

Restmetall i drikkevann

Av Torgeir Saltnes*
Hallvard Ødegaard**
Bjørnar Eikebrokk***

* Stipendiat Inst. for Vassbygging, NTNU
** Professor Inst. for Vassbygging, NTNU
*** Dr. ing./Forsk.sjef Avd. Vannrensing og
VA, SINTEF kjemi

Sammendrag

Konsentrasjonen av restmetall i drikkevann er bestemt av løseligheten av utfelt metall-hydroksid, som er sterkt pH avhengig. Dette er tilfelle der hvor vannbehandlingen effektivt fjerner partikulært materiale. Mengden av løst metall påvirkes også av temperatur og vannets innhold av organiske og uorganiske forbindelser som for eksempel humus. På grunn av dette kan ikke løselighets-diagram basert på kjente kjemiske likevekter brukes direkte til å finne optimale betingelser for koagulering. Resultater fra denne undersøkelsen viser at råvannets innhold av humus påvirker konsentrasjonen av løst metall. Ut fra målingene som er gjort er det funnet fram til optimale pH betingelser, med tanke på restmetall, for koagulering av humus-vann med flere forskjellige koagulanter.

Innledning

I Norge er største tillatte konsentrasjon for restmetall i drikkevann satt til 0,1 mg/l der hvor metallet brukes i behandlingen av vannet. Der hvor det ikke brukes et metallsalt i behandlin-

gen er største tillatte konsentrasjon 0,2 mg/l med en veiledende verdi på 0,05 mg/l. EU direktivet setter en grense på 0,2 mg/l for jern og aluminium som er de vanligste metall-baserte koagulanter brukt i drikkevanns-behandling.

Metaller som er tilstede i drikkevannet har sin opprinnelse fra råvannet eller som følge av tilsetning av metallsalter i koagulering/flokkulering ved vannbehandlingen.

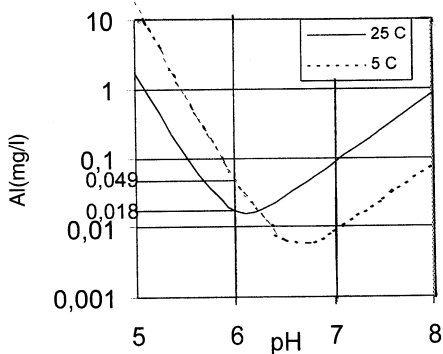
Jern og aluminium (og andre metaller) i vannet finnes på løst eller fast form. Vannets pH, temperatur og innhold av organiske og uorganiske forbindelser bestemmer hvor mye metall som foreligger på løst eller fast form. Løste metall ioner og hydrolyserte former av disse blir som regel fjernet i vannbehandlingen ved utfelling av fast metall hydroksid. Denne utfellingen oppnår man mest effektivt ved en pH for minimum løselighet av metallet.

Aluminium i vann

Løseligheten av aluminium kan studeres som funksjon av pH i et løselighetsdiagram. Figur 1 viser et slikt diagram. Kurven i figur 1 forutsetter

likevekt med utfelt aluminium hydroksid og er en teoretisk tilnærming. Område over kurven representerer forhold hvor fast aluminium hydroksid, $Al(OH)_3$, eksisterer.

Konsentrasjonen av aluminium som må være i vannet, ved en bestemt pH, for å få utfelt $Al(OH)_3$ kan avleses på y-aksen. Den heltrukne linjen representerer løseligheten ved 25°C, og den stiplede ved 5°C. Når temperaturen i vannet synker, øker pH for minimum løselighet. Dersom et vann blir behandlet ved pH 6 hele året, fører dette til høyere restaluminium om vinteren (vist i figuren). Ved pH over ca 6 er forholdet mellom løseligheten i varmt og kaldt vann motsatt.



Figur 1 Løselighetsdiagram for aluminium i likevekt med $Al(OH)_3$. (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ og $Al(OH)_4^-$ er brukt for å konstruere diagrammet da disse forbindelsene best beskriver et virkelig system, [Van Benschoten & Edzwald, 1990]).

Eksperimentelt

For å kartlegge løseligheten av aluminium eksperimentelt, ble det utført forsøk med to råvannskvaliteter. RV 15, med et fargeinnhold på ca 15 mg Pt./l, og RV 50 med et fargeinnhold på

ca 50 mg Pt./l. RV 15 var kranvann fra VIVA (Vannbehandlingsanlegget i Trondheim), og RV 50 var kranvann tilsatt små doser humuskonsentrat i form av regenererings-løsning fra et ionebytteranlegg. Temperaturen på vannet var ca 10°C. Vannkvalitetsparametre er presentert i Tabell 1.

	RV 15	RV 50
Farge (mg Pt./l)	13	50
pH	8-8,5	8-8,5
Alkalitet (mmol/l)	1,0	1,0
Kalsium (mg/l)	20	20

Tabell 1 Vannkvalitet for de to anvendte råvann

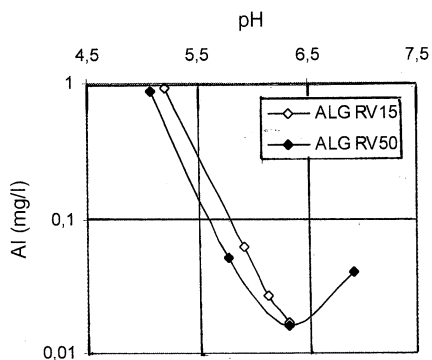
Råvannet ble koagulert med aluminium-sulfat (ALG) og pre-polymerisert aluminiumklorid (PAX-16) i et pilotanlegg for koagulering og direktefiltrering. Etter pH-justering av råvannet med HCl ble koagulant tilsatt i en rørmikser med et trykktap på ca 0,2 m. Det ble tatt ut prøver av koagulert vann etterhvert som mengde tilsatt HCl gradvis økte. Prøvene ble pH-analysert i laboratoriet, og filtrert gjennom et membran filter med pore størrelse 0,2 µm. De filtrerte prøvene ble analysert mht total aluminium konsentrasjon i en ICP-MS (Indusert Koblet Plasma - Masse-spektrofotometer), og denne fraksjonen blir heretter omtalt som løst aluminium. Membranfiltrering gjennom filter med porestørrelse 0,45 µm, er ofte brukte for å skille løst fra fast stoff i drikkevannanalyse. Forsøk har imidlertid vist at kolloidale utfellings-produkter fra aluminiums-salter kan være mindre enn 0,45 µm [Jekel & Heinzmann, 1989].

Tabell 2 viser hvilke koagulantdoser som ble brukt for de forskjellige råvann. Dosene ble valgt for å optimalisere humus- fjerningen i etterfølgende direktefiltrering.

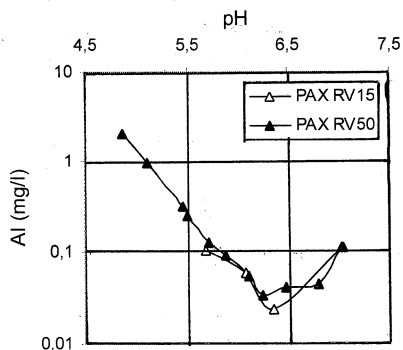
	RV 15	RV 50
ALG (mg Al/l)	1,0	3,0
PAX (mg Al/l)	0,8	2,5

Tabell 2 Anvendte doser ved ALG og PAX koagulering av RV 15 og RV 50.

Figur 2 og 3 viser de målte konsentrasjoner av løst aluminium ved henholdsvis ALG koagulering og PAX koagulering av de to anvendte råvann.



Figur 2 Løst aluminium ved ALG koagulering av RV 15 og RV 50.



Figur 3 Løst aluminium ved PAX koagulering av RV 15 og RV 50.

Diskusjon

I det lave pH området består løst aluminium hovedsakelig av forbindelsene Al^{3+} og $Al(OH)^{2+}$ ved bruk av ALG, og koaguleringsmekanismen er hovedsakelig adsorpsjon og ladningsnøytralisering. Koagulering ved pH rundt 5,5 gir normalt meget god farge fjerning, men det kan lett oppstå problemer med for høye restaluminium-verdier pga løseligheten ved så lav pH (ca 0,3-0,5 mg/l). Ved en pH verdi på ca 6,4 er aluminium minst løselig, og ved denne pH verdi blir det felt ut mest aluminium-hydroksid. Ved høyere pH er den løste delen av aluminium dominert av $Al(OH)_4^-$, som bærer negativ ladning og dermed ikke er så effektiv til å koagulere humus.

Effekt av organisk materiale

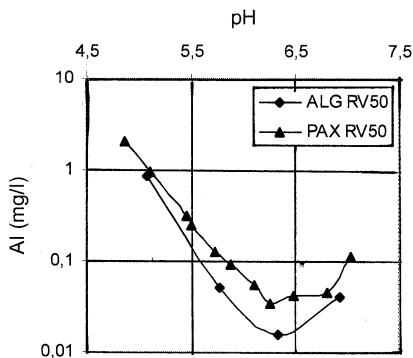
Figur 2 viser at løseligheten av aluminium, i det pH området som er mest aktuelt for direktefiltrering (5,5-6,5), er høyest for råvann med lavt fargetall (RV 15). TOC verdiene for RV 15 og RV 50 er henholdsvis ca 2,5 og 5,5 mg/l. Forsøk har vist at dersom man fjerner "all" fargen er det fortsatt en del TOC igjen. Det er rimelig å anta at en del TOC i vannet ikke er farge-TOC, og at slik TOC er vanskelig å koagulere. Farge antas i hovedsak å være assosiert med større og lettere koagulerbare humusmolekyler. Forholdet mellom farge og TOC er forskjellig for de to råvannene, hvor RV 15 har lavest farge/TOC forhold. For RV 15 er dermed andelen av vanskelig koagulerbar TOC større enn for RV 50. Den høyere løseligheten av aluminium i RV 15 kan trolig forklares ved TOC-ens vanskelig koag-

ulerbarhet, pga dominans av humus med mindre molekylvekt.

Humusmolekylene i vannet har en tendens til å danne løselige komplekser med kationer, og overflatekomplekser med utfelt hydroksid [Jekel & Heinzmann, 1989]. Kompleksdannelsen fører til at løseligheten av aluminium øker, og at en del av den tilsatte mengde aluminium ikke er effektiv i koaguleringen. Et overskudd av aluminium må til for å koagulere de organiske kompleksene, og dermed oppnå lave restaluminium konsentrasjoner. Klute (1990) hevder at kompleksdannelsen skjer veldig raskt, for monomere forbindelser innen mikrosekunder og for polymere forbindelser innen 1 sekund. Utfelling av aluminiumhydroksid er noe tregere, og skjer i de påfølgende 1-7 sekunder.

Figur 3 viser løseligheten av aluminium i RV 15 og RV 50 koagulert med PAX. Forskjellen i løselighet for de to råvann er i dette tilfellet minimal på sur side av minimum løselighet. Pre-polymerisert aluminiumklorid (PAX) danner andre hydrolyse produkter i vann enn aluminium sulfat (ALG). Koagulering med ALG gir hovedsakelig monomere forbindelser som Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ og $Al(OH)_4^-$. Ved PAX koagulering er en del av de løste forbindelsene polymere, som for eksempel $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Løselighetskurven blir i første rekke bestemt av hvilke forbindelser som dannes. Fra figur 3 ser det ut som om innholdet av organisk materiale innvirker på løseligheten av aluminium ved PAX koagulering for pH verdier rundt minimum løselighet. Det kan skyldes de polymere forbindelsenes evne til å danne løselige komplekser med humusen i vannet, noe som gir alu-

minium en høyere løselighet i vann med høy farge. I figur 3 har løselighetskurvene en knekk oppover mot høyere løselighet på den sure siden av minimum. Dette kan skyldes at en polymer forbindelse dominerer i det pH område ved PAX koagulering, eller at det dannes et løselig organisk eller uorganisk kompleks.



Figur 4 Løst aluminium i RV 50 koagulert med ALG og PAX.

I figur 4 er løseligheten av aluminium ved koagulering av RV 50 med ALG og PAX sammenlignet. Aluminium har høyere løselighet når den er tilsatt som PAX enn ved bruk av ALG. Dette gjelder også i RV 15, og skyldes trolig dannelse av mer løselige Al-forbindelser (polymere).

I tabell 3 er det gitt en oversikt over hvilke pH områder man må operere innenfor for å overholde grenseverdien på 0,1 mg Al/l ved de gitte betingelser.

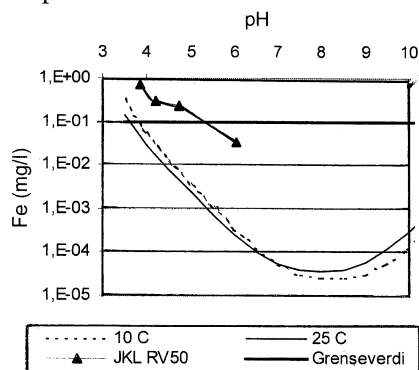
	RV 15	RV 50
ALG	5,8-7,4	5,6-7,4
PAX	5,7-7,0	5,8-7,0

Tabell 3 Optimalt pH område for å klare restmetall-kravet (0,1 mg/l)

Dette er grenseverdier for løst aluminium og forutsetter god fjerning av partikulært aluminium. Forsøk med koagulering-direktefiltrering har vist at turbiditeten på det filtrerte vannet under normale driftsbetingelser må være lavere enn ca 0,2 NTU, for at bidraget fra partikulært aluminium ikke skal overstige største tillatte verdi.

Jern i vann

Generelt har jern en lavere løselighet enn aluminium. Dette kan vi se i figur 5, hvor teoretisk løselighet for jern er vist. Den teoretiske løseligheten for jern ved 10 og 25 grader C er sammenlignet med eksperimentelle verdier. RV 50 er koagulert med 7,0 mg Fe/l tilsatt som JKL (jern-klorid-sulfat), og verdiene er kommet frem på samme måte som resultatene for aluminium. Vannets temperatur under filtreringen var ca 10⁰ C. Vi ser her at den målte løseligheten er større enn den teoretiske for 10⁰ C vann temperatur. Forskjellen skyldes i stor grad kvaliteten på det aktuelle råvannet. Et reelt råvann inneholder organiske og uorganiske forbindelser som gir vannet andre egenskaper enn et "teoretisk" råvann.



Figur 5 Teoretisk løselighet for jern ved 10 og 25 grader C, sammenlignet med eksperimentelle data.

Ved koagulering med jern-baserte koagulanter, er optimal pH for fjerning av organisk materiale lavere enn for aluminiumskoagulanter. Figur 5 viser at pH minst bør være i overkant av 5 for at løst jern ikke skal overstige 0,1 mg/l for det aktuelle råvannet.

Temperaturavhengigheten for løst jern følger samme trend som for løst aluminium. Ved pH verdier lavere enn minimum løselighet (sur side) er jern mer løselig i kaldt vann enn i varmt. Det motsatte gjelder for høyere pH verdier, i dette tilfelle høyere enn 7,5. Som for aluminium kan det med jern oppstå motsetninger i optimalt pH område mellom fjerning av organisk materiale (som humus) og restmetall. Dette er avhengig av etterfølgende separasjons-metode.

Konklusjoner

- 1 Innholdet av organisk materiale påvirker løseligheten av aluminium og jern i vann, spesielt der hvor ALG er brukt som koagulant.
- 2 Aluminium tilsatt som PAX ga en høyere andel løst aluminium enn der hvor ALG ble bruk. Dette gjaldt for begge typer råvann.
- 3 I de aktuelle pH områder for humus fjerning øker løseligheten av både aluminium og jern med synkende temperatur.
- 4 Bruk av teoretiske løselighetsdiagrammer gir en for lav restmetall prediksjon.

Referanser

- Jekel, M.R. & Heinzmann, B. 1989
Residual aluminium in drinking-water treatment. JWSRT-Aqua, Vol. 38, 281-288.

Klute, R. 1990 Destabilisation and aggregation in turbulent pipe flow. Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium, October 1-3, 1990, Madrid, Spain.

Van Benschoten, J.E. & Edzwald, J.K. 1990a Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Wat. Res.* Vol. 24(12), 1519-1526.

Van Benschoten, J.E. & Edzwald, J.K. 1990b Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. *Wat. Res.* Vol. 24(12), 1527-1535.