

# Ionebytting for humusfjerning

Av Ola Halle

Ola Halle er siv.ing. fra NTH og utfører dr.ing. studier samme sted.

Presentert på *Vanndagene, NTH, 1982.*

## INNLEDNING

Mange vannverk her i landet har problemer med høyt humusinnhold i vannet. Den tradisjonelle metoden for fjerning av humus ved koagulering, flokkulering, sedimentering og filtrering er en kostbar renseprosess, spesielt ved små vannverk. Som en følge av dette har Vannrensegruppa SINTEF/NTH satt igang et forskningsprogram med mål å undersøke alternative metoder for fjerning av humus. Som et ledd i dette gjennomføres forsøk med bruk av ionebytting. Prosessen kan tenkes brukt både for direkte fjerning av humus, eller sammen med andre renseprosesser for å oppnå meget lavt humusinnhold.

## IONEBYTTING

### Generelt.

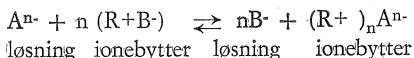
Ionebytting er en prosess hvor ioner som blir holdt fast av elektrostatisk krefter til ladde funksjonelle grupper på overflaten av et fast stoff, blir byttet ut mot ioner av samme ladning i en løsning. Siden de ladde funksjonelle gruppene hvor byttingen foregår er på overflaten av det faste stoffet, og fordi de utbyttede ionene må gjennomgå et faseskifte fra løsningen til en overflate, blir ionebytting klassifisert som en sorpsjonsprosess.

Både naturlige og syntetiske materialer kan benyttes som ionebyttemedier. Oppførselen til de enkelte medier er i stor grad bestemt av de ioniske gruppene som er knyttet til mediet. Etter opprinnelsen til de funksjonelle gruppene innledes ionebyttere i

- sterkt eller svakt sure kationebyttere
- sterkt eller svakt basiske anionebyttere.

### Ionebyttereaksjoner

Ionebyttereaksjoner er som regel reversible. For en anionebytting gjelder:



Ved vanlig drift går reaksjonen fra venstre mot høyre, mens den ved regenerering går fra høyre mot venstre.

Det er to viktige karakteristika ved enhver ionebyttereaksjon:

1. Reaksjonen medfører alltid et ekvivalent bytte av ioner.
2. Enhver ionebytter vil foretrekke et ion foran et annet.

Derfor vil alltid  $n$  ioner av  $B^-$  byttes ut mot ett ion av  $A^{n-}$ , uansett naturen til ionebytteren, betegnet med  $(R^+)$ . Prefransen er avhengig av naturen til ionebytteren, og ved valg av ionebytter for

en bestemt anvendelse, er det viktig at et materiale med ønskelig preferanse blir valgt. Preferansen er blant annet med på å bestemme den nødvendige lengden av kolonnen og gjennomstrømningshastigheten.

Kinetikkprosessene involvert i ionebyttereaksjoner er svært lik de som er involvert i adsorpsjonen fra løsninger med aktivt kull. Graden av bytting vil avhenge av:

1. Transport av utbyttbare ioner fra løsningen til den ytre overflate av ionebytteren.
2. Transport gjennom en film eller et grenselag ved partikkeloverflaten.
3. Poretransport av utbyttbare ioner innover gjennom partiklene til steder for aktivt bytte.
4. Aktuell bytteprosess.
5. Tilsvarende transportprosesser ut igjen til løsningen.

Hastigheten med hvilken ionebyttereaksjonen nærmer seg likevektstilstanden, avhenger sjelden av den aktuelle bytteprosess (4). Det som begrenser hastigheten er som regel transportprosessene, enten filmdiffusjon (2) eller prodifusjon (3).

### **Driftsmetoder.**

De to prinsipielle driftsmetodene for anvendelse av ionebytting i vann- og avløpsvannrensingen er «batch»- og kolonne-drift.

«Batch»-drift betyr tilsetning av en mengde ionebytter til et volum av vannet som skal renses, og blanding inntil likevektstilstanden er nådd for ionebyttereaksjonen.

Kolonnedrift er den mest vanlige metoden. Ionebyttmassen plasseres i en

pakket fast seng, og dette krever at vannet som skal renses er vesentlig fritt for sedimenterbart og suspendert stoff. Deresom slike stoff er tilstede, vil det resultere i et raskt stigende trykktap.

En driftssyklus vil bestå av 4 deler:

1. Drift, d.v.s. belastning av ionebytteren.
2. Tilbakespyling for å løse opp filter-sengen og for å fjerne eventuelt avsatt suspendert stoff.
3. Regenerering.
4. Utvasking av regenereringsløsning ved tilbakespyling.

## **INONEBYTTING FOR FJERNING AV HUMUS**

### **Ionebyttere**

Figur 1 viser matriser og funksjonelle grupper for de mest anvendte ionebytterne inne vannrensing.

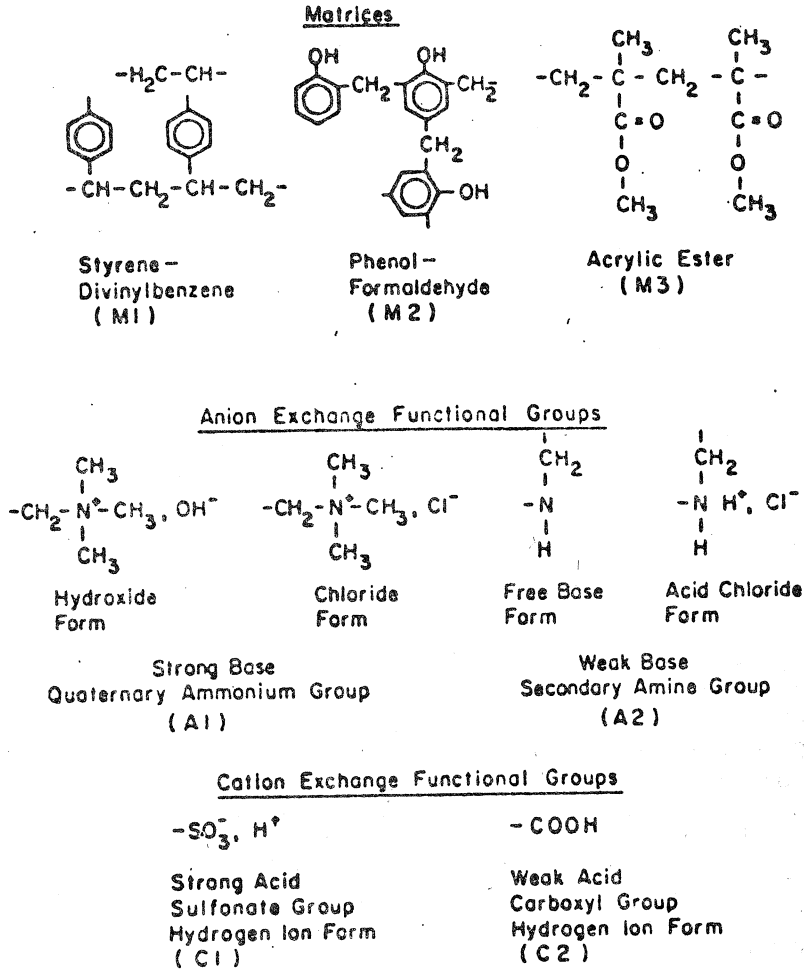
Siden humusmolekylene i vann for det meste er negativt ladet, må man bruke enten svakt eller sterkt basiske anionebyttere. Slike ionebyttere, av makroporøs type, har vist seg å være effektive for fjerning av humusforbindelser fra naturlig vann. Makrosporesystemet i disse gjør de funksjonelle gruppene i det indre tilgjengelige for makromolekylære komponenter i vannet, og tillater rask og reversibel bytting av organiske syrer.

Forsøk i Stockholm (Berg, 1969) i slutten av 60-årene, viste at såvel sterkt basiske som svakt basiske anionebyttere kan binde organiske syrer etter to forskjellige mekanismer, enten gjennom ionebyttereaksjoner eller gjennom fysisk adsorpsjon. Det synes som den først nevnte mekanisme dominerer når pH i ionebytteren ligger over ca. 7. De relativt svake

organiske syrene er da nesten fullstendig dissosierte og kan delta i ionebyttereaksjoner. Ved lavere pH i ionebytteren er derimot de organiske syrene udisosierte eller bare svakt dissosierte og blir hoved-

sakelig bundet ved fysisk adsorpsjon og sterkere med avtakende pH.

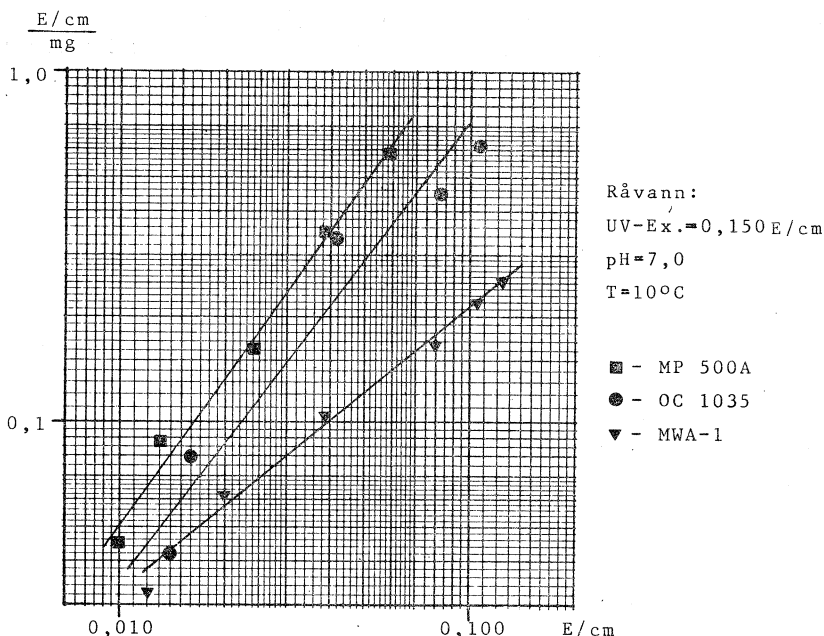
For å sammenligne effektiviteten av ulike ionebyttere når det gjelder adsorpsjon av humusforbindelser kan man ut-



Figur 1. Matriser og funksjonelle grupper for de mest anvendte ionebytterne innen vannrensing. (Kim, 1976).

føre isotermforsøk («batch»forsøk). En isoterm viser adsorbert mengde på ione-

bytteren som funksjon av likevektskonsentrasjonen i løsningen. Resultatet av



Figur 2. Adsorpsjonsisoterner for 3 ulike ionebyttere.

Slike adsorpsjonsisoterner er avhengige av utgangskonsentrasjonen på råvannet (Rüffer/Schilling, 1977), og gir oss derfor ikke kapasiteten til ionebytteren. For å finne kapasiteten, må vi belaste ionebyttemassen over lenger tid i kolonneforsøk. Sammenheng mellom isotermforsøk og kolonneforsøk går fram av figur 2 og 3.

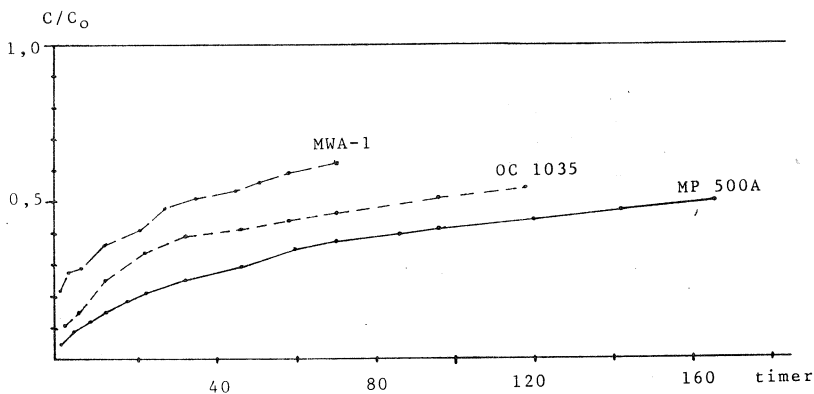
Figur 3 viser imidlertid at formen på og innløpskonsentrasjonen,  $c/c_0$ , som funksjon av tiden for de 3 ionebytterne i figur 2.

Figuren viser imidlertid at formen på gjennombruddskurven er svært forskjellig

slike forsøk med overflatevann fra Trondheimsområdet er vist på figur 2.

fra det man vanligvis finner ved ionebytting. Noe markert gjennombrudd mangler, og det gjør at det blir umulig å angi noe eksakt tidspunkt for når kolonnen må regenereres.

Resultatene er basert på målinger av UV-Extinktion (254 nm). Målinger av UV-Extinktion gir mindre spredning i resultatene enn målinger av farge, og gir dessuten et bedre uttrykk for reduksjonen av organisk stoff. Renseeffekten målt ved farge ligger noe lavere enn for UV-Extinktion.



Figur 3. Kolonneforsøk med de 3 ionebytterne i fig. 2.  $V_t = 10$  m/h, kolonnelengde  $L = 0,50$  m.

### Faktorer som påvirker ionebytteprosessen.

#### Belasting.

Kolonneforsøkene er utført i en kolonne med diameter på 44 mm og en total lengde på 1,50 meter. Kraner for prøveuttak er plassert på forskjellige dybder for å undersøke hvordan renseeffekten varierer med dybden. Kolonnen er belastet med ulike vannmengder, henholdsvis 5, 10 og 20 m/h, og forskjellige råvannskonsentrasjoner. Utformingen av anlegget er vist på figur 4.

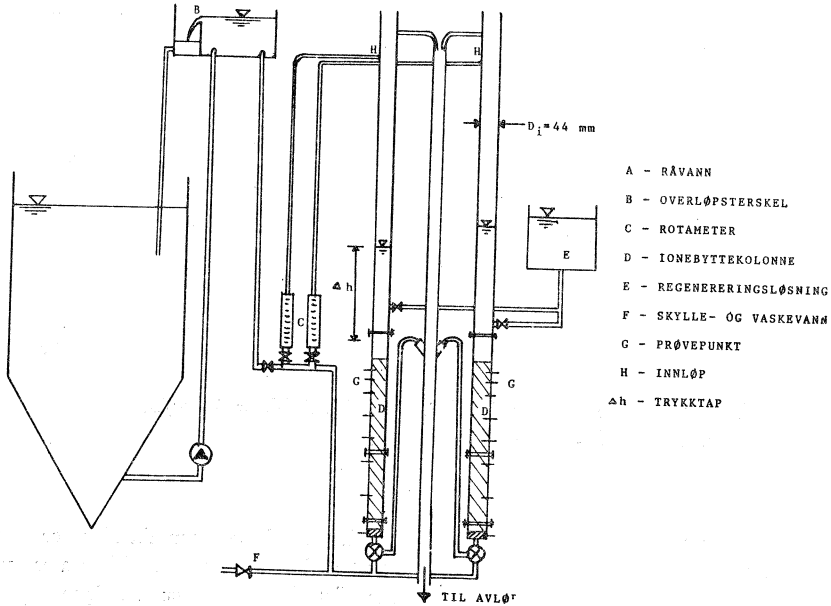
Holder man filterhastigheten konstant, f.eks. 10 m/h, vil renseeffekten øke med økende dybde, men kontakttiden vil øke proporsjonalt med dybden. Det som er avgjørende ved dimensjonering av anlegg, er imidlertid belastningen pr. volumenheter av kolonnen ( $fv/h = \text{filtervolum}/\text{time}$ ), eller med andre ord kontakttiden,  $t_k$ . Figur 5 viser resultater for en belastning på 16,7 fv/h ( $t_k = 3,6$  min.).

Figuren viser at renseeffekten er den samme for ulike hastigheter og kolonne-

lengder så lenge kontakttiden er den samme. Siden gjennombruddskurva er ganske flat kan man sammenligne renseeffekten,  $(1-c/c_0) 100$ , ved ulike kontakttider ved å beregne  $c/c_0$  ved en vanngjennomgang på 1000 filtervolum. Dette er vist på figur 6 for to ulike råvannskonsentrasjoner.

Figuren viser hvordan renseeffekten øker med økende kontakttid, og at renseeffekten for en gitt kontakttid avtar når råvannskonsentrasjonen øker. Nødvendig kontakttid vil være avhengig av krav til renseeffekt og lengden på hver syklus mellom regenerering. En reduksjon i kontakttid vil redusere volumet på anlegget, men det vil også redusere lengden på hver syklus, dvs. oftere behov for regenerering.

Valg av kolonnelengde vil derfor bli en avveining mellom arealbehov og trykktap gjennom kolonnen. Trykktapet øker tilnærmet proporsjonalt både med kolonnelengden og filterhastigheten. Når man holder kontakttiden konstant, vil dessuten hastigheten øke proporsjonalt med leng-



Figur 4. Forsøksanlegg.

den på kolonnen, slik at trykktapet vil øke tilnærmet proporsjonalt med kvadratet av kolonnelengden for en gitt kontakttid. Meget liten kolonnелengde vil imidlertid medføre stort arealbehov, slik at en kolonnелengde på ca. 1 meter trolig vil være gunstig.

#### Turbiditet.

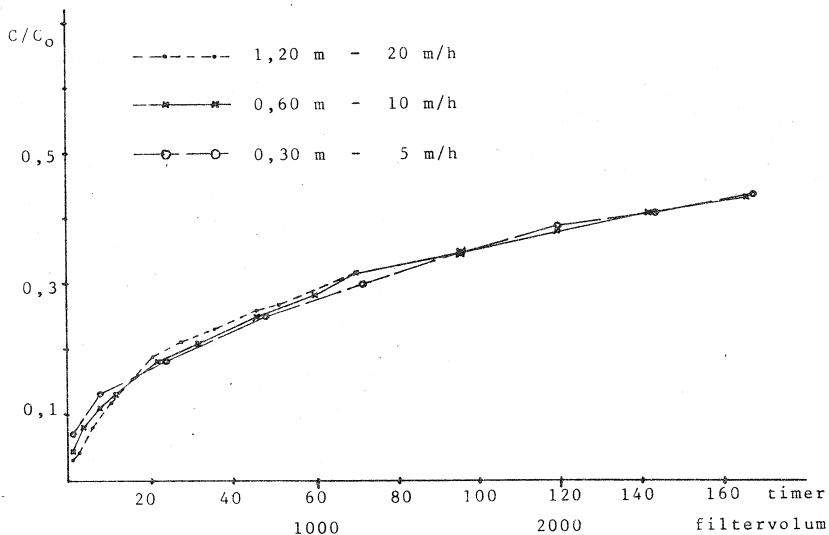
Tidligere forsøk (Halle, 1979) med tilsetting av bentonitt for å øke turbiditeten, viste at renseseffekten med hensyn på humus ble betydelig lavere ved høy turbiditet. Turbiditeten ble øket fra ca. 1,0 NTU til 15 NTU i denne forsøksserien, og i starten ble turbiditeten redusert med ca. 40% gjennom kolonnen, men den

økte raskt mot turbiditeten til råvannet.

Dette indikerer derfor at ionebytting alene ikke egner seg for rensing av vann med høy turbiditet, både fordi dette reduserer renseseffekten m.h.p. humus, men også fordi det vil være nødvendig å redusere turbiditeten ytterligere på annen måte.

#### Temperatur og pH.

Effekten av endringer i temperatur og pH er undersøkt ved hjelp av isotermforsøk. Forandring av pH-verdien ved forsøkene viser en liten økning av effektiviteten med avtakende pH. Det er imidlertid vanskelig å si med sikkerhet hvordan dette vil slå ut i kolonneforsøk, siden pH-verdien varierer betydelig både med



Figur 5. Resultater for en belastning på 16,7 fv/h,  $C_o = 0,160$  E/cm.

dybden i kolonnen og med tiden i løpet av en belastningsperiode.

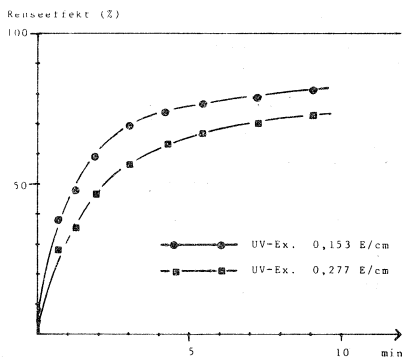
Forsøk med temperaturer på 10°C og 20°C viser noe høyere effektivitet ved den høyeste temperaturen. Kontakttiden, 24 timer, er den samme ved disse forsøkene, og en kan ikke forvente at fullstendig likevekt er oppnådd. Forskjellen i effektivitet er derfor et uttrykk for at diffusjonshastigheten avtar med avtakende temperatur, og dette vil trolig også ha betydning ved kolonneforsøk. Hvor mye dette vil redusere renseseffekten, er vanskelig å si før man har gjennomført kolonneforsøk med ulike temperaturer.

### Regenerering.

Som regenereringsløsning brukes enten natronlut eller en alkalisk koksaltløsning avhengig av type ionebytter. Det er også fordelaktig å varme opp løsningen til 30-

40°C (Rüffer/Schilling, 1977). Mengden regenereringsløsning som trengs er ca. 3 filtervolum, noe som går fram av figur 7.

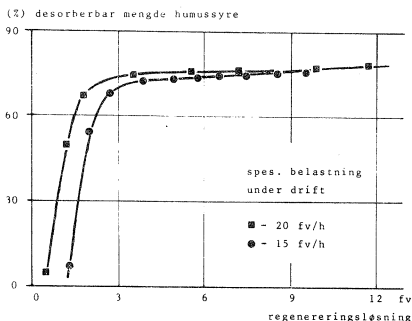
Selve regenereringen tar ca. en time, mens det i tillegg går med en del tid ved



Figur 6.

Renseeffekt som funksjon av kontakttid,  $t_k$ , ved en vanngjennomgang på 1000 fv.

tilbakespyling av kolonnen før regenerering, og utvasking av regenereringsløsningen etterpå før neste syklus kan startes opp. Total avbruddstid for regenerering kan derfor bli 3–4 timer.



Figur 7.

*Regenereringsforløp for humussyre ved en sterk basisk ionebytter. (Rüffer/Schilling, 1977).*

I følge Kölle (1979) kan regenereringsløsningen brukes om igjen 7–8 ganger uten at dette går ut over effektiviteten av regenereringen. Innhold av koksalt og lut må da justeres mellom hver regenerering. Ombruk av regenereringsløsning vil være av stor betydning for driftsutgiftene ved slike anlegg. Dette gjelder både for bruk av kjemikalier til regenerering, og disponering av regenereringsløsningen etter bruk.

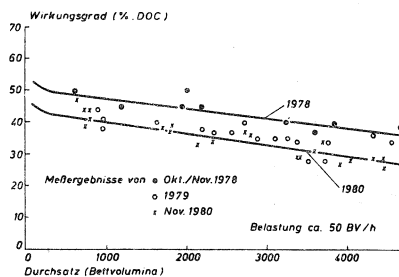
### Langtidseffekter.

Hvor lenge man kan bruke en slik ionebyttemasse før det må skiftes ut, vil være av stor betydning for økonomien til prosessen. En produsent av slik masse hevder at den kan brukes i 10 år uten tap av kapasitet, og Rüffer/Schilling

(1977) har heller ikke påvist noe tap av effektivitet gjennom laboratorieforsøk over 2 år. I Hannover i Vest-Tyskland har ionebytting vært brukt som sluttrensing for humusforbindelser i grunnvann. Ionebytteanlegget har en kapasitet på 2500 m<sup>3</sup>/h og har vært i drift siden juli 1978.

I løpet av de 3 første driftsårene har man registrert en viss reduksjon i renseseffekten som vist på figur 8. I en rapport fra vannverket (Stadtwerke Hannover AG, 1981) peker man på flere mulige årsaker til denne reduksjonen. Tap av ionebyttemedium på ca. 3% pr. år p.g.a. mekanisk slitasje er en mulighet. Dette medfører kortere kontaktid og flere filtervolum mellom hver regenerering, men er for lite til å forklare hele reduksjonen i renseseffekt.

Det som trolig er hovedårsaken er såkalte «fyllingseffekter» p.g.a. resirkulering av regenereringsløsningen, dvs. at ionebytteren binder en del av humusstoffene irreversibelt. Man har nå startet laboratorieforsøk for å finne egnede tiltak mot dette.



Figur 8.

*Renseeffekt for humustjerning ved en belastning på 50 fv/h.  $C_0 = 7,3$  mg/l DOC. (Stadtwerke Hannover AG, 1981).*



## Konklusjon.

Resultatene viser at ionebytting kan benyttes for rensing av humusholdig drikkevann. Hvor godt egnet denne prosesse ner i et gitt tilfelle, vil bl.a. være avhengig av råvannets sammensetning (humusinnhold, turbiditet, ...) og hvilke krav man setter til drikkevannet. I hvilken grad humusinnholdet reduseres, vil først og fremst være avhengig av belast-

ningen i fv/h, dvs. kontakttiden. En annen faktor som vil kunne være av betydning, er temperaturen på vannet. Regenerering av ionebyttmassen er relativt enkelt. Imidlertid vil optimalisering av regenereringsprosessen, bl.a. når det gjelder ombruk av regenereringsløsning, være av stor betydning for driftsutgiftene ved prosessen.

## LITTERATUR

- Berg, H.:* Über de Aufnahme organischer Stoffe und anorganischer Anionen in Oberflächenwasser durch makroporöse Anionenaustaucher. Mitteilugen der Vereinigung der Gosskesselbetreiber. Heft 2. April 1969, s. 132—143.
- Halle, O.:* Ionebytting for fjerning av humus fra drikkevann. Hovedoppgave, Institutt for vassbygging, NTH, 1979.
- Kim, B. R., Snoeyink, V. L., Saunders, F. M.:* Adsorption of organic compounds by synthetic resins. Journal WPCF, 48, s. 120—133. 1976.
- Kölle, W.:* Humic acid removal with macroreticular ion exchange resins at Hannover. Nato-Congress, April/May 1979, Reston Ving, USA.
- Rüffer, H., Schilling, J.:* Die Aufbereitung huminsäurehaltigen Oberflächwasser durch Flockung und Adsorption an makroporösen Ionenaustachharzen und übertragung der Ergebnisse auf ähnliche Wasser, Technische Universität Hannover, Oktober 1977.
- Slomka, T.:* Entwicklung weitergehender Abwasser reinigung durch Einsatz von Flockung, Mehrschichtfiltern und markoporösen Adsorperharzen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover. Februar 1982.
- Stadtwerke Hannover AG:* Erfahrungen bei Aufbereitung eines reduzierten huminstoffhaltigen Grundwassers im Wasserwerk Fuhrberg der Stadtwerke Hannover AG. Hannover, 1981.
- Weber, W. J. jr.:* Physicochemical processes for water quality control. Chapter 6: Ion exchange, 1972.