, at homogent udfældet brunstensslam har et stort overfladeareal, som konkurrerer med den heterogene udfældning på granulatet.

Det er samme kemiske reaktion, der sker, så udfordringen kan kun løses ved at favorisere overfladereaktionen på granulatet. Det gøres ved at holde lave koncentrationer af Mn^{++} i opløsning og give mangan ionerne tid til at adsorbere på granulatet, samt ved i laboratorieforsøgene løbende at fjerne slam ved gennemskylning af reaktoren.

Grundet den store størrelsesforskel mellem granulat og slampartikler er det let at skylle slammet ud uden at tabe granulat, men da gennemskylning også fører til et tab af reaktanter og giver en vandstrøm, som skal separeres fra slammet, skal gennemskylningen begrænses.

6.2.2 Forsøg med granulatfremstilling

I ActiMet processen skal granulatet kunne regenereres i en kontinuert proces og det vil være at foretrække, at granulatet kan produceres og regenereres i det samme udstyr.

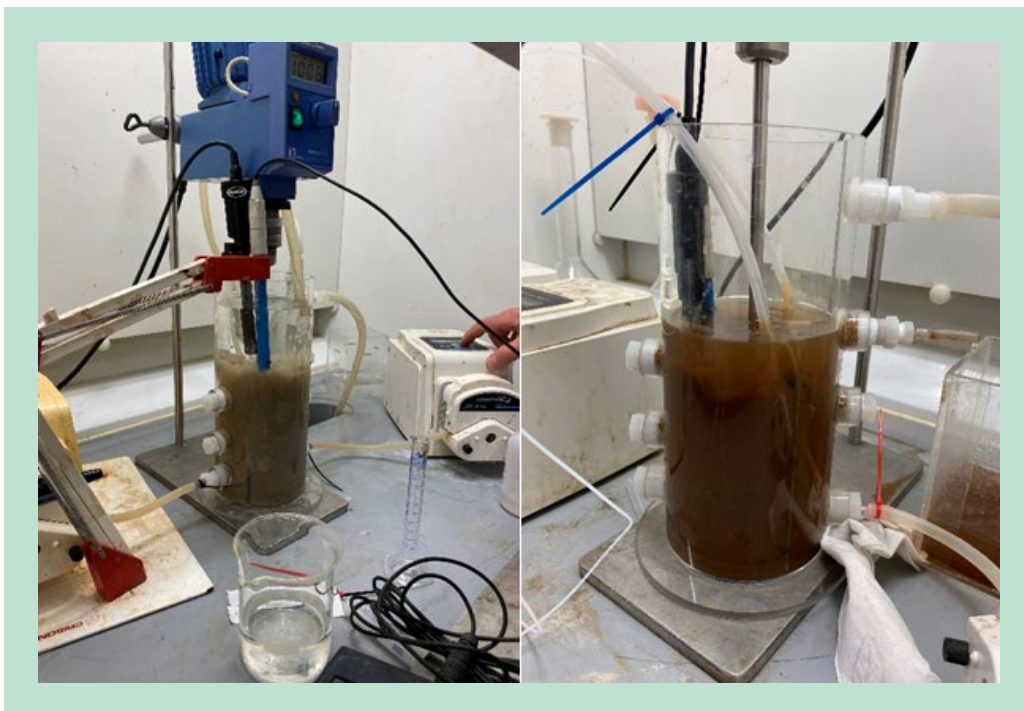
Af hensyn til udnyttelse af kemikalierne til fremstilling/regenerering og for at undgå udfældning af brunstensslam, som ikke hæfter på granulatet, skal kontakt mellem opløst mangan(II) og opløst hypochlorit (oxidationsmiddel) undgås. Det vil sige at mangan(II) først skal adsorberes på sandet/granulatet og derefter oxideres på overfladen.

Forskellige reaktor- og omrørertyper er afprøvet for at finde en konfiguration, som kan holde sand suspenderet i rimelig koncentration i forhold til det ønskede proceslayout.

Til fremstilling af granulatet blev valgt en Turbomixer-reaktor hvor røreværket sørger for at holde granulatet i suspension, så alt granulat er i kontakt med væsken og ideelt set bliver coatinget med Mn^{++} i samme grad.



FIGUR 9. Test af reaktor med vand og sand til venstre og granulatfremstilling med manuel dosering, Batch 1 til højre.



FIGUR 10. Granulatfremstilling med automatisk dosering i bunden af reaktoren, Batch 2 til venstre og granulatfremstilling med doseringsventiler placeret i midten af reaktor, Batch 6 til højre.

For at minimere slamdannelsen i væskefasen doseres mangan og iltningmiddel separat. I laboratorieforsøgene blev benyttet én reaktor og kemikalierne blev tilført på en måde, som favoriserede adsorption på sand/granulat. Slam dannet i væskefasen skylles ud for at undgå tilstedeværelse af slamoverflader, som yderligere brunsten kan udfældes på.

I de første forsøg blev iltningsemiddel og natriumhydroxyd blandet inden det blev doseret til reaktoren, så der kun var to tilsætningssteder for kemikalier.

Indledningsvis blev kemikalieopløsningerne doseret ved hjælp af peristaltiske pumper og de blev tilført til reaktoren via kanyler gennem to specielle gummimembraner (septa) placeret i hver sin side af reaktoren.

Tynde kanyler viste sig at have en tendens til at stoppe til pga. udfældet brunsten. Ved at skifte til tykkere kanyler og dosere mere fortyndede opløsninger mindskes problemet med tilstopning af kanyler. Til gengæld bliver septa utætte, da hullerne efter de tykke kanyler ikke kan lukke ordentligt, når kanylerne trækkes ud.

Gennemskylning giver anledning til et betydeligt tab af kemikalier uden, at slamdannelse undertrykkes tilstrækkeligt. I stedet blev det valgt at fortynde kemikalierne yderligere, således at det ekstra tilsatte vand giver en vis gennemskylning og hastigheden for homogen nukleering af brunsten i opløsningen reduceres yderligere. Desuden reduceres doseringshastigheden.

I nogle batches varierer pH ukontrollabelt, når natrium hypochlorit og natriumhydroxyd doseres i et fast forhold.

Det skyldes, at oxidationen af mangan er langsommere end doseringen af natriumhypochlorit og natriumhydroxid i et fast blandingsforhold. pH værdien bliver for høj, når forsuren fra oxidationsreaktionen kommer "bagud", idet der samtidig med natrium hypochlorit doseringen tilsættes den mængde af natrium hydroxyd, der er behov for til at neutralisere syreudviklingen ved fuldstændig oxidation.

pH kan derfor bruges til proceskontrol, idet stigende pH indikerer, at oxidationsreaktionen ikke kan følge med doseringshastigheden. Fuldstændig oxidation til mangandioxid er af stor betydning, da kapaciteten formindskes, hvis der stadig er mangan(II) adsorberet.

Derfor blev det besluttet at gå over til i stedet at dosere de tre kemikalieopløsninger separat.

I den endelige udformning af reaktoren doseres kemikalierne ved hjælp af 3 peristaltiske pumper og via læbeventiler for enden af hver sin slange, som er ført ned i reaktoren ovenfra. Slangerne blev fastholdt i hver sit kammer (adskilt af ledepladerne) i turbomixer-reaktoren, så det doserede kemikalie får lidt tid til at reagere med granulat inden det blandes med den øvrige væske.

Reaktionen mellem opløst mangan(II) og natriumhypochlorit er svær at undertrykke, muligvis fordi der let opbygges et overskud af oxidationsmiddel i væsken, som gør det umuligt at undgå sammenblanding af opløste reaktanter. Derfor forsøges i Batch 8 at udskifte oxidationsmidlet natriumhypochlorit med hydrogenperoxid, som spontant nedbrydes på brunsten og som derfor ikke kan ophobes i væsken. Reaktionen mellem mangan(II) og hydrogenperoxid forløber viligt, og sandet i forsøget bliver belagt med brunsten. Farven afviger fra granulatet oxideret med natriumhypochlorit og ved afprøvning viser granulatet sig at have markant lavere adsorptionskapacitet end de øvrige granulat.

De fremstillede batches nummereres og forsynes med et bogstav, som angiver hvor mange gange det har været genbelagt eller regenereret.

B9b og B9c er B9a efter genbelægning/regenerering 1 hhv. 2 gange.

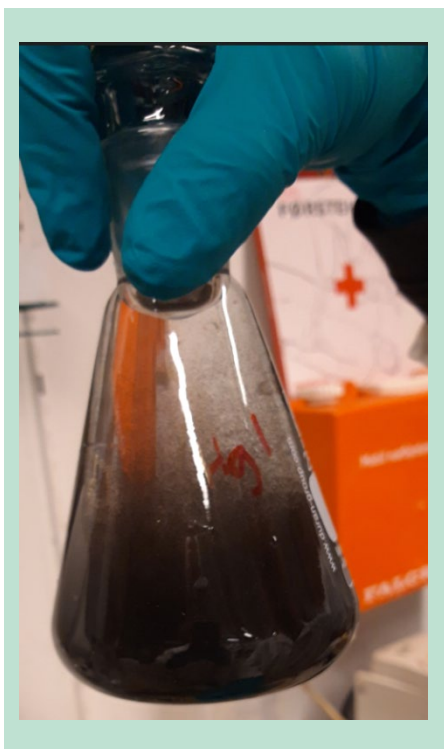
B9d og B9e er B9c genbelægning/regenerering 1 hhv. 2 gange.

6.3 Metode til test af granulat

Granulatet er testet med hensyn til adsorptionskapacitet og adsorptionshastighed ved forskellige koncentrationer af tungmetaller.

For at efterligne forholdene i en omrørt reaktor, er de producerede og regenererede granulater testet ved udrystningsforsøg. Resultaterne af udrystningsforsøgene er sammenlignet med tidligere resultater opnået ved kolonneforsøg med MetClean™ processen.

Udrystningsforsøgene er udført i 300 ml koniske kolber med glasprop (slib). Den enkelte kolbes volumen er bestemt ved udvejning med demineraliseret vand.



FIGUR 11. Udrystning af granulat. 300 ml kolbe, der kontinuerligt vendes rundt.



FIGUR 12. Udstyr klargjort til udrystningsforsøg.

Konisk kolbe med granulat til højre, metalopløsning tilsættes med pipette ved forsøgsstart.

Til venstre herfor sprøjter til udtagning af prøver, filtre og målekolber til fortynding for ekstern analyse. Prøverne udtages efter 30, 60, 120, 180 og 300 sekunder for at undersøge adsorptionskinetikken eller efter 300 og 600 sekunder for at bestemme adsorptionskapaciteten.

Baseret på erfaringer fra MetClean™ processen, håndteres granulatet på en måde, så der sker mindst mulige ændringer af granulatets overflade. Det betyder bl.a. at granulatet holdes og håndteres vådt, og at adsorptionsforsøg udføres maksimalt 24 h efter fremstilling eller regenerering af granulat.

Alle udrystningsforsøg udføres i ledningsvand, hvor pH er justeret til 8,6 med fortyndet natriumhydroxid.

Opløst metal tilsættes som en koncentreret stamopløsning. Startkoncentrationen i hvert udrystningsforsøg bestemmes ud fra stamopløsningens koncentration, det tilsatte volumen af stamopløsning, og væskevolumen i kolben. Væskevolumen er bestemt som kolbens volumen fratrukket granulatets volumen samt 3 ml, der er fjernet for at give plads til håndtering uden spild af væske.

Fremgangsmåde ved forsøgene:

Klargøring

- Granulat afvejes (våd, drænet vægt) i kolben
- Kolbe fyldes med pH justeret ledningsvand (løber over ved isætning af prop)
- Væske svarende til volumen af stamopløsning, der skal tilsættes, plus 3 ml fjernes
- Stamopløsning tilsættes og prop sættes på

Adsorptionsforløb (gentages, så prøver udtages på de ønskede tidspunkter)

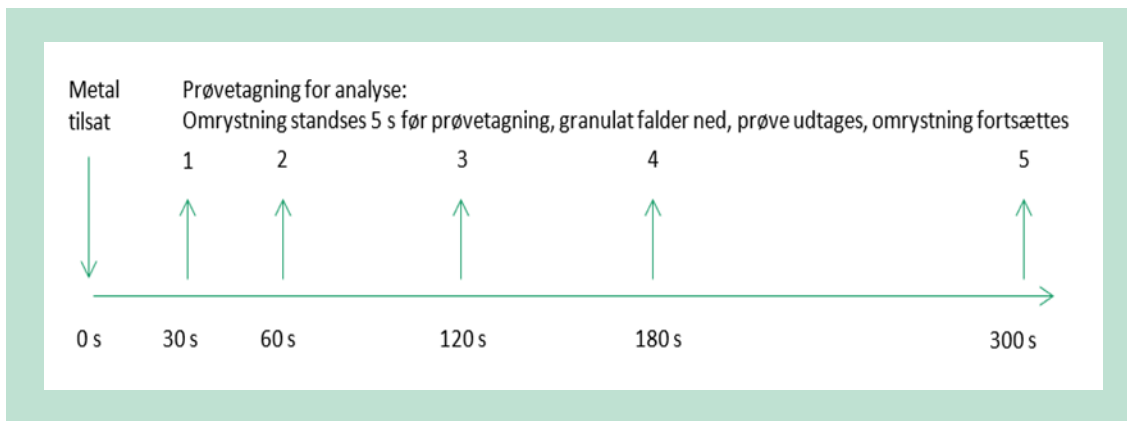
- Kolbe omrystes (vendes op og ned og drejes i jævn bevægelse, således at granulat giver omrøring i kolben)
- Prøver af væskefasen til analyse udtages efter udvalgte kontakttider
- 5 sekunder før prøvetagning vendes kolbe med proppen opad og granulat får lov at synke til bunds
- Prop fjernes og prøve udtages med injektionssprøjte efter den fastlagte kontaktid
- Prop sættes på og omrystning fortsættes indtil næste prøvetagning

Analyse af prøver

- Efter udtagning af alle prøver filtreres disse hurtigst muligt og derefter foretages analyse af metalkoncentrationen (internt eller ved ALS-Global)

Tidsforløbet for adsorptionstest er illustreret i FIGUR 13.

Metalopløsning tilsættes ved testens start. Kolben med granulatet og opløsning forsynes med prop og oprystes indtil 5 s før prøvetagning. Lige før prøvetagning holdes kolben med åbningen opad, så granulatet kan falde til bunds, proppen fjernes og prøve udtages. Straks efter sættes proppen på igen, og omrystning fortsættes til næste prøvetagning. Det er nødvendigt at være to personer til at udføre test for at undgå unødigt lang pause for prøvetagning.



FIGUR 13. Tidsforløb ved prøvetagning.

6.4 Behandling af data fra test af granulat

Adsorptionskapaciteten ved ligevægt er sammenlignet med to hyppigt anvendte adsorptionsisotermer: Langmuir og Freundlich.

Freundlich er hyppigt anvendt til at beskrive adsorption fra vandig opløsning, men gengiver ikke mætning ved høje koncentrationer i vandfasen. Derfor er beskrivelse ved hjælp af Langmuir isotermen, som egentlig er udviklet til at beskrive adsorption af gasmolekyler på overflader, også afprøvet.

Freundlich isotermen giver forholdet mellem koncentrationen af adsorbant i opløsning og vægtbrøken af adsorberet materiale, jf. ligning (1) nedenfor

$$w = K c^{1/n} \quad (1)$$

Hvor

c er koncentrationen af adsorbant i opløsning,
w er vægtbrøken af adsorberet materiale, og
K og n er konstanter

Ved omskrivning fås ligning (2)

$$\ln w = \ln K + \frac{1}{n} \ln c \quad (2)$$

som kan bruges til at bestemme konstanterne K og n ud fra et plot af $\ln w$ mod $\ln c$, hvor hældningen er $1/n$ og skæringen $\ln K$.

Langmuir isotermen er givet ved ligning (3)

$$\theta = \frac{K c}{1 + K c} \quad (3)$$

Hvor

θ er andelen af sites med metalioner adsorberet,
c er koncentrationen af metalioner i opløsningen,
K er en konstant

Ved at indsætte

$$\theta = \frac{w}{W}$$

Hvor

W er antallet af adsorptionssites (teoretisk maksimal kapacitet) og w er antallet af adsorptionssites hvortil der er bundet adsorbant (sites der er udnyttet)

og omskrive ligning (3) fås

$$\frac{w}{W}(1 + Kc) = Kc$$

$$\frac{w}{W} + \frac{w}{W}Kc = Kc$$

$$\frac{1}{KW} + \frac{c}{W} = \frac{c}{w} \quad (4)$$

som kan bruges til at bestemme kapaciteten W og bindingskonstanten K ud fra et plot af c/w mod c , hvor hældningen er $1/W$ og skæringen $1/KW$.

En af forudsætningerne for Langmuir isotermen er, at alle bindings sites er identiske dvs. binder lige stærkt, hvilket må anses for at være en grov tilnærmelse.

7. Resultater

7.1 Udvikling af laboratoriereaktor

Som beskrevet tidligere, viste det sig, at en cylindrisk formet reaktor med turbomixer var det mest optimale til disse forsøg. Reaktoren i den endelige udformning er vist i FIGUR 10. Kemikaliedosering blev foretaget med separate peristaltiske pumper, og de tre kemikalier blev tilført reaktoren gennem slanger, der mandede ud i hvert sit kammer, og som var forsynet med læbeventiler.

7.2 Resultater af granulatfremstilling

Fremstilling af granulat er tilpasset til de forhold, der vil være i omrørte reaktorer i et kontinuert arbejdende anlæg.

Der er i alt fremstillet 9 forskellige batches granulat, hvoraf nogle er coated flere gange i reaktoren med turbomixer, samt 1 referencebatch fremstillet ved MetClean™ metoden.

8 af de 9 batches er fremstillet med natriumhypochlorit som oxidationsmiddel, mens hydrogenperoxid er anvendt i et tilfælde for at undersøge om udfældningen af brunstensslam kunne undertrykkes ad den vej. Fremstillingen ved hjælp af hydrogenperoxid fungerede fint, men granulatet viste sig desværre at have betydeligt lavere adsorptionskapacitet.

Dosering af kemikalier er foretaget ved hjælp af kanyler indsat gennem septa eller ved hjælp af nedsænkede slanger forsynet med en læbeventil for enden. Sidstnævnte viste sig at være mest driftsikkert.

Fremstillingen af de enkelte batches af granulat er detaljeret beskrevet i TABEL 13 i Bilag 1.

Turbomixeren virker fint med hensyn til at holde granulatet i suspension. Noget tyder dog på, at den kraftige omrøring slider granulatets belægning.

Udfældning af brunsten foregår meget villigt, hvilket giver en række udfordringer:

- Homogene udfældninger i form af slam i væsken i reaktoren
- Udfældninger på overfladerne af reaktoren
- Udfældninger i kanyler og læbeventiler med tilstopning til følge

Homogene udfældninger og udfældninger på reaktoroverflader giver anledning til tab af reagenser, som forstærkes af, at udfældningerne giver en overflade, hvor yderligere brunsten let udfældes.

Udfældninger i doseringsudstyr forårsager tilstopning og driftstop. Læbeventilerne har fungeret bedre end kanyler, formentlig fordi væske fra reaktoren ikke kan trænge tilbage i slangen og reagere med de friske reagenser. Selv læbeventilerne skal dog skylles efter brug for at kunne fungere næste gang.

Reaktionen mellem mangan(II) og hydrogenperoxid er lettere at styre i forhold til at holde pH og redoxpotential konstant sammenlignet med reaktionen mellem mangan(II) og hypochlorit.

Hydrogenperoxid kan tilsættes i overskud, da brunsten katalyserer nedbrydningen af hydrogenperoxid. Dermed kan fuldstændig reaktion sikres, så pH kan holdes konstant med konstant dosering af base, uden at der opbygges overskud af oxidationsmiddel med høje redoxpotentialer til følge.

Reaktionen baseret på oxidation med hypochlorit er sværere at styre, da oxidationsmiddel opkobles, hvis ikke oxidationen af mangan(II) kan følge med doseringshastigheden. Det blev iagttaget bl. a. i Batch 9c, hvor granulatets belægning ikke var oxideret fuldstændigt op til brunsten og derfor stadig indeholdt adsorberet mangan(II).

Mangan er analyseret spektrofotometrisk ved hjælp af HACH DR3900 Spektrofotometer og HACH LCW632 mangan test kit, 0,005-0,700 mg/l.

7.3 Resultater af udrystningsforsøg med mangan(II)

Adsorption af mangan(II) er undersøgt for at bestemme granulatets kapacitet for mangan i forbindelse med regenerering. Adsorption af mangan(II) i forbindelse med selve vandrensningen er ikke relevant, da de høje koncentrationer af mangan kun forekommer under regenereringen.

Derfor er der primært undersøgt for høje mangan(II) adsorptionsgrader og høje restkoncentrationer af mangan(II) i opløsning.

Der er udført 11 adsorptionsforsøg med mangan, alle i koniske 300 ml kolber med slib og glasprop.

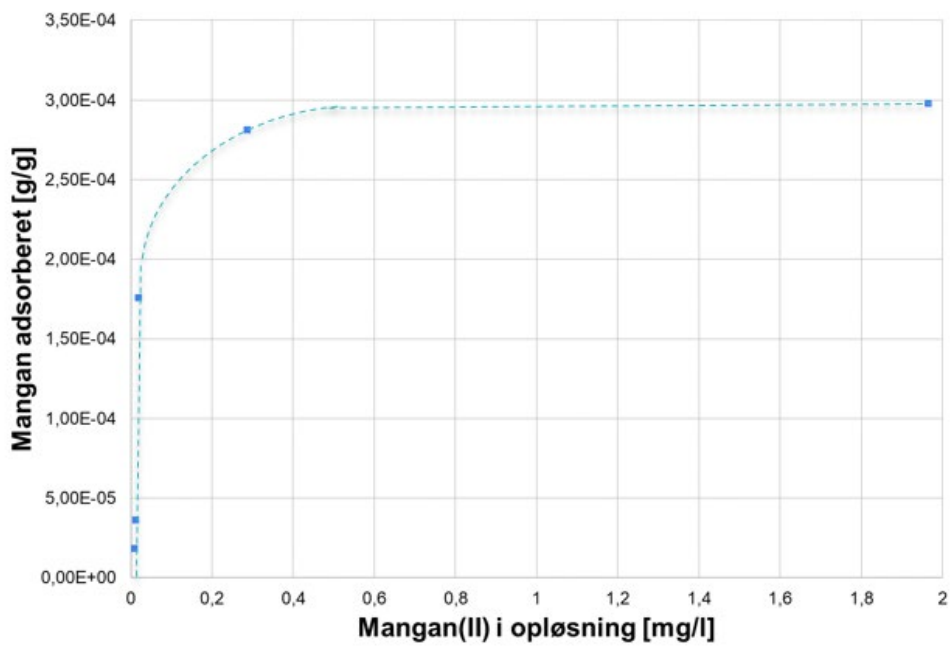
Mængden af granulat varierer mellem 6 og 101g, hvilket giver et væskevolumen på 249 – 283 ml. De tilsatte koncentrationer ligger i intervallet 0,055 – 13,5 mg/l svarende til en manganmængde på 0,014 – 3,6 mg og vægtforhold mellem mangan og granulat på $1,4 \cdot 10^{-7}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$.

De detaljerede betingelser ved de foretagne adsorptionsforsøg med mangan(II) er nærmere beskrevet i TABEL 14 i Bilag 1.

7.3.1 Adsorptionsisoterm for mangan(II) på B9d

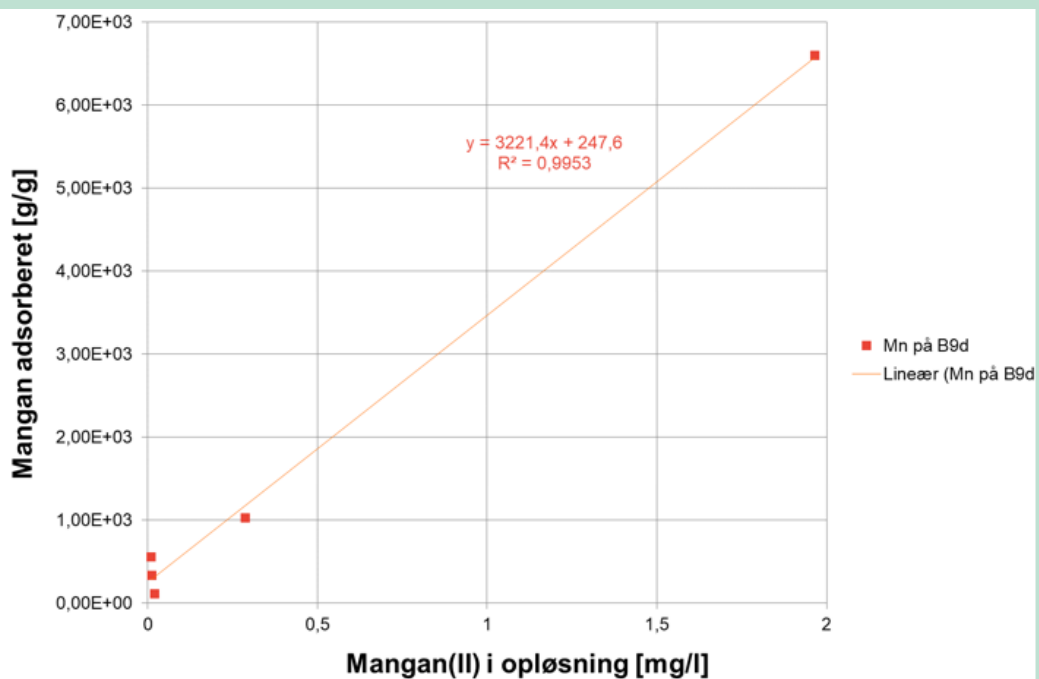
Ved at udføre udrystning med forskellige startkoncentrationer og forhold mellem opløst Mn^{++} og granulat, kan forskellige ligevægtskoncentrationer opnås.

Ud fra massebalancen kan den adsorberede mængde og den specifikke adsorption beregnes og en isoterm med sammenhørende værdier af adsorption og ligevægtskoncentration optegnes for de forskellige granulater.



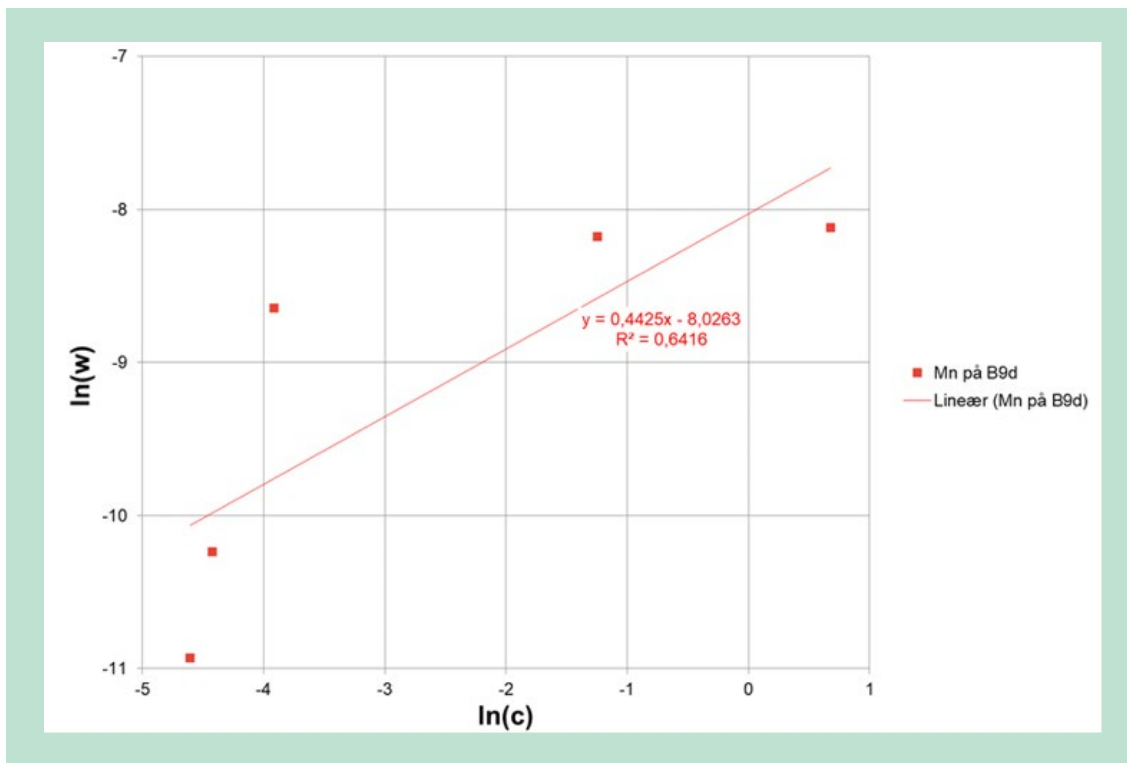
FIGUR 14. Adsorptionsisoterm for Mn⁺⁺ på mangangranulat B9d.

For at vurdere korrelationen til de to adsorptionsmodeller beskrevet i afsnit 6.4 afbildes c/w mod c (Langmuir) i FIGUR 15 og $\ln w$ mod $\ln c$ (Freundlich) i FIGUR 16.



FIGUR 15. Langmuir plot (c/w mod c) for adsorption af Mn⁺⁺ på granulat B9d.

Hældningen giver antal sites (= kapacitet) på $3,1 \cdot 10^{-4}$ (vægtbrøk) og skæringen en ligevægtskonstant på 13 l/mg.



FIGUR 16. Freundlich plot (ligning (2)) $\ln w$ mod $\ln c$.

Hældningen giver $1/n = 0,4425$ dvs. $n=2,26$ og skæringen $\ln K = -8,0263$ dvs. $K = 3,3 \cdot 10^{-4}$.

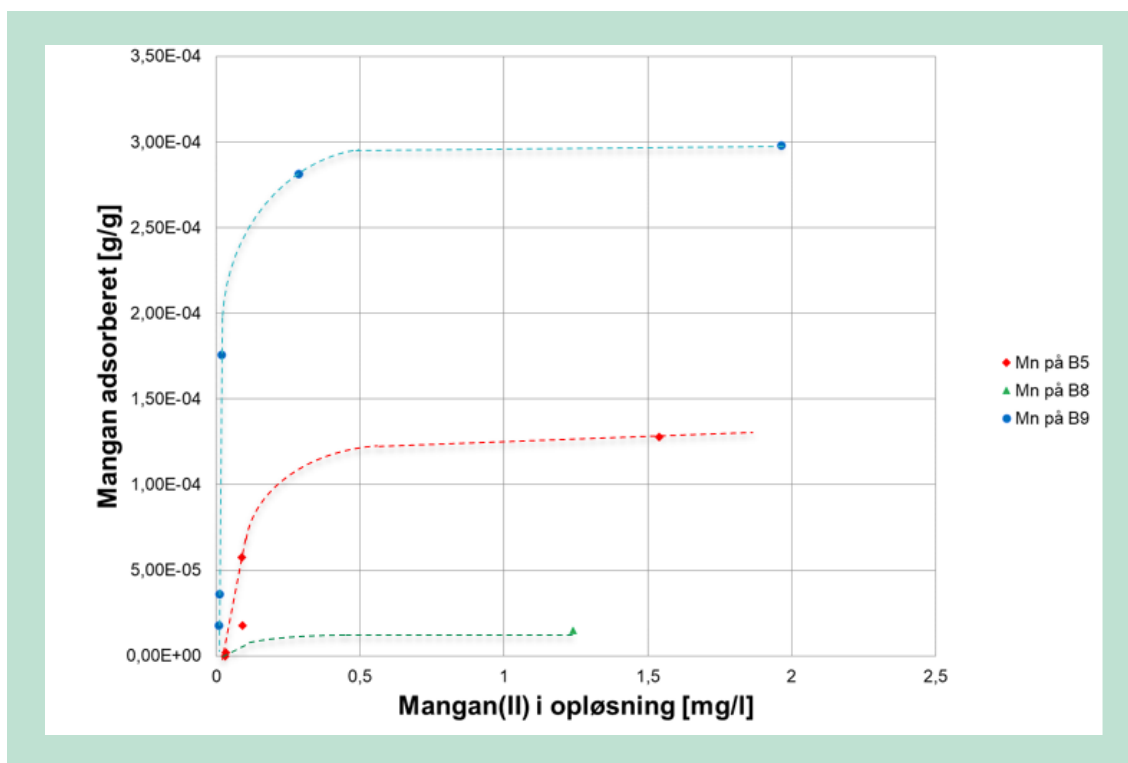
De to plot i FIGUR 15 og FIGUR 16 viser forskellen på de to modeller som de anvendte isotermer beskriver: Langmuir afspejler situationen ved høje koncentrationer og mætning fint, men kommer til kort ved lave koncentrationer. Freundlich beskriver forholdene ved lave koncentrationer godt, men kan ikke gengive mætning.

I det samlede koncentrationsinterval er korrelationen for Langmuir plottet klart bedst, så adsorptionen af Mn^{++} på mangangranulatet B9 beskrives altså bedre af Langmuir end af Freundlich. Langmuir isotermens dårlige gengivelse af adsorptionen ved lave koncentrationer betyder dog at forskellige linier kan lægges således at korrelationskoefficient er mindst 0,990. De forskellige linier har skæringer mellem 50 og 450 og afhængig af den valgte linie fås kapaciteter i intervallet $3,0 \cdot 10^{-4}$ til $3,2 \cdot 10^{-4}$ og ligevægtskonstanter fra 5,9 til 67 l/mg.

Den bedste repræsentation af Mn^{++} adsorptionen på granulatet fås ved at anvende Freundlich op til koncentrationer i væskefasen på 0,02 mg/l og Langmuir ved koncentrationer i væskefasen på over 0,02 mg/l.

Da kun høje koncentrationer er relevante for regenerering, hvor mætning med mangan ønskes, anvendes udelukkende Langmuir isotermen.

7.3.2 Sammenligning af mangan(II) adsorptionsisotermer for de forskellige granulater



FIGUR 17. Sammenligning af mangan(II) adsorptionen på de 3 granulater.

Det ses af FIGUR 17 at B9 har den højeste kapacitet for mangan(II) adsorption (kurven flader ud ved højere adsorptionsgrad) og binder mangan(II) stærkest (hældningen af kurven ved lave koncentrationer af opløst mangan(II) er stejlest).

B5 og B9 er begge fremstillet ved oxidation af mangansulfat med natriumhypochlorit. B9 har et højere manganindhold en B5.

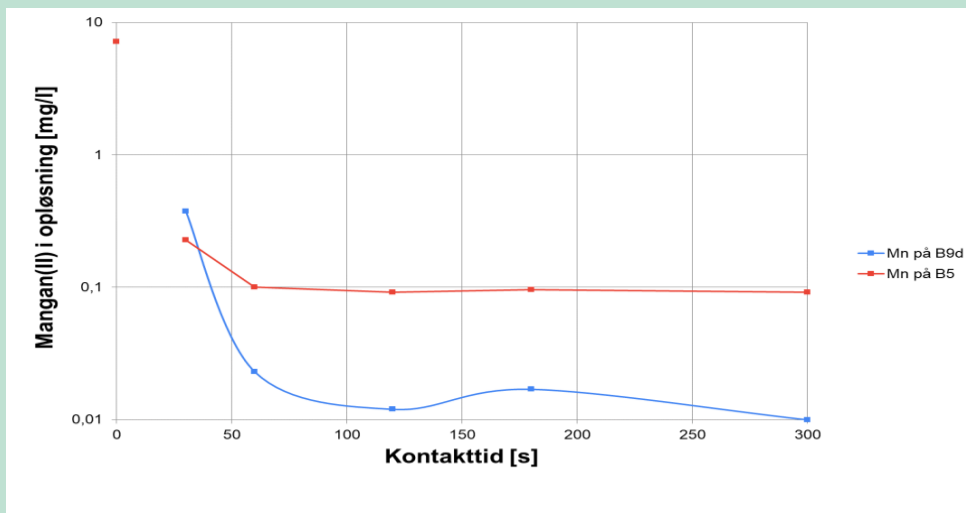
B8 er fremstillet ved oxidation af mangansulfat med hydrogenperoxid.

Kun B9 har opnået den forventede kapacitet på $2,5 \cdot 10^{-4}$ (= 0,25 mg/kg granulat).

7.3.3 Adsorptionskinetik mangan(II)

I FIGUR 19 vises adsorptionsforløbet for to forskellige granulater (forsøg 3 og 7) ved samme startbetingelser.

Mangan(II) adsorberes forholdsvis hurtigt på det mangandioxid coatede granulat. Ligevægt mellem opløsning og granulat nås indenfor 120 s på de to bedste granulater, B5 og B9. Granulat B8 har meget ringe optag af Mn^{++} .



FIGUR 18. Adsorptionsforløb for Mn⁺⁺ på granulat B5 (test 3) og B9d (test 7), begge med 100 g granulat og startkoncentration [Mn⁺⁺] på 7,2 mg/L.

Sammenligning af de to granulater viser at B9d har højere kapacitet og markant højere bindingsstyrke end B5. Prisen for den højere kapacitet er en anelse langsommere optag af mangan, hvilket stemmer overens med en længere diffusionsvej i det tykkere lag brunsten på granulatet.

7.3.4 Diskussion af mangan(II)s adsorption på mangangranulatet

Adsorptionen af Mn⁺⁺ på mangangranulatet beskrives bedst af Freundlich isotermen ved lave koncentrationer og adsorptionsgrader. Ved høj koncentration og adsorptionsgrad passer Langmuir isotermen bedre.

For mangan er adsorptionen ved høj adsorptionsgrad vigtig, da det er den som er relevant for regenerering af granulatet. Nøgletallene i forhold til processtyring er maksimal adsorptionskapacitet og ligevægtskoncentration i opløsningen for at opnå maksimal adsorptionsgrad.

Resultaterne viser at granulatet har en kapacitet på $3 \cdot 10^{-4}$ gange sin vægt ved en ligevægtskoncentrationen i den vandige fase på 1-2 mg/l. Ligevægten indstilles i løbet af ca 2 min. og ved lavere koncentrationer bindes mindre mangan til granulatet.

For at kunne bruge resultaterne til at fastlægge driftsforhold under regenerering af granulatet er optaget ved forskellige mangan(II) koncentrationer i væskefasen beregnet i TABEL 4.

TABEL 4. Optag af mangan(II) som funktion af mangan i opløsning ved brug af Langmuir isotermen med konstanterne $W=3,1 \cdot 10^{-4}$ g/g (max kapacitet) og $K=13$ l/mg (bindingskonstant).

Mangan i opløsning		Mangan optaget	
mg/l	w	% af max. kap.	
0,01	$0,36 \cdot 10^{-4}$	12	
0,1	$1,75 \cdot 10^{-4}$	57	
0,3	$2,47 \cdot 10^{-4}$	80	
0,7	$2,79 \cdot 10^{-4}$	90	
1,5	$2,95 \cdot 10^{-4}$	95	
2	$2,99 \cdot 10^{-4}$	96	
2,5	$3,01 \cdot 10^{-4}$	97	

Oversat til driftsforhold vil der i regenereringstrinnet ved et granulatindhold på 500 kg/m^3 skulle tilsættes 140 g mangan(II) per m^3 reaktorvolumen for at opnå 90% mætning af granulatet under regenerering. Udnyttelsen af mangan til regenerering vil da blive 99,6%. Ved at øge mangantilsætningen til 149 g per m^3 reaktorvolumen øges mætning til 95%, mens udnyttelsen falder til 99,2%. Beregningerne er gengivet i TABEL 5.

TABEL 5. Regenerering af 500 kg granulat svarende til 1 m^3 koncentrat fra hydrocyklonen.

Regenerering – basis 1 m^3 reaktorvolumen				
Regenereringsgrad	%	80	90	95
Mangan i opl.	g/m^3	0,3	0,7	1,5
Mangan i opl.	g	0,24	0,57	1,22
Mangan på granulat	g	123	140	147
Mangan tilsat	g	124	140	149
Mangan udnyttelse	%	99,8	99,6	99,2
Mangan tab	%	0,2	0,4	0,8

Granulatkoncentrationen svarer til en volumenbrøk sand på 0,189 (volumenbrøk af vand 0,811). Udnyttelsen er beregnet for tre forskellige mangankoncentrationer i opløsning svarende til 80, 90 og 95% af granulatet kapacitet for optag af mangan(II)

Mangan(II) optag til ligevægt under regenerering vil tage ca. 2 min. Der er ikke grund til at antage at turbomixer vil være mindre effektiv til at bringe granulatet i kontakt med væsken end omrystning i kolbe under adsorptionsforsøgene.

Oxidationen af adsorberet mangan(II) til mangandioxid er ikke undersøgt systematisk. I forbindelse med fremstillingen af granulat var oxidationen svær at kontrollere og oxidationen vil sandsynligvis være mere tidskrævende end adsorptionen. Oxidationsreaktionens påvirkning af pH kan sandsynligvis udnyttes til at overvåge processen.

Det må konkluderes, at kun mangangranulat oxideret med natriumhypochlorit opnår de forventede egenskaber og at processen baseret på oxidation med hydrogenperoxid ikke er egnet på trods af, at den er enklere at gennemføre.

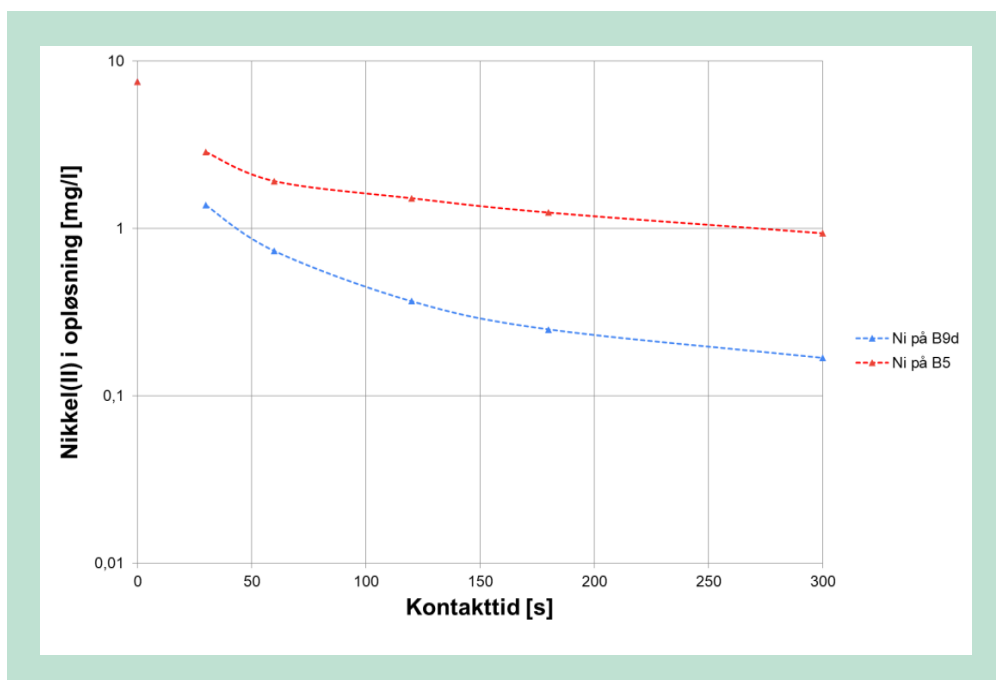
Det er ikke undersøgt om granulatet fremstillet ved oxidation med peroxid får forbedret kapacitet ved regenerering med hypochloritoxidation.

Det er ligeledes ikke undersøgt om lavere regenereringsgrad af mangan i hvert regenereringstrin giver hurtigere oxidation og måske en bedre proces på trods af en lavere kapacitet.

7.4 Resultater af udrystningsforsøg med tungmetaller

7.4.1 Kinetik for adsorption af tungmetaller

Kinetikken for adsorption af nikkel er undersøgt på samme måde som adsorptionen af mangan, og med prøveudtagning efter 30, 60, 120, 180 og 300s.



FIGUR 19. Adsorptionsforløb for Ni⁺⁺ på granulaterne B5 og B9d.

Ligevægt opnås ikke på de 300s som udrystningsforsøget dækker. Begge udrystningsforsøg er udført med 100g granulat, en startkoncentration på 7,5 mg/l og 250 ml opløsning.

Ved sammenligning af kurverne for mangan, FIGUR 18, som når ligevægt efter ca. 120s, ses det at optagelsen af nikkel er betydelig langsommere og ligevægt ikke opnås på 300s.

Med henblik på at opnå det højeste praktisk anvendelige optag af tungmetaller på granulatet og dermed den bedst mulige udnyttelse af hver regenerering, må længere opholdstid i adsorptionstrinnet indregnes. Alle efterfølgende udrystningsforsøg med lavere koncentrationer og eksternt analyselaboratorie er derfor udført med prøvetagning efter 300 hhv. 600s.

7.4.2 Adsorption af tungmetaller på mangangranulat

Der er udført adsorptionsforsøg med nikkel(II), cadmium(II) og kviksølv(II) på granulat B9d, B9e (B9d regenereret efter manganadsorption) og et MetClean™ referencegranulat TCC1b (TCC1 regenereret).

Der er udført 11 adsorptionsforsøg med nikkel, 3 med cadmium og 4 med kviksølv.

Alle forsøg er foretaget i koniske 300 ml kolber med slib og glasprop.

TABEL 6 nedenfor viser en sammenstilling af forsøgsbetingelserne.

TABEL 6. Oversigt over adsorptionsforsøg med tungmetalioner på mangangranulat.

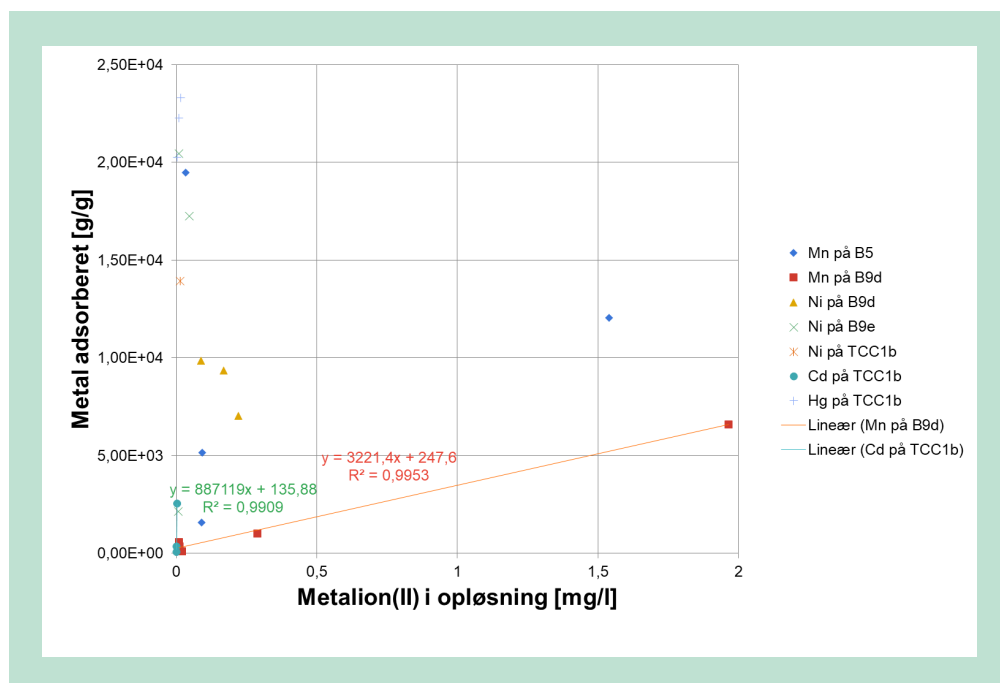
Metalion	Adsorptions- forsøg antal	Metalion konc. mg/l	Granulat- mængde g	Metal- mængde mg	Metal/granulat forhold 10 ⁻⁶ g/g
Ni ⁺⁺	11	0,029 - 7,5	10 - 100	0,002 - 1,9	0,24 – 33
Cd ⁺⁺	3	0,009 - 0,21	10 - 50	0,003 - 0,055	0,25 – 1,1
Hg ⁺⁺	4	0,007 - 0,15	10 - 50	0,002 - 0,040	0,19 – 0,79

De detaljerede betingelser ved de foretagne adsorptionsforsøg er nærmere beskrevet i TABEL 15-TABEL 17 i Bilag 1.

7.4.3 Adsorptionisostermer for tungmetalioner på B9d, B9e og TCC1b

I FIGUR 20 er resultaterne af udrystningsforsøgene plottet c mod c/n, hvilket giver rette linjer, hvis adsorptionen følger Langmuir isotermen, som er anvendt for mangan ovenfor.

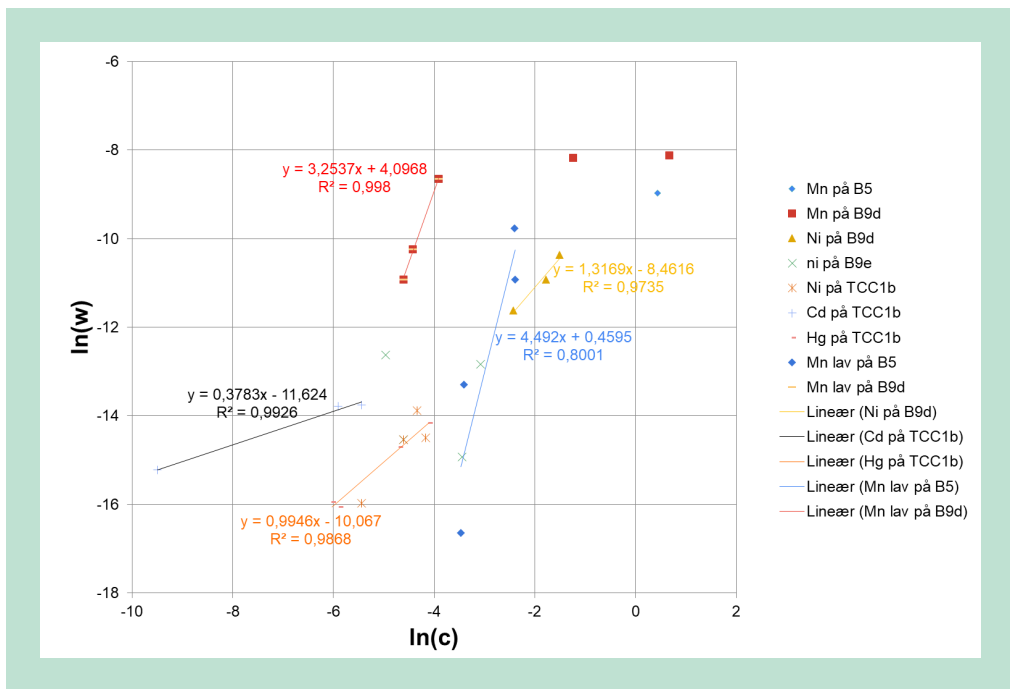
Adsorptionen efter 600 s kontakttid er anvendt, da den i alle tilfælde er højere end efter 300 s.



FIGUR 20. Langmuir plot for tungmetaladsorption på mangangranulater (ligning (4)).

Kun mangan(II) og cadmium(II) giver rette linjer med positiv hældning, mens punkterne for nikkell(II) og kviksølv(II) ikke ligger på linje eller har negativ hældning, ligesom punkterne for mangan(II) ved lave koncentrationer i FIGUR 15. Det betyder, at Langmuir plot ikke er velegnet til beskrivelse af resultaterne.

I stedet forsøges Freundlich isotermen anvendt.



FIGUR 21. Freundlich plot for tungmetal adsorption på mangangranulater (ligning (2)).

På nær nikkel(II) adsorption på B9e giver alle de undersøgte systemer en fornuftig lineær korrelation ved lave koncentrationer, som er relevant for tungmetalionernes adsorption.

I forhold til vurderingen af mangangranulaternes adsorption af tungmetalioner kan denne bedst foretages ud fra en tilnærmelse til Freundlich isotermen. Ud fra kurverne i FIGUR 21 er Freundlich konstanter beregnet og gengivet i TABEL 7.

TABEL 7. Konstanter til Freundlich isotermen for de testede metaliongranulatsystemer.

Metalion Granulat	Mn ⁺⁺ B5	Mn ⁺⁺ B9	Ni ⁺⁺ B9d	Ni ⁺⁺ TCC 1b	Cd ⁺⁺ TCC 1b	Hg ⁺⁺ TCC 1b
ln (K)	-8,6119	-8,0263	-8,4616	-9,1515	-11,624	-10,067
K = w0	1,82·10 ⁻⁴	3,27·10 ⁻⁴	2,11·10 ⁻⁴	1,06·10 ⁻⁴	8,95·10 ⁻⁶	4,25·10 ⁻⁵
1/n	1,4697	0,4425	1,3169	1,1373	0,3783	0,9946
N	0,68	2,26	0,76	0,88	2,64	1,01

7.4.4 Tungmetaloptag ved rensning af spildevand

I forhold til rensning af spildevand ønskes tungmetalkoncentrationerne ofte rensed ned til et niveau på 1 – 10 µg/l.

Ud fra TABEL 7 kan optaget af metalioner på mangangranulat beregnes ved en given koncentration i den vandige opløsning.

$$w = K c^{1/n}$$

Resultaterne er sammenstillet i TABEL 8.

TABEL 8. Adsorptionskapacitet for tungmetallerne nikkell, cadmium og kviksølv ved de lave koncentrationer, som er relevante for spildevandsrensning. For nikkell er anført gns. af kapacitet på granulat B9d og TCC1b.

For cadmium og kviksølv er kapaciteten bestemt på TCC1b.

c [µg/l]	Ni ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Hg ⁺⁺
	w	w	w
0,1	$8,7 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
1	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
10	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$

Som det ses af TABEL 8 bliver kapaciteten af mangangranulatet meget lav, hvis der skal renses ned til en koncentration på 1 µg/l i vand.

I TABEL 9 er den reciprokke værdi af adsorptionskapaciteten angivet, dvs. hvor mange gange den adsorbereede metalmængde granulatet vejer. Det ses at for at optage 1 g tungmetal ved en tungmetalkoncentration på 1 µg/l i vandfasen kræves 1.500-50.000 kg granulat for de undersøgte tungmetaller.

TABEL 9. Vægt af granulat i forhold til optag af tungmetal.

c [µg/l]	Ni ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Hg ⁺⁺
	1/w	1/w	1/w
0,1	$1,1 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^8$
1	$5,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^7$
10	$2,2 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^6$

Jf. TABEL 5 kræver regenereringen af 500 kg granulat 124-149 g mangan svarende til ca. 0,3 g mangan pr. kg granulat. I ovennævnte eksempel med rensning til 1 µg/l kræver hvert gram regenerering af 1.500-50.000 kg granulat afhængig af hvilket tungmetal det drejer sig om og forbruger dermed 0,45 – 15 kg mangan og fører til dannelse af mellem 2 og 60 g brunstensslam.

7.4.5 Massebalance ved rensning af vand med Ni, Cd og Hg til 1 µg/L

Ud fra kapaciteten af mangan granulatet bestemt i afsnit 7.4.4 kan forudsætningerne for ActiMet pilotanlægget revideres med hensyn til behandling af nikkellholdigt vand.

TABEL 10. Designparametre for ActiMet pilotanlæg til rensning af tungmetallholdigt vand.

Parameter		Oprindelig antagelse	Data bestemt for Ni ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ og Hg ⁺⁺
Adsorptionskapacitet regenerering, Mn ⁺⁺	g/g	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Adsorptionstid regenerering, Mn ⁺⁺	Minutter	2	2
Oxidationstid regenerering, hypochlorit	Minutter	2	10 (anslået)
Adsorptionskapacitet tungmetal, Ni ⁺⁺	g/g	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Adsorptionskapacitet tungmetal, Cd ⁺⁺	g/g	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Adsorptionskapacitet tungmetal, Hg ⁺⁺	g/g	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
Adsorptionstid tungmetal, Me ⁺⁺	Minutter	2	10
Sandindhold i recirkulationsstrøm	kg/m ³	125-150	125-150
Sandindhold regenerering	kg/m ³	500	500

pH	8,6	
Adsorptionskapacitet regenerering, Mn ⁺⁺	2,5·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴

Hvis pilotanlæggets sandstrømme fastholdes af hensyn til ACTIFLO®-enheden vil kapaciteten for tilbageholdelse af tungmetaller reduceres kraftigt af granulatets markant lavere kapacitet i forhold til det forventede.

Den forventede kapacitet var 1,6·10⁻⁴ men blev målt til 2,0·10⁻⁸ for nikkel. Forskellen skyldes formodentlig, at kapaciteten tidligere var bestemt ved høje koncentrationer, hvor disse forsøg er foretaget ved lave koncentrationer.

Desuden vil reaktorbeholderne skulle være større på grund af langsommere adsorption, da oxidationstiden var ca. 10 minutter og ikke 2 minutter som forventet jf TABEL 11.

TABEL 11. Oversigt over tankvolumener og opholdstider opdateret ud fra resultaterne af forsøg med adsorption af mangan og tungmetaller.

Reaktor	Forventet volumen	Opholdstid	Volumen, beskrevet ved forsøg	Opholdstid
Reaktor adsorptionstrin	270 l	2 min	1350 l	10 min
Regenerering I mangan(II) ads.	3 l	2 min	3 l	2 min
Regenerering II oxidation	3 l	2 min	16 l	10 min
ACTIFLO® - flokkulering	1.000 l	7,5 min	Ikke bestemt	Ikke bestemt

TABEL 12. Oversigt over strømme, koncentrationer og massestrømme i adsorptionstrinnet beregnet ud fra det målte optag af tungmetallerne nikkel, cadmium og kviksølv på mangangranulatet. Forholdene i ActiMet-processens øvrige trin er uændret i forhold til TABEL 11.

Strøm	Flow m ³ /h	Koncentration mg/l Me ⁺⁺	Massestrøm g/h Me ⁺⁺	Me ⁺⁺ fjernelse %
Indløb Ni	8	0,0011	0,009	
Ni fjernet		0,0001	0,001	11
Indløb Cd	8	0,0047	0,038	
Cd fjernet		0,0001	0,030	79
Indløb Hg	8	0,0011	0,010	
Hg fjernet		0,0001	0,002	20

På baggrund af massebalancerne for de tre undersøgte tungmetaller, må det konkluderes at laboratorieforsøgene viser, at ActiMet ikke er egnet til at fjerne nikkel, cadmium og kviksølv ned til en koncentration på 1 µg/l.

8. Konklusion

Ved forsøgene er det vist, at brunsten kan udfældes på sand i en laboratoriereaktor omrørt med turbomixer. Der blev benyttet en sandkoncentration på 500 kg/m^3 , og der blev doseret mangansulfat og oxidationsmiddel. Ved anvendelse af natriumhypoclorit som oxidationsmiddel opnås en højere adsorptionskapacitet sammenlignet med oxidation med hydrogenperoxid.

Det fremstillede mangangranulat har den forventede mætningskapacitet for adsorption af mangan på $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$.

Det fremstillede mangangranulat når ligevægt ved adsorption af mangan på under 2 minutter, mens ligevægt med opløsninger af nikkel, cadmium og kviksølv ikke nås på 5 min.

Kapaciteten for adsorption af de divalente tungmetalioner, Ni^{++} , Cd^{++} og Hg^{++} , er i laboratorieforsøgene markant lavere end forventet. På grund af den lavere adsorptionskapacitet kan ActiMet-processen ikke gennemføres effektivt, idet kun en lille mængde tungmetalioner kan fjernes med et uforholdsmæssigt højt forbrug af kemikalier.

Ved sammenligning af de opnåede laboratorieresultater med resultater fra MetClean™ anlæg ses det, at fuldskala anlæg præsterer væsentligt bedre end de resultater, der er opnået i laboratoriet. Om dette skyldes f.eks. co-adsorption af metallerne i forbindelse med den kontinuerlige regenerering i MetClean kolonnen vides ikke, men på denne baggrund kan det ikke udelukkes, at man i et kontinuert arbejdende ActiMet anlæg vil kunne opnå bedre resultater end dem, der er opnået i laboratorieforsøgene.

Som konsekvens af den store forskel på den forventede og den ved laboratorieforsøgene bestemte adsorptionskapacitet er det valgt ikke at gennemføre studiet i pilotskala.

9. Referencer

1. Report on the development of a theoretical model of the MetClean process for purifying wastewater, F.Y. Hansen Department of Chemistry, Technical University of Denmark, IK207-DTU, DK-2800 Lyngby, Denmark (dated: January 17, 2017)
2. Et MUDP project, Teknisk delrapport, Teori og laboratorieforsøg, Miljø- og Fødevareministeriet, Miljøstyrelsen, (MST-141-01213)
3. P W Atkins: Physical Chemistry, 4. Udg., Oxford University Press, Oxford 1990, Afsnit 29.4

Bilag 1. Detaljeret beskrivelse af forsøgsbetingelser

TABEL 13. Oversigt over forsøg med fremstilling af granulat.

Batch	Mn-dos. g/kg / NaClO opl. / NaOH opl.	Mn-indhold g/kg	Fremstilling	Bemærkning
B1	1,2 (1% opl.) / 45 ml 14% / 18 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. injektionspumper.	Kanyler stopper til. Betydelig slamdannelse. Hyppig skylning. pH og redox ustabil
B2	1,8 (1% opl.) / 67 ml 14% // 27 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper. Kont. gennemskylning..	pH stiger. Ved dosering af NaClO uden NaOH falder pH igen.
B3a	1,5 (1% opl.) / 56 ml 14% / 9 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper, kanyler. Kontinuert gennemskylning.	Redox og pH stabile Doseringshastighed øget fra 1 ml/min til 2 ml/min og skyl fra 200 ml/min til 400 ml/min. Fungerer fint.
B3b	1,2 (0,5% opl.) / 45ml 14% / 12,5 ml 5N	Ikke målt	Skiftevis mangan(II)- og natriumhypochloritdosering	Forsøg på at udnytte granulatets manganadsorption til at minimere slamdannelse er ikke effektivt.
B4	1,0 (0,5% opl.) / 40 ml 14% / 10 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper, 2 ml/min, kanyler. Ingen kont. skylning	Redox og pH stabile. Skyl efter halv dosering. Kanyler stoppet til efter 85% tilsat (1,0 g Mn / kg sand).
B5	1,2 (0,13% opl.) / 25 ml 14% / 7 ml 5N		Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper, 4 ml/min, kanyler. Ingen kont. skylning	pH justeres løbende. Holdes på 8,6.
B6	1,2 (0,25% opl.) / 25 ml 14% / 7 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper med tynde slanger, 6 ml/min, læbeventiler. Kont skyl 10-20 ml/min	pH justeres løbende. Holdes på 8,6. Nogen udfældning af brunsten som slam.
B7	1,2 (0,25% opl.) / 25 ml 14% / 9 ml 5N	Ikke målt	Tilsætning v.h.a. peristaltiske pumper med tynde slanger, 6 ml/min, læbeventiler. Kont skyl 20 ml/min	pH justeres løbende. Holdes på 8,6. Nogen udfældning af brunsten som slam. Skyllet efter ca 40% dosering.
B8	4,9 (1% opl.) / 8 ml 35% H ₂ O ₂ / 18 ml 5N	1,2	Mn ⁺⁺ + H ₂ O ₂ . Dosering med peristaltiske pumper, 6 ml/min, læbeventiler. Ingen kontinuert skylning.	Sugeslange blokkerer i basiske peroxidopløsning. pH og redox stabile. Dosering øges kortvarigt til 24 ml/min og 12 ml/min. Slam dannelse reduceret i forhold til hypochlorit reaktion.

B9a	1,2 (0,25% opl.) / 5,9 ml 14% / 4,4 ml 5N	0,13	Mn ⁺⁺ + Cl ₂ . Dosering med peristaltiske pumper, 12 ml/min, læbeventiler. Kont. skyl 20 ml/min.	pH og redox stabile. Granulat har tydelig brun farve.
B9b	4,9 (1% opl.) / 19,1 ml 14% / 18 ml 5N Total Mn 6,1mg/g	3,9	Mn ⁺⁺ + Cl ₂ . Dosering med peristaltiske pumper, 12 ml/min, læbeventiler. Kont. skyl 20 ml/min.	pH og redox stabile. Granulat har endnu mørkere brun farve.
B9c	4,9 (2% opl.) total 11 / 16,2 ml 14% / 18 ml 5N Total Mn 11,0 mg/g	6,5	Mn ⁺⁺ + Cl ₂ . Dosering med peristaltiske pumper, 12 ml/min, læbeventiler. Kont. skyl 20 ml/min.	pH og redox stabile. Oxidation og syre udvikling fortsætter efter endt dosering, dvs. Der er adsorberet overskydende mangan (II) som ikke er oxideret. Granulat oxideres med tilsætning af natriumhypochlorit og pH holdes på 8,6 ved tilsætning af natriumhydroxid. Granulat er sort.
B9d	Ikke tilsat mangan		Oxideret færdig ved tilsætning af natrium hypochlorit og base over 7 dage	Granulat er sort og danner nu permanganat (violet opløsning) ved reaktion med natrium hypochlorit. Er oxideret færdig.
TCC1			Kolonne fremstilling som i MetClean™ processen.	

Testede granulater og forhold mellem væske og opløst metal

TABEL 14. Forsøgsbetingelser ved udrystningsforsøg med mangan(II).

Adsorptionsstest	Granulat Batch	m _{granulat} g	V _{væske} ml	C _{start, Me⁺⁺} mg/l	m _{Me⁺⁺} mg	m _{Me⁺⁺} / m _{granulat} 10 ⁻⁶ g/g
1 Mn	B5	98,69	250	0,055	0,014	0,14
2 Mn	B5	100,8	249	0,721	0,179	1,8
3 Mn	B5	98,69	250	7,18	1,79	18
4 Mn	B5	10,80	283	6,34	1,79	166
5 Mn	B5	30,67	275	6,51	1,79	58
7 Mn	B9d	99,80	250	7,18	1,79	18
8 Mn	B9d	99,77	227	7,89	1,79	18
9 Mn	B9d	10,12	282	6,35	1,79	177
11 Mn	B9d	10,12	265	13,5	3,59	354
14 Mn	B9d	6,10	266	6,73	1,79	294
15 Mn	B8	100,4	231	7,77	1,79	18

TABEL 15. Forsøgsbetingelser ved nikkel(II) adsorptionsforsøg.

Adsorptionsstest	Granulat Batch	m_{granulat} g	$V_{\text{væske}}$ ml	$C_{\text{start, Me}^{++}}$ mg/l	$m_{\text{Me}^{++}}$ mg	$m_{\text{Me}^{++}} / m_{\text{granulat}}$ 10^{-6} g/g
6 Ni	B5	99,77	248	7,48	1,86	18,6
10 Ni	B9d	100,37	248	7,48	1,86	18,5
12 Ni	B9d	101,61	247	3,78	0,934	19
13 Ni	B9d	52,58	265	6,55	1,74	33,0
16 Ni 1-1	B9e	102,20	247	0,168	0,042	0,41
17 Ni 2-1	B9e	10,01	284	0,146	0,042	4,15
18 Ni 3-1	B9e	11,73	281	0,148	0,042	3,54
19 Ni 4-1	B9e	10,85	282	0,029	0,008	0,76
20 Ni 10-1	TCC1b	50,39	267	0,191	0,051	1,01
21 Ni 11-1	TCC1b	10,29	281	0,034	0,010	0,93
21 Ni 12-1	TCC1b	10,14	282	0,0085	0,002	0,24

TABEL 16. Forsøgsbetingelser ved cadmium(II) adsorptionsforsøg.

Adsorptionsstest	Granulat Batch	m_{granulat} g	$V_{\text{væske}}$ ml	$C_{\text{start, Me}^{++}}$ mg/l	$m_{\text{Me}^{++}}$ mg	$m_{\text{Me}^{++}} / m_{\text{granulat}}$ 10^{-6} g/g
Cd 1	TCC1b	51,32	0,268	0,207	0,055	1,08
Cd 2	TCC1b	10,06	0,283	0,037	0,010	1,04
Cd 3	TCC1b	10,6	0,283	0,009	0,003	0,25

TABEL 17. Forsøgsbetingelser ved kviksølv(II) adsorptionsforsøg.

Adsorptionsstest	Granulat Batch	m_{granulat} g	$V_{\text{væske}}$ ml	$C_{\text{start, Me}^{++}}$ mg/l	$m_{\text{Me}^{++}}$ mg	$m_{\text{Me}^{++}} / m_{\text{granulat}}$ 10^{-6} g/g
Hg 1	TCC1b	50,32	0,268	0,149	0,040	0,79
Hg 2	TCC1b	11,96	0,281	0,027	0,008	0,63
Hg 3	TCC1b	10,18	0,281	0,007	0,002	0,18
Hg 4	TCC1b	10,05	0,282	0,007	0,002	0,19

ActiMet

ActiMet projektet vil gennem etablering og test af pilotanlæg udvikle en forbedret renseproces til rensning af drikkevand/grundvand, industri spildevand fra energisektoren, jern- og metal-virksomheder, miner m.fl., indeholdende tungmetaller.

I projektet eftervises effektiv fjernelse af metaller (f.eks. Hg, Cd, Ni, Zn, Se(VI), As m.fl.) til koncentrationer, der ligger under de værdier, der er muligt at opnå med eksisterende BAT teknologi på de nævnte vandtyper. Den i projektet udviklede proces reducerer forbruget af kemikalier, mængden af restprodukter, samt stabiliserer restprodukterne og deres indhold af tungmetaller



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk