

# Humusfjerning ved ionebytting

Av Dag Hongve og Erik Bergan

Begge forfatterne er ansatt ved Statens Institutt for Folkehelse.

## INNLEDNING

Et høyt innhold av humusstoffer i vannkildene er et av hovedproblemene i norsk drikkevannsforsyning. (Bergan 1985). Utvikling av metoder for humusfjerning har derfor vært en prioritert oppgave innen norsk drikkevannsforskning de siste år. Humusfjerning er spesielt et problem for små vannverk der rensing ved hjelp av kjemisk felling ikke har vært ansett for regningssvarende. Bruk av ionebytteranlegg med en sterk basisk anionebytter har i denne sammenheng gitt lovende resultater (Brattebø et al. 1987).

Prinsippet for denne prosessen er at vannet passerer gjennom en kolonne med et ionebytter-resin som er ladet med klorid. Negative ioner kan overta kloridionenes plass på resinet. Prosessen er reversibel, og når resinets kapasitet er oppbrukt, kan det regenereres til den opprinnelige form. Effektiviteten av ionebytterbehandling avhenger blant annet av de aktuelle ionenes affinitet til resinet. Effekten kan også være kinetisk begrenset, dvs. at reaksjonen av ulike grunner tar lang tid i forhold til den tida vannet tillates å oppholde seg i anlegget.

Humusstoffer i vann består av store molekyler som har negativ

ladning på grunn av dissosierte karboksylgrupper (COH<sup>-</sup>). Molekylene størrelse begrenser muligheten til å trenge inn i resinet og begrenser prosessens effektivitet og kapasitet. Makroporøse ionebytter-resin gir størst effekt. Her lettes inntrengningen ved at kulene er forsynt med store porer. Elektronmikroskopisk undersøkelse av resin som er mettet med humus, tyder imidlertid på at humus likevel for det meste bindes til overflaten (Bergan og Myhrstad 1986). Dette har reist spørsmål om humusfjerningen i stor grad kan skyldes adsorpsjon og koagulering på overflata og i mindre grad ionebytte.

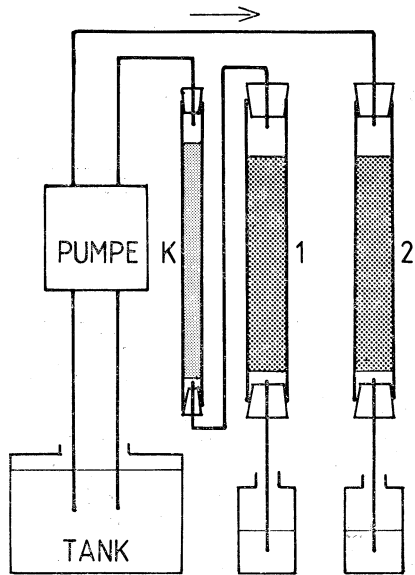
Uorganiske anioner som er tilstede i vannet, kan også byttes ut. Ved ionebytting må en derfor også vente endring i vannets uorganiske ionesammensetning. Reduksjon i alkalitet kan medføre pH-senkning slik at vannet får korrosive egenskaper. Før slikt vann distribueres, må det behandles for å øke pH og alkalitet i henhold til gjeldende normer for drikkevannskvalitet (Statens Institutt for Folkehelse 1986).

Resinets relativt lave kapasitet for humusopptak begrenser prosessens anvendelighet. Regenerering kan være en kostnadskrevende pro-

sess med hensyn både til arbeid og kjemikalier. Selv om regenereringen kan automatiseres, vil modifikasjoner som kan gi lengre driftssykluser være av stor verdi. Et seriekoplett system med kontinuerlig motstrøms prosess som er utprøvet ved SINTEF-NHL, har vist seg å gi betydelig gevinst (Brattebø et al. 1987).

Ved Statens Institutt for Folkehelse har vi gjort noen laboratorieforsøk for å se om det var mulig å lage en integrert prosess av alkalisering og ionebytting for å produsere en mindre aggressiv vannkvalitet. Dette kan eksempelvis tenkes gjort ved å bytte ut humus med basiske anioner, f.eks. karbonat, som vil gi alkalisk og bufret vann. Dessverre er det ikke mulig å lade det aktuelle resinet med karbonat. Lading med hydroksid er mulig, men fører til svært høy pH. Et annet alternativ er å alkalisere vannet før eller etter ionebytteprosessen.

I denne sammenheng ble det observert at tilsetning av kalk, i form av oppløst av marmor, virket til å øke prosessens effektivitet og resinets kapasitet. Andre alkaliseringmidler (soda og lut) som også ble forsøkt, hadde den motsatte virkning. Forsøkene ble lagt opp for å belyse hvordan effekten av kalk kunne utnyttes i praksis, og hvilken kapasitetsøkning som eventuelt kunne oppnås for en gitt vannkvalitet. Ved hjelp av et kjemisk analyseprogram har vi også forsøkt å belyse de kjemiske reaksjonsmekanismer som er i funksjon.



Figur 1.

*Forsøksoppsett for ionebytting.*  
*K: kolonne med finknust marmor,*  
*1 og 2: ionebytterkolonner med*  
*Lewatit MP 500 A.*

#### EKSPERIMENTELT

Til forsøkene er det brukt en ionebytter som tidligere har vist seg mest effektiv til fjerning av humus: Levatit MP 500 A (Bayer). Vann ble hentet fra Store Skiren, vannkilde for Nord-Odal vannverk, fargetall 100, pH 5.0. Det ble brukt to identiske ionebytterkolonner (fig. 1). Diameteren var 40 mm og påfyllingshøyden 25 cm. Pumpehastigheten var 20 ml/min. I kolonne 1 ble vannet pumpet gjennom uten forbehandling. Før kolonne 2 var det montert et filter fylt med finknust marmor der vannet oppnådde

alkalitet på 0,35 mekv/l, kalsiumkonsentrasjonen økte med 7 mg/l og pH steg til 8,5. Forsøket ble kjørt to ganger.

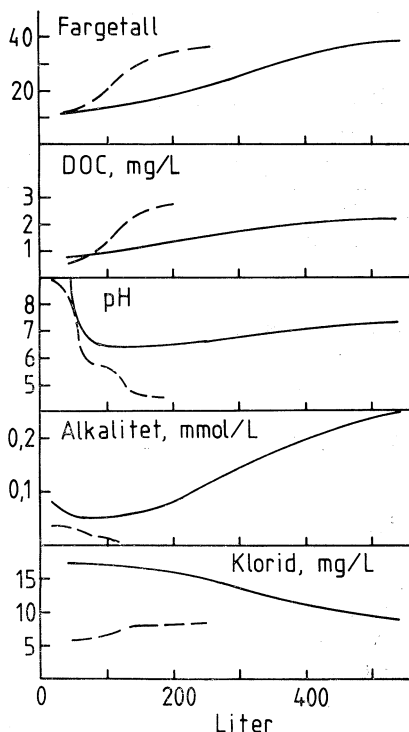
## RESULTATER

Behandlingen med kalksteinfilter førte til at vannet ved innløpet til ionebytter 2 hadde høyere verdier for pH, alkalitet, kalsiumkonsentrasjon og fargetall. Konsentrasjonen av oppløst organisk karbon (DOC) var uforandret, og det var ingen andre målbare kjemiske forandringer som skyldtes kalksteinsfilteret. I ionebytterne var kapasiteten dobbelt så stor for kalket som for ukalket vann. Kapasiteten er i denne sammenheng definert som den mengde vann som kan behandles før en på forhånd fastsatt verdi for fargetallet overskrides. Utviklingsforløpet for fargetall og endel kjemiske parametre er vist i fig. 2. Det var ingen signifikant forskjell mellom de to forsøkskjøringene.

Utviklingsforløpet for DOC var det samme som for fargetallet, men prosentvis fjerning var høyere for DOC.

I begge kolonner ble det i begynnelsen av syklusene registrert høye pH-verdier til tross for at disse på forhånd var gjennomvasket med destillert vann til utløpet hadde pH 6.

Begge vanntyper hadde i begynnelsen av syklusen relativt lav alkalitet. For ukalket vann forsvant alkaliteten raskt. Med kalket vann fikk alkaliteten, etter et lite innledende avtak, omtrent samme variasjonsforløp som fargetallet.



Figur 2.

Utviklingen av noen vannkvalitetsparametre som funksjon av volum ionebyttet vann. Stiplet linje: kolonne 1 (ukalket), heltrukket linje: kolonne 2 (kalket).

I kalket vann var variasjonsmønstret for klorid det motsatte av det som skjedde for fargetall og alkalitet. I ukalket vann var klorinnholdet til å begynne med lavt, samtidig med høy pH, og det økte etterhvert til relativt konstant konsentrasjon. Sulfat ble under hele forsøket redusert til ikke påviselige konsentrasjoner i begge kolonner.

## DISKUSJON

Ionebudsjettet for prosessen omfatter alle de berørte ioner. Ved siden av humus er det hydrogenioner, hydrogenkarbonat, sulfat, klorid og aluminium (som fjernes som aluminat ved høy pH). Ionebudsjettet viser at ett mg oppløst organisk karbon som fjernes fra kalket vann tilsvarende  $8,7 \pm 1,7 \mu\text{ekv}$ , og fra ukalket vann  $10,9 \pm 1,2 \mu\text{ekv}$ . Det er ingen tendens til systematisk variasjon i løpet av syklusene. Verdiene er i god overensstemmelse med det som er fremkommet i nyere målinger av karboksylgrupper i humus i norske innsjøer (Røgeberg 1987). Det kan derfor tyde på at prosessen hele tiden er en ekte ionebytteprosess der alle tilgjengelige bindingssteder er aktive. Den lavere verdien for aktive bindingssteder i kalket humus kan skyldes at noen av disse okkuperes permanent av kalsium.

Det kan tenkes ulike grunner til at oppløsning av kalsiumkarbonat påvirker ionebyttedefektiviteten. Både laddings- og bindingsforhold kan påvirkes. Humusstoffer inneholder svakt sure karboksylgrupper som bare delvis er dissosiert ved lav pH. Ved pH-hevning øker dissosiasjonsgraden, og derved humusmolekylenes negative ladning. Dette kan bidra til at de bindes raskere og fastere til resinet. Siden en tilsvarende virkning ikke ble oppnådd med andre baser enn kalk, kan dette likevel ikke forklare den observerte virkning.

En kjent effekt av kalk i humusvann er at humusmolekylenes aggregerer og felles ut (Gjessing 1976).

En ionebytter vil bli mer effektiv hvis det til hvert bindingssted knyttes større humusaggregater enn det som finnes i vannet opprinnelig. Tilsetning av natriumholdig base kan ha den motsatte effekt ved at toverdige ioner i humuskomplekset erstattes av natrium slik at aggregater splittes opp. Men når det som vist ovenfor, ser ut til at nær samtlige av humusmolekylenes karboksylgrupper er aktive som bindingssteder i ionebytteprosessen, virker heller ikke dette som noen fullgod forklaring.

En tredje mulighet, som ikke er undersøkt videre, er at kompleksering av kalsium fører til strukturelle endringer i humusmolekylenes som også forandrer deres kjemiske egenskaper, f.eks. karboksylgruppenes pK-verdier, som igjen kan gi endrede likevekter ved binding til resinet.

Andre undersøkelser av ionebytteprosessen ved batchforsøk (der humusvann og ulike mengder ionebyttermasse ristes til likevekt har innstilt seg) har vist at dette er en uselektiv prosess der de prosentvise reduksjoner i fargetall og organisk karbon er tilnærmet like (Fettig 1988). I våre forsøk ble det for begge kolonnenes vedkommende observert at effekten var bedre for DOC enn for fargetall. Forholdet fargetall/DOC i ionebyttet vann var langt høyere enn det som normalt finnes i humusvann. Dette tyder på at prosessen best tar hånd om lavmolekylære og lite fargede humusfraksjoner, mens høymolekylære og sterkere fargede fraksjoner lettere passerer. Forholdet fargetall/

DOC var i gjennomsnitt 9,4 i den fraksjonen som ble fjernet, mens det var 15,6 i behandlet vann. Andre foresøk har vist at fargen på de fraksjoner av humusstoffer som fjernes i en ionebytterkolonne, øker med økende oppholdstid. Det organiske stoffet som har minst farge og lavest molekylvekt absorberes meget raskt (Hongve, i trykk). Dette kan ha praktisk betydning fordi lavmolekylære stoffer trolig har størst betydning for mikrobiell vekst i vannverkenes ledningsnett. Reduksjon av organisk innhold bør i så fall tillegges større vekt enn fargereduksjon.

De forhøyede alkalitets- og pH-verdiene i begynnelsen av syklusene kan skyldes at ionebytteren ved regenerering i noen grad blir ladet med hydroksidioner som avgis lettere enn klorid. All alkalitet fra kolonnen med ubehandlet råvann må ha hatt dette som kilde. Innløpsvannet til den andre kolonnen hadde alkalitet på 0,31 mekv/l. Etter ionebytting avtok dette i begynnelsen av syklusen til 0,05 mekv/l (—83%), og økte deretter relativt raskt. Etter 535 l var det bare 21% som ble fjernet, mens reduksjonen i fargetall og DOC var hhv. 61% og 76%. Forløpet viser at resinet har mindre affinitet til hydrogenkarbonat enn til andre anioner — inkludert humus. Dette innebærer at høy alkalitet på råvannet i liten grad vil berøre resinets kapasitet til humusfjerning.

Den totale effekt av at vannet får løse opp kalsiumkarbonat før ionebyttingen blir en mer effektiv ionebytteprosess, og dessuten vann som

er mindre korrosivt på grunn av høyere pH og alkalitet. I ugunstig retning trekker det at vannet også får høyere kloridinnhold på grunn av ionebytte av hydrogenkarbonationer.

Hvis det benyttes et system med seriekoblede filter, fører dette naturligvis til at alkaliteten berøres sterkere. En måte å kompensere for dette på kan være å erstatte støttelagene av sand i ionebytterkolonnene med finknust marmor, slik at alkalitet og pH oppjusteres etter hvert trinn. Marmoroppløsningen vil imidlertid bli mindre etter hvert, fordi vannets naturlige  $\text{CO}_2$ -innhold blir forbrukt. Hvordan dette vil virke i praksis må utprøves i fullskalaforsøk med en aktuell vannkvalitet. Hensikten er i første rekke å utforme en prosess som er enkel og driftssikker og velegnet for små vannbehandlingsanlegg. Ved større anlegg kan dosering av  $\text{CO}_2$  til råvannet være aktuelt.

## KONKLUSJON

Bruk av anionebytting til fjerning av humus fra drikkevann har vært utprøvd med gode resultater. Ionebalanseberegninger viser at alle karboksylgrupper er aktive og erstatter klorid ved binding til resinet. Prosessen kan være mer effektiv til fjerning av organisk karbon enn farge. Fjerning av organisk karbon bør trolig tillegges størst vekt. Ved ionebytting byttes også vannets uorganiske anioner ut med klorid, og resultatet kan bli en meget sur og aggressiv vannkvalitet. Oppløsning av kalk i vannet før ionebyt-

ting kan gi alkalitet til behandlet vann. Dessuten kan det føre til at resinets kapasitet øker så mye at regenereringsfrekvensen kan halveres. Prosessen er enkel og egner seg særlig for små vannverk. Fullskalaforsøk for videre optimalisering bør iverksettes.

#### REFERANSER

- Bergan, E., 1985. Analyse av humussituasjonen i kildene til norske vannverk > 100 p., med kostnadsanalyse for humusfjerning — fylke og landsoversikt. SIFF-SK rapport nr. 55.
- Bergan, E. og Myhrstad, J. A., 1986. Laboratorieforsøk for fjerning av humus med ionebytter. *Vann* 21/1: 61—67.
- Brattebø, H., Ødegaard, H. og Halle, O., 1987. Ion exchange for the removal of humic acids in water treatment. *Water Res.* 21/9: 1045—1052.
- Fettig, J., 1988. Sorpsjonsprosesser (ionebytting og aktivt kull) for fjerning av humus. I: Ødegaard, H. (red). *Metoder for fjerning av humus i drikkevann*. Tapir, Trondheim. s. 87—111.
- Gjessing, E. T., 1976. Physical and chemical characteristics of aquatic humus. Ann Arbor Science Publishers. Ann Arbor.
- Hongve, D., i trykk. Anion exchange as a potential method for humus removal in drinking water treatment. *Sci. Total Environ.*
- Røgeberg, E. J. S., 1987. A coulometric Gran titration method for the determination of strong and weak acids in freshwater. *Acid Rain Res. Report 12/1987*. Norsk institutt for vannforskning.
- Statens Institutt for Folkehelse, 1987. G2 — Kvalitetsnormer for drikkevann.