

Kontrollerad vattenrening i jordlagren — in situ avjärning och avmanganisering enligt Vyredox-metoden

Av Rudolf Martinell og Jan Bjørnum

Rudolf Martinell er adm. direktør og Jan Bjørnum er
markedssjef i Vyrmetoder AB, Täby Sverige.

SAMMANFATNING

Kontrollerad vattenrening i jordlagren har väsentliga fördelar jämfört med traditionella vattenreningsmetoder ovan jord. Detta visar Vyredox-metoden som i första hand avser avjärning och avmanganisering av grundvatten. Vid injektion av syrehaltigt grundvatten i akviferen bildas en oxidationszon kring varje uttagsbrunn. Metoden utnyttjar bakterie- och adsorptionsprocesser som liknar naturens egna reningsprocesser. Järn och mangan kvarhålls i jordlagren och endast rent vatten når brunnen. Därigenom förhindras en igensättning av brunnarna. Porovolymer i den syresatta zonen minskar endast mycket långsamt genom utfällningarna. Utfällningarnas densitet ökar så småningom, och vid undersökning av jordprover har en mineralomvandling av de utfällda ämnena kunnat påvisas.

INLEDNING

Jordlagren är ett synnerligen användbart redskap för vattenrening. Det finns ett vidsträckt användningsområde, alltifrån avloppsvattenrening till produktion av dricksvatten för privat och industriell konsumtion. Det finns en rad utmärkta exempel

hur användbar denna metod är för behandling av dricksvatten. Ett elegant fall är omvandlingen av ytvatten till grundvatten medelst konstgjord infiltration.

Grundvatten används i allt större utsträckning för produktion av färskvatten, och detta av flere goda skäl:

1. Tillgången på grundvatten är på många håll betydligt större än tillgången på ytvatten.
2. Ytvatten är ofta mycket förorenat och svårt och dyrbart att rena.
3. Grundvatten har betydande fysikaliska och kemiska fördelar, som underlättar reningen. Ibland erfordras ingen rening alls före användningen.

Detta betyder emellertid inte att det inte finns några svårigheter vid användningen av grundvattnet. Tvärtom kan förhållandena vara mycket komplicerade på grund av att vattenkvaliteten kan variera betydligt på ett avstånd av endast några meter. Grundvattenkvaliteten kan även förändras väsentligt med tiden. En stor nackdel hos grundvattnet är att det ofta innehåller järn och mangan. Detta begränsar dess användbarhet och kräver att vattnet avjämnas och avmanganiseras innan det kan

pumpas till konsumenterna. Just avjärning och avmanganisering ger utmärkta exempel på de fördelar som kontrollerad vattenrening i jordlagren innebär.

Efter oxygen, kisel och aluminium är järn det fjärde mest frekventa grundämnet i jordskorpan. Jordskorpan består till 4,7 viktprocent av järn. Uttryckt i oxider utgörs 3,7 procent av järnoxid (FeO) och 3,1 procent av trevärt järn (Fe_2O_3) dvs tvåvärt och trevärt järn finns i ungefär samma mängd. Manganhalten i jordskorpan är ungefär 0,10 viktprocent. I grundvattnet är järnhalten i allmänhet större än manganhalten, fastän mangan är betydligt lättlösligare i naturliga vatten. Järnhalten överstiger ofta manganhalten med en faktor av 10 eller mer.

Järn och mangan i vattnet medför problem för konsumenten i många avseenden. Därför måste höga halter av dessa metaller avlägsnas innan vattnet kan användas. Vid konventionella vattenverk sker detta i ett tvåstegsförfarande: (1) Tillsättning av ett lämpligt oxidationsmedel, och (2) uppsamling av de bildade järn- och manganoxiderna i filter ofta som sandfilter. Allt vatten måste behandlas innan ett acceptabelt resultat kan påräknas. Behandlingen sker ovan jord sedan vattnet pumpats upp ur brunnarna. Detta innebär att den konventionella metoden inte kan lösa sådana problem som uppstår innan vattnet når vattenverket, t ex igensättningar i brunnar med kapacitetsminskning som följd. Andra nackdelar är användningen av kemikalier vid reningsprocessen, vatten- och energikostnader på grund av returspolning av filtren samt omhändertagandet av spolvattnet som ofta förekommer vid den konventionella metoden fastän reningsgraden i och för sig är tillfredsställande.

Kontrollerad vattenbehandling i jordlagren gör det möjligt att undvika många av

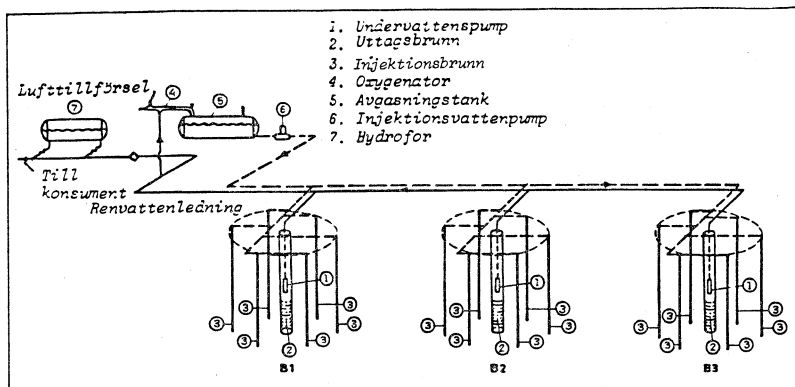
de nackdelar som finns hos traditionell vattenrening. Vyredox-metoden går i stort sett ut på att man artificiellt utbildar reningszoner i uttagsbrunnen omgivande jordlager och på så sätt tillämpar naturens egen reningsprocess.

VYREDOX-METODEN

Järn förekommer i två oxidationsstadier i naturen, nämligen tvåvärt (Fe^{++}) och trevärt (Fe^{+++}). Det tvåvärda järnet löser sig under vissa förhållanden tämligen lätt i det naturliga grundvattnet, medan det trevärda järnet utfälls, t ex som en oxid (Fe_2O_3) eller en oxihydroxid (FeOOH). Oxidationsstadiet är mycket beroende på mängden löst oxygen i vattnet. I akviferer där oxygenhaltigt regnvatten snabbt kan tränga igenom till grundvattnet, är järn- och manganhalten i allmänhet låg.

I vissa områden har jordlagren ovanför akviferen emellertid dålig genomsläpplighet som väsentligt försvårar eller till och med förhindrar genomträngandet av det oxygenhaltiga vattnet till akviferen. I sådana fall kan järn- och manganhalten i vattnet stundom stiga. Vyredox-metodens grundidé är att undanröja denna brist på oxygen i grundvattnet och att förskjuta den kemiska jämvikten i akviferen mot mer oxiderande förhållanden. Därigenom åstadkommes att den naturliga reningsprocessen ånyo fungerar tillfredsställande varvid järn och mangan elimineras.

Fig. 1 visar det tekniska utförandet av en typisk Vyredox-anläggning. Arbetsprincipen är enkel: Brunnarna behandlas var för sig så snart järn- och manganhalten tenderar att stiga. Oxygen tas helt enkelt från luften och upplöses i syresättningsvattnet. Detta vatten pumpas från en annan Vyredox-behandlad brunn (eller från en vattenreservoar). För att erhålla en till-



Figur 1. Schematisk bild av ett Vyredox-vattenverk. Anläggningen består i detta fall av till konsumenterna. Så snart järnhalten börjar att stiga i någon av brunnarna, tre uttagsbrunnar, B1, B2 och B3. Grundvattnet pumpas via en hydrofor (7) t ex B1, avbryts leveransen från denna brunn. Järnfritt vatten tas från en annan brunn och pumpas till oxygenatorn (4). Till denna tillförs oxygen ur luften, och i avgasningstanken (5) avskiljes överflödigt oxygen samt andra gaser. Det kring uttagsbrunnen. En sådan sk injektion pågår i ungefär ett dygn. oxygenhaltiga vattnet pumpas sedan till injektionsbrunnar som finns anordnade

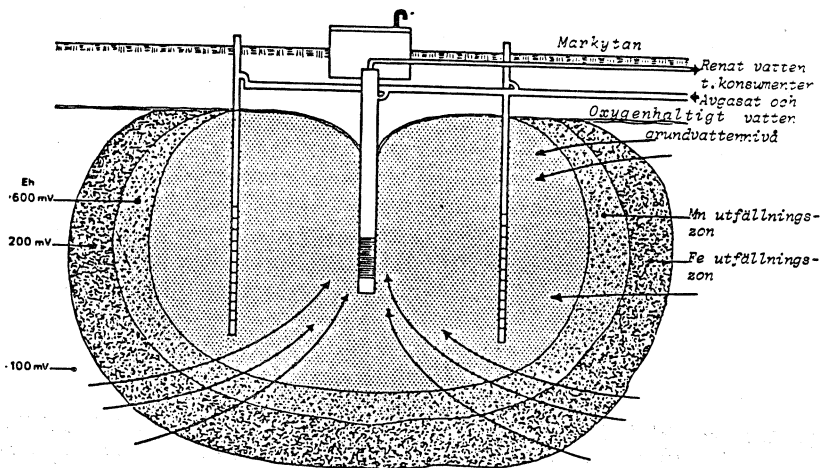
fredsställande fördelning av oxidationsvattnet anordnas ett visst antal injektionsbrunnar runt uttagsbrunnen.

Genom injektion av de oxygenhaltiga vattnet i akviferen bildas en oxidationszon kring brunnen. Därigenom aktiveras vissa järn- och manganbakterier som finns naturligt i grundvatten. Bakterierna är av varierande art och tillhör inte någon systematisk grupp. Många av organismerna utförs av arten *Leptothrix* (*Spaerotilus discophorus*) och *Gallionella ferruginea*. De förekommer ofta i järn- och manganutfällningar i grundvattnet.

Vid manganoxidation frigöres ungefär en tredjedel av den energi som erhålles vid oxidation av järn. Denna energi bidrar till bakteriernas metabolism. Förutom energi behöver bakterierna kol. Vissa arter av bakterier kan oxidera såväl järn som mangan. Föredrar bakterierna mangan har de

behov av organiskt kol medan de järnoxiderande bakterierna även kan begagna sig av oorganiskt kol, t ex från koldioxid eller karbonat. Bakterierna är typiska gradientorganismer. Deres aktivitet ökar i en redoxgradient.

Vi injektion av oxygenhaltigt vatten i omgivningen av en grundvattenbrunn bildas en redoxgradient. I denna region stimuleras bakteriernas aktivitet och det bildas en zon med järn- och manganutfällningar. Vid pumpning ur denna brunn filtreras grundvattnet genom denna zon. Detta visas i fig. 2. När vattnet når brunnen har järn och mangan eliminerats. Ved fortsatt pumpning ur brunnen sker utfällningen närmare brunnen. Med tiden börjar järn- och mangan att kunna spåras i det utpumpade vattnet. En ny injektion av oxygenhaltigt vatten erfordras då. Sålunda fördelas järn- och manganutfällningarna i den oxiderande



Figur 2. Med VYREDOX-metoden erhålles en utfällningszon av järn och mangan rundt uttagsbrunnen. Vid pumpning ur brunnen passerar grundvattnet denna zon och järn och mangan hålls kvar i jorden. Järn utfällles före mangan pga redoxpotentialens «form». Endast järn- och manganfritt vatten når uttagsbrunnen.

zonen kring brunnen av den rörliga redoxgradienten.

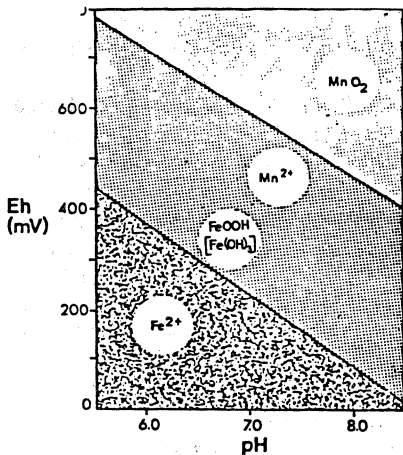
I fig. 2 visas på vänstra sidan några redoxpotentialvärden (Eh). Dessa är karakteristiska för akviferer med ett pH-värde kring 7. Om en redoxelektrod föres fram mot brunnen, skulle den uppmätta redoxpotentialen stiga drastiskt med flera hundra millivolt när utfällningszonen passeras.

Redoxpotentialens absoluta värde i en viss akvifer är beroende på många egenskaper av den omgivande miljön. I reducerat vatten med lågt pH visar redoxpotentialen ett lågt värde, kanske under noll. Dyligt vatten innehåller troligen stora mängder löst järn och mangan samt troligen även metan och svavelväte. För att metallerna, och då speciellt manganet, skall oxidera krävs ett högt redoxpotentialvärde. I sådant fall måste redoxpotentialen höjas

kraftigt, kanske tusen millivolt eller där omkring.

Detta visar på en begränsning av metoden. Om vattnets pH-värde är mycket lågt kommer det att vara svårt att uppnå redoxpotential som är tillräckligt för manganoxidationen. I allmänhet är det enklast att avlägsna järnet. Ju lägre pH-värdet är desto oftare måste akviferens oxidationszon oxideras genom injektion av oxygenhaltigt vatten.

pH-värdets samt redoxpotentialens inflytande kan åskadliggöras medelst ett diagram där jämvikten mellan de olika oxidationsövergångarna framgår. Detta visas i fig. 3, där de sneda linjerna visar jämvikten mellan övergången $Fe^{++}/Fe(OH)_3$ samt Mn^{++}/MnO_2 . Om redoxpotentialen höjes vid ett konstant pH-värde kommer järn att oxideras och utfällas före mangan.



Figur 3.

järnhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) och mangandioxid (MnO_2). Löst järn (Fe^{++}) och mangan (Mn^{++}) och de utfälda varianterna järnhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) och mangandioxid (MnO_2) som funktioner av pH-värdet och redoxpotentialen Eh. De sneda linjerna anger jämvikten. När redoxpotentialen höjes för ett bestämt pH-värde utfälls först järn och sedan mangan.

När Vyredox-processen en gång startat kommer allt större mängder av oxiderat järn och mangan att kunna utfällas i jorden, adsorption sker av det tvåvärda järnet och manganet. Oxidationsprocessen äger rum i två steg, nämligen först adsorptionen och sedan oxidationen. Beträffande naturligt grundvatten så tycks de hydratiserade oxiderna FeOOH och MnO_2 att spela en viktig roll vid sorptionen av det tvåvärda järnet och manganet. Adsorptionsprocessen äger även rum på bakteriestjälkarnas yta.

Bildandet av utfällningszonen kring brunnen tas viss tid i anspråk. Ofta erfordras tio eller flera injektioner innan anläggningens sk nyttorelation kan fast-

ställas. Med nyttorelation avses förhållandet mellan mängden utpumpat renvatten och mängden injekterat vatten. Detta värde varierar en del mellan olika anläggningar, vilket beror på de kemiska och hydrologiska förhållandena från fall till fall. Normalt uppnås ett värde av ca 10, men variationer från 3 till 50 kan förekomma.

Utfällningszonen måste vara väl utformad för att uppnå ett gott reningsresultat och en god nyttorelation. Utfällningszonens storlek och form skall förutom till akviferen även anpassas till varje enskild uttagsbrunn. För detta behövs injektionsbrunnarna. Vid dimensionering av zonen måste hänsyn tas till såväl oxidationskinetiken som utfällningskinetiken. Den årliga utfällningen inom oxidationszonen tillåtes vara omkring en promille av jordens porvolym.

PRAKTISKA ERFARENHETER

En av de första frågorna som uppstår i samband med Vyredox-metoden gäller igensättningen. Ofta yttras farhågor att akviferen snart skall igensättas av utfällningar och att detta medför en allvarlig minskning av brunnens kapacitet. Det överraskande svaret är att motsatsen snarare är fallet. Om oxidationszonen är väl utvecklad och anläggningen korrekt skött, kommer akviferens porvolym att påverkas endast mycket sakt. Emedan det har visat sig att reducerat vatten ofta förorsakar igensättningar i brunnarna, kommer den med Vyredox behandlade brunnen att skyddas genom en zon av oxiderat vatten kring densamma. Utfällningarna kommer att vara lokaliserade till en stor porvolym på sådant avstånd brunnen att denna ej påverkas. Brunnkapaciteten förblir oförändrad och har i några fall till och med visat sig

öka under de första månaderna av en Vyredox-behandling.

Mycket uppmärksamhet har ägnats utfällningarna och igensättningarna vid befintliga Vyredox-anläggningar. Vid den äldsta svenska anläggningen i Grimsås, byggd 1971, har jordprover tagits och undersökts. Dylika prover kan ej tas utan att porstrukturen störs en aning. Emellertid har prover med relativt ostörda sediment kunnat undersökas mikroskopiskt. Några allvarliga utfällningar har ej kunnat påvisas. Ett prov som tagits från den nedersta delen av borrhälskärnan vid mitten av brunnfiltret visade att en eller ett par procent av porvolymen innehöll utfällningar. Utfällningarnas struktur kan i visse fall betecknas som «bakteriella järnstjälkar». Även en förändring av strukturen från brunaktiga aggregat till rödaktiga hexagonala lameller har kunnat observeras. Detta har tolkats som en omvandling från järnoxidhydroxid (tex götit) till hämatit. Bakteriellt bildade järnutfällningar kan sålunda omvandlas till mera stabila mineraler såsom hämatit. Denna möjlighet har även påvisats genom laboratorieexperiment.

För att illustrera vikten av injektionsbrunnarnas rätta placering kan vattenverket i Hovmantorp anföras som exempel. Akviferen är öppen och av ringa mäktighet och den utgör södra stranden av en liten sjö. Två uttagsbrunnar är anordnat endast 10—20 m från strandkanten. Akviferen är rätt smal och gränsar på sydsidan mot berg i dagen. Reducerat vatten når brunnområdet från sydväst och något luftat ytvatten infiltreras öster om brunnarna. Denna blandning av olika vattenkvaliteter i brunnfiltren förorsakade igensättningsproblem. 1977 togs en Vyredox-anläggning i bruk. Runt varje uttagsbrunn borrades fyra syresättningsbrunnar. Detta visade sig vara till-

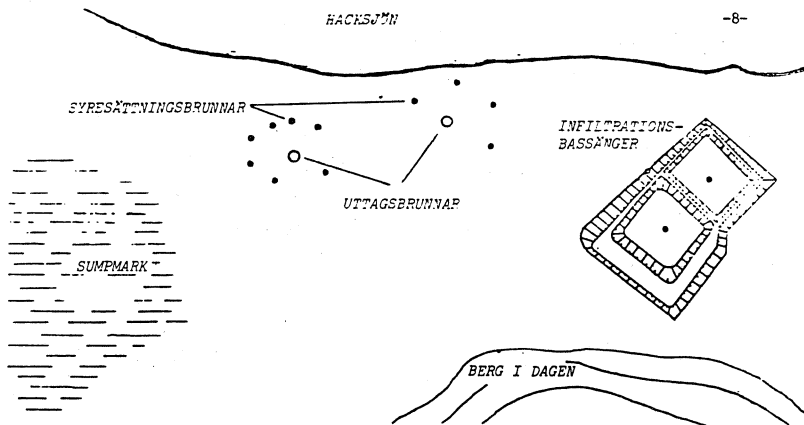
fredsställande för brunnen på ostsidan där en nyttorelation av ca 15 snart kunde uppnås. Den ursprungliga järnhalten på ca 0,6 mg/l samt även manganhalten på 0,20 mg/l har båda kunnat reduceras till mindre är 0,05 mg/l. I den andra brunnen, belägen närmast tillflödet av reducerat vatten, var resultatet ej lika bra. Järnhalten var här 4,0 mg/l och manganhalten ca 0,45 mg/l innan Vyredox kom till användning. Järnhalten reducerades tillräckligt mycket, men nyttorelationen förblev låg. Manganhalten reducerades endast till 0,10 mg/l. För att förbättra resultatet, kompletterade anläggningen med tre extra syresättningsbrunnar runt denna uttagsbrunn. De nya syresättningsbrunnarna borrades väster och norr om brunnen. Därigenom kunde syresättningsvattnet fördelas bättre, vilket medförde ett väsentligt förbättrat reningsresultat: Såväl järn- som manganhalten hålles under 0,05 mg/l vid en nyttorelation av ca 4, som med hänsyn till rådande förhållanden är tillfredsställande. Igensättningsproblemen försvann kort tid efter Vyredox-anläggningen togs i bruk.

Den ursprungliga järn- och manganhalten i obehandlat vatten varierar mycket mellan olika anläggningar. Normalt ligger dessa i intervallerna 0,3—30 mg/l för järn respektive 0,2—4 mg/l för mangan. Förutom avjärning och avmanganisering har metoden visat sig ha även annan positiv inverkan på vattenkvaliteten. Detta illustreras på fem olika exempel i tabell 1, där vattenkvaliteten både före och efter användningen av Vyredox-metoden framgår. Karakteristiskt är att en förbättring har skett beträffande färgen, grumligheten, lukt etc. och att mängden aggressiv kolsyra har minskat.

De problem som uppstått i samband med metoden är av följande slag:

Tabell 1. Vattenanalyser från Vyrebox-anläggningen i Grimsås (byggd 1971). Stallarholmen (1973), Trehøje, Danmark (1977), Chalon-Sur-Saone, Frankrike (1977) och Gålnäs, Örnsköldsvik 1982.

	GRIMSÅS		GÅLNÄS		STALLARHOLMEN		TREHØJE		CHALON-SUR-FRANCI	
	Före Vyrebox	Efter Vyrebox	Före Vyrebox	Efter Vyrebox	Före Vyrebox	Efter Vyrebox	Före Vyrebox	Efter Vyrebox	Före Vyrebox	Efter Vyrebox
Färg (mg/l Pt)	85	7	20	14	13	< 5	ingen	något gulaktigt	< 5	ingen
Grumlighet (ZP)	350	4,5	stark	ingen	190	49	ingen	något molnigt	klar	15 GdM
Lukt	ingen	ingen	ingen	ingen	ingen	ingen	ingen	lite	ingen	ingen
Smak	ingen	ingen	--	--	ingen	ingen	ingen	--	--	ingen
Sediment	stora br. flockn.	ingen	stor flockn.	ingen	ingen	ingen	ingen	litet	ingen	--
KMnO ₄ -kons. (mg/l)	4	3	6	< 1	5	6	3,9	3,9	0,95	--
pH	6,6	8,6 (NaOH)	6,9	7,0	7,5	7,6	7,2	7,2	7,9	6,9
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,8	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,4	0,4	0,26	0
Hårdhet (mg/l Ca)	11	13	50	41	107	113	37	37	50	132
Fe ⁺⁺ (mg/l)	3,9	< 0,05	1,8	< 0,05	2,3	0,05	0,73	0,73	< 0,01	0,80
Mn ⁺⁺ (mg/l)	0,07	< 0,05	0,3	0,05	0,19	0,05	0,07	0,07	< 0,02	0,15
HCO ₃ (mg/l)	46	12	65	55	222	218	123	123	153	--
Cl ⁻ (mg/l)	16	12	120	95	15	23	18	18	18	7,1
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	7	11	70	55	95	110	7,2	7,2	7,8	14
NO ₃ (mg/l)	< 2	< 2	2	< 2	< 2	< 2	0	0	0	0
NO ₂ (mg/l)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0	0	0	spår
PO ₄ (mg/l)	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01	< 0,01	0	0	0,14	0
Aggr. CO ₂ (mg/l)	19	4	15	12	9	2	11,9	11,9	0	--
F ⁻ (mg/l)	--	< 0,1	--	2,3	0,6	0,75	--	--	--	--



Figur 4. Placering av Vyredox-anläggningens syresättningsrör vid vattenverket i Hovmantorp. Ytvatten infiltreras i bassängerna öster om uttagsbrunnarna. Reducerat vatten tillförs akviferen från sumpmarken sydöst om uttagsbrunnarna. Ungefärlig skala 1:1000.

A. Otillräcklig dimensionering och konstruktion av brunnarna.

Exempel: Vid anläggningen i Grimsås har två uttagsbrunnar anordnats, var och en omgiven av sex syresättningsbrunnar. Akviferen är öppen och består av kvartära avlagringar. Akviferen innehåller ett lager finsand, $d_{60} = 0,11$ mm. Detta skikt hade ej observerats när jordprover togs före brunnborrningen. Därför används brunnfilter med för stora slitsar, varigenom finsanden satte igen några av syresättningsbrunnarna. Efter upptäckten av detta restaurerades de felaktiga syresättningsbrunnarna och därför skedde en förbättring av nyttorelationen från ca 5 till 10. Dette exempel illustrerar hur viktigt det är att brunnarna konstrueras rätt.

B Brist på syresättningsvatten.

Exempel: Detta inträffade vid en anläggning nära Stockholm pga ökad vattenförbrukning. Det automatiska kontrollsystemet var programmerat för en syresättning per vecka, men pga ökad förbrukning tilläts ingen syresättning under hela året. Det var ej möjligt att öka råvattentillgången, så anläggningen tjänar numera endast som reservanläggning.

C. Felaktig drift av anläggningen.

Exempel: Ibland pumpas vatten ur en brunn längre tid mellan syresättningsbrunnarna än är tillåtet enligt driftsanvisningarna. Dette är acceptabelt endast när det sker sporadiskt. Sker detta emellertid regelbundet kan utfällningen äga rum för nära brunnen under den förlängda pumpperioden. Detta i sin

tur kan medföra en reduktion av
brunnkapaciteten genom att järn och
mangan lagras nära brunnsfiltren. I så
fall måste brunnen restaureras.

D. Felaktig anordning av syresättnings-
brunnarna.

Exempel: Ovan nämnda anläggning i
Hovmantorp.

Problemen som förekommit i samband
med metoden har kunnat elimineras utan
några dyra arrangemang. Metoden finner
idag tillämpning i en rad olika länder
såväl i Europa som i USA. Anläggnings-
kapaciteten ligger mellan 0,5 l/s och 300
l/s.

REFERENSER

- Hallberg, R. O. & Martinell, R. «Vyredox — In situ Purification of Ground Water». *Ground Water*, Vol. 14, nr. 2, 1976, s. 88—93.
- Niemistö, L. & Seppänen, H. «En ny effektiv metod för rening av grundvatten». *Vatten* 2/74, s. 203—205.