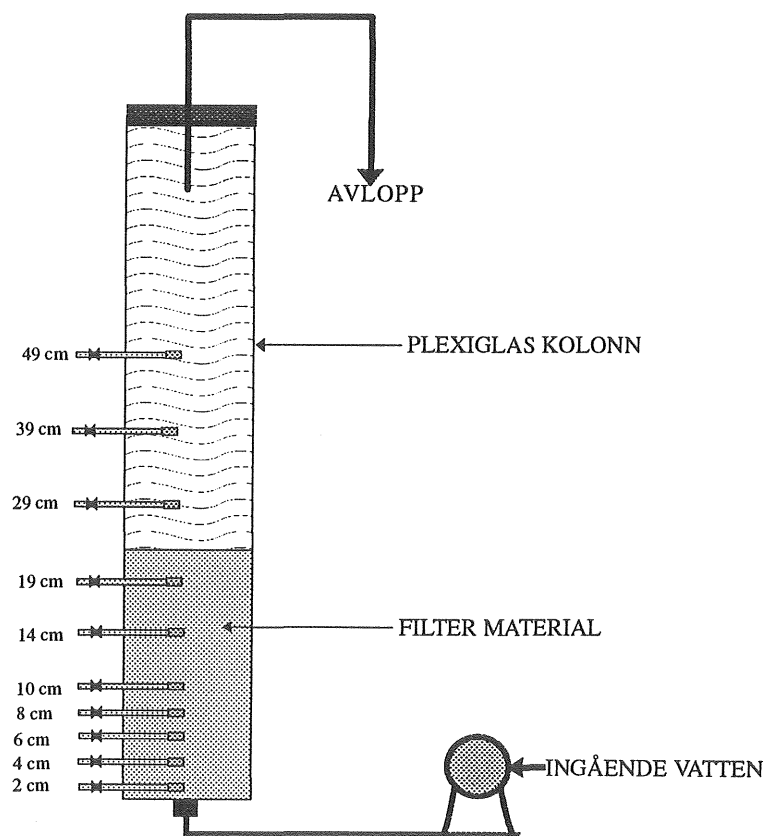


Metaller i sura brunnsvatten Avskiljning medelst alkaliska filter



Lena Björklund och Gregory M Morrison

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	i
ABSTRACT	iii
FÖRORD	v
1. INLEDNING	1
1.1. Metallhalter i enskilda brunnar	2
1.1.1. Aluminium	3
1.1.2. Koppar/zink	3
1.1.3. Kadmium/bly	4
1.1.4. Arsenik	4
1.1.5. Kvicksilver	4
2. SYFTE	5
3. EXPERIMENTELL DEL	7
3.1. Filtermassor	7
3.2. Bägarförsök	9
3.3. Kolonnförsök	10
3.3.1. Försöksanläggning	10
3.3.2. Försök	11
3.3.3. Kolonn med provtagningspunkter vid olika höjd	13
3.4. Provtagning och analys	14
4. RESULTAT OCH DISKUSSION	17
4.1. Metallhalter i alkaliska massor	17
4.2. Metallhalter i backspolade vatten	18
4.3. Metallhaltens variation med tiden	18
4.4. Effekt av störttappning	20
4.5. Metallhaltens variation vid flödesförändring	22
4.6. Backspolningens effektivitet	25
4.7. Sporadiska tappningar	27
4.8. Effekt av pH för metallutfällning	30
4.8.1. Effekt av pH i bägarförsök	30
4.8.2. Ingående pH variationer i kolonnförsök	32
4.9. Effekt av naturliga organiska ämnen	34
4.10. Kolonnens dynamik för metallutfällning	35
4.10.1. Avskiljning av Al i pilotkolonn	36
4.10.2. Avskiljning av Al i labkolonn	39
4.11. Genombrott av Al	40
4.11.1. Bägarförsök	40
4.11.2. Al genombrott i ett filter	44
5. MEKANISMER FÖR AVSKILJNING AV METALLER VID ALKALISKA FILTER	47
5.1. Begränsande reaktion	47

5.2. Effekt av Mg och Ca på metallavskiljning	48
5.3. Metallutfällning vid ytan	49
5.4. Bildning av olika oorganiska förekomstformer av metaller	51
6. REFERENSER	53

SAMMANFATTNING

Metallavskiljning för alkaliska filtermassor har studerats i laboratorie-, pilotkolonner och bägerförsök. Fyra mekanismer har identifierats som förklarar metallers reaktion vid olika massor: ytreaktion/ masstransport; Mg/ Ca utlösning; pH-gradienten/ pordiametern; vilken oorganisk form som bildas. Vilka metallhalter man får ut ur en kolonn med olika massor kan förklaras med dessa mekanismer och även hur mycket som kan lösas ut ur massorna med tiden eller backspolas ur.

Halter av metaller i diverse kalkstens- och dolomitmassor har analyserats och halterna av Zn, Cu, Cd och Pb anses vara relativt låga. Dolomitmassorna har höga halter av Al som utlöses under backspolning, men stannar kvar i massan vid normal drift av kolonnen. Cu och Zn avskiljs effektivt av alla massorna, medan Al avskiljs beroende av pH (avskiljningsfönstret) och ytkaraktären för respektive massa. Hydrokarbonat ger lika bra avskiljning av Al som Akdolit gran, även om pH är mycket högre för Akdolit gran (pH 10.1) än Hydrokarbonat (pH 7.7), eftersom Hydrokarbonat har en mycket högre effektivitet per ytenhet.

Flödesförändring har stor betydelse för massorna där masstransport (diffusionsskiktets storlek) styr metallutfällningen - detta var fallet för Hydrolit Ca, Akdolit gran och Magnodol. Däremot hade flödesvariationen mindre betydelse för utfällning av Al vid Hydrokarbonat, eftersom ytreaktionen bestämmer upplösningen av massan.

Andelen av metallen som backspolas jämfört med totala metallmängden i ingående flöde beror på hur metallen har fällt ut på ytan. Om pH-gradienten från massan genom diffusionsskiktet ut till bulken är brant, vilket är fallet för dolomitmassorna, då fälls metallerna ut längre ut från massans yta, därmed är backspolningen mindre effektiv för Hydrokarbonat där metallen fälls ut längre in i porerna. Dessutom har dolomitmassorna större pordiameter och har svårare att behålla metaller vid backspolning. Ingående flöde har också effekt eftersom diffusionsskiktet är tunnare vid höga flöden; metallerna fälls ut närmare ytan och mindre backspolningsvärden fås.

Eftersom det finns Al i Akdolit gran och Magnodol massorna, kan man misstänka att den skulle lösas ur massorna under ett längre stopp (tex under en natt). Så är dock inte fallet. På morgonen, då filtret stått stilla under natten, visar försök tvärtom låga halter av Al och andra metaller.

Brunnsvattens pH kan variera mycket, men ligger dock oftast i pH intervallet 3.5 till 6.5. Vid filtrering genom Hydrokarbonat bildas troligtvis hydroxikarbonater med metaller vid alla pH-värden och därför sågs ingen skillnad i avskiljning med pH. Vid högre pH:n för dolomitmassor bildas däremot bara hydroxider med Al och en tendens till sämre avskiljning uppvisas.

Organiska ämnen binder metaller och gör dem otillgängliga för utfällning. Det är viktigt att poängtera att effektiviteten hos alkaliska filter i grävda brunnar kontaminerade med organiska ämnen inte kommer att vara särskilt hög.

Utfällning av Al är beroende av djupet i en kolonn och sker till största delen i de första 20 centimetrarna i filtret. En tydlig ökning av massans effektivitet uppvisas med tiden (för Hydrokarbonat). Det sker troligtvis en ojämn ytreaktion som gör att det bildas ett nätverk som medför att porositeten och ytan ökar med tiden.

Efter en längre tids användning av filtermassor med höga metallhalter kan genombrott ske av metall som är ackumulerat vid ytan (ej backspolat). Detta är troligtvis inga problem för spårmetaller ($\mu\text{g l}^{-1}$ nivå) eftersom ytkapaciteten är så hög att ny yta hinner genereras innan kapaciteten tar slut. Däremot kan genombrott vara aktuellt för Al i de halter som finns i grundvatten och då kan det löna sig att optimera massans backspolnings effektivitet.

ABSTRACT

Limestone and dolomite contact filter materials have been investigated in jar tests and laboratory and pilot columns for the removal of metals in groundwater. Four removal mechanisms have been identified: Ca/Mg dissolution; surface reaction/mass transport; pH-gradient/pore diameter; speciation. Metal concentrations out of test columns for different materials can be explained through these mechanisms.

The concentrations of metals in limestone and dolomite materials have been analysed and low concentrations of Zn, Cd, Cu and Pb have been found. Dolomite materials contain high concentrations of aluminium which can be released during backwash, but remain in the material during normal use. Copper and Zn were removed effectively by all materials, while Al removal was dependent on pH and the surface characteristics of the materials. Hydrokarbonat gave a similar removal of Al as Akdolit gran, even though the pH was much higher for Akdolit gran (pH 10.1) than Hydrokarbonat (pH 7.7), because Hydrokarbonat has a much higher removal efficiency per surface area.

Variation in flow has a significant effect on removal where mass transport through the diffusion layer determines metal precipitation - this was the case for Hydrolit Ca, Akdolit gran and Magnodol. However, variation in flow had only a minor effect on Al removal on Hydrokarbonat, as the surface reaction determines dissolution of the filter material.

The amount of backwashed metal compared to total metal concentration in the influent depends on the removal mechanism for metal on the filter. If the pH-gradient from the material surface to the bulk solution is steep, which is the case for dolomite materials, then metals will precipitate at a greater distance from the material surface. In the case of Hydrokarbonat, where metals precipitate further in the pores, backwashing removes less of the metals. Furthermore, dolomite materials have a greater pore diameter and do not retain metals as readily during backwash. Flow rate also has an effect as the diffusion layer thickness is less during high flow rates; metals then precipitate closer to the surface and less metal is backwashed.

Precipitation of Al depends on depth in the filter column and is most noticeable in the first 20 cm. A significant increase in filter efficiency is noted with time of use (for Hydrokarbonat). This can be explained through a surface reaction leading to an increase in porosity and an increase in reactive surface area.

Longer usage of these filter materials can lead to breakthrough of metal which has accumulated at the filter surface. This is not a problem for metals in trace concentrations due to surface regeneration, although may be a problem for groundwaters containing a high concentration of Al.

FÖRORD

Detta är en slutrapport för försök som har gjorts under de senaste tre åren för att undersöka avskiljningseffektivitet och läckage från alkaliska massor för metaller. Arbetet har finansierats av livsmedelsverket som en del av Sveriges Geologiska Undersöknings projekt "Åtgärder mot försurat brunnsvatten".

Under åren har Lisa Nilsson och Agneta Samuelsson arbetat med projektet och tillfört idéer. Torsten Hedberg och Gittan Horkeby har stöttat projektet med kunskap om alkaliska filter.

1. INLEDNING

I Sverige har 86% av befolkningen (7.2 miljoner) kommunalt dricksvatten som oftast behandlas vid storskaliga vattenverk (Annon 1983). Resterande del av befolkningen är beroende av vatten från enskilda vattentäkter, vilket uppskattas till 400 000 brunnar (Bertills *et al* 1989). Om man lägger till fritidsboende är ungefär en tredjedel av Sveriges befolkning dagligen, eller under en del av året, beroende av dricksvatten från enskilda brunnar (Bertills *et al* 1989). Det har därför varit av stort intresse att analysera kvalitet av brunnsvatten, särskilt med hänsyn till potentiella hälsoeffekter. Både SNV (Bertills *et al* 1989) och SGU (Fagerlind 1991) har rapporterat resultat av brunnsinventeringar.

Tekniska åtgärder mot "dålig" brunnsvattenkvalitet har främst varit att höja pH och reducera halter av järn. För lågt pH/alkalinitet (<6.5/<60 mg^l⁻¹) leder till korrosionsskador på ledningar och därmed förhöjda halter av koppar och zink (Johansson och Hedberg 1988). För höga halter järn ger ett estetiskt dåligt vatten och missfärgning av disk och tvätt. Den mest vanliga tekniska åtgärden är att använda ett avsyrningsfilter av kalksten eller halvbränd dolomit som höjer pH-värdet och minskar korrosionsskadan. Det finns dock en stor variation i effektivitet bland de olika avsyrningsfiltern (Horkeby 1992). Minskning och oxidationskinetiken av järn och mangan i avsyrningsfilter är ett viktigt projekt som finansieras av SGU/Livsmedelsverket.

De mineral som används i ett avsyrningsfilter är oftast krossad kalksten (CaCO₃) och ibland halvbränd dolomit (CaCO₃MgO). Ett avsyrningsfilter neutraliserar ett vatten med lågt pH genom att H⁺ reagerar med CaCO₃ (ekv.1).



Filter som innehåller halvbränddolomit påvisar en snabbare ökning och ett högre slut pH (ekv. 2-3).



Vid en långvarig filtrering av grundvatten genom ett dolomitfilter sänks effluent-pH därför att MgO lämnar partikelytan som en primär reaktant. I inflöden med höga Ca koncentrationer kan CaCO₃ bidra till att filtermaterialet blockeras (Horkeby 1992). I sura lösningar kan Al avlägsnas om en höjning av pH sker (Volpicelli *et al* 1981) och om löslighetsprodukten för aluminiumhydroxid är passerad (ekv.4).



Mekanismerna för neutralisering av sura vatten med alkaliska filter har tagits fram genom laboratoriestudier av en kalcitlösning vid god hydrodynamisk kontroll genom att använda förberedda roterande diskar (Sjöberg och Richard 1983-84). Konsekvenserna blev att diffusionen av H⁺ till massaytan (Barton och Vatantham 1976) visade sig vara oviktig

jämfört med ytreaktionen (Compton *et al* 1989). Pilotstudier av alkaliska filter har visat att upplösningshastigheten av CaCO₃ beror av ytreaktionen som kontrollerar Ca avgången från mineralytan och av transporten från ytan till bulken (Letterman *et al* 1991). Utgående vattens pH från det alkaliska filtret kommer att bestämmas av ett antal faktorer såsom partikelstorleken för massan, CaCO₃ innehåll, ingående vattens kemi, temperatur och flödes hastigheten (Letterman 1993).

Nyligen genomförda studier i Sverige har visat närvaro utav Al, As, Cd, Fe och Mn i en undersökning av 490 brunnar (Fagerlind 1991), av vilka Fe och Cu är rörkorrosionsprodukter och Al, As, Cd, Fe och Mn finns i varierande mängd i olika bergarter. Aluminium överskrider 100 µg/l i 35% av proverna medans 7% av proverna överskrider 500 µg/l. Vid ett neutralt pH-värde är koncentrationen av löst aluminium lågt, beroende på den relativt låga lösligheten av Al innehållande mineraler (Driscoll 1984). Al i grundvatten visar ett tydligt beroende mellan pH och Al-koncentration med ökande Al-koncentration följer minskande pH till under ett tröskelvärde på cirka 6.5 (Morrison 1994). Detta värde kan korreleras till lösligheten av aluminiumtrihydroxid med pH (Driscoll och Scecher 1990). Givetvis har försurningen ökat halten av metaller i grundvattnet och kalksten/dolomit filter representerar den mest givna metoden för att avlägsna metaller ur vatten.

Denna rapport presenterar resultat från laboratorie- och pilotstudier av aluminiums reaktion med kalksten och dolomitfiltermaterial. Kalksten ger oftast ett önskat pH som kan designas till konsumenten (Letterman 1993). Efter preliminära experiment med dolomitmassor vid högre pH:n visades ett dåligt beroende av elluent-pH och aluminium-borttagande med olika filter.

1.1. Metallhalter i enskilda brunnar

Det finns en stor mängd mätdata om enskilda brunnar vad gäller bl a metaller, vilket har sammanfattats i en SNV-rapport (Bertills *et al* 1989). En ny SGU-rapport har specialiserat sig på arsenik, bly och kadmium (Fagerlind 1991). Båda rapporterna diskuterar problemen med metallanalys vid låga halter. Tabell 1.1 ger en förenkling av resultaten med hänsyn till livmedelsverkets rekommenderade gränsvärden och var metallerna kommer ifrån.

Tabell 1.1 Brunnsvattenprover i procent som överskrider kvalitetskriterier för metaller.

	Teknisk gräns		Hygieneisk gräns		Ursprung
	$\mu\text{g l}^{-1}$	% överskrider	$\mu\text{g l}^{-1}$	% överskrider	
Aluminium	500	7	100	35	Mark
Koppar	1000	10			Ledningar
Zink	1000	2			Ledningar
Kadmium			1	1-2	Mark/ledningar
Bly			10	-	Mark/ledningar
Kvicksilver			1	-	Mark
Arsenik			10	5	Berg

källa: Livsmedelsverket

1.1.1. Aluminium

Aluminium är den metall som överskrider gränsen oftast. Det är fortfarande kontroversiellt om aluminium kan leda till Alzheimers sjukdom (Martyn *et al* 1989, Lee 1989), men det är känt att aluminium i dricksvatten är i en form som kan tas upp av kroppen (Romero 1991). Alzheimers dementia är en sjukdom som 2-4% av befolkningen över 65 års ålder drabbas av. Koncentrationer av aluminium i brunnsvatten har rapporterats som starkt pH-beroende (Bertills *et al* 1989) och Figur 4.15 visar att detta samband finns. Organiska ämnen är också viktiga för mobilisering av aluminium (Morrison 1990).

1.1.2. Koppar/zink

Ökande koppar- och zinkhalter är ett direkt resultat av korrosion av vattenledningar med lågt pH/alkalinitet i brunnsvatten (Johansson och Hedberg 1988). Spolning av nattståndat vatten i 10 minuter medför en betydande minskning av kopparkoncentrationen. Användning av ett avsyrningsfilter minskar korrosion och kopparhalten i dricksvattnet. Avsyrningsfilter är dock inte så effektivt att det minskar organiska halter. Eftersom koppar binds starkt till naturliga organiska ämnen (Morrison 1989) kan korrosion av vattenledningar inträffa trots avsyrningsfilter.

1.1.3. Kadmium/bly

Kadmium och bly kan finnas i grundvatten eller i ledningar, men det är inte klarlagt vilka som är mest viktiga. Kadmium och bly var detekterade i 31% respektive 54% av proverna i brunnsvatten (Fagerlind 1991). Detektionsgränserna för kadmium var 30 ng l^{-1} och för bly 300 ng l^{-1} . Detta motsvarar de metallhalter som finns i tillsatt saltpetersyra (som används vid konservering av prover), men tar ingen hänsyn till kontaminering under provtagningen. Det saknas kunskap om speciering av bly och kadmium i brunnsvatten, särskilt hur mycket som finns i en organisk/kolloidal form. Detta är mycket viktigt om man ska veta hur de metallerna kommer att reagera vid filtrering.

1.1.4. Arsenik

Arsenik finns i höga koncentrationer i vissa bergarter, särskilt sulfidmassa och svartskiffer. Höga arsenikkoncentrationer finns därför i bergbore brunnar i sådana områden (Fagerlind 1991). Den toxiska formen av arsenik är As(III), som är 50 gånger mer toxisk än As(V) (Morrison *et al* 1989). Arsenobetaine, som finns i höga halter i räkor, är dock ofarlig. Arsenik, särskilt As(III) är svårt att ta bort eftersom As(III) först måste oxideras till As(V) och sedan adsorberas till t ex aktiv alumina. Eftersom As har hög toxicitet och eftersom dricksvatten är en betydande del av det dagliga intaget av As, kommer gränsen att sänkas i Tyskland från 40 till $10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ år 1995 (Annon 1992).

1.1.5. Kvicksilver

Halterna av kvicksilver i grundvatten är mycket låga. På grund av kvicksilvers giftighet är det dock intressant att veta om kvicksilver kan avskiljas i avsyrningsmassor. Kvicksilveranalys vid låga halter, tillsammans med avfallsproblemen, skulle betydligt utöka kostnaden för projektet. Det finns därmed finnas starka skäl för att inte göra detta. De andra ovan nämnda metallerna är troligtvis mycket viktigare ur hälsosynpunkt. På lång sikt och om projektet kommer att fortsätta, då tycker vi att kvicksilver blir mer aktuellt.

2. SYFTE

Målet med projektet är att ge kunskap om avsyrningsmassors effekt i vattenbehandlingsyfte med avseende på metallhalter i råvatten och filtermaterial, samt beskriva lämpliga åtgärder för att erhålla en godtagbar vattenkvalitet.

Delmålen är:

- (a) Analys av metallhalter i nya filtermassor
- (b) Laboratorie- och pilotskale studier av avskiljning av Al, Cd, Pb, Cu och Zn med olika kalkstens- och dolomitmassor
- (c) Effekt av organiskt material för avskiljning av metaller
- (d) Effekt av störtlappning och backspolning på metallhalten
- (e) Effekt av flödesförändring för avskiljning av metaller
- (f) Effekt av olika bakgrunds pH-värde för avskiljning av metaller
- (g) Bädd-djupets inverkan på avskiljning av metaller och blindkärningar av backspolning
- (h) Genombrott av metaller som har ackumulerats i massorna under en längre avskiljningstid
- (i) Mekanismer och kinetik för metallavskiljningen i kolonnförsöken

3. EXPERIMENTELL DEL

3.1. Filtermassor

a) Karakteristiska data

De filtermassor som användes var Akdolit gran 1, Magnodol K1, Redolit, Hydrolit Ca respektive Hydrokarbonat. De valdes med avsikt att studera vilken betydelse sammansättning och bearbetning har för metallavskiljningen. De tre förstnämnda massorna är halvbrända dolomitmassor, och de två sistnämnda rena kalkstensmassor. Akdolit gran 1 är förbearbetad till granulat, medan övriga massor är krossade. Samtliga massor har kornstorlekar inom ungefär samma storleksintervall. I tabell 3.1 och 3.2 finns en översikt över de olika massornas egenskaper.

Tabell 3.1 Grov karaktäristik för alkaliska massor. Massorna kommer från Werk GmbH i Tyskland.

Typ av massa	Kornstorlek	Volymsvikt	Specifik vikt
Akdolit gran 1, granulat	0.5 - 2.5 mm	1100 kg/m ³	-
Magnodol K1, krossad	0.5 - 2.0 mm	1100 kg/m ³	2.75 g/cm ³
Redolit, krossad	1,0 - 3,0 mm	1300 kg/m ³	-
Hydrolit Ca, krossad	0.5 2.5 mm	1000 kg /m ³	-
Hydrokarbonat, krossad	0.7 - 1.4 mm	1300 kg/m ³	2.8 g/cm ³

Tabell 3.2 Kemisk sammansättning hos alkaliska filtermassor.

Typ av massa	CaCO ₃ %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
Akdolit gran 1	73,3	25,8	0,6		0,3
Magnodol K1	73	26	0,6		0,3
Redolit	70	26-28	0,2		0,3
Hydrolit Ca	87	4,9	0,2	0,3	0,5
Hydrokarbonat	99,5	0,16	0,03	0,08	0,07

b) Porositet

Porositetsmätningarna och mätningar av ytan är utförda med flytande kväve. Tabell 3.3 och 3.4 ger värden på makroporer och mikroporer. För alla massorna var makroporytan och volymen större än för mikroporerna. Det finns mer vatten mellan massapartiklarna när det gäller volym, men den specifika ytan är större för makroporerna än för den yttre ytan av partiklarna. Neutraliseringens effekt i detta systemet bestäms därför av makroporerna.

Dessutom finns det en stor skillnad mellan de olika massorna. Hydrokarbonat har en liten yta jämfört med dolomitmassorna och Hydrolit Ca.

Tabell 3.3 Porositet för olika massor.

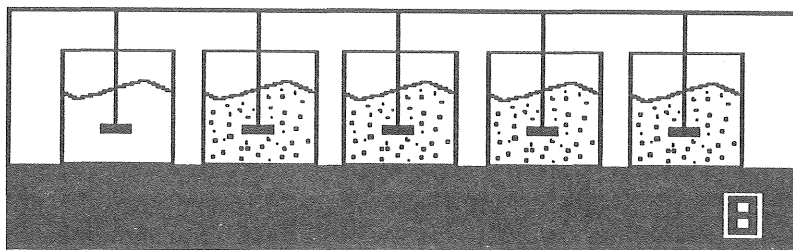
Porositet	ml/kg		
	Bädd	Makropor	Mikropor
Hydrokarbonat	290	1,4	0,001
Hydrolit Ca	470	12	0,027
Redolit	350	18,5	0,075
Magnodol K1	470	29,5	0,264
Akdolit gran	380	38,7	0,296

Tabell 3.4 Ytarea för makroporer och mikroporer för olika alkaliska massor.

Massa	Ytarea m ² /g	
	Makropor	Mikropor
Hydrokarbonat	0,38	0,01
Hydrolit Ca	3,89	0,15
Magnodol K1	6,71	0,69
Akdolit gran	5,97	0,71

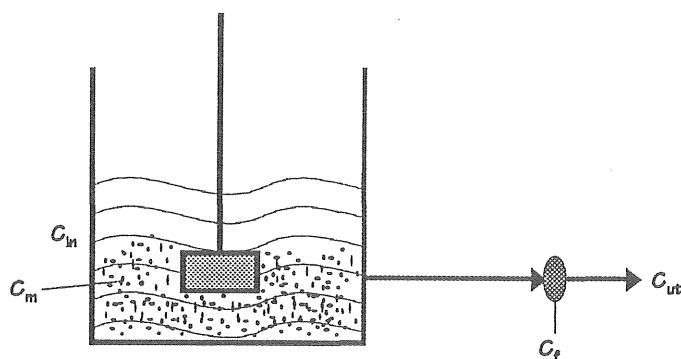
3.2. Bägärförsök

För att undersöka metallers reaktion vid kontakt med alkaliska massor (se 4.8) gjordes försök i enliters polyetenbägare under omrörning. Olika mängder av massan, normalt 750 - 1500 mg, tillsattes till pH-justerat nanopurevatten eller filtrerat Delsjövattnet (750 ml). pH mättes kontinuerligt och prov togs ut vid önskat pH eller vid en viss tidpunkt.



Figur 3.1 Försöksupställning över bägärförsöken.

För att undersöka hur mycket aluminium som kan avskiljas ur ett aluminiumhaltigt vatten per tillsatt gram alkalisk massa (se 4.11.1), genomfördes försök med enliters glasbägare under omrörning. 600 ml pH justerat ($\text{pH} < 3$) nanopurevatten blandades med olika mängd aluminiumklorid 800 till 10000 $\mu\text{g Al/l}$. Till vattenlösningen sattes olika mängd alkalisk filtermassa 0.1 - 10 g, därefter pågick omrörning i en timma varefter prov togs ut för pH samt för aluminiumanalys (se figur 3.2) c_{ut} . Provet som togs ut för aluminiumanalysen filtrerades för att avlägsna alla utfällda aluminiumpartiklar.



Figur 3.2 Flöden genom bägärförsöken.

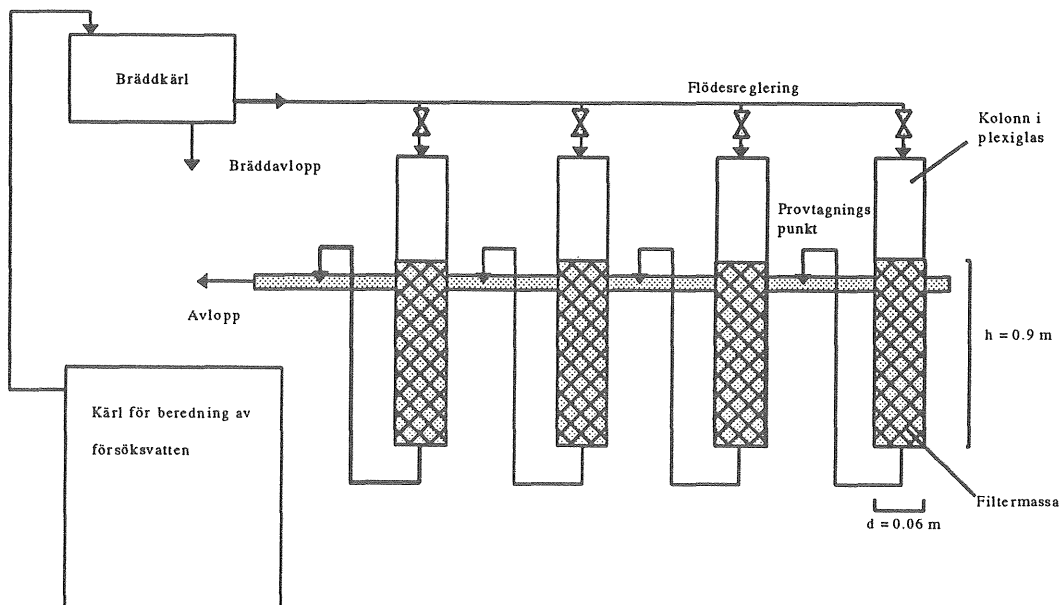
- c_{in} - ingående koncentration
- c_{m} - koncentration på massan
- c_{f} - koncentration på filtret
- c_{ut} - utgående koncentration

3.3. Kolonnförsök

Kolonnförsök utfördes i VA-tekniks försöksanläggning vid Göteborgs vattenreningsverk, Lackarebäck. Fyra olika kommersiellt tillgängliga alkaliska filtermassor för avsyring undersöktes i syfte att studera deras möjligheter att reducera metallhalter i dricksvatten från enskilda brunnar. Upptaget av Al-, Cu- och Zn-joner har studerats som funktion av tid respektive flödes hastighet. Effekt av störttappning har studerats liksom hur stor del av metalljonerna som kvarhålls av filtermassorna efter att filtren backspolats.

3.3.1. Försöksanläggning

Fyra stycken parallellkopplade kolonner av plexiglas med en innerdiameter av 6 cm och en höjd av 2 m fylldes med olika filtermassor till en bäddhöjd av 0.9 m. Försöksuppställningen finns schematiskt beskriven i figur 3.3.



Figur 3.3 Försöksuppställning med kolonner innehållande filtermassor.

Vattnet som skulle filtreras leddes till ett uppsamlingskärl med bräddavlopp, och sedan via flödesregleringsventiler till kolonnerna. Utloppet från kolonnerna leddes via en plastslang till avlopp på en höjd ovanför bäddytan för att inte filtermassorna skulle bli torra vid ett eventuellt vattenstopp. Filtermassan i kolonnen hölls kvar med en botten försedd med en dysa som endast släpper igenom filtrerat vatten. Efter fyllning backspolades kolonnerna så att bädden expanderade ca 25 %, varvid fina fraktioner såsom damm avlägsnades. Vid försöken passerade vattnet bädden nedströms. Vattnet som användes vid alla försök och backspolningar kommer från Delsjöarna i Göteborg, och togs ut direkt efter snabbfiltrering från vattenverkets renvatten före pH-justering. Tabell 3.4 visar vattnets sammansättning före tillsats av metalljoner. Då försök inte utfördes passerade vatten utan metalltillsats kontinuerligt nedströms genom filtren för att undvika utfällning av CaCO_3 mellan kornen.

Tabell 3.4 Vattnets sammansättning före tillsats av metalljoner.

Vattentyp	pH	[HCO_3^-] (mg/l)	Totalhårdhet (mg Ca/l)
Vatten från Delsjöarna, Göteborg, efter snabbfiltrering	6.3	18	16

3.3.2. Försök

Före försöken leddes vatten från vattenverkets anläggning med sammansättning enligt tabell 3.4 till ett kärl som rymmer 2 m³. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , CuSO_4 och ZnCl_2 tillsattes under omrörning. En halt på omkring 200-400 µg/l av respektive metalljon var önskvärd. Prov togs ut före varje försök så att exakt metallhalt och pH före kolonnerna kunde bestämmas.

Under försöken pumpades vatten med metalltillsats från kärlet upp via bräddkärlet till kolonnerna, varvid ett kontinuerligt flöde nedströms filtren erhöles. Vid varje provtagningstillfälle mättes sedan flödet exakt ut från respektive kolonn.

Olika typer av försök utfördes:

I studier av hur upptaget av metalljoner i filtermassorna varierade med tiden togs prov ut med 10 minuters mellanrum vid kontinuerligt flöde genom filtret under 90 minuter. Dessa försök utfördes vid två olika flödes hastigheter, en som motsvarar "normal" belastning i ett konventionellt filter för enskild brunn, och en motsvarande hög belastning, s k störttappning.

I tabell 3.5 finns ungefärliga flödes hastigheter och den skenbara, beräknade uppehållstiden T för försöksfiltren, samt motsvarande värden för ett konventionellt filter.

$$T = \text{bäddvolym (l)} / \text{flödes hastighet (lmin}^{-1}\text{)}$$

Omräkning mellan (l/min) och (m/h) sker på följande sätt:

$$\text{flöde (l / min) / area (m}^2\text{)} = \text{flöde (m}^3\text{ / h) * 10}^{-3}\text{/ 60 / area (m}^2\text{)} = \text{flöde / area (m / h)}$$

I studier av hur upptaget av metalljoner varierar med olika flödes hastigheter skedde provtagning efter att den aktuella flödes hastigheten konstanthållits under 20 minuter.

Tabell 3.5 Flödes hastigheter och uppehållstider för försöks- och konventionellt filter.

Konventionellt filter: $d = 0.3 \text{ m}$, $A = 0.071 \text{ m}^2$
Försöksfilter: $d = 0.06 \text{ m}$, $A = 0.00283 \text{ m}^2$, $h = 0.9 \text{ m}$.

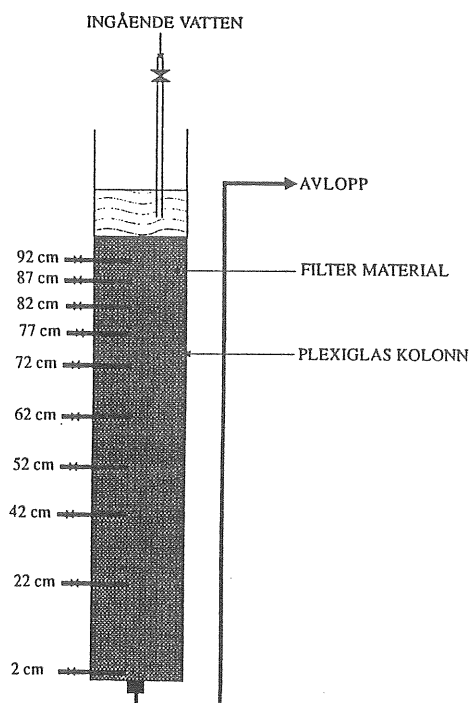
Konventionellt filter Flöde		Uppehållstid T (min)	Försöksfilter Flöde	
(l/min)	(m/h)		(l/min)	(m/h)
5.0	4.2	14.1	0.2	4.2
10.0	8.5	7.1	0.4	8.5
12.7	10.7	5.7	0.5	10.6
15.0	12.7	4.7	0.6	12.7
20.1	17.0	3.5	0.8	17.0
25.4	21.5	2.8	1.0	21.2
50.2	42.4	1.4	2.0	42.4

Efter varje försök, och mellan de olika flödesinställningarna, utfördes backspolning av filtren, d v s de spolades motströms vid ett högt flöde så att de expanderade ca 25 %. Backspolningen gjordes under 15 minuter, varvid vattnet samlades upp under de tre första minuterna. Från detta kunde flödes hastigheten vid backspolningen mätas. Prov togs också på detta vatten vilket gav ett medelvärde av metallhalten under första delen av backspolningen. Ytterligare prov togs efter 15 minuter. Utifrån dessa prov kunde information erhållas om hur stor del av ingående metalljoner som kvarhölls i filtret efter backspolningen.

3.3.3. Kolonn med provtagningspunkter vid olika höjd

För att undersöka hur dynamiken i en kolonn fungerar, hur mycket massa som behövs och hur fort en försämring av massan sker, byggdes två kolonner med möjlighet att ta ut prov på tio olika höjder. En kolonn gjordes i pilotskala (placerad på Lackarebäck) och en kolonn i labskala (placerad på VA-tekniks lab). Med dessa specialkolonner undersöktes huruvida massan blir mättad på metaller med tiden. Prov för analys av metall samt prov för analys av pH togs ut på de olika höjderna vid olika tidpunkter (mellan 10 min till 8 dagar).

a) Kolonn i pilotskala

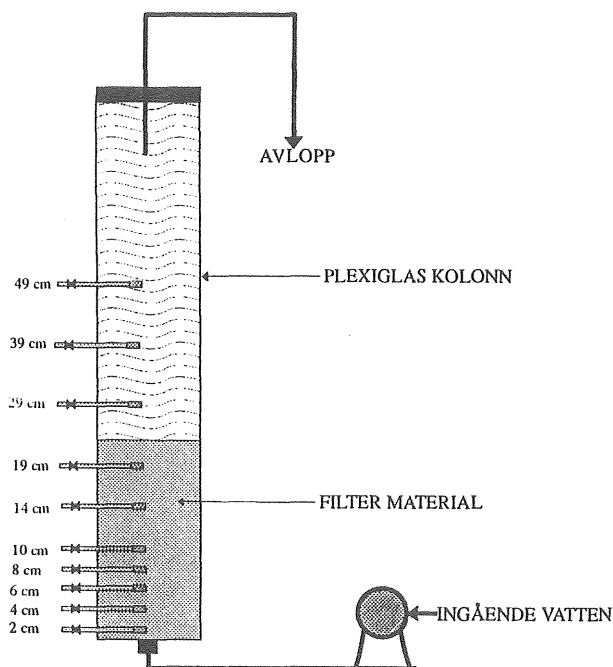


Figur 3.4 Kolonn i pilotskala.

Denna kolonn kördes med ett nedströms flöde, vattnet blandades från snabbfiltrat från Lackarebäckverket. Problem uppstod vid provtagningen eftersom små massapartiklar följde med vattnet ut ur kolonnen, detta gör att man ej med säkerhet kan veta var i kolonnen provet är uttaget. Uppehållstiden blir också svår att bestämma, eftersom vattnet fortsätter reagera med massan även ut genom kapillärröret. En fördel är dock att försöken

kördes vid ett relativt högt flöde (300-500 ml/min) vilket gjorde att störningen av processen blev mindre vid provtagningen.

b) Kolonn i lab skala



Figur 3.5 Kolonn i lab skala.

Denna kolonn kördes både i ett nedströms- och ett uppströmsflöde, vattnet blandades från nanopurevatten. Denna kolonn är mycket lättare att styra och hantera därför att den är mindre än pilotkolonnen, att pumpen ger ett konstant flöde samt kolonnen är placerad på labbet vilket gör den mer lättövervakad. Den är byggd med glasfilter för uttag av prov vilket gör att inga massa partiklar följer med provvattnet ut. Tyvärr störs processen lite när provtagning sker på grund av det låga flödet (80-150 ml/min).

3.4. Provtagning och analys

Prover togs på vattnet före kolonnerna för att fastställa metallhalt och pH. Då flödet ställts in togs prover vid utloppet från kolonnerna efter 10, 20, 40, 60 och 90 minuter respektive efter 20 minuter vid försöken med flödesvariation och pH-variation. Vid försöket då kolonnerna stått stilla utan genomflöde före provtagning togs prov med 1.5 minuters mellanrum under 12 minuter. Vid varje provtagningstillfälle mättes flödes hastigheten genom att mäta utgående vattenvolym, l/min. Samtliga prov analyserades med avseende på Al-halt, Cu-halt, Zn-halt och pH. Tabell 3.6 visar vilka metoder som användes vid analys. I senare långtidsförsök togs prover ut mellan 1 timma och 8 dygn.

Tabell 3.6 Analyser utförda på råvatten respektive filtrerat vatten (Alkalinitet och totalhårdhet utfördes ej på filtrerat vatten).

Analys	Metod
pH	SS 02 81 22
Alkalinitet	SS 02 81 39
Totalhårdhet	SS 02 81 21
Aluminium	SS 02 82 10
Aluminium	Hach
Koppar	Voltammetri
Zink	Voltammetri

Proven analyserades direkt med avseende på pH och alkalinitet för att få en så liten förändring av provet som möjligt.

En jämförelse utfördes mellan de olika metoderna svensk standard och Hach (se tabell 3.7) för analys av aluminium, där Hach är en snabbmetod som användes för kontroll.

Tabell 3.7 Jämförelse mellan Hach och svensk standard.

svensk standard	Hach	korrigeringsfaktor
µg Al / l		
372	275	1,4
179	135	1,3
257	171	1,5
213	128	1,6

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1. Metallhalter i alkaliska massor

Halterna av metaller (Zn, Cd, Pb, Cu) i de elva massorna analyseras efter syra- uppslutning och voltammetrisk analys. För alla massor anses halterna av dessa metaller relativt låg (se tabell 4.1). Aluminium har inte analyserats p g a analyssvårigheter. Halten av Al har dock tidigare rapporterats av tillverkarna och finns angiven i tabell 3.2. Aluminiumhalten är särskilt hög i dolomitmassorna, detta märktes speciellt under backspolning då höga Al halter uppmättes.

Tabell 4.1 Metallhalter i olika alkaliska massor.

massa		Zn	Cd	Pb	Cu
		µg/g massa			
1	Hydrolit Ca, stor	5,5	0,70	0,80	5
1		1,75	0,20	2,62	
2	Akdolit gran 0	17,39	0,05	0,09	7
2		15,25	0,08	0,75	
2		25,5	0,14	1,13	
3	Akdolit gran I	37,5	0,38	2,00	7
3		31,25	0,26	3,25	
4	Akdolit gran II	10,26	0,14	6,99	7
5	Magnodol II	6,81	0,10	3,29	5
6	Magnodol I	5,03	0,32	1,25	5
7	Hydrokarbonat	4,71	0,54	1,83	7
8	Redolit	2,26	0,16	2,74	5
9	Filterkarb, liten omprov	12,4	0,41	0,73	7
9		8,71	0,37	0,70	
9		5,83	0,30	1,19	
9		3,33	0,17	0,73	
10	Filtercarb, stor	4,41	0,35	1,92	7
11	Hydrolit Ca, liten	2,67	0,10	1,43	5
11		2,37	0,07	0,71	

4.2. Metallhalter i backspolade vatten

Blindkörningar av backspolning gjordes för att få ett bakgrundsvärde för hur stor del av metallerna i massan som är i en tillgänglig form. Detta för att undersöka vilka metaller som släpps vid backspolning (högt flöde), men också för att få fram ett maximalt värde på metaller som kan släppas från massorna vid normal användning. Proverna är tagna efter 30 minuters backspolning (se tabell 4.2) och resultaten visar att Zn och Al släpps från dolomitmassorna, men halterna är långt under de halter som accepteras för dricksvatten. Metallerna kommer från massorna själva, vid ett lägre flöde skulle de adsorberas tillbaka till massorna.

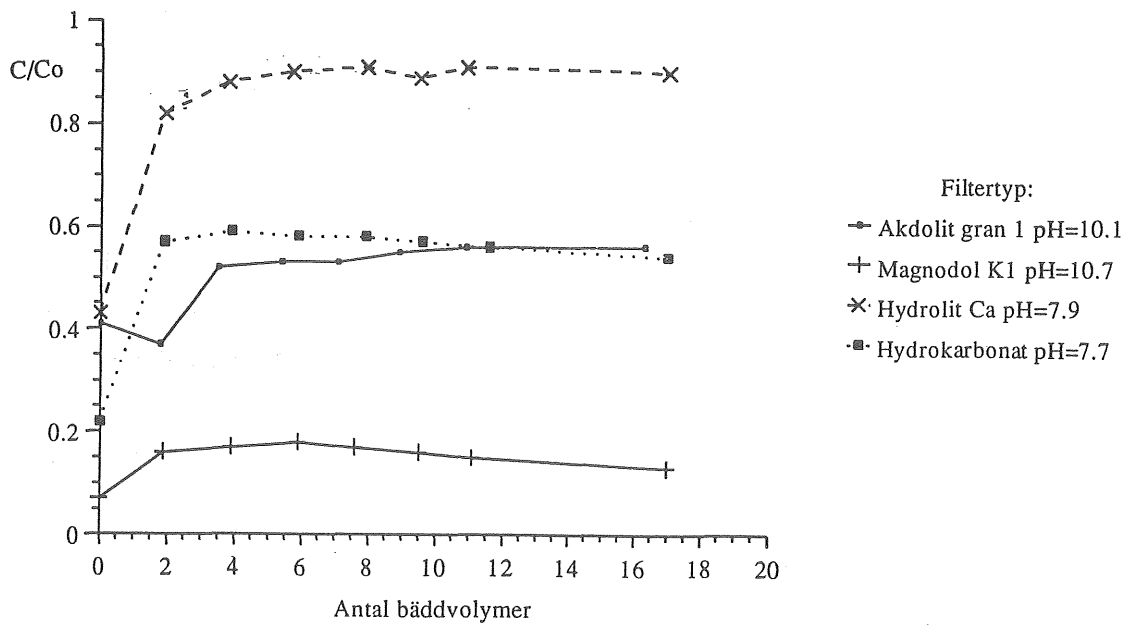
Tabell 4.2 Metaller efter blindprov vid backspolning.

Massa	Halt $\mu\text{g l}^{-1}$		
	Al	Cu	Zn
Hydrokarbonat	17	<1	7
Hydrolit Ca	19	<1	11
Magnodol	38	<1	25
Akdolit	64	<1	25

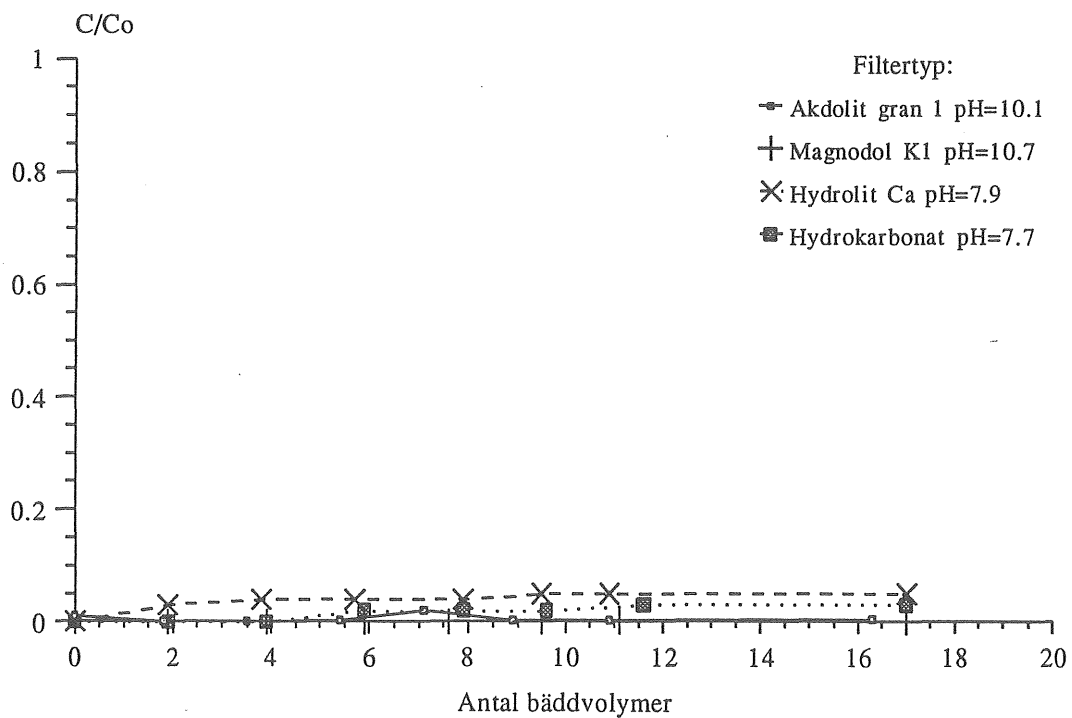
4.3. Metallhaltens variation med tiden

I figur 4.1, 4.2 och 4.3 visas hur halterna av Al, Cu respektive Zn varierar med tiden i utgående, filtrerat vatten efter de olika kolonnerna. Flödet var i detta försök ca 10.6 m/h, vilket motsvarar normal belastning för ett filter till en enskild brunn. Halterna är relativt konstanta efter en stabiliseringstid på två bäddvolymmer (ca 10 minuter) för Al och Cu, medan halten av Zn ökar efter ca sex bäddvolymmer ut från kolonnen med Hydrokarbonat. Detta beror troligen inte på pH-förändring, eftersom pH varierar mycket lite hos alla massorna under hela filtreringsförloppet. Det kan observeras att samtliga filtermassor håller kvar Cu-joner mycket effektivt under hela försöksförloppet. Avskiljningen av Al är generellt mindre effektiv än för Cu och Zn, och här spelar troligen pH en viktig roll. Vattnet ut från de olika massorna har nämligen stora skillnader inbördes i pH, vilket tros vara en betydande parameter vid adsorption av Al. Detta illustreras i figur 4.1, där utfällning av Al avsatts mot pH. Motsvarande kurva finns i figur 4.2 och 4.3 för Cu och Zn, och som synes är förloppet där ett annat.

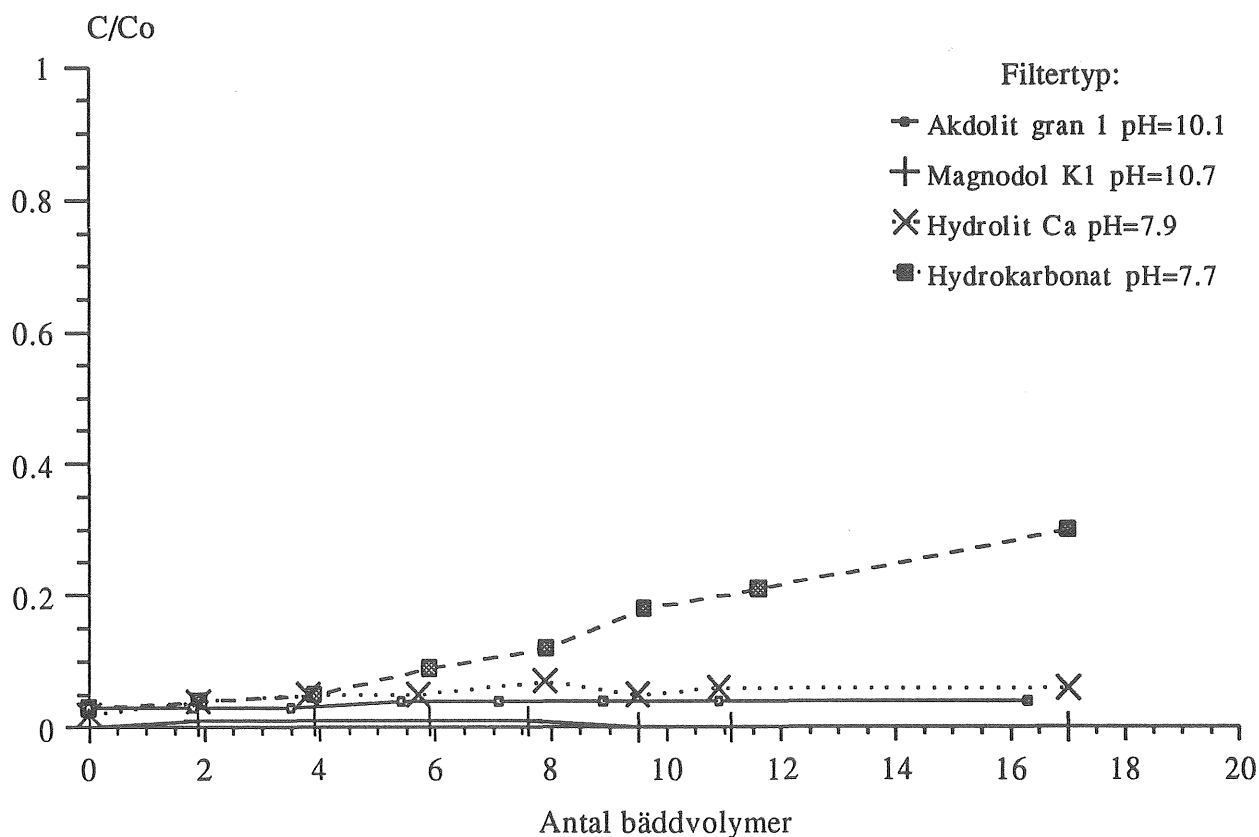
Figur 4.1 visar att Magnodol K1, vars pH ligger omkring 10.7, är ca fyra gånger mer effektiv än Hydrolit Ca med ett pH på ca 7.9 med avseende på Al-avskiljning. Däremot ligger Hydrokarbonat och Akdolit gran mycket lika i effektivitet trots stor skillnad i pH. Akdolit gran som har ett pH på ca 10.1 kunde förväntas vara mer effektiv än Hydrokarbonat med ett pH på 7.7, men så är inte fallet. En orsak kan vara att den naturliga halten av Al är högre i Akdolit gran (0.6 %) än i Hydrokarbonat (0.08 %).



Figur 4.1 Aluminiumhalt i vatten efter passage genom alkaliskt filter, vid olika tidpunkter med konstant flöde, 0.5 l/min.



Figur 4.2 Kopparhalt i vatten efter passage genom alkaliskt filter, vid olika tidpunkter med konstant flöde, 0.5 l/min.



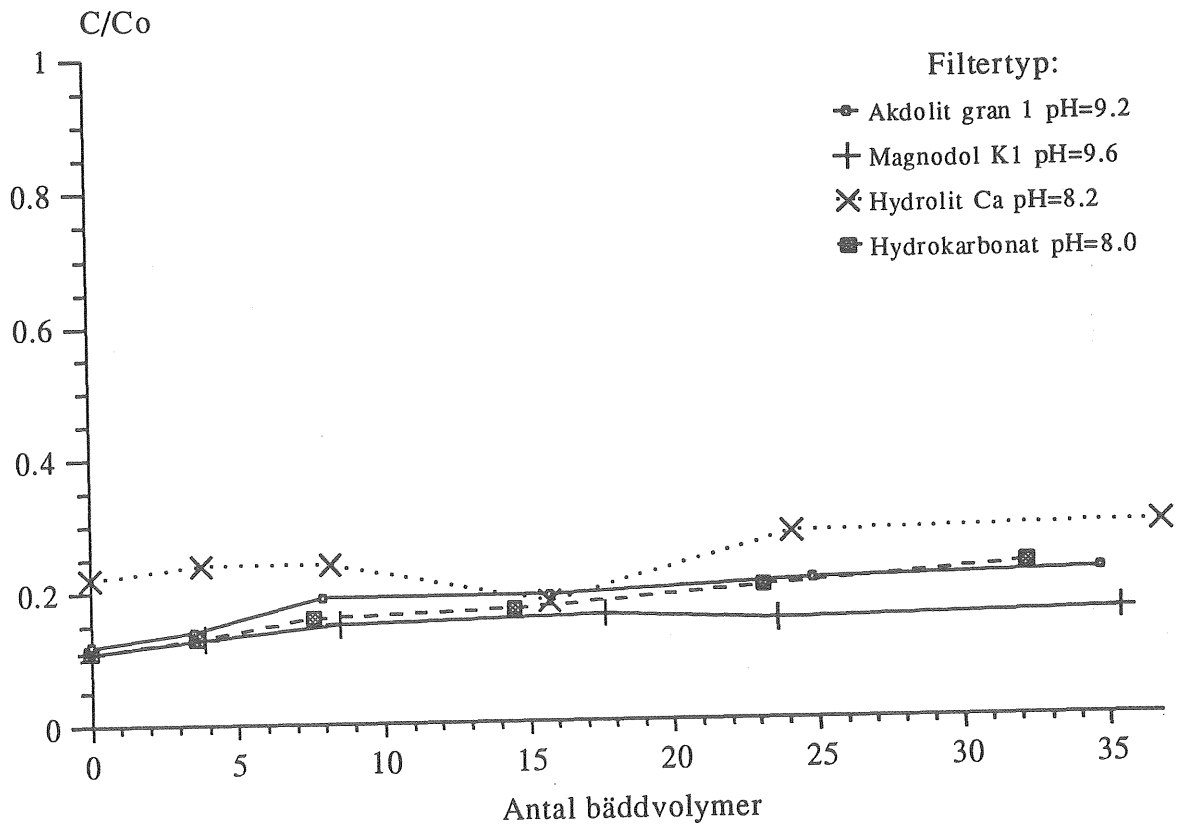
Figur 4.3 Zinkhalt i vatten efter passage genom alkaliskt filter, vid olika tidpunkter med konstant flöde, 0.5 l/min.

4.4. Effekt av störttappning

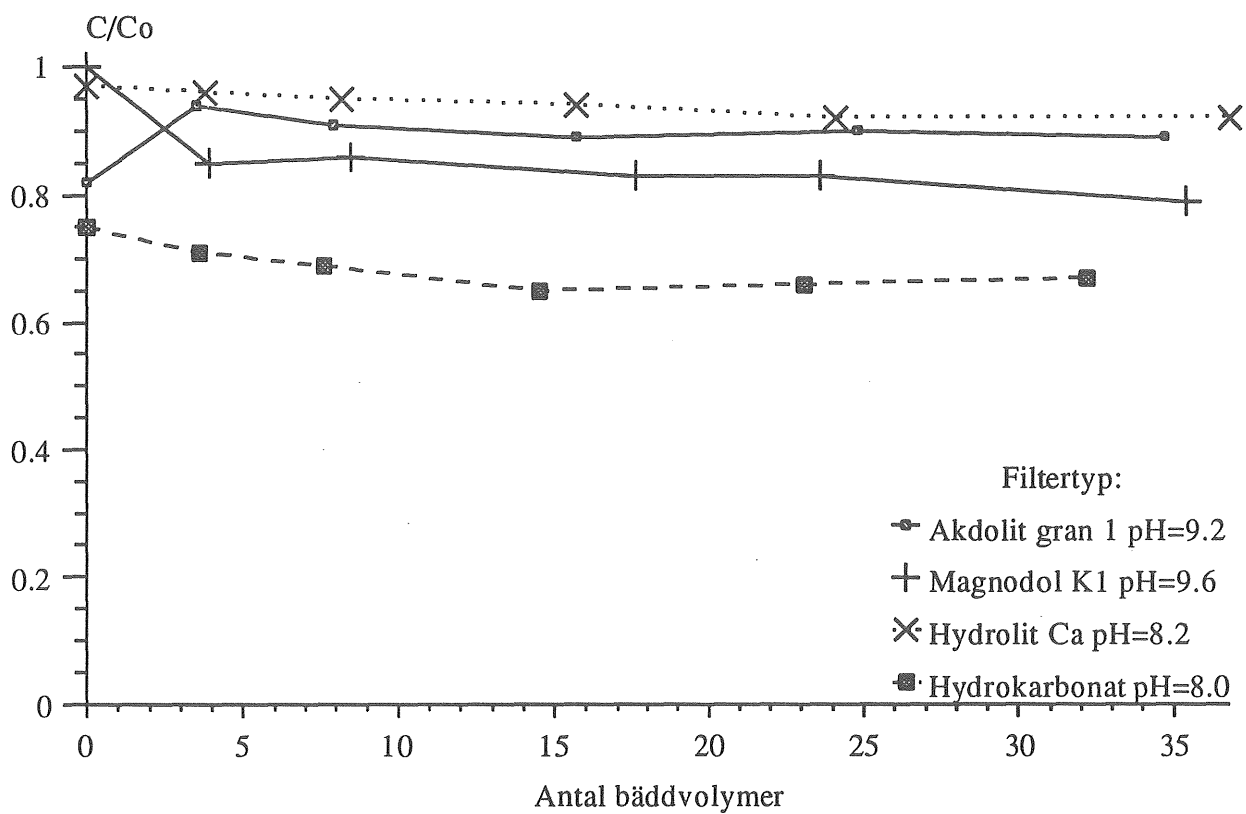
Metalljonernas avskiljningsförlopp vid s k störttappning, d v s mycket högt flöde, kan betraktas i figur 4.4, 4.5 och 4.6. Flödet var i dessa försök ca 21.2 m/h. Samtliga filter tar effektivt upp Cu-joner. Däremot är upptaget av Al-joner i stort sett obefintligt, troligtvis på grund av att pH är relativt lågt för dolomitmassorna vid denna flödes hastighet. Aluminium fälls då inte ut i samma utsträckning som vid högre pH. Intressant är att Hydrokarbonat, vars pH är ca 8, visar sig mer effektiv än dolomitmassorna som har högre pH, runt 9.5. Detta beror troligen på att pH ligger närmare "avskiljningsfönstret" som ses i figur 4.11.

Zn tas till en början upp effektivt av alla massorna, och avskiljningen är även fortsättningsvis hög utom för Hydrokarbonat, som släpper igenom mer Zn ju längre tid filtret används. Efter att ca 30 bäddvolym vatten passerat (efter ca 60 minuter) avlägsnas omkring 50% av ingående Zn i Hydrokarbonaten.

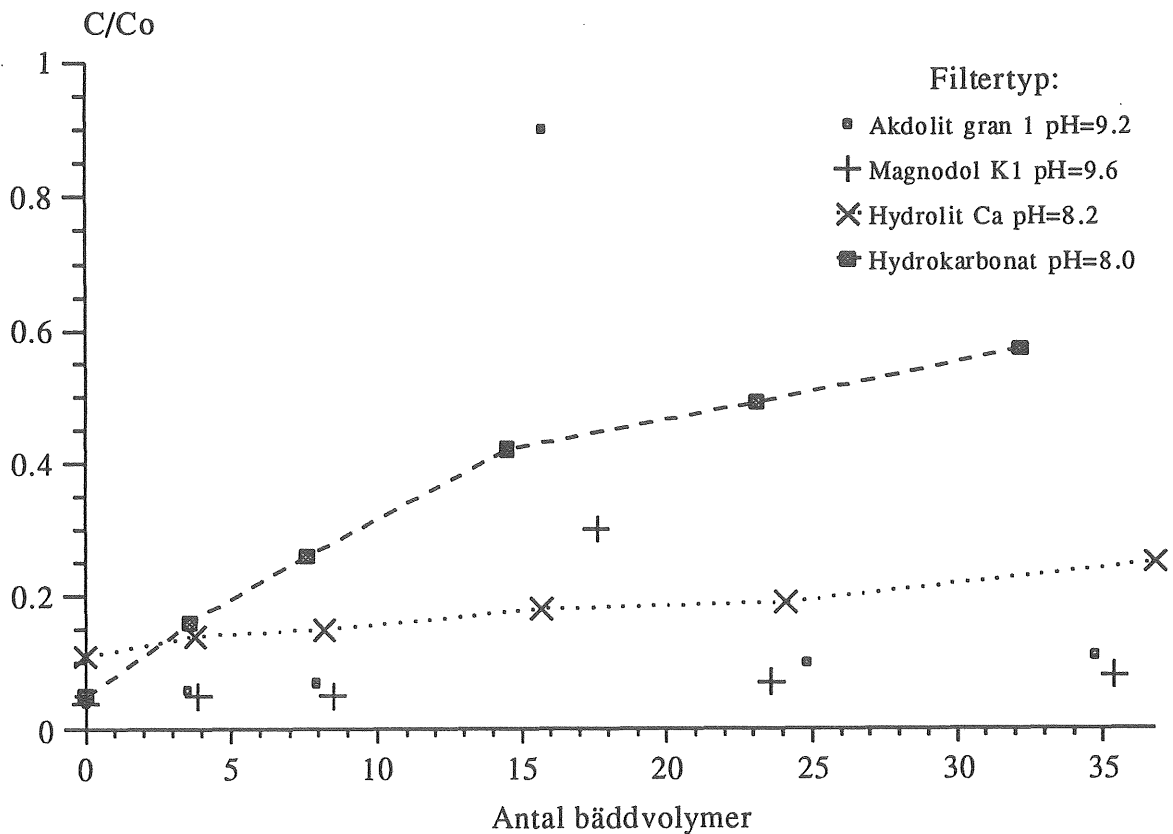
Motsvarande avskiljningsgrad är 90% för dolomitmassorna vid samma tidpunkt.



Figur 4.4 Cu-halt i vatten efter filtrering vid störttappning.



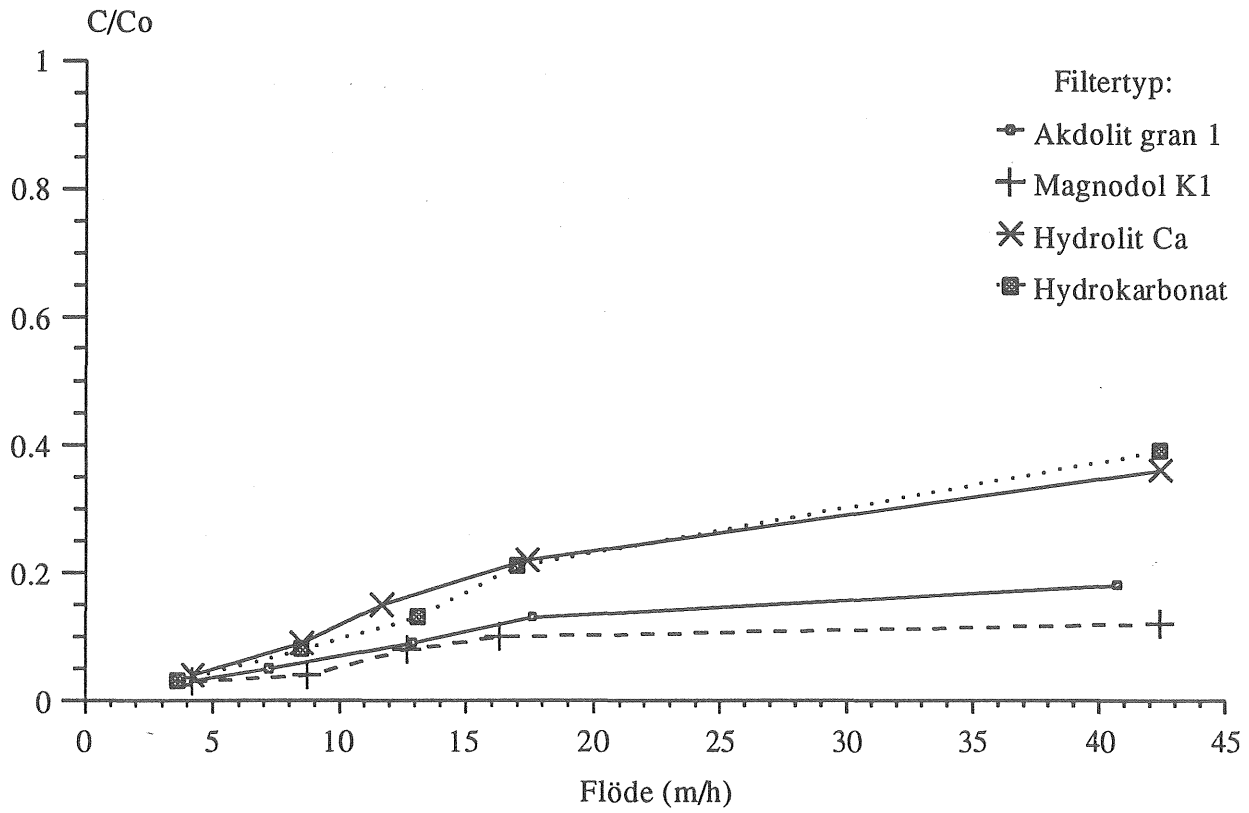
Figur 4.5 Al-halt i vatten efter filtrering vid störttappning.



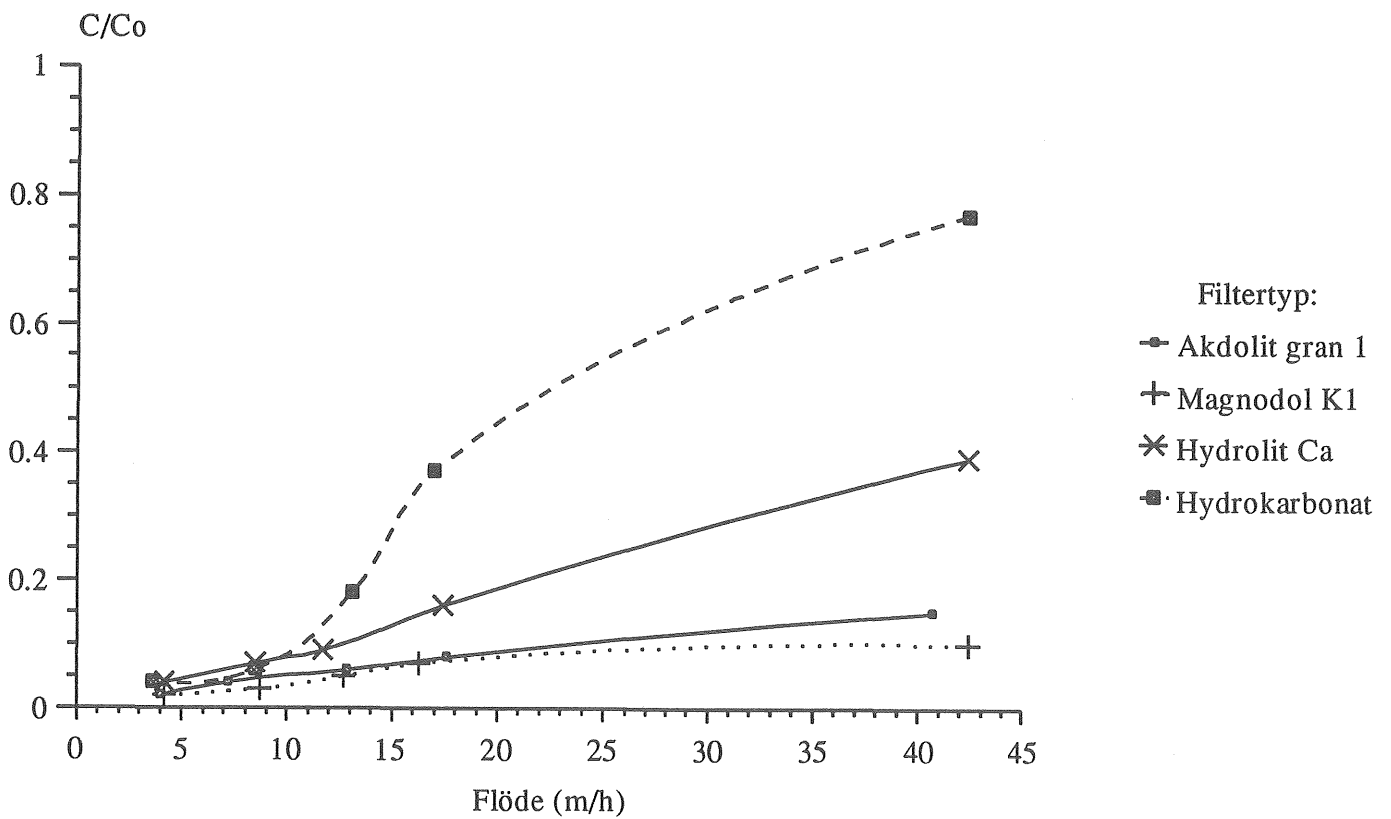
Figur 4.6 Zn-halt i vatten efter filtrering vid störttappning.

4.5. Metallhaltens variation vid flödesförändring

Vid försöken med varierande flöde är upptaget av Cu och Zn effektivt i samtliga filter vid låg flödes hastighet, ca 5 - 10 m/h, som kan ses i figur 4.7 och 4.8. Eftersom detta är vanliga flödesförhållanden i en enskild brunn kan alltså samtliga filter sägas ge acceptabel reduktion av Cu- och Zn-joner under normala omständigheter. Då flödet ökar kan endast liten minskning i avskiljningen observeras hos filtren med halvbrända dolomitmassor, medan kalkstensmassornas effektivitet minskar avsevärt.



Figur 4.7 Cu-haltens beroende av flödet genom alkaliskt filter.

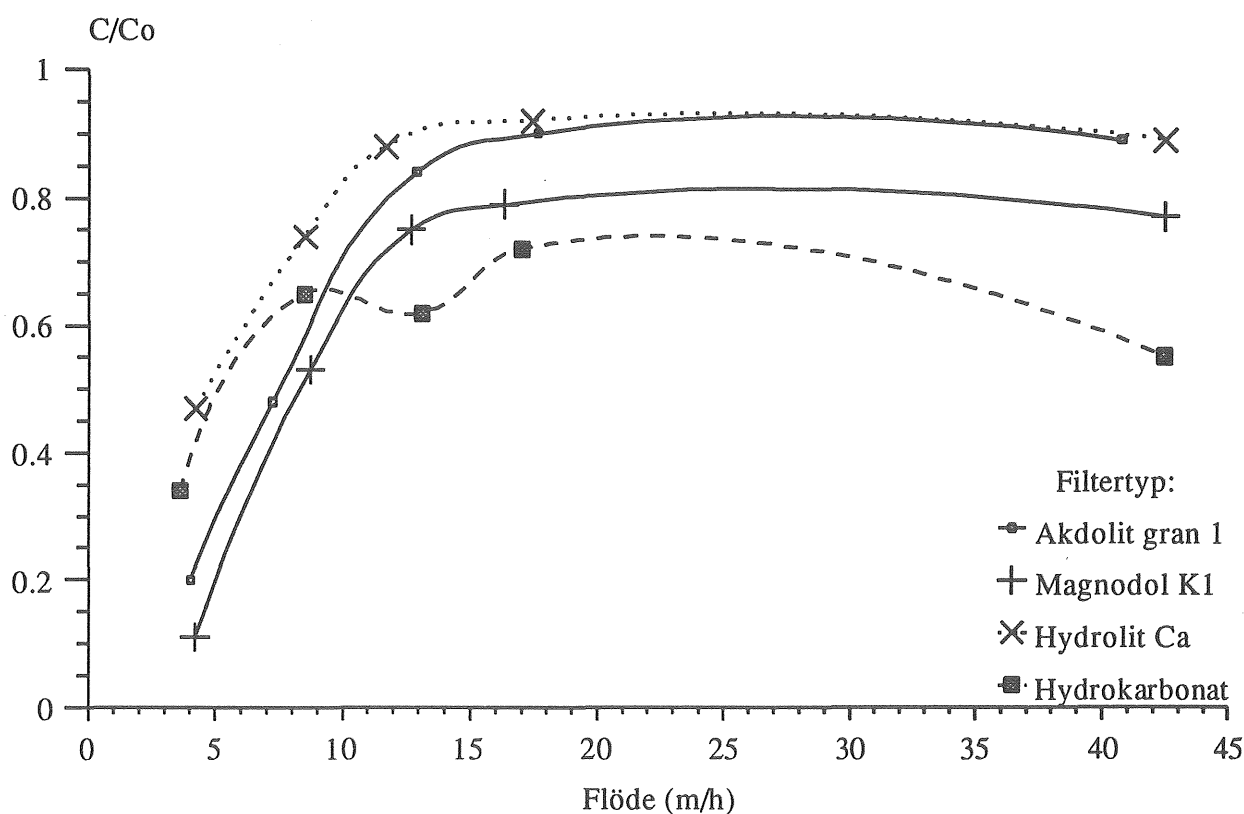


Figur 4.8 Zn-haltens beroende av flödet genom alkaliskt filter.

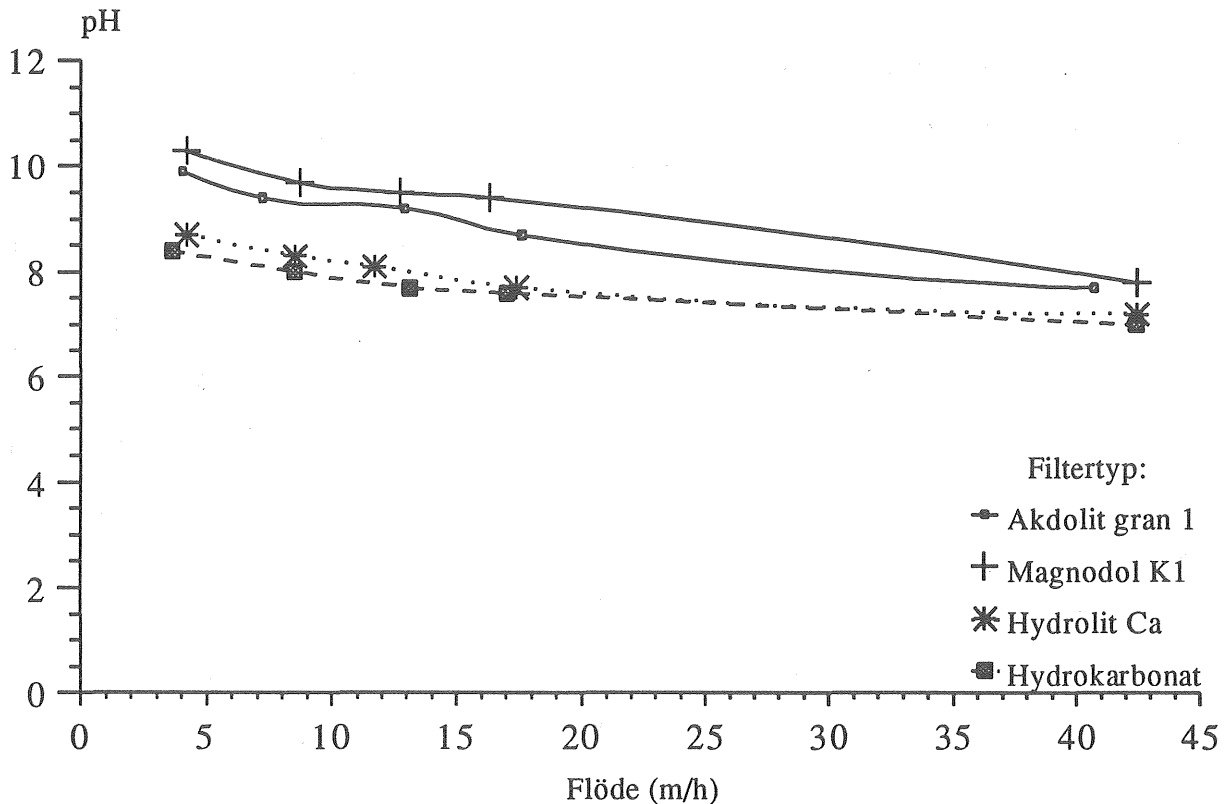
Däremot går en stor del av Al-jonerna genom filtren redan vid ett lågt flöde, ca 3 m/h. Se figur 4.9. Avskiljningen ligger sedan på en relativt konstant, låg nivå (10 - 30%) även vid högre flöden. Här kan inget klart samband ses mellan massans sammansättning och dess effektivitet. Hydrokarbonat, som vid lågt flöde släpper igenom en stor del av Al-jonerna, är den massa som vid högre flöde visar sig mest effektiv.

Figur 4.9 visar att Akdolit, Magnodol och Hydrolit Ca är starkt beroende av diffusions-skiktet och masstransport ut genom diffusionsskiktet. Hydrokarbonat däremot visar mindre tendenser till variation med flöde och är troligtvis mer beroende av ytreaktionen, antingen upplösning av Ca eller reaktionen av Al / Ca vid ytan.

Vid dessa försök förändras pH inte mycket under förloppet (figur 4.10), varför minskningen i upptag av metalljoner vid de högre flödena tros ha kinetiska orsaker (Volpicelli *et al* 1981). En annan möjlighet är att flockarna av hydroxikarbonat inte hålls kvar i filtren vid höga flöden.



Figur 4.9 Al-haltens beroende av flödesförändring i alkaliskt filter.



Figur 4.10 pH-variation vid flödesförändring i alkaliskt filter.

4.6. Backspolningens effektivitet

I tabell 4.3 anges hur stor andel av metalljonerna som spolats ut efter tre minuters motströms expansionsspolning av filtren. Alla filtren expanderades ca 25 %.

Procentsatserna är beräknade som Utspolad metall (%) =

Utgående mängd vid / (Ingående mängd (mg) - Utgående mängd vid försök (mg))
backspolning (mg)

Den beräknade mängden av respektive metalljon fås som

Mängd metall (mg) = Metallhalt (mg/l) * Uppmätt flöde (l/min) * Försökstid (min)

Andelen utspolade joner stiger endast obetydligt då filtren backspolas ytterligare (några %-enheter vid backspolning i 15 minuter). Av värdena att döma ackumuleras Cu- och Zn-joner till en viss del (ca 40 - 80%) i filtren. Hur mycket som ackumuleras beror på vilken flödeshastighet som använts vid försöken. Vid låga flöden fås höga backspolningsvärden, troligen beroende på att mer joner absorberats vid försöken.

Att backspolningen ger procentsatser över 100 för Al, d v s mer Al kommer ut än vad som gick in i filtren vid försöken, beror antagligen på att den Al som finns naturligt i filtren löses ut av det det höga flödet. Filtren innehåller mellan 0.08 och 0.6 % Al₂O₃. Se tabell 4.1.

Tabell 4.3 Andel utspolade metalljoner efter tre minuters backspolning (%).

Filtertyp	Tid (min)	Försöks flöde (m/h)	Al	Cu	Zn
Akdolit gran 1	20	4.2	469	39	124
		8.5	241	22	50
		12.7	866	19	44
		17.0	369	9	10
		42.4	229	10	18
		90	21.2	1926	68
Magnodol K1	20	4.2	143	65	24
		8.5	99	14	54
		12.7	158	9	31
		17.0	120	8	19
		42.4	74	7	13
		90	21.2	125	11
Hydrolit Ca	20	4.2	276	32	59
		8.5	229	23	36
		12.7	392	13	23
		17.0	346	17	25
		42.4	122	9	18
		90	21.2	279	6
Hydro-karbonat	20	4.2	133	27	53
		8.5	105	17	29
		12.7	93	13	28
		17.0	84	32	36
		42.4	60	16	53
		90	21.2	164	38

Ett intressant resultat i tabell 4.3 är att mängden Cu och Zn för alla massorna och mängden Al för hydrokarbonat som stannar kvar i filtret ökar med flödet. Detta kan förklaras med att diffusionsskiktet minskar med ökat flöde och utfällning av metallen vid massan sker närmare ytan. Hydrokarbonats förmåga att kvarhålla koppar och zink ökar inte vid högre flöde pga att det finns få mikroporer och därför blir inte skillnaden så tydlig.

Anledningen till att Al halten är hög för dolomitmassorna är att under backspolning gnuggas partiklarna mot varandra vilket gör att ytan slits ner. Detta har stor effekt på Al halten pga den höga Al koncentrationen i massorna, men även en liten effekt på de övriga metallerna utfällda i porerna, eftersom mikroporytan inte påverkas av gnuggning jämfört med den yttre ytan (som procentuellt är en liten del av ytan).

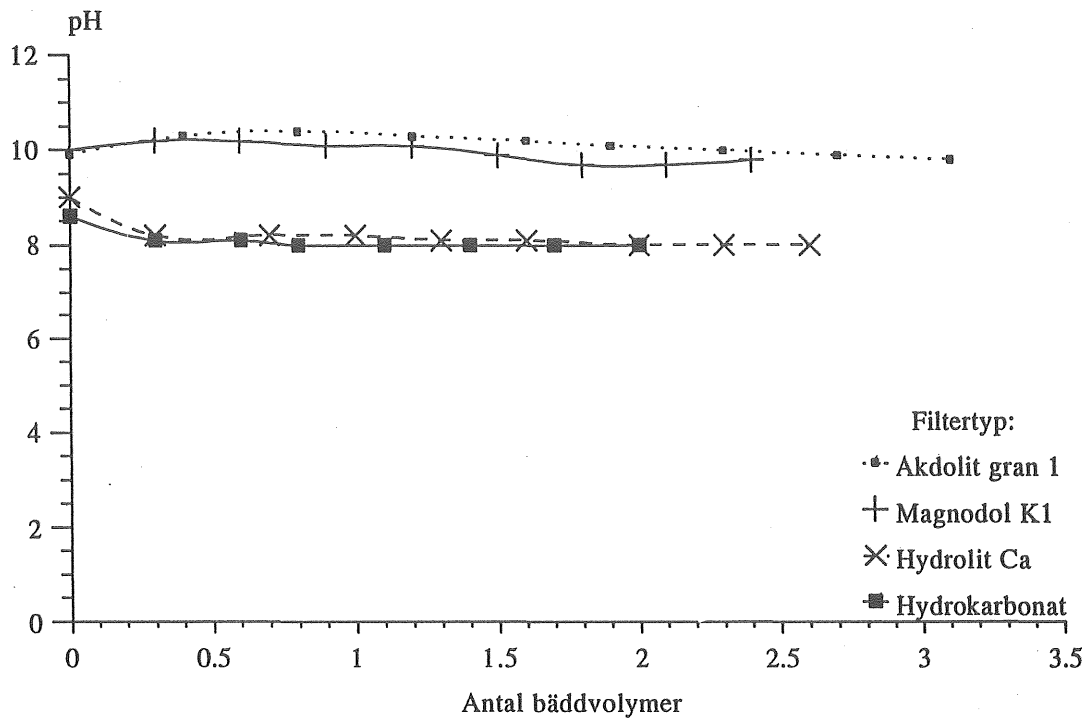
4.7. Sporadiska tappningar

Det är också av intresse att se hur effektivt metaller avskiljs tidigt på morgonen och inte bara under normal drift, eftersom man då kan förvänta sig att allt högre halter av metall har släppts från filtermassan och kan följa med dricksvattnet in till konsumenten.

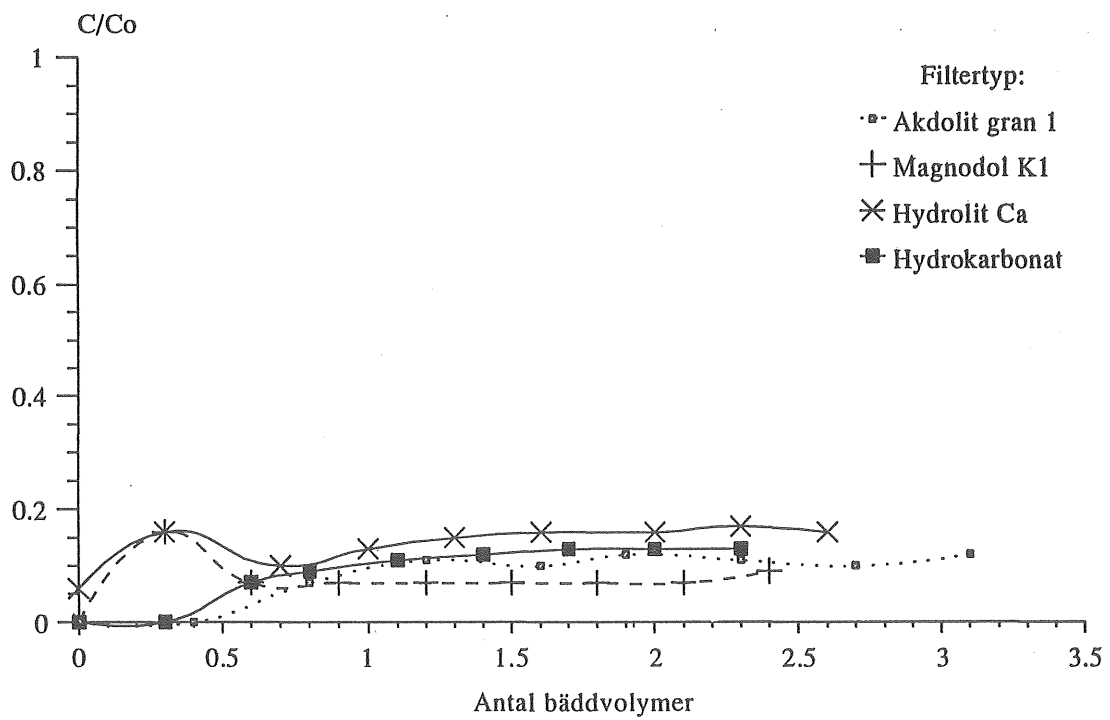
pH värdet efter att vattnet har stått still visar att kolonnerna i stort sett är i jämvikt, även efter 12 min körning vid ett flöde under 0,5 l/min (10,6 m/h) eftersom att pH värdet då inte sjunker dramatiskt (figur 4.11).

Både Cu och Zn avskiljningen är god efter att vattnet har stått stilla och inga metaller avlägsnas från massorna (figur 4.12 och 4.13).

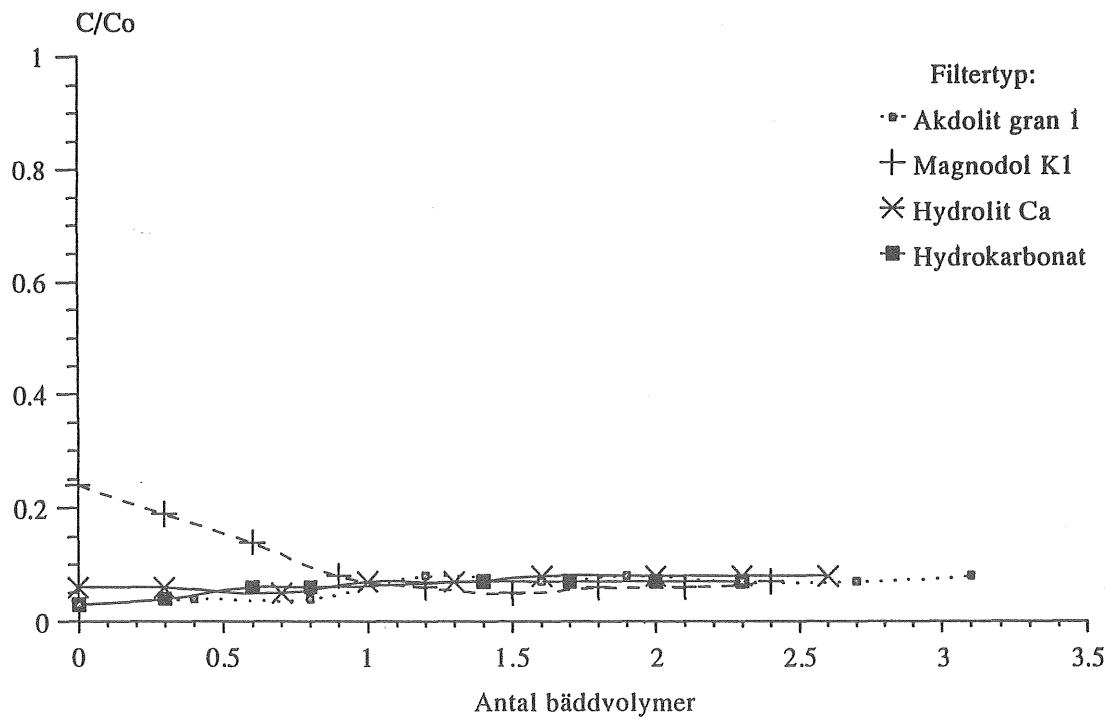
Eftersom det finns aluminium i akdolit- och magnodolmassorna, kan man misstänka att den skulle lösas ur massorna under ett längre stopp (tex under en natt). Så är dock inte fallet. På morgonen då filtret stått stilla under natten visar försök inte några förhöjda halter av metaller (figur 4.14). Aluminiumhalten är låg efter kontakt med massorna och halterna stabiliserar sig på ett typiskt värde för massorna (ca. 200 µg/l) när bäddvoly-men har bytts ut.



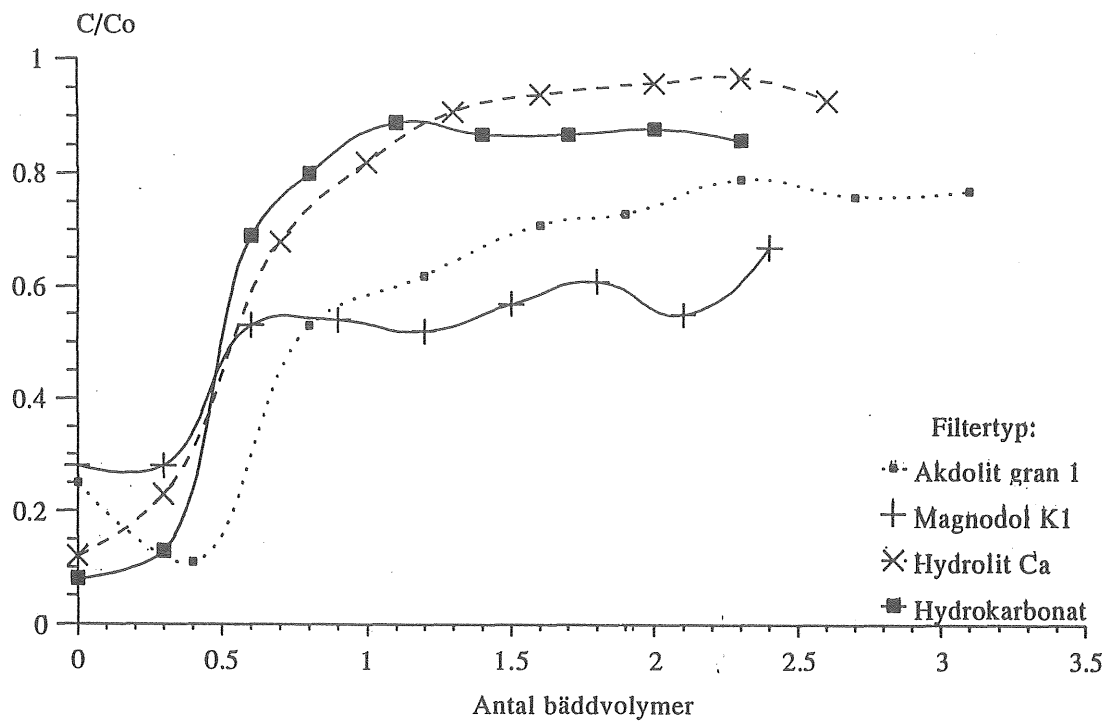
Figur 4.11 Effekt av en sporadisk tappning på pH i olika alkaliska massor.



Figur 4.12 Kopparavskiljning vid sporadiska tappningar.



Figur 4.13 Zinkavskiljning vid sporadiska tappningar.



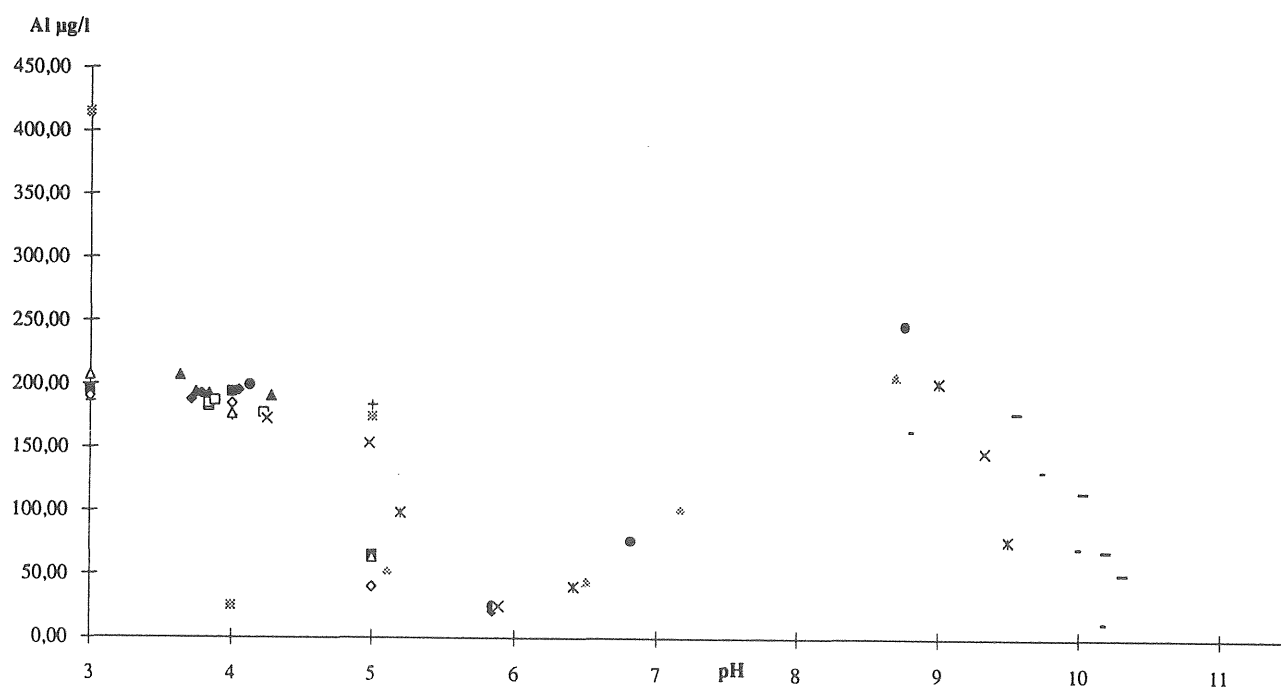
Figur 4.14 Aluminiumavskiljning vid sporadiska tappningar.

4.8. Effekt av pH för metallutfällning

4.8.1. Effekt av pH i bägarförsök

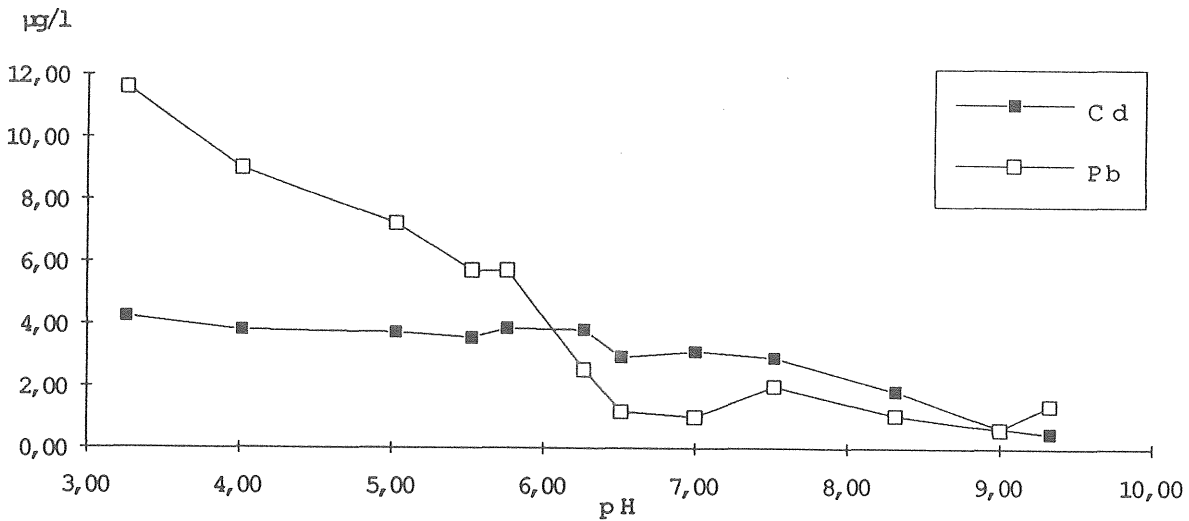
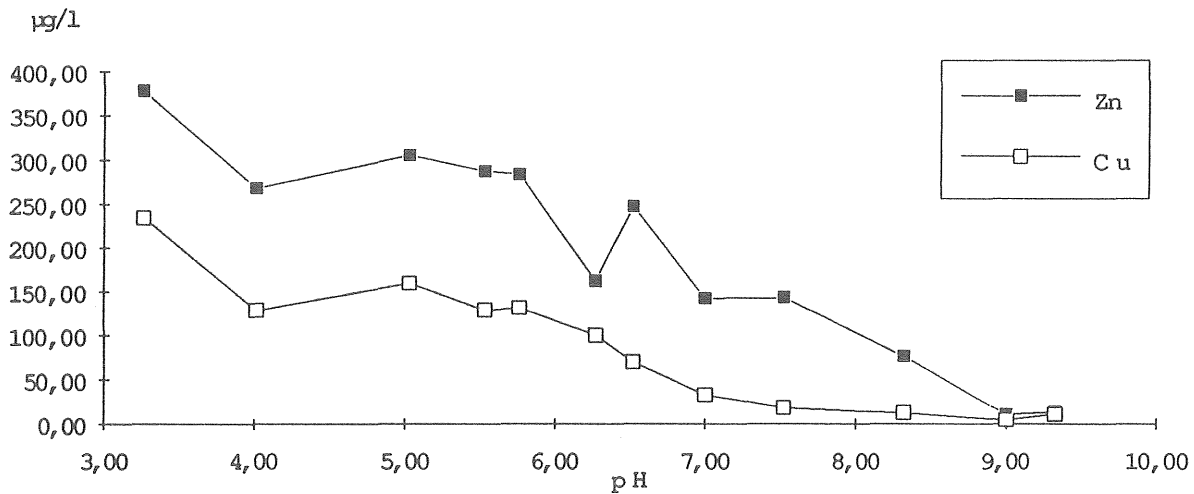
pH visade sig vara av stor betydelse för utfällning av alla metaller. Aluminiumutfällningen har en särskilt intressant variation med pH. Se figur 4.15

Metallen avskiljs både vid neutralt pH med ett maximum vid 5,8, och vid högt pH, > 9. Vid neutralt pH kan en karbonat ge god effekt, dock kan det vara svårt att hålla rätt pH eftersom det effektiva "avskiljningsfönstret" är litet. När det gäller högre pH är det bara en halvbränd dolomit som kan vara av intresse. Ett alltför högt pH kan dock inte rekommenderas.



Figur 4.15 Aluminiumhaltens variation med pH och olika mängd filtermassa.

De andra metallerna som testats, Zn, Cd, Pb och Cu, ger en bättre avskiljning ju högre pH-värdet är. Se figur 4.16. Vid pH 6.6, 8.7, 5.4 respektive 5.9 fås en 50 %-ig reduktion av Zn, Cd, Pb och Cu. Att Cd kräver ett högre pH kan bero på den låga halten, C_0 , $2 \mu\text{g/l}$.



Figur 4.16 Zn-, Cd-, Pb- och Cu-varationer med pH.

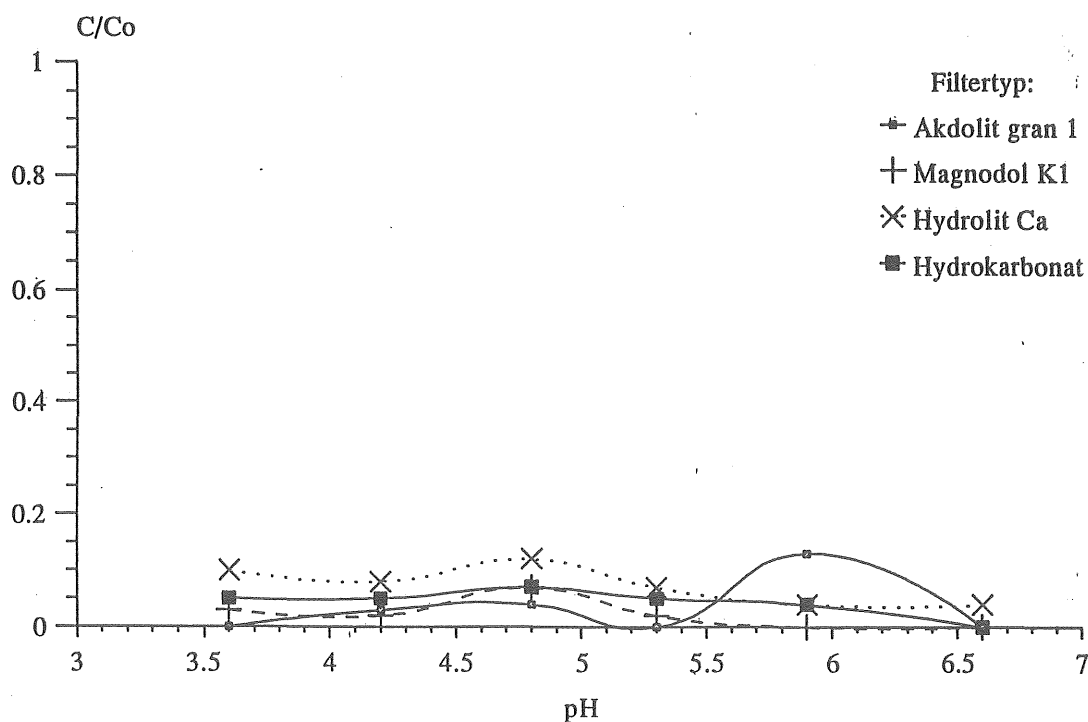
4.8.2. Ingående pH variationer i kolonnförsök

pH i ingående vatten till en brunn kan variera mycket, men ligger dock oftast i området pH 3,5 till 6,5. Försök gjordes därför för att undersöka hur ingående vattens pH påverkar metallavskiljningen i filtren. Vid dessa försöken pH-justerades vattnet före kolonnerna varefter flödet hölls konstant vid 0,5 l/min. Provtagning skedde efter 20 minuter.

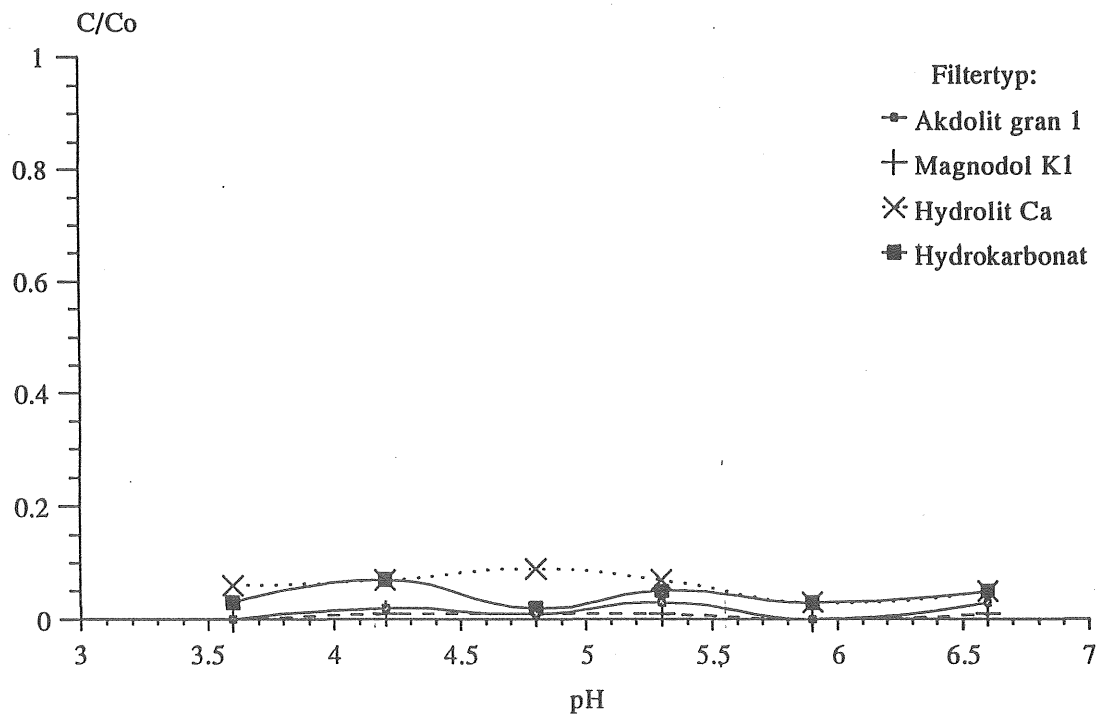
Varken Cu eller Zn (figur 4.17 och 4.18) visar någon effekt av pH och bra avskiljning finns även vid låga pH.

För aluminium (figur 4.19) uppvisas ingen stor skillnad mellan hydrolit och hydrokarbonat. Det finns däremot en bättre avskiljning av aluminium vid ett lägre ingående pH värde för akdolit och magnodol.

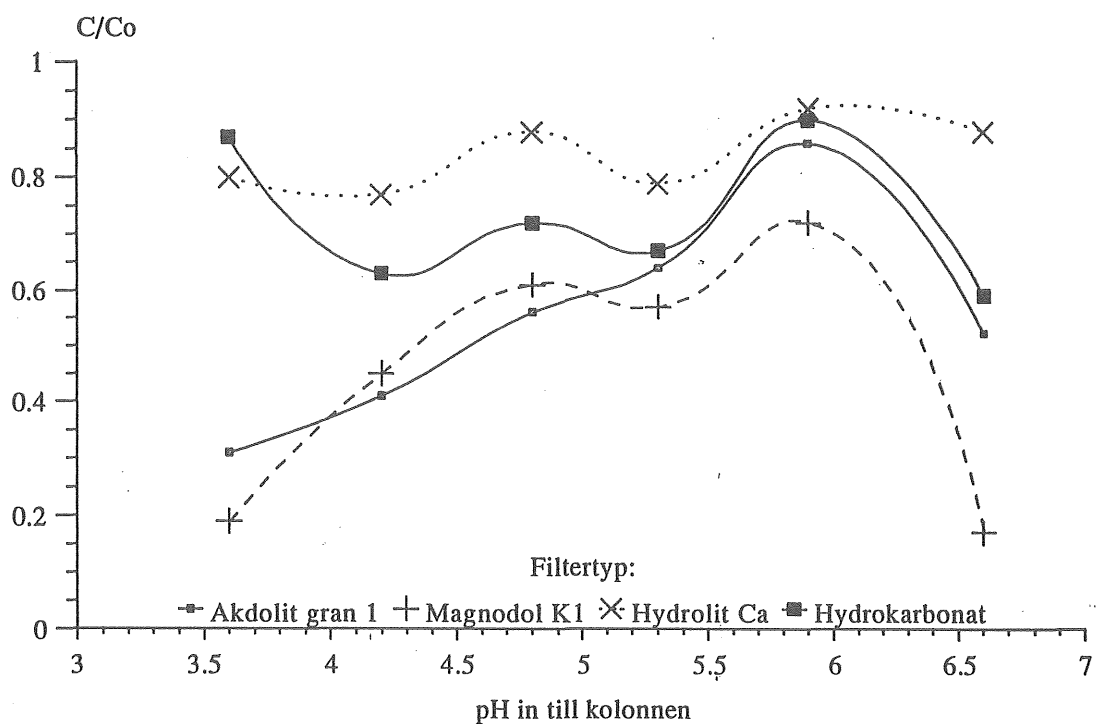
Detta kanske kan förklaras med kalk/kolsyra jämvikten. Vid låga pH finns det kolsyra i vattnet som kan bilda hydroxikarbonater med aluminium, men för dolomitmassorna vid höga pH kan bara hydroxider bildas med aluminium. Denna skillnad i oorganisk form skulle kunna vara en förklaring till varför man får olika avskiljning med olika ingångspH.



Figur 4.17 Kopparhaltens beroende av vattnets pH in till kolonnen.



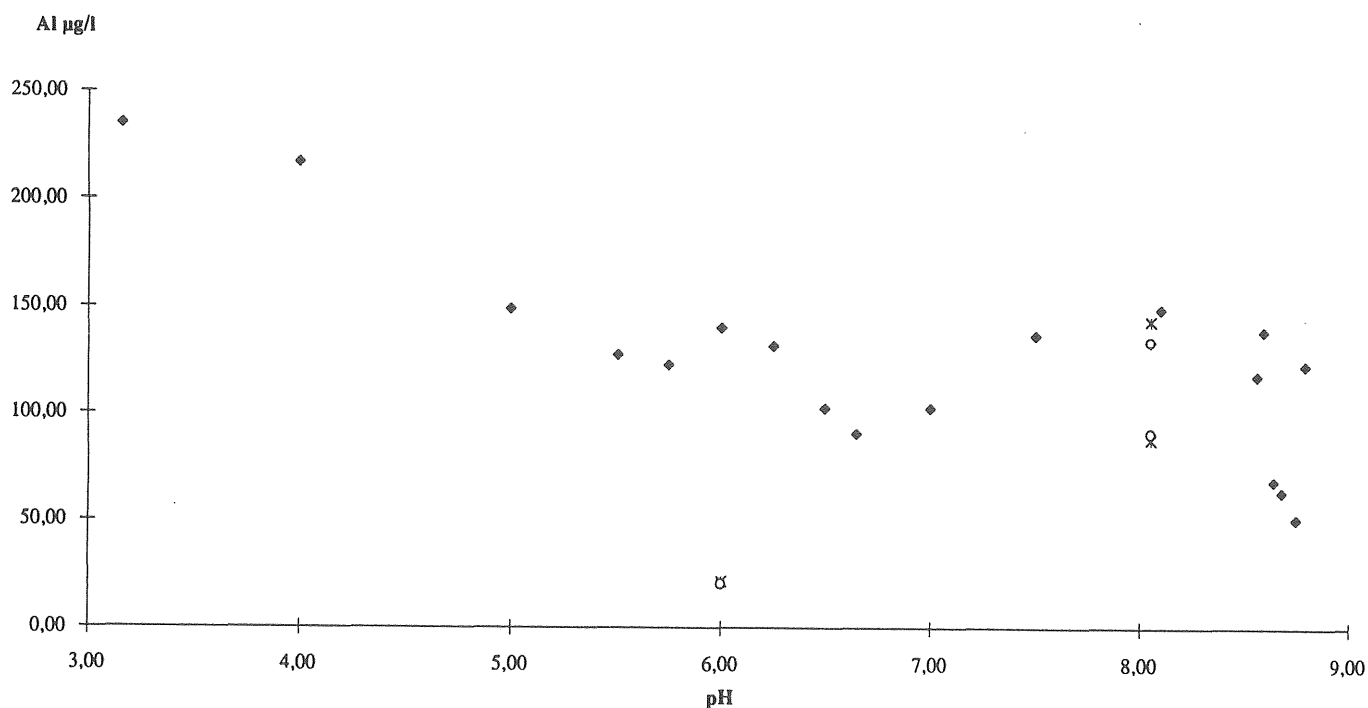
Figur 4.18 Zinkhaltens beroende av vattnets pH in till kolonnen.



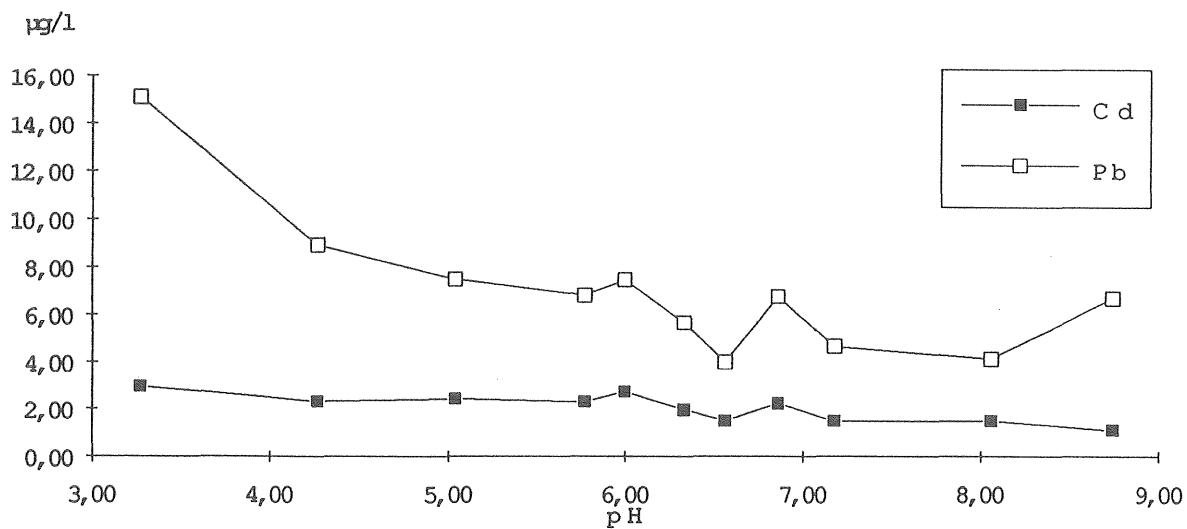
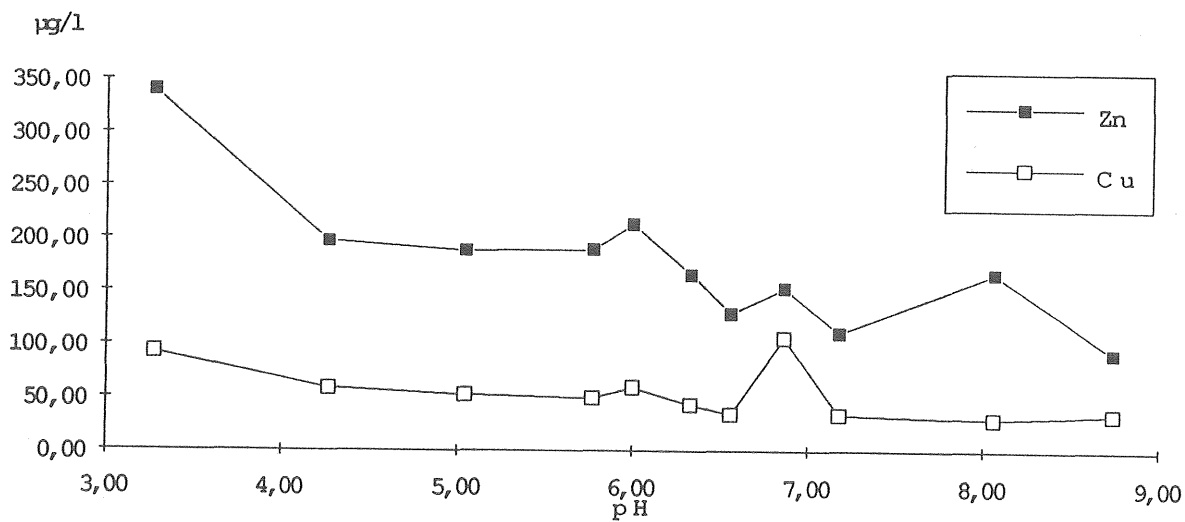
Figur 4.19 Aluminiumhaltens beroende av vattnets pH in till kolonnen.

4.9. Effekt av naturliga organiska ämnen

Organiska ämnen kan binda metaller och göra dem otillgängliga för utfällning som hydroxikarbonater. En betydande minskning i avskiljningen av aluminium visas i figur 4.20 och även för de andra metallerna i figur 4.21 jämfört med tabell 4.15 respektive 4.16. Det är därför viktigt att poängtera att effektiviteten hos alkaliska filter i grävda brunnar kontaminerade med organiska ämnen inte kommer att vara särskilt hög. En humushalt av 5 mg l^{-1} som organiskt kol ger vanligtvis en komplexbindningskapacitet för metaller på ca $2 \text{ } \mu\text{M}$ ($\text{Al} = 54 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $\text{Zn} = 131 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $\text{Cd} = 225 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $\text{Pb} = 414 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $127 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Detta förklarar varför olika halter av metaller finns kvar efter avskiljning.



Figur 4.20 Kvarvarande aluminiumhalt i vatten från Delsjön.



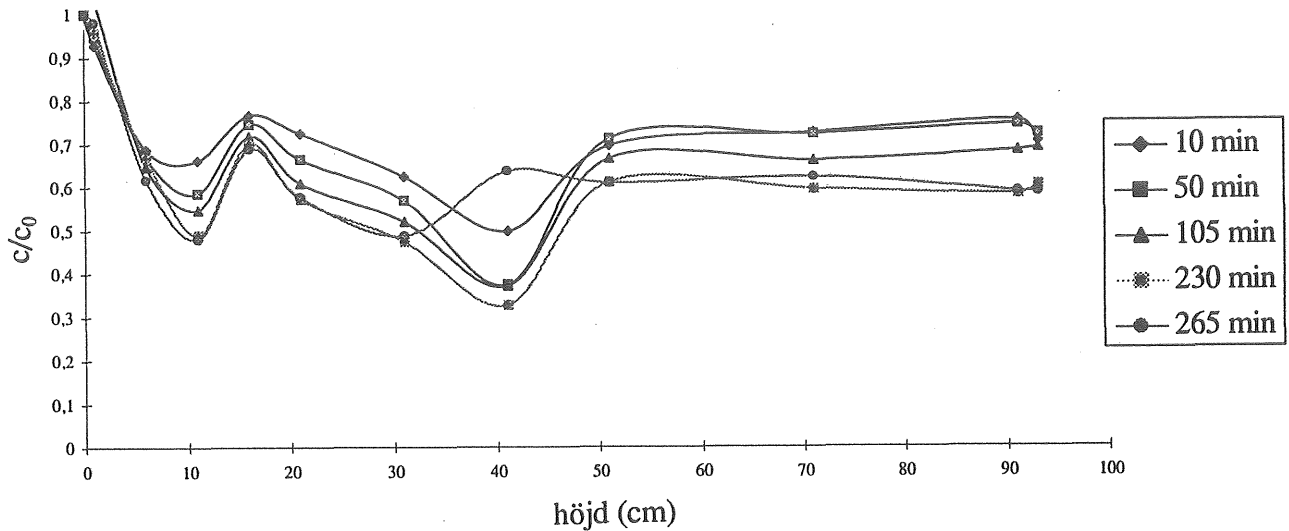
Figur 4.21 Zn-, Cd-, Pb- och Cu-avskiljning i Delsjövatten vid olika pH.

4.10. Kolonnens dynamik för metallutfällning

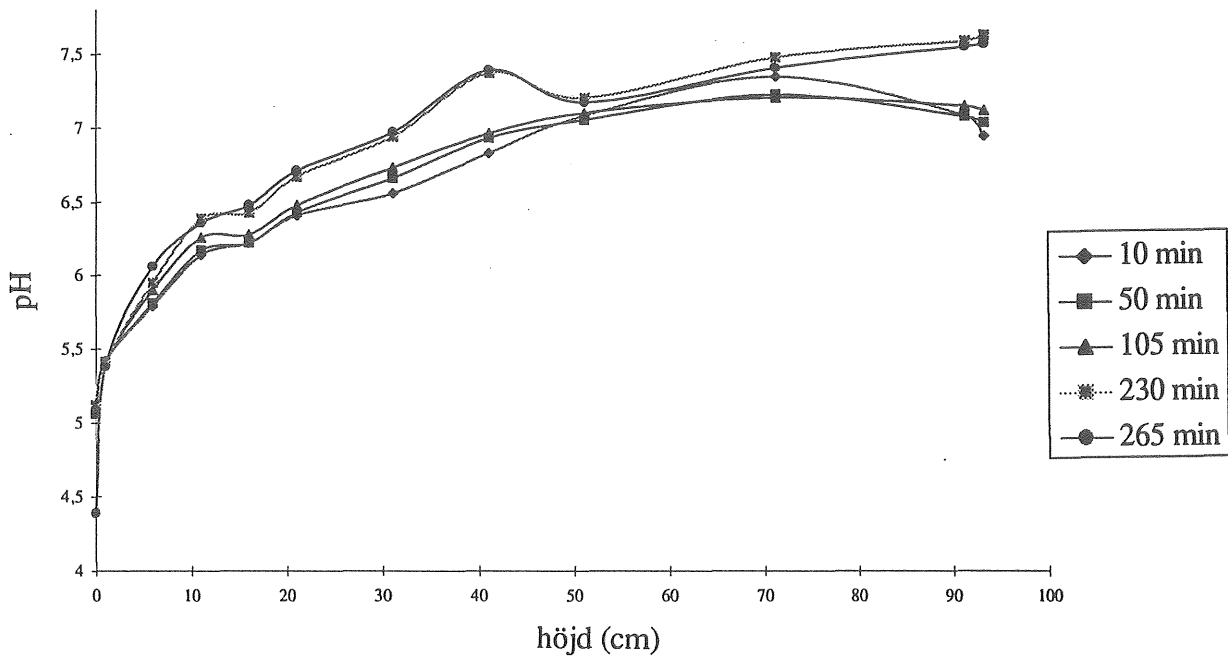
I dessa försöken vill man undersöka hur aluminium avskiljs beroende av tid och djup, samt hur pH påverkar utfällningen. Man vill också veta vad som händer med aluminiummet genom kolonnen, var det fälls ut, mellan massakornen, i porerna eller genom en fysisk adsorption till massan.

4.10.1. Avskiljning av Al i pilotkolonn

Dessa försöken är genomförda i en pilotkolonn på Lackarebäcksverket. Första försöket genomfördes med filtermaterialet Hydrolit Ca därför att innehållet av aluminium är mycket lågt.



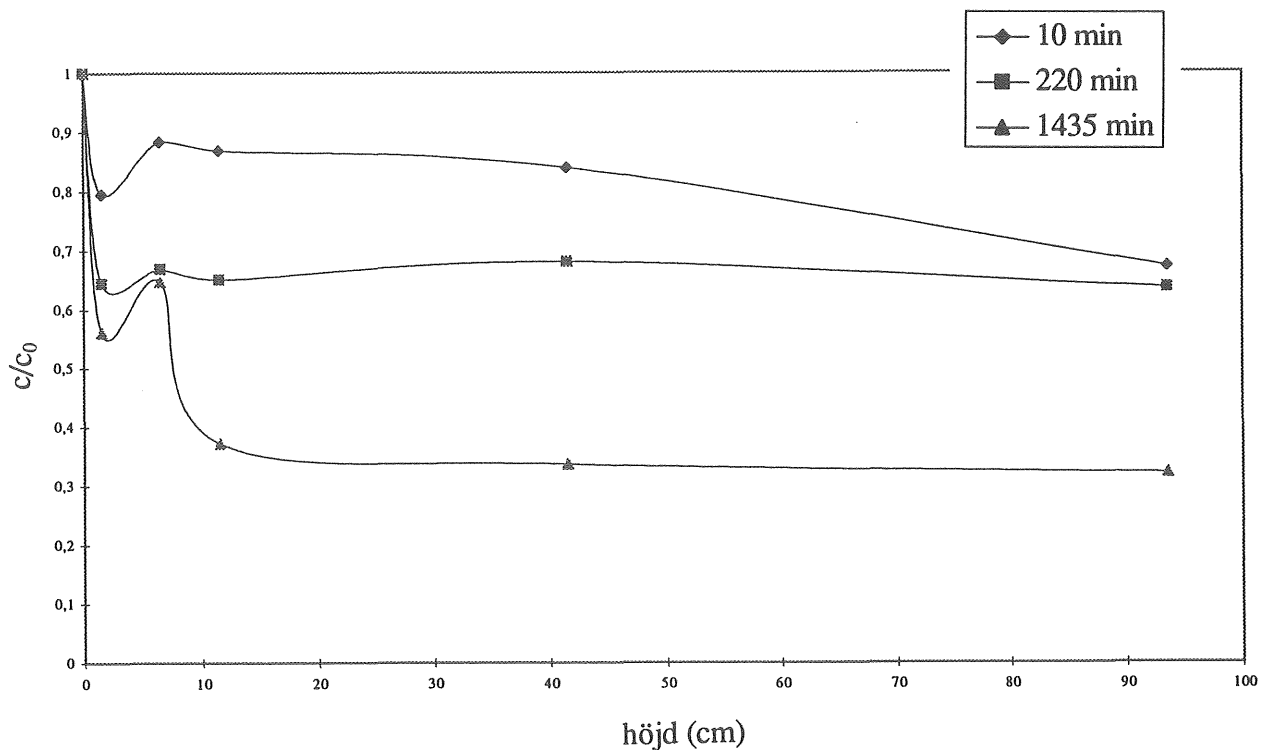
Figur 4.22 Al avskiljning i en pilotkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Hydrolit Ca vid olika tidpunkter.



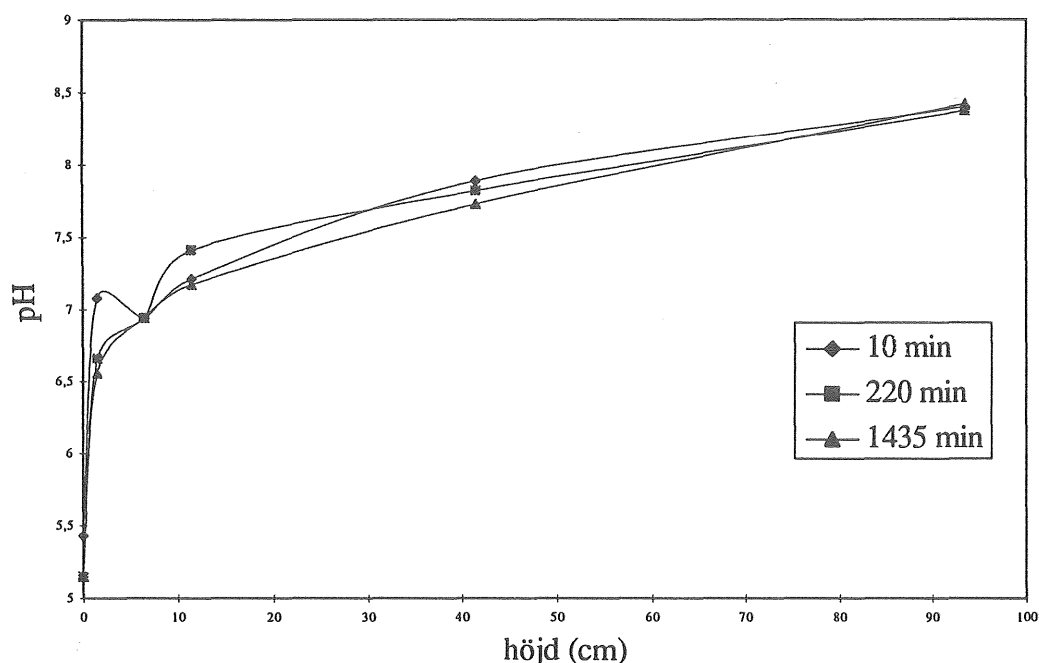
Figur 4.23 pH höjning i en pilotkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Hydrolit Ca vid olika tidpunkter.

Det framgår tydligt att aluminiumreduktionen starkt beror av pH-höjning. Figurerna 4.22 och 4.23 visar att den väsentligaste sänkningen av aluminiumhalten och höjningen av pH sker de första 20 centimetrarna i massan för Hydrolit Ca. Tyvärr fungerade denna massan dåligt efter en tid pga blockering av provtagningspunkterna samt problem vid backspolning eftersom massan expanderade dåligt.

Försöken utfördes därför med en ny massa Hydrokarbonat som också har ett lågt aluminiuminnehåll.

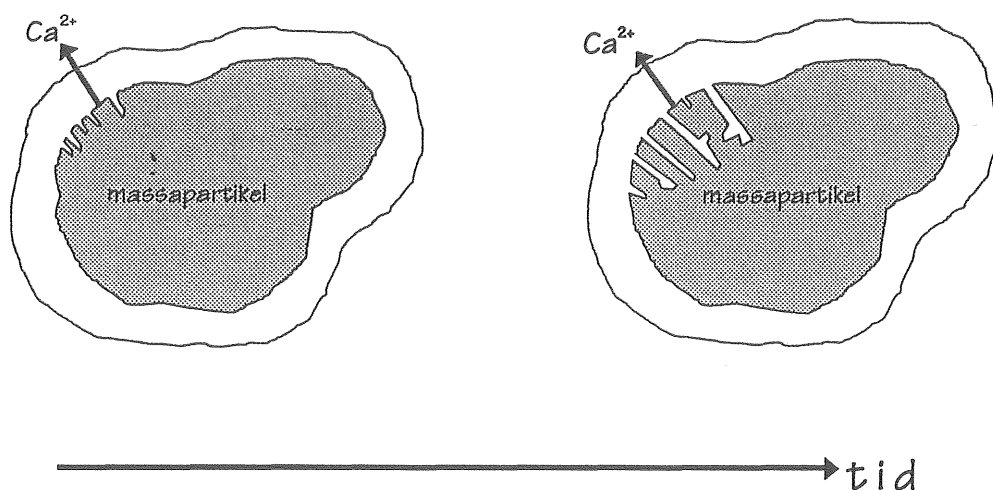


Figur 4.24 Al avskiljning i en pilotkolonn som funktion av djup för Hydrokarbonat vid olika tidpunkter.



Figur 4.25 pH höjning i en pilotkolonn som funktion av djup för Hydrokarbonat vid olika tidpunkter.

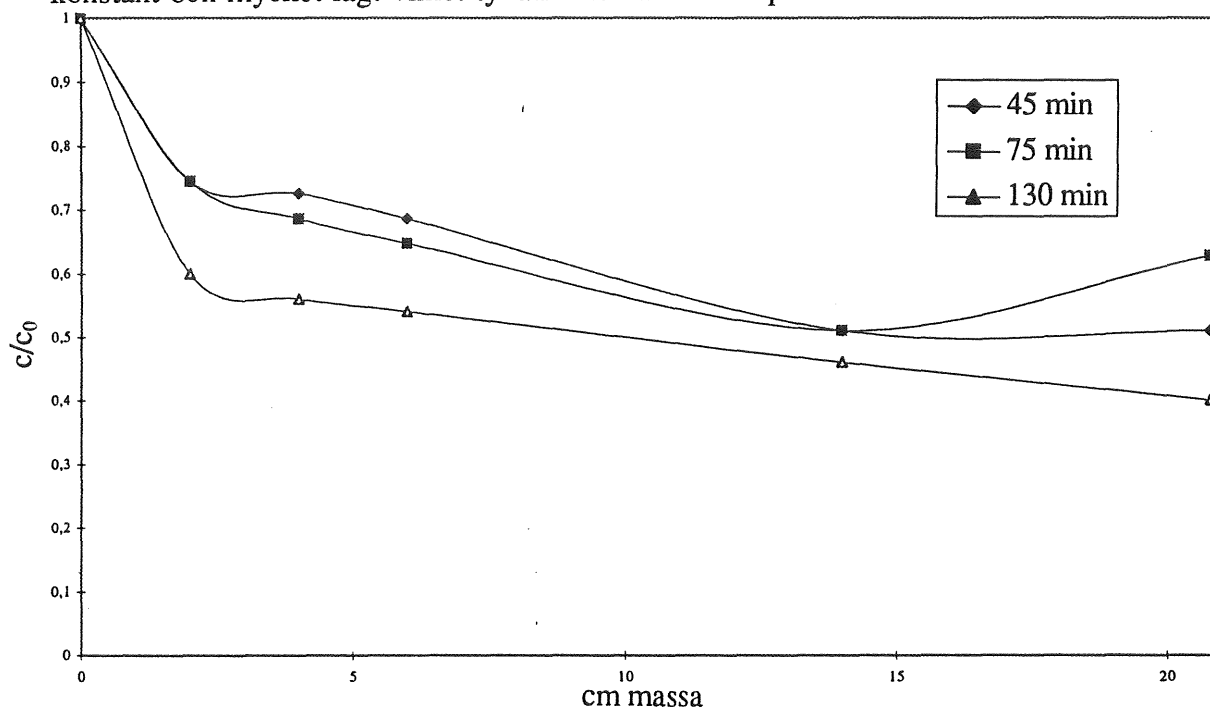
Även här i figur 4.24 och 4.25 syns ett tydligt pH-beroende för utfällning av Al och den väsentligaste aluminiumavskiljningen sker under de första 20 centimetrarna. Här syns också en tydlig ökning av massans effektivitet med tiden (se figur 4.24). Det sker troligtvis en ojämn ytreaktion som gör att det bildas ett nätverk och att porositeten ökar. Det medför att ytan på massapartiklarna ökar med tiden (se figur 4.26). En ytterligare förklaring (under en längre tidsskala) skulle kunna vara att partiklarna slits vilket medför att mer fina fraktioner bildas som tillsammans har en större yta, samt att fina fraktioner packas tätare och därigenom ger en bättre filtreringseffekt.



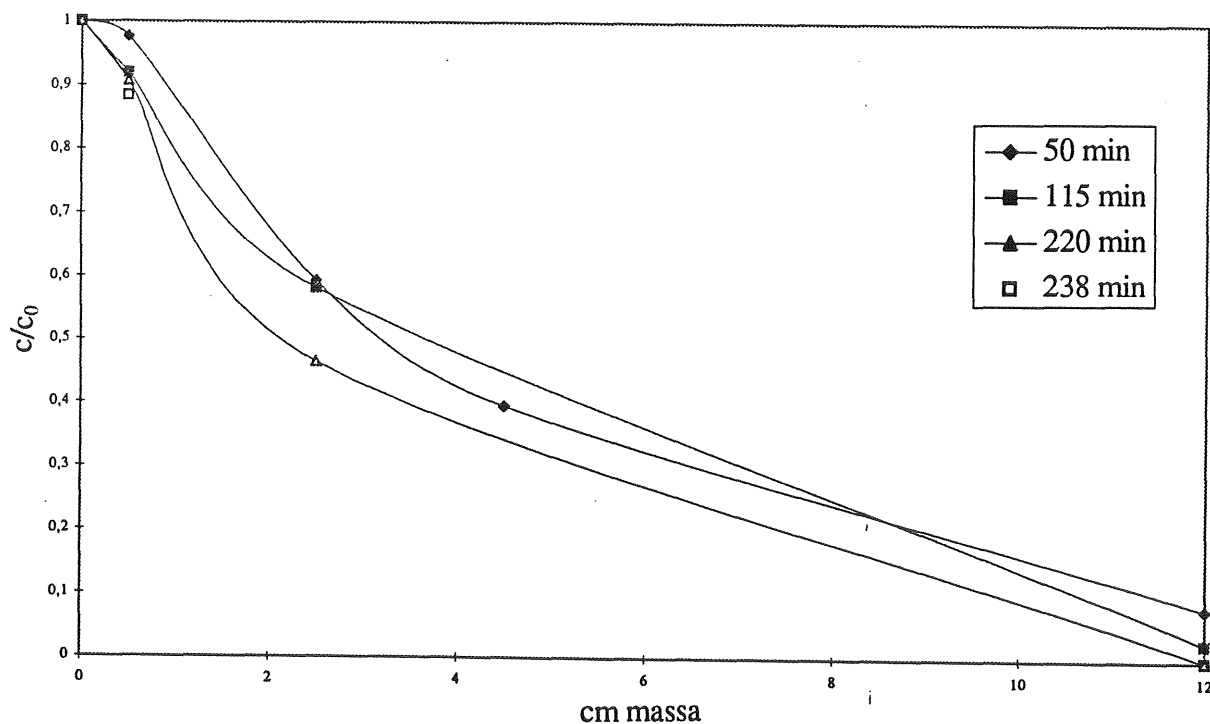
Figur 4.26 Strukturförändring av massan med tiden.

4.10.2. Avskiljning av Al i labkolonn

Försök kördes i labkolonn för att uppnå en bättre kontroll över försöken. Flödet var helt konstant och mycket lågt vilket tyvärr inte var fallet i pilotkolonnen.



Figur 4.27 Al avskiljning i labkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Hydrokarbonat vid olika tidpunkter.



Figur 4.28 Al avskiljning i labkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Akdolitgran vid olika tidpunkter.

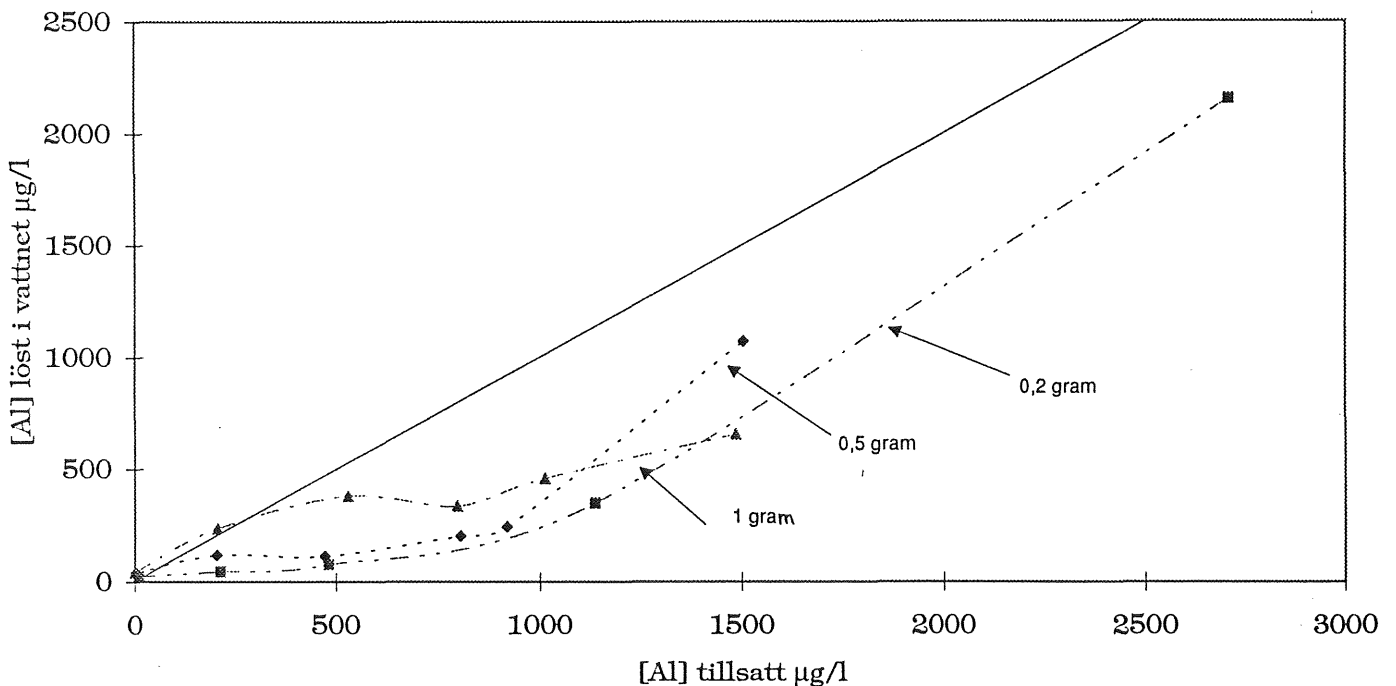
Eftersom aluminium i Akdolit gran avskiljs helt går det att konstatera att Akdolit gran är effektivare än Hydrokarbonat vid detta flödet (se figur 4.27 och 4.28). Man ser även här en förbättring av massans avskiljningseffektivitet med tiden.

4.11. Genombrott av Al

För att undersöka vad som händer efter en viss tid i ett filtermaterial genomfördes försök under en längre tid. Troligtvis ökar Al mängden i massan tills den är mättad med en viss mängd Al och då sker ett genombrott av Al.

4.11.1. Bägärförsök

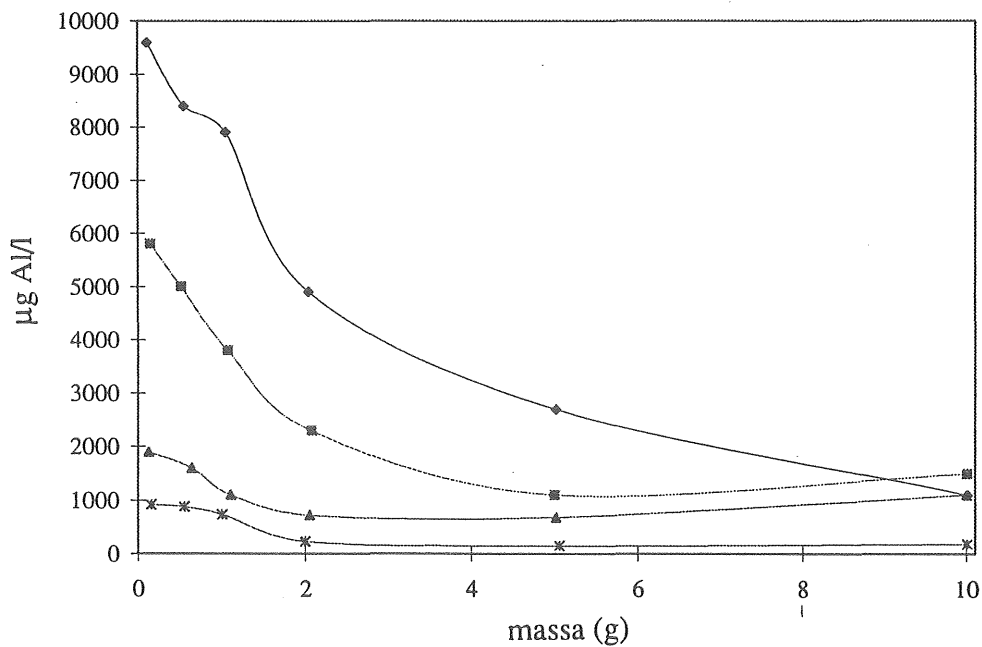
(a) Om olika mängd Al tillsätts olika bägare med en konstant mängd massa och om utgående Al-halt mäts borde det gå att få fram hur mycket aluminium massan tål innan genombrott sker.



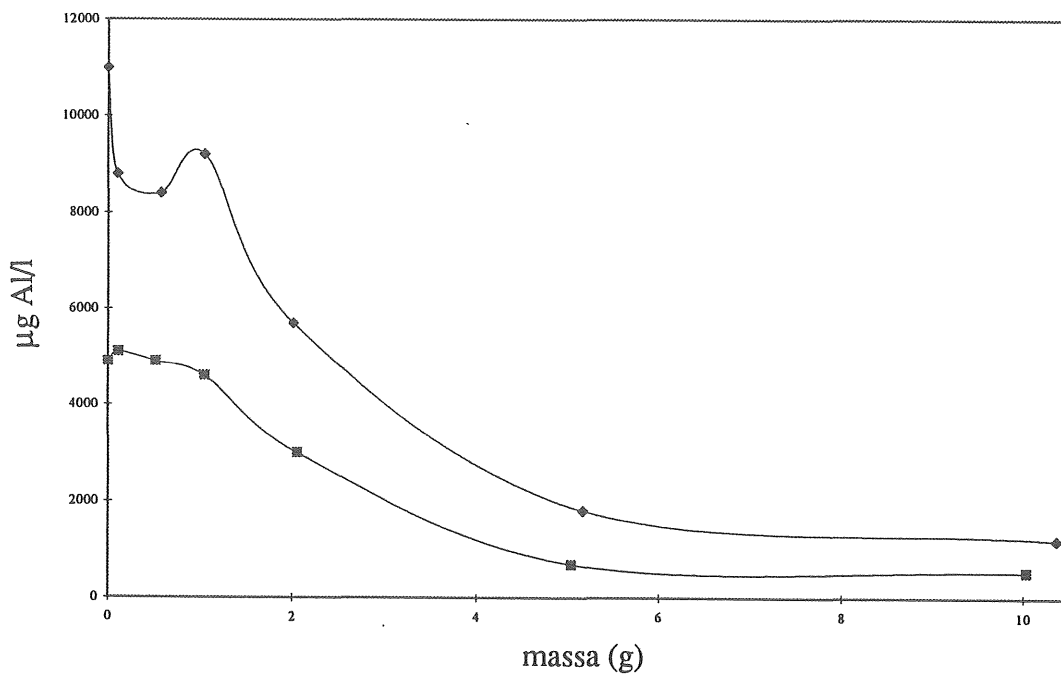
Figur 4.29 Utgående aluminiumhalts variation mot varierande ingående aluminiumhalt med en konstant mängd massa.

Tyvär ändrades pH till olika värden vilket medförde att bindningskapaciteten för massan varierade mycket och genombrott gick inte att utläsa (figur 4.29).

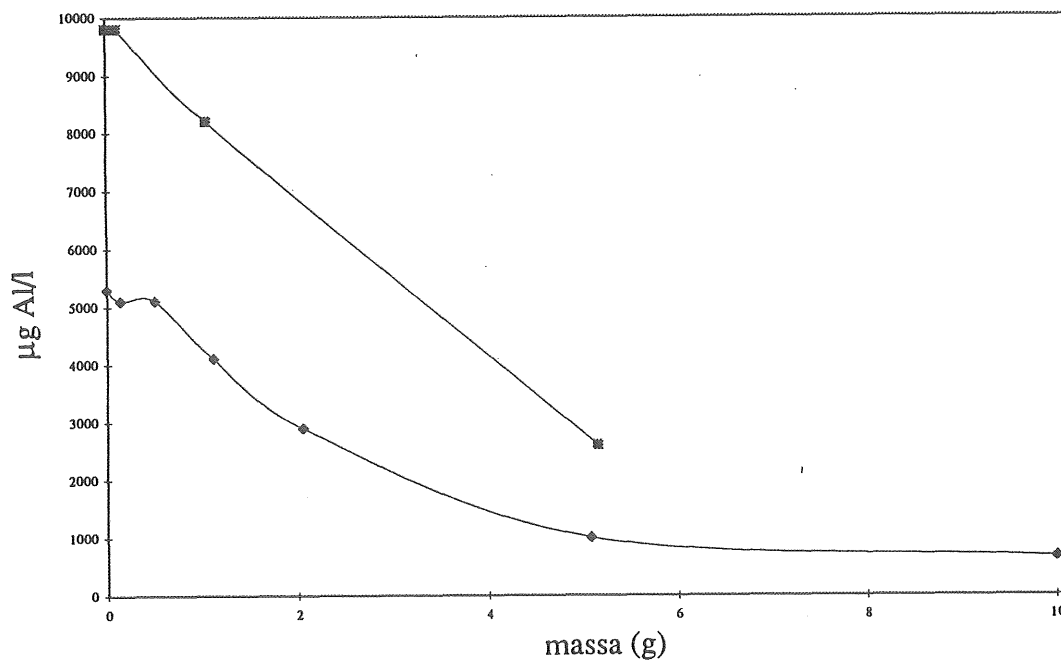
(b) Försök genomfördes därför med en konstant startkoncentration av Al där pH justerades till ett lågt start pH och där massamängden varierades. Det är då inte pH som bestämmer halten aluminium utan istället aluminiums reaktion med filtermassan.



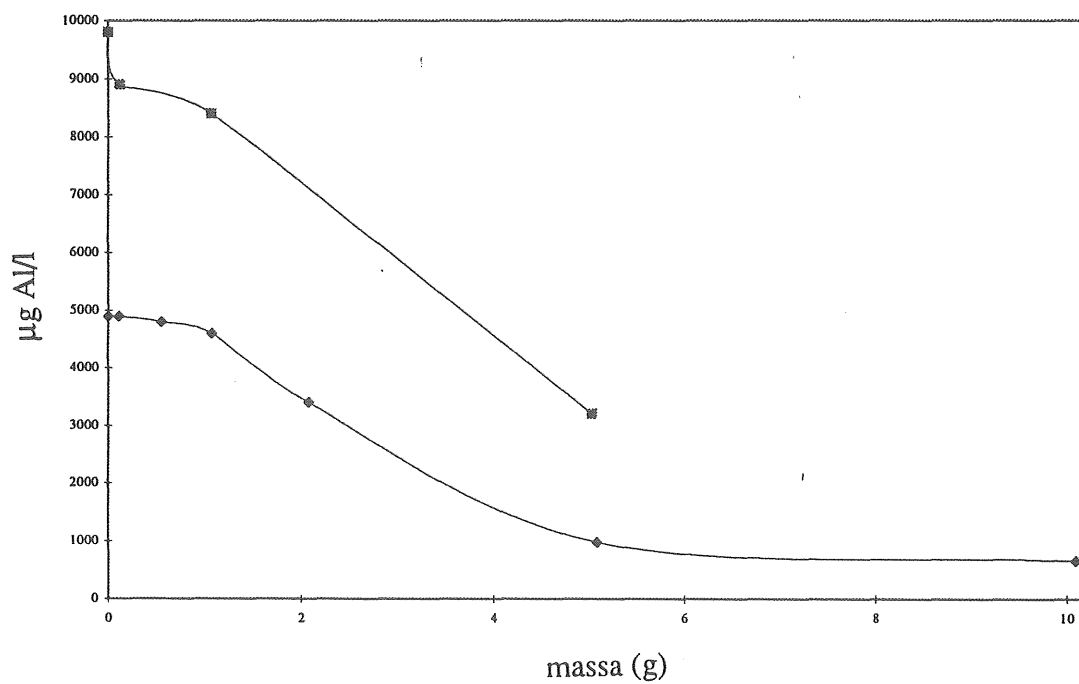
Figur 4.30 Al-haltens variation som funktion av mängd massa för filtermaterialet Hydrokarbonat.



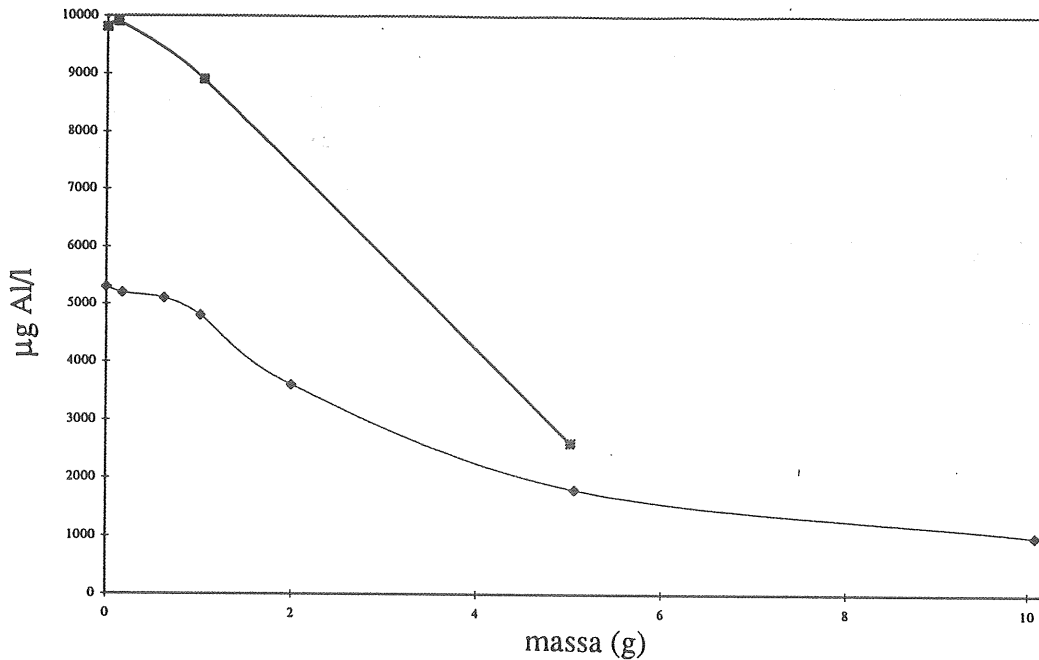
Figur 4.31 Al-haltens variation som funktion av mängd massa för filtermaterialet Akdolit gran.



Figur 4.32 Al-haltens variation som funktion av mängd massa för filtermaterialet Magnodol.



Figur 4.33 Al-haltens variation som funktion av mängd massa för filtermaterialet Hydrolit Ca.



Figur 4.34 Al-haltens variation som funktion av mängd massa för filtermaterialet Redolit.

Ur dessa figurer 4.30 - 4.34 räknas massornas kapacitet ut genom att dra en tangent till kurvorna för respektive massa och halt Al samt läsa av skärningen med X-axeln. Om division av ingående halt sker med det avlästa värdet för X-axeln och multiplikation med volymen sker fås mängd Al per mängd massa. Avlägsnad Al per yta beräknas genom att multiplicera ytarean med mängd Al per mängd massa (tabell 4.4).

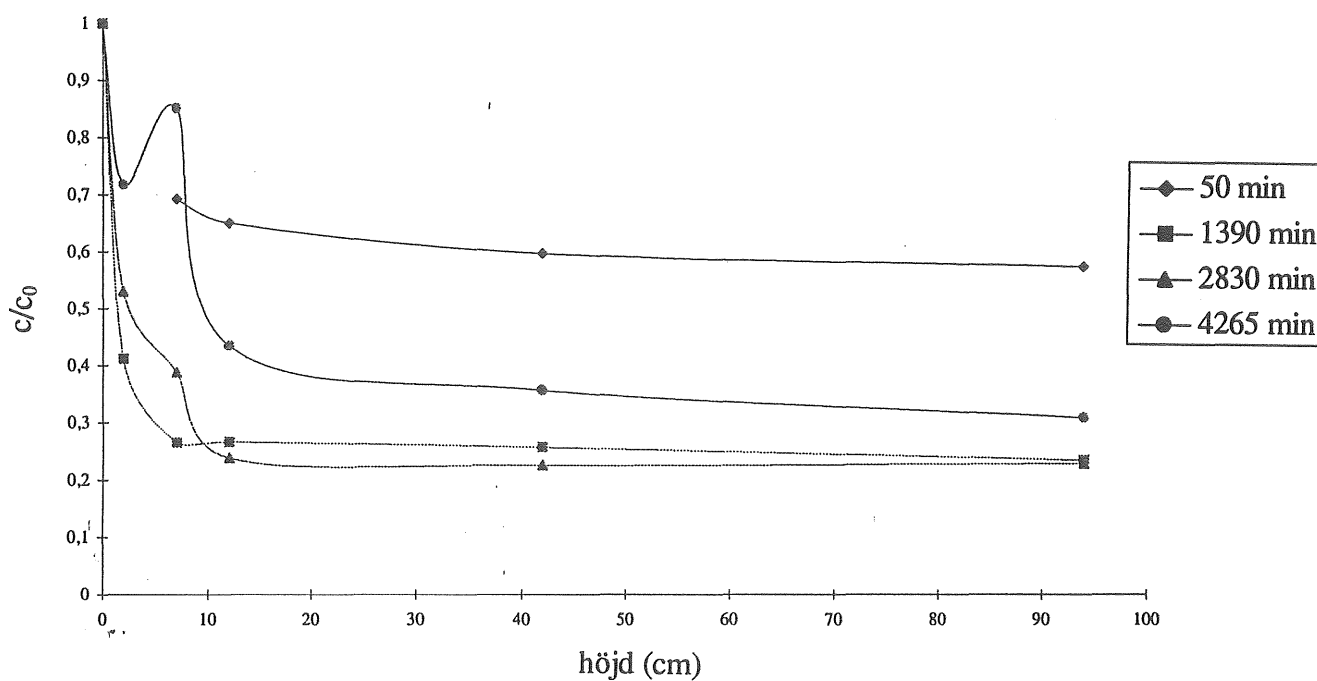
Tabell 4.4 Alkaliska massors kapacitet att avlägsna aluminium.

Massa	ingående halt µg Al / l	mängd Al / mängd massa mg Al / g massa	avlägsnad Al per yta (porositet) mg Al / m ²
Hydrokarbonat	10 000	1,5	3,85
	6 000	1,2	3,08
Akdolit gran 0	11 000	1,2	0,18
	5 000	0,7	0,10
Hydrolit Ca	10 000	0,8	0,20
	5 000	0,6	0,15
Magnodol	10 000	0,9	0,12
	5 500	0,8	0,11
Redolit	10 000	0,9	0,19
	5 500	0,7	0,15

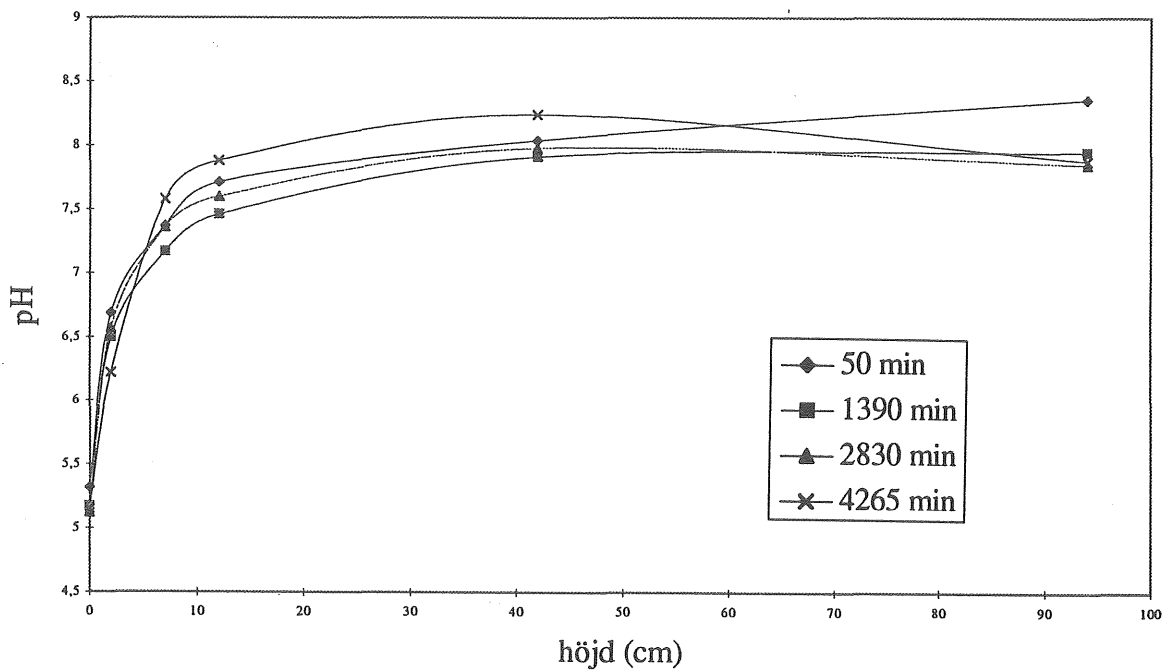
Denna tabell 4.4 visar att Hydrokarbonat är mycket effektiv per ytenhet, 15 gånger mer effektiv jämfört med de övriga filtermaterialen. Detta kan förklaras med att renheten för Hydrokarbonat är högre än för de andra massorna.

4.11.2. Al genombrott i ett filter

Försök genomfördes även i labkolonn för att undersöka vad som händer när filtermaterialet i en kolonn är "fullt" av aluminium.



Figur 4.35 Al avskiljning i labkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Hydrokarbonat vid olika tidpunkter.



Figur 4.36 pH höjning i labkolonn som funktion av djup för filtermaterialet Hydrokarbonat vid olika tidpunkter.

Detta försök visar att när det har gått en viss tid börjar porerna fyllas med Al (se figur 4.35 och 4.36). Det visar att om försöket skulle fortgå då skulle ett genombrott av aluminium ske dvs halten av Al är lika hög i utgående flöde som i ingående. Genom att använda kapacitetsmätningar för Al (tabell 4.4) kan man räkna ut när genombrott för en kolonn kommer att ske, information behövs då om mängd av massan i filtret och flöde. Detta stämmer ganska väl med här redovisade försök genomförda i pilotskala.

5. MEKANISMER FÖR AVSKILJNING AV METALLER VID ALKALISKA FILTER

De resultat som har beskrivits i tidigare kapitel kan sammanställas och tolkas genom reaktioner som beror av den alkaliska massans ytkaraktär, porositet och kemiska innehåll. Dessa parametrar behövs för att förklara avskiljning av metallerna, eftersom den processen inte kan förklaras med enskilda pH variationer.

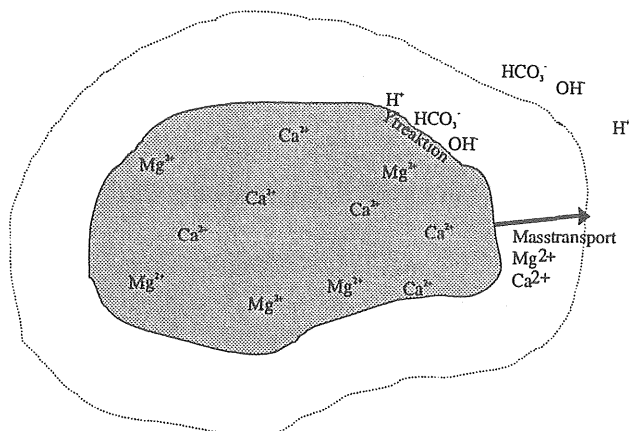
5.1. Begränsande reaktion

Två reaktioner av metaller vid alkaliska massor kan identifieras när flödet ändras.

(a) Ytreaktionen; där metallens avskiljning beror på upplösning av massan. Det syns i resultatet (figur 4.9) att aluminiums reaktion med Hydrokarbonat är beroende av ytreaktionen eftersom samma resultat erhålls vid olika flöden (diffusionsskiktet).

(b) Masstransport; när olika avskiljning av metaller erhålls för olika flöden, då är inte ytreaktionen begränsande utan istället tjockleken av diffusionsskiktets tjocklek. Hydrolit Ca, Akdolit gran och Magnodol visar tydligt denna ändring beroende av flöde (figur 4.9).

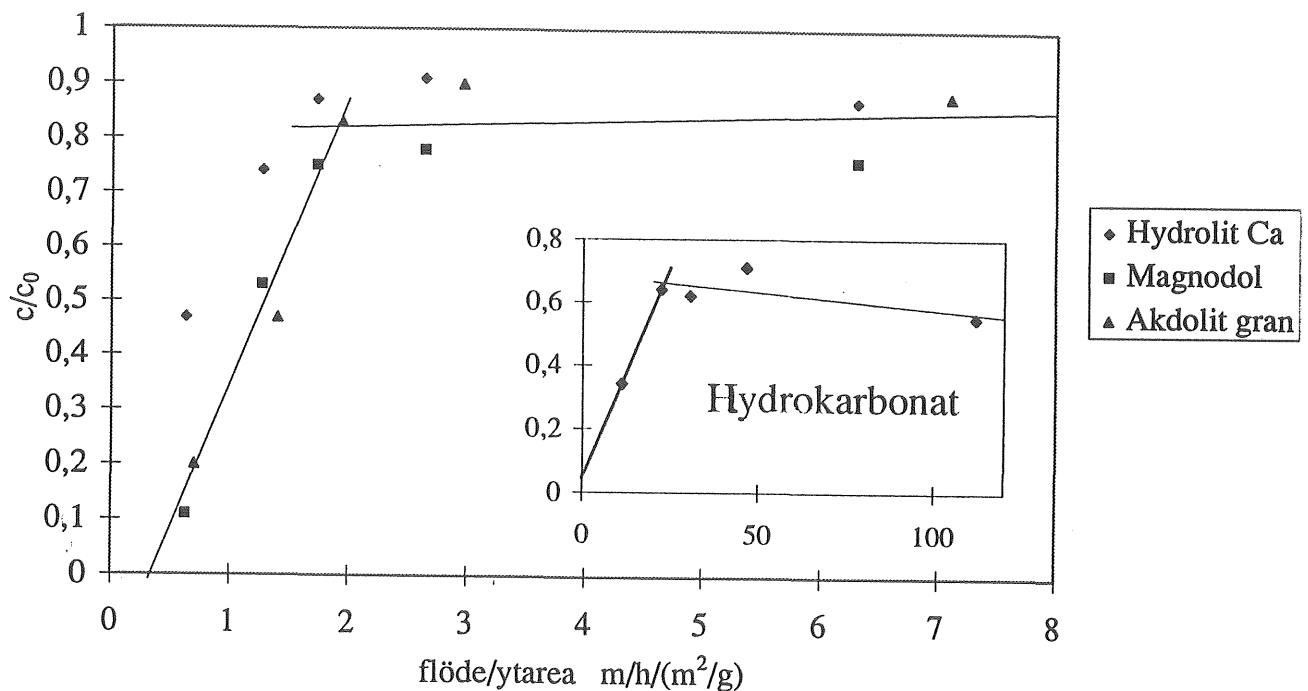
Hydrokarbonat har en relativt liten yta (tabell 3.4), därför tar det relativt lång tid för reaktionen. En möjlighet är också att Mg är viktig för masstransport i de andra massorna, eftersom Mg är mindre än Ca och bör transporteras fortare genom diffusionsskiktet för att ge en pH höjande effekt (figur 5.1).



Figur 5.1 Mekanismer för pH-höjning och metallutfällning vid alkaliska massor.

Om en jämförelse med flöde/yta och med konstant bäddhöjd sker (därmed erhålls samma kontakttid se figur 5.2), det visar sig då att hydrokarbonat har en mycket högre effektivitet per ytenhet (även om den har en relativt liten yta) än övriga massor. Det beror troligtvis på den höga renhet med avseende på CaCO_3 som Hydrokarbonat uppvisar (tabell 3.2). Det finns en del olösliga substanser i de andra massorna som stannar på ytan och ger en

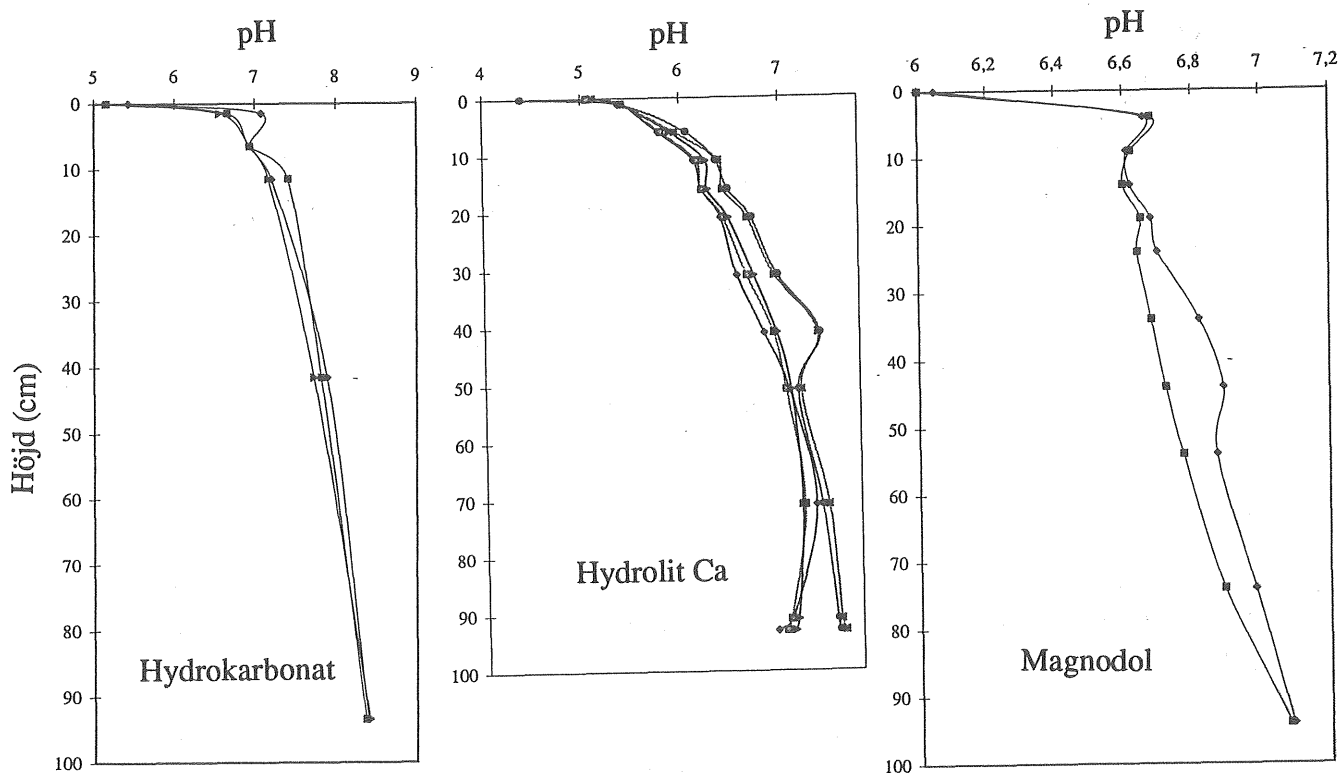
filmeffekt med tiden. Detta leder till en minskning av effektivitet per ytenhet, dessa massorna har dock en hög porositet och yta vilket ger dessa massorna en bättre avskiljning i en kolonn.



Figur 5.2 Avskiljning av aluminium vid olika massor i pilotkolonn som funktion av flöde /ytarea.

5.2. Effekt av Mg och Ca på metallavskiljning

En klar pH-höjande effekt ges försök i pilotkolonnen (figur 5.3) i närvaro av Mg i dolomitmassorna. Det är dock inte önskvärt för en aluminiumavskiljning, pH ligger optimalt mellan 6-8 för en effektiv utfällning (figur 4.11). Däremot är ett högt pH bra för avskiljning av Fe, Cu, Zn och Cd troligtvis även för andra metaller. Försöken i figur 5.3 är utförda under olika flödesförhållanden, därför är de olika massorna ej direkt jämförbara. Figur 5.3 visar däremot hur pH ökar genom en kolonn på olika höjd.



Figur 5.3 Variation av pH med djup i pilotkolonn med olika massor.

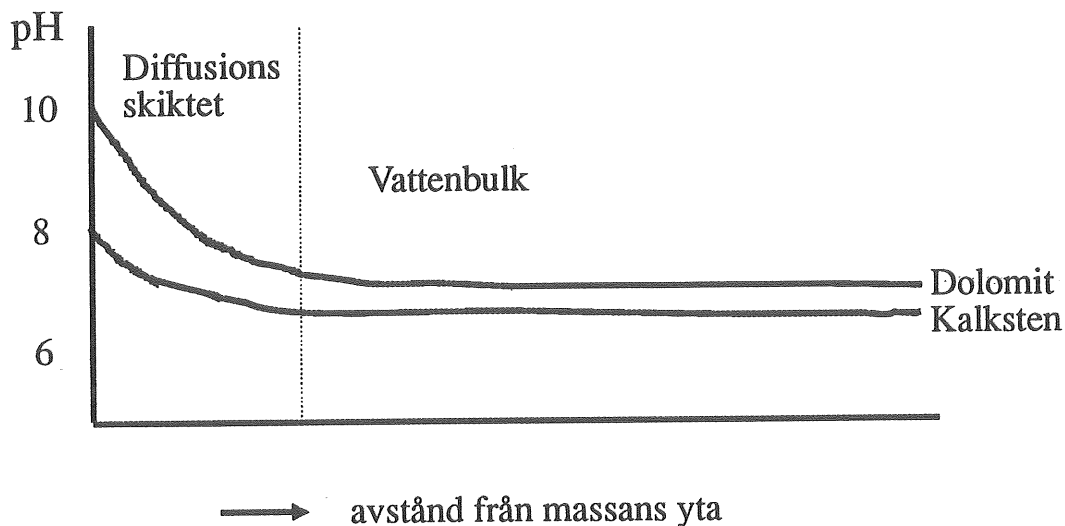
5.3. Metallutfällning vid ytan

Om metallen kan backspolas bort eller om den stannar kvar i filtermaterialet beror på var på ytan metallen fäller ut på ett alkaliskt filtermaterial. Om det senare sker kan metallen lösas ut med tid och fälla ut längre ner i kolonnen eller följa med vattnet ut genom kolonnen.

Var en metall fälls ut kan bero på två saker

- (a) pH-gradienten
- (b) pordiametern

Om pH-gradienten från massan genom diffusionsskiktet ut till bulken är brant, vilket är fallet för dolomitmassorna, då fälls metallerna ut längre från massans yta än om gradienten är flack som tex för Hydrokarbonat (figur 5.4).



Figur 5.4 pH-gradient för olika massor.

Detta beror på att metallhydroxider faller ut vid ett kritiskt pH och det kan förväntas att backspolningen blir mindre effektiv för Hydrokarbonat där metallen fälls ut längre in i porerna.

Diametern på porerna är därmed också viktig eftersom större porer har svårare att hålla kvar metaller vid backspolning. Medelpordiametern för olika massor redovisas i tabell 5.1.

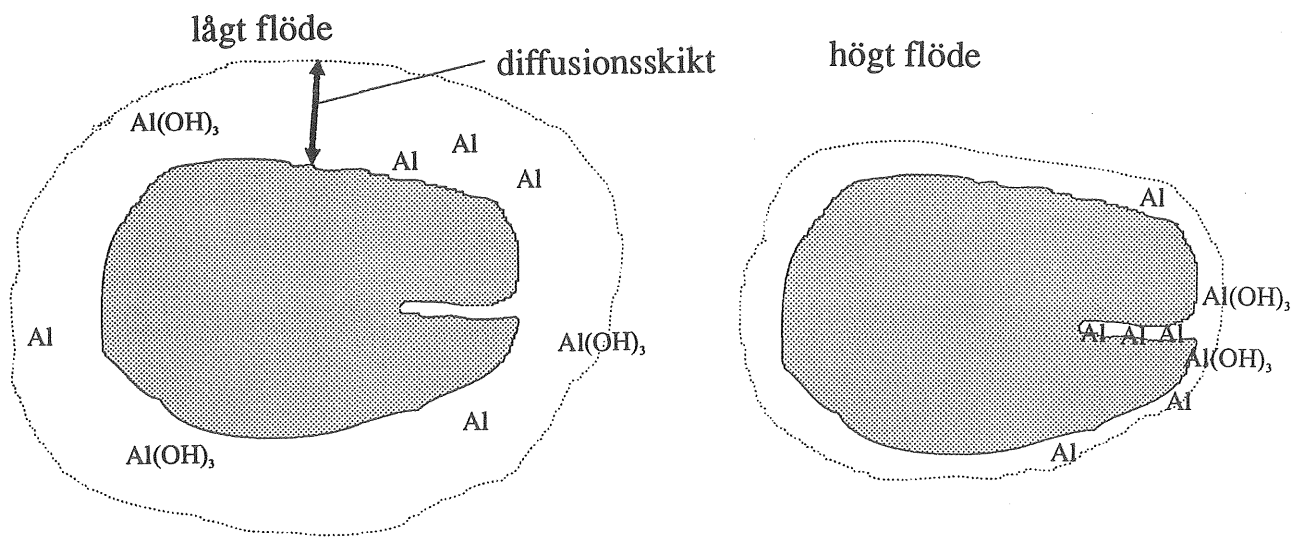
Tabell 5.1 Pordiameter för olika alkaliska filtermassor.

Massa	Medel pordiameter, nm
Akdolit gran	25
Magnodol K1	21
Redolit	20
Hydrokarbonat	13
Hydrolit Ca	11

Det syns tydligt i tabell 5.1 att dolomitmassorna konsekvent har dubbelt så stor pordiameter jämfört med kalkstensmassorna.

När det gäller både pH-gradient och pordiameter bör Hydrokarbonat och Hydrolit Ca behålla metaller bättre än dolomit massorna under backspolning.

Dessutom bör flödet också vara viktigt vid avskiljning för, hur mycket metaller som hålls kvar av massan vid en senare backspolning. Figur 5.5 visar att diffusionsskiktet är tunnare vid höga flöden och därmed bör metaller fällas ut närmare ytan och hållas kvar vid backspolning.



Figur 5.5 Metaller utfällning under olika flödesförhållanden.

Detta stöds av resultat som visas för metallersbackspolnings effektivitet i tabell 4.3.

5.4. Bildning av olika oorganiska förekomstformer av metaller

Av betydelse är att vattenkemin påverkas av massans innehåll på vilka oorganisk hydroxid eller karbonat av metallen fälls ut. Tabell 5.2 visar att det vid dolomitmassan kan förväntas att fällas ut karbonat vid relativt låga pH, medan vid högre pH kan hydroxid förväntas. Detta kan också relateras till flöde eftersom slut pH är beroende av flödesförhållanden.

Tabell 5.2 Kemiska reaktioner för olika massor, pH och med aluminium närvarande.

Massa typ	pH	
	lågt	högt
Dolomit	$MgO+H^+ \rightarrow Mg^{2+}+OH^-$	$MgO+H^+ \rightarrow Mg^{2+}+OH^-$
	$OH^-+CO_2 \rightarrow HCO_3^-$	$Al^{3+}+3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$
	$2Al^{3+}+3HCO_3^- \rightarrow Al_2(-CO_3)+3H^+$	
Kalksten	$CaCO_3+H^+ \rightarrow Ca^{2+}+HCO_3^-$	$CaCO_3+H_2O+CO_2 \rightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^-$
	$Al^{+3}+HCO_3^-+OH^- \rightarrow AlCO_3OH+H^+$	$Al^{+3}+HCO_3^-+OH^- \rightarrow AlCO_3OH+H^+$

Vid kalkstensmassa fälls en hydroxidkarbonat form ut oavsett högt eller lågt flöde (tabell 5.2).

6. REFERENSER

Andersson, Ö., Hedberg, T. (1985) Aluminium i brunnsvatten; översiktlig test av behandlingsmetoder, Internskrift 3:85, VA-teknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg.

Annon. (1983) The water industry of Sweden, Effluent and Water Treatment Journal, 502-505.

Annon (1992) Without a trace, World Water, March edition.

Barton, P. and Vatanatham, T. (1976), Kinetics of limestone neutralization of acid waters, Environmental Science and Technology, 10, 262-266.

Bertills, U., von Brömssen, U., Sarr, M. (1989) Försumningsläget i enskilda vattentäcker i Sverige, SNV Rapport 3567.

Compton, R.G., Pritchard, K.L. and Unwin, P. (1989), The dissolution of calcite in acid waters: mass transport versus surface control, Freshwater Biology, 22, 285-288.

Fagerlind, T. (1991) Tungmetallerna arsenik, bly och kadmium i brunns- och grundvatten, SGU rapport.

Hedberg, T., Liljenzin, J.O., Fridemo, L., Sjölander, B. (1982) Sätt att minska radonhalt i dricksvatten, Forskningsrapport 2:82, VA-teknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg.

Horkeby, G. (1992) Filtermassor för avsyring - en undersökning av dess egenskaper vid behandling av sura brunnsvatten, Forskningsrapport, VA-teknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg.

Horkeby, G. 1992, Filter materials for the neutralization of acidic wellwater (in Swedish), Vatten, 48, 292-297.

Johansson, E., Hedberg, T. (1988) Om korrosion på järn, koppar och zink i sura vatten, Forskningsrapport 2:88, VA-teknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg.

Lee, P. (1989) Epidemiological research on Alzheimer's disease: Past, present and future, Environmental Technology Letters, 10, 427-434.

Letterman, R.D. 1993, Discussion: Pilot testing a limestone contactor in British Columbia, Journal AWWA, Feb, 91-92.

Letterman, R.D., Hadad, M. and Driscoll, C.T. (1991), Limestone contactors: Steady-state design relationships, Journal of Environmental Engineering, 117 (3), 339-358.

Martyn, C.N., Osmond, C., Edwardson, J.A., Barker, D.J.P., Harris, E.C., Lacey, R.F. (1989) Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminium in drinking

water, *The Lancet*, 59-62.

Morrison, G.M., Florence, T.M. (1988) Comparison of physicochemical speciation procedures with metal toxicity to *Chlorella pyrenoidosa*, *Analytica Chimica Acta*, 209, 97-109.

Morrison, G.M., Revitt, D.M., Ellis, J.B., Svensson, G., Balmér, P. (1988) Transport mechanisms and processes for metal species in a gullypot system, *Water Research*, 22, 1417-1427.

Morrison, G.M., Batley, G.E., Florence, T.M. (1989) Metal speciation and toxicity, *Chemistry in Britain*, 791-796.

Morrison, G.M., Florence, T.M. (1989) Electrochemical speciation analysis at membrane coated electrodes, *Electroanalysis*, 1, 485-491.

Morrison, G.M. (1990) Relevance of the reaction of aluminium with pyrocatechol violet to speciation and complexation capacity analysis, *Analyst*, 115, 1371-1373.

Morrison, G.M. (1994), Metal availability from the environment, *Handbook on metal-ligand interactions in biological fluids*, Vol. 2, Berthon, G. (ed), Marcel Dekker.

Romero, R.A. (1991) Aluminium toxicity, *Environmental Science and Technology*, 25, 1658.

Sjöberg, E.L. and Rickard, D. (1983), The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 2281-2285.

Sjöberg, E.L. and Compton, D.T. (1984), Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependence, *Chemical Geology*, 42, 119-136.

Volpicelli, G et al. (1981) Neutralization of Acid Waters Containing Aluminum Ions by Means of Limestone, *The Chemical Engineering Journal*, 21, 29 - 38.

Tryckt & Bunden
Vasastadens Bokbinderi AB
1995

