



E-88415

Vannbehandling
ved filtrering gjennom
finknust marmormasse

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
E-88415	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
2671	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 69, Korsvoll	Televeien 1	Flute 866	Breiviken 5	Søndre Tollbugate 3
0808 Oslo 8	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5035 Bergen - Sandviken	9000 Tromsø
Telefon (47 2) 23 52 80	Telefon (47 41) 43 033	Telefon (47 65) 76 752	Telefon (47 5) 95 17 00	Telefon (47 83) 85 280
Telefax (47 2) 39 41 89	Telefax (47 41) 44 513	Telefax (47 65) 78 402	Telefax (47 5) 25 78 90	Telefax (47 83) 80 509

Rapportens tittel: Vannbehandling ved filtrering gjennom finknust marmormasse	Dato: Okt. 1991	Trykket: NIVA 1991
	Faggruppe: Vannbehandling	
Forfatter(e): Hans Kristiansen	Geografisk område: Hedmark	
	Antall sider:	Opplag:

Oppdragsgiver: NIVA	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
-------------------------------	---

Ekstrakt:

Forsøk med vannbehandling ved filtrering gjennom finknust marmor er gjennomført med råvann fra Sør-Odal vannverk. Det ble brukt filtermasse både av kalsittmarmor og dolomittmarmor. Dolomittmarmor viste noe mindre løselighet enn kalsittmarmor, men er eller velegnet som filtermedium med sikte på korrosjonskontroll. Forsøkene viste ingen reduksjon av vannets fargetall uten at det på forhånd ble tilsatt koaguleringsmiddel. Det ble gjort forsøk om dolomittmasse er egnet medium for fjerning av fluorid fra vann. Forsøkene var negative, antagelig på grunn av for lav utløsning av magnesium fra massen.

- 4 emneord, norske
1. Vannforsyning
 2. Vannbehandling
 3. Filtrering
 4. Korrosjonskontroll

- 4 emneord, engelske
1. Water supply
 2. Water treatment
 3. Filtration
 4. Corrosion control

Prosjektleder

Hans Kristiansen

For administrasjonen

Jon Ole Sævi

ISBN 82-577 -1993-5

FORORD

Overflatevann, som er kilde for de fleste vannverk her i landet, er farget på grunn av høyt innhold av humusstoffer. Høyt fargetall gjør drikkevann uestetisk. Humusstoffene vil med tiden koagulere og avsettes som slam i bassenger og ledningsnett. Slammet kan fra tid til annen hvirvles opp av vannstrømmen og tilføres forbrukeren. Dette vil medføre ytterligere bruksulepper ved f.eks. flekker på klesvasken.

Det er idag flere metoder tilgjengelig for fjerning av humusstoff. Den mest alminnelige er kjemisk rensing, men det er en kostbar og komplisert prosess som bare er gjennomførbar for større vannverk. Mange vannverk er små, og det er derfor behov for en enkel og billig metode for fjerning av humusstoffene.

Dette prosjektet er et ledd i arbeidet med å klarlegge mulighetene for å redusere fargetallet ved å filtrere drikkevannet gjennom masse av finknust marmor.

Arbeidet er utført på NIVA's laboratorium. Hydrogas A/S har levert CO₂-gass og utstyr for dosering av gassen. Aud Inger Rasmussen, Hydrogas og Egil Gjessing, NIVA har foreslått vannkvalitet og vært behjelpelig med å hente vannet.

Oslo, oktober 1991

Hans Kristiansen

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Laboratorieforsøk er gjennomført med å behandle vann ved filtrering gjennom finknust marmor. Det ble brukt masser av både kalsittmarmor og dolomittmarmor. Begge marmortypene hadde samme kornstørrelse fra 0,5 - 2,0 mm, og forsøkene ble gjennomført med og uten tilsetning av karbondioksid (CO_2) og koaguleringsmidler. Som koaguleringsmidler ble brukt en jernforbindelse, en aluminiumforbindelse og en organisk forbindelse ved navn "Chitosan".

Forsøkene ble gjennomført med vann av meget høyt fargetall idet hensikten var å klargjøre om det var mulig å redusere fargetallet. Uten tilsetning av koaguleringsmidler viste vannet praktisk talt ingen fargefjerning etter filtreringen. Tilsetning av forholdsvis små mengder jern- og aluminiumforbindelser som koaguleringsmiddel ga markante fargereduksjoner med begge marmortypene. Det skulle mindre mengder aluminium til for å gi samme fargereduksjon som jern. Siden det er ønskelig med lavt aluminiumsinnhold i drikkevann, anbefales ikke at aluminiumsforbindelser brukes som koaguleringsmiddel.

I de mengder Chitosan ble tilsatt hadde det alene ingen reduserende virkning på vannets fargetall. Sammen med aluminium ble det imidlertid funnet en viss effekt. Chitosan sammen med jern regnes som uaktuelt på grunn av forholdsvis høy pris og derfor ikke testet.

Forsøkene ble utført med finkornige masser. Det gjorde at massens kontaktflate til vannet ble så stor at vannet oppnådde karbonatlikevekt før det hadde passert 1 m av kolumnen.

Filtermasse av dolomittmarmor var noe tyngre løselig enn masse av kalsittmarmor. Forholdet mellom oppløst kalsium og magnesium i vannet var for høyt sammenlignet med det tilsvarende forhold i massen. Noe av magnesiumet fra massen dannet i vannet uløselig hydromagnesitt. Under filtreringen samlet dette seg på toppen av filtermassen. Ved filtreringshastighet over 8 m pr. time ble hydromagnesitt ført med vannet ut av filteret.

Magnesiumfluorid er tungtløselig i vann og tyngre løselig jo høyere temperaturen er. Det ble gjort forsøk for å finne om magnesium, som ble utløst fra dolomittmassen, er egnet til å rense fluorid fra vannet. Forsøkene var negative. Årsaken er antakelig at det på grunn av dannelsen av hydromagnesitt, ble for lavt innhold av magnesium til å få dannet magnesiumfluorid. Forsøkene bør videreføres med en mer magnesiumrik masse, f.eks. halvbrent dolomitt.

Evnen en filtermasse av finknust marmor har til å redusere vannets fargetall synes å være avhengig av innholdet av humusstoffer i forhold til innholdet av metallhydroksider, og måten metallene er bundet til humusstoffene har antagelig også betydning. Disse forhold må klargjøres for hver enkelt vannkvalitet. Dersom reduksjonen av fargetallet er for dårlig, må vannet tilsettes koaguleringsmiddel og helst i form av en jernforbindelse.

INNHOLDSFORTEGNELSE	Side
FORORD	1
SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	2
1. INNLEDNING	5
2. TEORI FOR FILTRERING GJENNOM BASISK FILTERMASSE	6
3. FORSØKSANLEGGET	7
3.1. Filtrering gjennom masse av finknust kalsittmarmor	8
3.1.1. Prøvetaking av analyse	9
3.1.2. Diskusjon av analyseresultatene	10
3.2. Filtrering gjennom masse av finknust dolomittmarmor	13
3.2.1. Prøvetaking av analyser	13
3.2.2. Diskusjon av analyseresultatene	15
4. SAMMENLIGNING AV OPPLØSNINGSHASTIGHET FOR FILTERMASSE AV KALSITT- OG DOLOMITTMARMOR	16
5. MULIGHET FOR Å FJERNE FLUORID FRA DRIKKEVANN VED FILTRERING GJENNOM MASSE AV FINKNUST DOLOMITT	19
5.1. Løselighetsforhold for jordalkalimetallenes fluorider	19
5.2. Forsøk med å fjerne fluorider	21

1. INNLEDNING

Overflatevannet her i landet er svakt surt, mineralfattig og farget. Man regner at omkring en fjerdedel av landets befolkning får drikkevann med høyere fargetall enn normen anbefaler (maks. 25mg/L Pt).

Fargen skyldes humusstoffer som er restprodukter av nedbrutt plantemateriale. Humusstoffene foreligger gjerne sammen med jern og mangan. Dette fører til både estetiske og praktiske problemer, f.eks. farget vann og misfarging av klesvask.

Humusstoffene regnes i seg selv ikke å være giftige. Imidlertid dannes etter klorering av humusholdig vann en rekke flyktige og ikke flyktige klorerte forbindelser som, i alle fall for noens vedkommende, er påvist å være mutagene.

Humusstoffene har vist en betydelig innflytelse på visse metalls løselighetsforhold, særlig i vann med lav pH-verdi. Årsaken er at ved høyere pH-verdi er humusstoffene tilgjengelige for biologisk nedbryting. På grunn av sine polyelektrolyttiske egenskaper spiller humusstoffene en viktig rolle når det gjelder oppløsning, transport og avsetning av positivt ladede metallioner. De fleste metaller vil bindes komplekst til humusstoffene. Kompleksbindingen kan endre løsligheten dramatisk både for metaller og organiske forbindelser. For eksempel kan naturlig forekomme humusstoffer i vann gjøre jern opp til tusen millioner ganger mer løselig.

Både laboratorieforsøk rapportert i NIVA-rapporter og praktiske forsøk ved vannverk har vist at det skjer en viss fargereduksjon av vannet etter filtrering gjennom finknust marmor. Hensikten med forsøkene beskrevet i denne rapport er å undersøke om fargereduksjonen er generell. Forsøkene er derfor gjennomført med vann av ekstremt høyt fargetall.

2. TEORI FOR FILTRERING GJENNOM BASISK FILTERMASSE

I naturlig vann finnes foruten stoffer løst i ioneform som f.eks. klorider og sulfater, også stoffer i partikkelform. Partiklene kan bestå av humusstoffer, metallhydroksider f.eks. av jern eller aluminium eller en kompleks blanding av metaller og humusstoffer. Partiklene er så små at de ikke sedimenterer og heller ikke lar seg fjerne ved filtrering gjennom et sandfilter. Årsaken til at en slik suspensjon av partikler i vann er stabil, er at hver enkel partikkel bærer en elektrisk ladning med samme fortegn slik at partiklene frastøter hverandre.

I vann med normal pH-verdi har vanligvis partikler av organisk materiale negativ overflateladning, mens rene metallhydroksider har positiv overflateladning. Partiklene lar seg fjerne fra vannet ved å tilsette stoffer som opphever deres elektriske ladning slik at stoffene koagulerer og lar seg filtrere fra, eller vannet filtreres gjennom et filtermedium der massen har motsatt fortegn av ladningen på de suspenderte partikler.

Basisk filtermasse av finknust marmor består av kalsiumkarbonat når det gjelder kalsitt og kalsium- og magnesiumkarbonat når det gjelder dolomitt. Massen består i første tilfellet av positive kalsiumioner og negative karbonationer. I det andre tilfellet av positive kalsium- og magnesiumioner og negative karbonationer.

Når vann løser opp massen er de positive kalsium- og magnesiumionene mer mobile og forlater overflaten av de enkelte marmorkorn hurtigere enn karbonationet. Massen som helhet får dermed en negativ overflateladning og dermed tiltrekker og holder tilbake fra vannet partikler med positiv ladning.

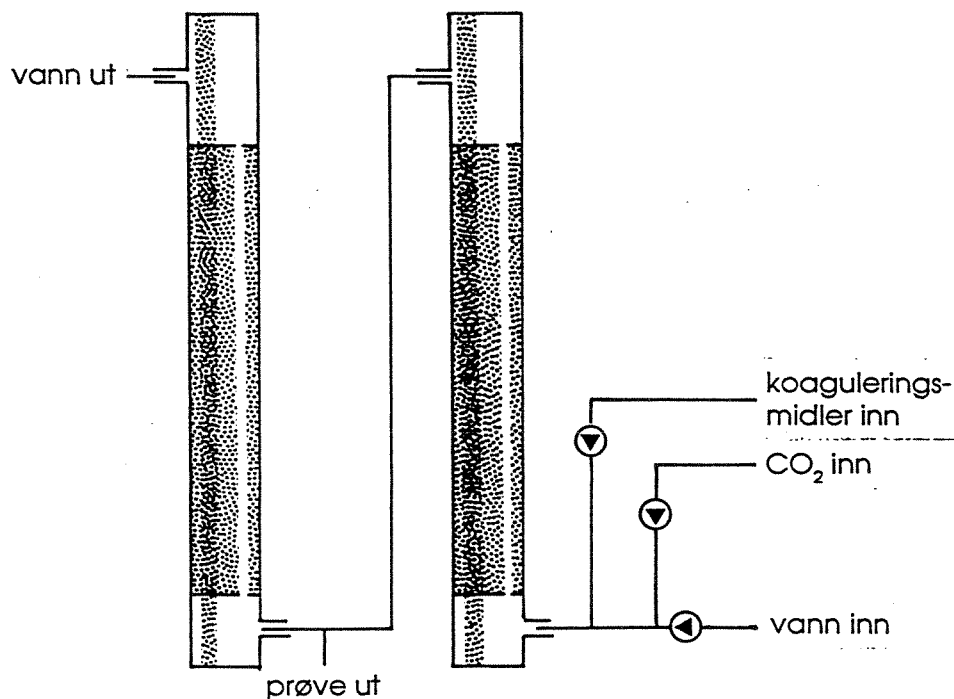
Dersom fargen for en bestemt vannkvalitet ikke reduseres tilstrekkelig skulle resultatet bli bedre om vannet på forhånd tilsettes et salt av jern eller aluminium, som danner hydroksider og dermed får kolloidene positiv overflateladning.

3. FORSØKSANLEGGET

Til forsøkene ble skaffet en masse med handelsbetegnelsen "Jordbrukskalk". Det er finknust marmor med kornstørrelse 0 - 2 mm. For å fjerne finstoffet og få en definert gradering ble massen siktet gjennom sikt med maskevidde 0,59 mm. Siden vannet løser opp massen slik at hvert enkelt marmorkorn avtar med driftstiden, kan man si at kornstørrelsen er mellom 0,5 og 2 mm. Det ble laget filtermasser med samme kornstørrelse både av kalsittmarmor og dolomittmarmor.

Marmormassen ble fylt i rør av gjennomsiktig perspexglass med diameter 50 mm og høyde 1,3 m. Massen ble fylt opp i en høyde av 1 m. To filterkolonner ble brukt under forsøkene. Kolonnene var koplet i serie. Vannet ble pumpet inn i bunnen av første kolonne hvor også CO₂ og koaguleringsmidler ble pumpet inn. Vannet ble ført ut fra toppen av første kolonne og inn i bunnen av neste og ut gjennom toppen av denne.

En skisse av forsøksanlegget er vist på figur 1.



Figur 1. Skisse av forsøksanlegget

3.1 Filtrering gjennom masse av finknust kalsittmarmor.

Begge kolonner ble fylt med kalsittmarmor. Humusfarget vann ble pumpet gjennom kolonnene med forskjellig hastighet og med og uten tilsetning av CO₂ og koaguleringsmidler. Noen analysedata for råvannet er ført opp i tabell 1.

Som man ser er vannet surt og har meget høyt fargetall og høye innhold av jern og aluminium. Analyseresultatene varierer og kan skyldes at det i vann med så høyt humusinnhold skjer en koagulering.

Tabell 1 Analyseresultater for noen råvannsprøver.

Nr.	pH-verdi	Fargetall mg/L Pt	Kalsium mg/L Ca	Magnesium mg/L Mg	Jern mg/L Fe	Aluminium mg/L Al
1	5,51	103	1,45			
2	5,55	123	1,42			
3	5,67	90,5	1,40		0,570	0,299
4	5,73	89,3	1,40	0,63		
5	5,63	92,3	1,44	0,63	0,630	
6	5,34	92,6	1,63	0,67	0,670	0,238
Gj. snitt	5,55	98,4	1,46	0,64	0,620	0,268

3.1.1. Prøvetaking og analyse.

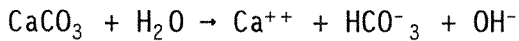
Vannprøver for analyse ble tatt fra utløpet av første og siste kolonne. Analyseresultatene er ført opp i tabell 2 i den rekkefølge forsøkene ble utført. Prøve merket 1 er fra første kolonne og prøve merket 2 fra utløpet av begge kolonnene.

Tabell 2. Analyseresultater fra forsøk med kalsittmarmor.

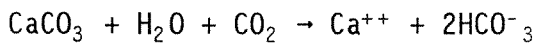
Prøve nr.	Filtrerings- hastighet i m pr. time	Tilsetning mg/L			pH verdi	Farge- tall mg/L Pt	Kalsium mg/L Ca	Jern mg/L Fe	Aluminium mg/L Al
		CO ₂	Fe	Al					
1	7.64				8.00	99	9.60		
2	7.64				8.58	92	9.42		
1	7.64	12.6			8.00	102	20.2		
2	7.64	12.6			8.14	91	14.8		
1	4.58	20.9			7.85	95.4	29.9		
2	4.58	20.9			7.96	86.6	26.5		
1	4.58	20.9	1.0		7.77	86.6	26.9		
2	4.58	20.9	1.0		7.93	92.4	28.1		
1	6.11	15.7	2.0		7.94	74.3	23.5		
2	6.11	15.7	2.0		8.05	59.7	22.8		
1	3.06	31.4	3.0		7.96	28.3	33.9		
2	3.06	31.4	3.0		8.01	22.2	28.6		
1	3.06	31.4		0.5	7.90	32.1	32.1		0.200
2	3.06	31.4		0.5	8.05	30.5	30.5		0.165
1	3.06	31.4		0.5	7.89	39.0	27.5	0.125	0.203
2	3.06	31.4		0.5	7.98	37.8	30.9	0.071	0.228
1	7.64	12.6			7.88	93.4	19.7	0.480	0.254
2	7.64	12.6			7.91	94.0	18.3	0.490	0.214

3.1.2. Diskusjon av analyseresultatene.

I kontakt med filtermassen løser vannet ut kalsiumkarbonat etter ligningen:



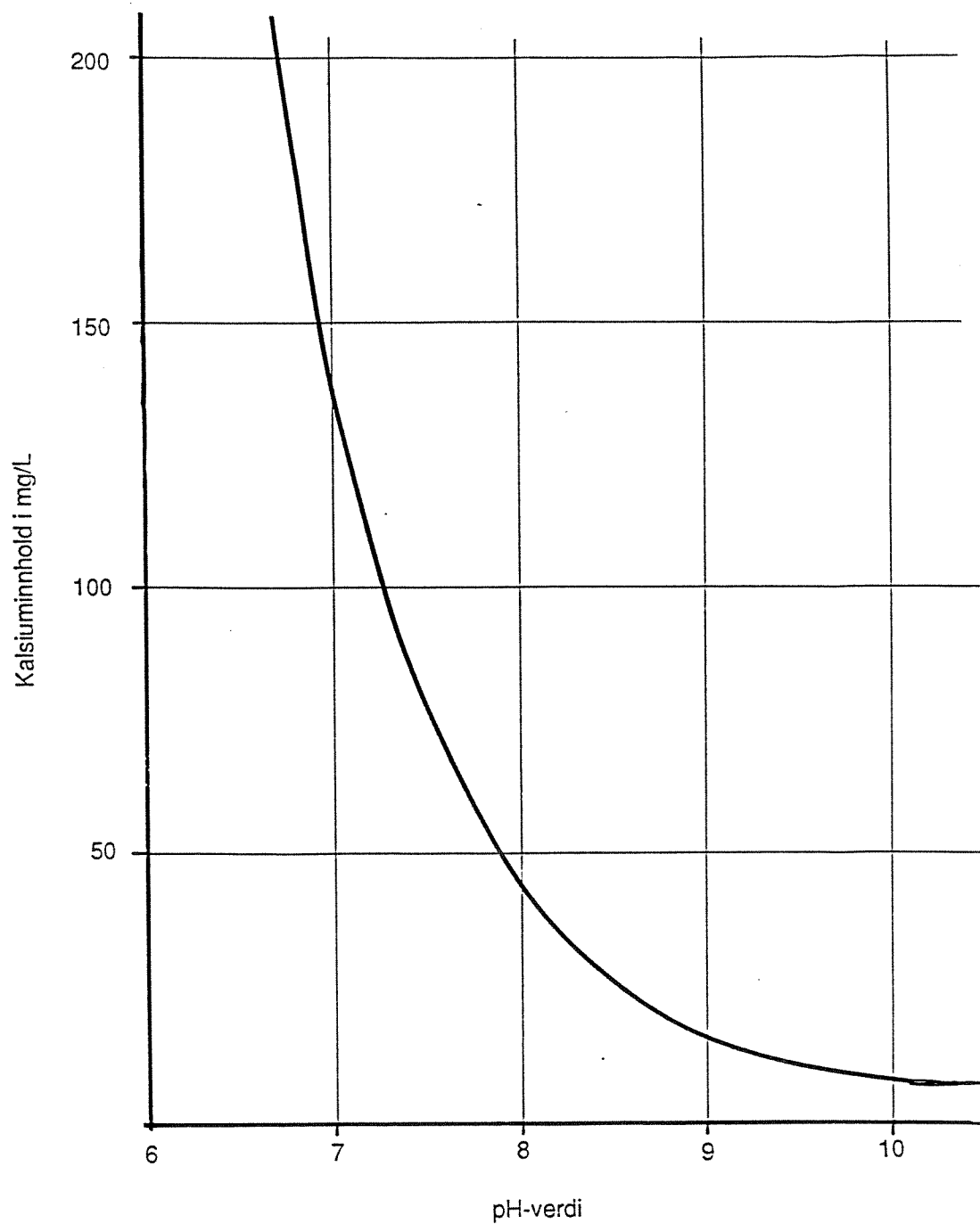
Resultatet er at vannets kalsiuminnhold og pH-verdi øker. Dersom vannet tilsettes karbondioksid (CO_2) før filtreringen blir det mer aggressivt og mer av filtermassen går i løsning:



Vannet får dermed høyere kalsiuminnhold og pH-verdien vil være avhengig av hvor mye CO_2 som er tilsatt.

For vann i kontakt med marmor eller kalkbergarter vil vannet løse opp kalsiumkarbonat inntil en metningskonsentrasjon er oppnådd og oppløsningen stanser. Dersom man filtrerer vann oppover gjennom en lang kolonne vil metningskonsentrasjonen for vann uten tilsatt CO_2 inntre langt nede i kolonnen. Det filtrerte vannet vil da ha lavt kalsiuminnhold og høy pH-verdi. Tilsettes så CO_2 til vannet, inntre metningskonsentrasjonen høyere oppe i kolonnen og høyere desto mer CO_2 som tilsettes.

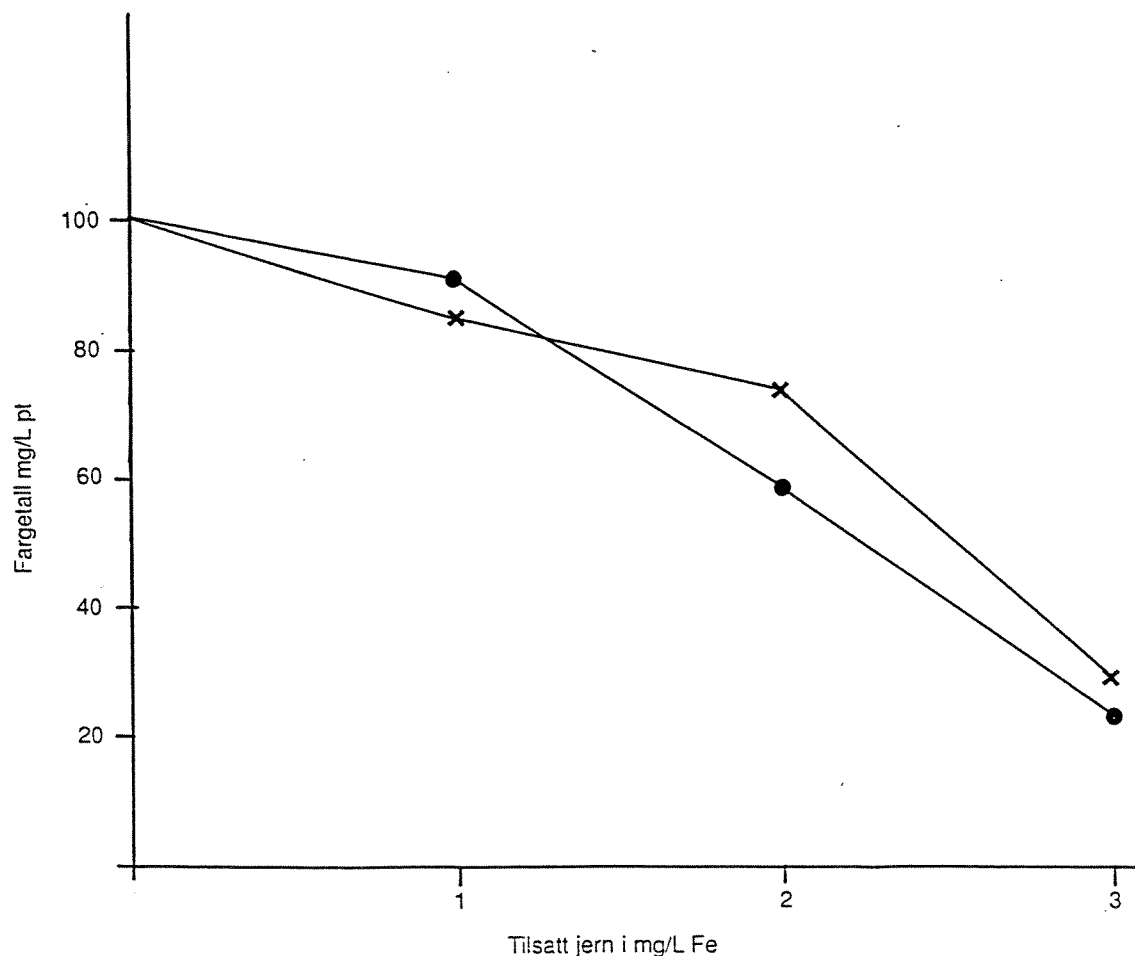
Vann med lavt kalsiuminnhold har lav metningskonsentrasjon som tilsvarer en høy pH-verdi. Når kalsiuminnholdet er høyere er også metningskonsentrasjonen høyere og en tilsvarende lavere pH-verdi. Figur 2 viser enkel sammenheng mellom pH-verdi og kalsiuminnhold i vann mettet med kalsiumkarbonat. Sammenlignes nå analyserte pH-verdier og kalsiuminnhold i tabell 2 med kurven på figur 2 ser man at det filtrerte vannet er i det kalsiumfattige og basiske område. Videre konstaterer man av tabell 2 at kalsiuminnholdet i prøve nr. 1 stort sett er høyere enn i prøve nr. 2. Umiddelbart vil man slutte av dette at vannet allerede, når det gjelder første kolonne, har overskudd av kalsiumkarbonat som holdes tilbake i den andre kolonnen. De målte pH-verdier derimot er, for samtlige prøver, høyest i vann som har passert begge kolonnene. Denne uoverensstemmelse kan skyldes den noe uvanlige vannkvalitet som er brukt.



Figur 2. Metningskurve for kalsium i form av bikarbonat i vann som funksjon av pH-verdien. Til venstre og nedenfor kurven er vannet aggressivt, til høyre og over kurven er vannet kalkutfellende. -

Analysene viser ingen reduksjon av vannets fargetall på grunn av filtreringen. Med unntak av to enkeltforsøk er fargetallet noe lavere i vann som har passert begge kolonner enn bare den første, men forskjellen er liten. Tilsetning av CO_2 ser ikke ut til å ha noen betydning for reduksjon av fargetallet. Det er først når det blir tilsatt koaguleringsmiddel at man konstaterer en betydelig reduksjon av fargetallet. Figur 3 illustrerer sammenhengen mellom tilsetning av jern i form av en klorid- og sulfatløsning (Ferriklør) og reduksjon av fargetallet. Resultatene er fra forsøk med forskjellig filtreringshastighet og CO_2 -tilsetning. Jerntilsetningen ble stoppet på 3 mg/L Fe, men det er grunn til å tro at fargetallet ville ha blitt ytterligere redusert ved å tilsette mer jern.

Tilsetning av aluminium i form av kaliumaluminiumsulfat viste også en betydelig reduksjon av vannets fargetall. Som det fremgår av tabell 2 skal det betydelig lavere konsentrasjon av aluminium til for å gi samme reduksjon av fargetallet som jern. Ved de tilsetninger som ble gjort, er aluminiumsinnholdet i filtrert vann omtrent det samme som i råvannet. Reduksjon av vannets jerninnhold er overensstemmende med den tilsvarende reduksjon av fargetallet.



Figur 3. Reduksjon av fargetall ved tilsetning av jern som koaguleringsmiddel. x—x uttak fra første kolonne. fra begge kolonnene.

Det ble ikke gjort forsøk med større aluminiumstilsetninger for ytterligere å redusere fargetall og aluminiumsinnhold i filtrert vann. Tanken bak dette er at dersom det ikke er ønskelig med høyt innhold av aluminium i drikkevann, er det galt å bruke aluminiumsforbindelser som koaguleringsmiddel. Det har vist seg å være vanskelig, selv for godt kvalifisert personale, alltid å holde innholdet av restaluminium i rentvannet lavt. Restaluminiumet vil ikke være synlig for forbrukerne. Et restinnhold av jern vil sette farge på vannet og medføre bruksulemper for forbrukerne som i sin tur vil gi tilbakemelding til vannverket om at noe er galt.

3.2. Filtrering gjennom masse av finknust dolomittmarmor.

Begge kolonner ble fylt opp med dolomittmarmor. Samme type humusfarget vann (tabell 1) som ble brukt under forsøkene med kalsittmarmor ble også brukt under forsøkene med dolomittmarmor. Under arbeidet ble vannet i noen forsøk tilsatt CO_2 og i tillegg til jern og aluminium som koaguleringsmidler ble også brukt chitosan (CH). Det er et naturprodukt som utvinnes av marine skalldyr som reker, krabbe, hummer m.v.

3.2.1. Prøvetaking og analyser.

Vannprøver for analyse ble tatt fra uttaket etter første kolonne og fra utløpet etter begge kolonnene. Analyseresultatene er ført opp i tabell 3 i den rekkefølge forsøkene ble gjennomført, og prøvene er merket på samme måte som i tabell 2.

For å kunne sammenligne totalt utløst masse fra de to marmortypene, ble også magnesiuminnholdet bestemt i det filtrerte vannet.

Tabell 3. Analyseresultater fra forsøk med dolomittmarmor.

Prøve nr.	Filtrerings- hastighet i m pr. time	Tilsetning mg/L				pH verdi	Farge- tall mg/L Pt	Kalsium mg/L Ca	Magne- sium mg/L Mg	Jern mg/L Fe	Aluminium mg/L Al
		CO ₂	Fe	Al	Ch						
1	4.58					7.89	89.3	7.69	1.98		
2	4.58					8.06	87.0	7.85	2.31		
1	4.58					8.00	97.7	7.59	2.01		
1	4.58	20.9				7.58	95.2	14.1	5.4		
2	4.58	20.9				7.90	91.8	15.4	5.7		
1	3.06	31.4	1.0			7.49	38.4	14.9	5.7	0.56	
2	3.06	31.4	1.0			7.82	37.2	17.0	6.6	0.45	
1	3.06	31.4	2.0			7.51	33.0	17.2	6.2	0.56	
2	3.06	31.4	2.0			7.73	33.3	17.3	6.7	0.43	
1	4.58					8.33	102				
2	4.58					8.72	113	9.65	2.24		0.149
1	4.58				1	8.50	127				
2	4.58				1	8.71	101				
1	4.58	20.9			1	7.67	158	13.9	4.09		
2	4.58	20.9			1	7.67	100	13.7	4.05		
1	4.58	20.9		0.5	1	7.44	67.3				0.103
2	4.58	20.9		0.5	1	7.59	58.3	14.5	4.93		0.085
1	4.58	20.9		0.5		7.40	73.3	12.2	4.31		0.138
2	4.58	20.9		0.5		7.66	59.1	14.1	4.75		0.105
2	4.58					8.16	93.4			0.42	
2	4.58		1.0			7.84	88.7	7.35	1.68	0.88	
2	4.58		2.0			7.94	56.4			0.56	
2	4.58		1.0		1.0	7.84	77.4			0.63	
2	4.58		1.0		2.0	7.79	63.2			0.39	
2	4.58				2.0	8.02	72.9				
2	4.58	20.9			2.0	7.66	52.3	13.0	4.14		

CH = Chitosan

3.2.2. Diskusjon av analyseresultatene.

Dolomittmarmor består som kjent av et dobbeltkarbonat av kalsium og magnesium med kjemisk formel: $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$. Den dolomittmassen som ble brukt er meget ren. Det vil si at de to karbonatene foreligger i nær ekvivalente mengder. I tabell 4 er analysedata for dolomitten angitt og sammenlignet med teoretiske data for ren dolomitt. Som det fremgår av tabellen er dolomittmarmoren meget ren.

Tabell 4. Analysedata for den anvendte dolomitt sammenlignet med teoretisk verdi

		Teoretisk verdi
Kalsiumkarbonat CaCO_3	53,3 - 54,2%	54,25%
Magnesiumkarbonat, MgCO_3	44,2 - 45,0%	45,75%
Syreløselig jern- og aluminiumoksid	0,1%	0%
Utløst i syre	1,0 - 2,0 %	0%

I kontakt med filtermassen skjer de samme reaksjoner med kalsiumkarbonat som nevnt under avsnittet 3.1.2. I tillegg kommer tilsvarende reaksjoner for utløsning av magnesiumkarbonat. Magnesium danner en tungtløselig forbindelse av basisk magnesiumkarbonat, hydromagnesitt som antagelig gjør dolomittmassen tyngre løselig enn kalsittmassen.

Ved de forholdsvis lave filtreringshastigheter som ble brukt er det med unntak av ett forsøk, funnet høyere kalsiuminnhold i prøve nr. 2 enn i prøve nr. 1. Det betyr at kalsiuminnholdet ikke har nådd metningskonsentrasjon i vannet fra 1. kolonne. Fargetallet viser store variasjoner fra forsøk til forsøk, men man får ingen vesentlig reduksjon uten at vannet før filtreringen tilsettes et koaguleringsmiddel. På samme måte som ved filtrering gjennom kalsittmarmor finner man også for dolomittmarmor at fargereduksjonen er større jo mer koaguleringsmiddel som tilsettes.

4. SAMMENLIGNING AV OPPLØSNINGSHASTIGHET FOR FILTERMASSE AV KALSITT- OG DOLOMITTMARMOR

Sammenligning av utløst filtermasse pr. volumenhet vann for de to marmortypene er gjort ved å bruke resultater fra forsøk hvor det i begge tilfeller er brukt samme filtreringshastighet og CO₂-tilsetning. Ved filtrering gjennom en kalsittmarmor er kalsiuminnholdet i råvannet (tabell 1) trukket fra resultat av kalsiumanalysen i tabell 2, omregnet til kalsiumkarbonat og ført opp i tabell 5. Det samme er gjort ved filtrering gjennom dolomittmarmor men nå er også magnesiuminnholdet tatt med i beregningen. Resultatene er ført opp i tabell 5 hvor både enkeltverdiene og summen av disse er tatt med.

Tabell 5 Sammenlignende utløsning av masse fra filtermedium av kalsitt og dolomitt ved to forskjellige filtreringshastigheter og CO₂-tilsetninger.

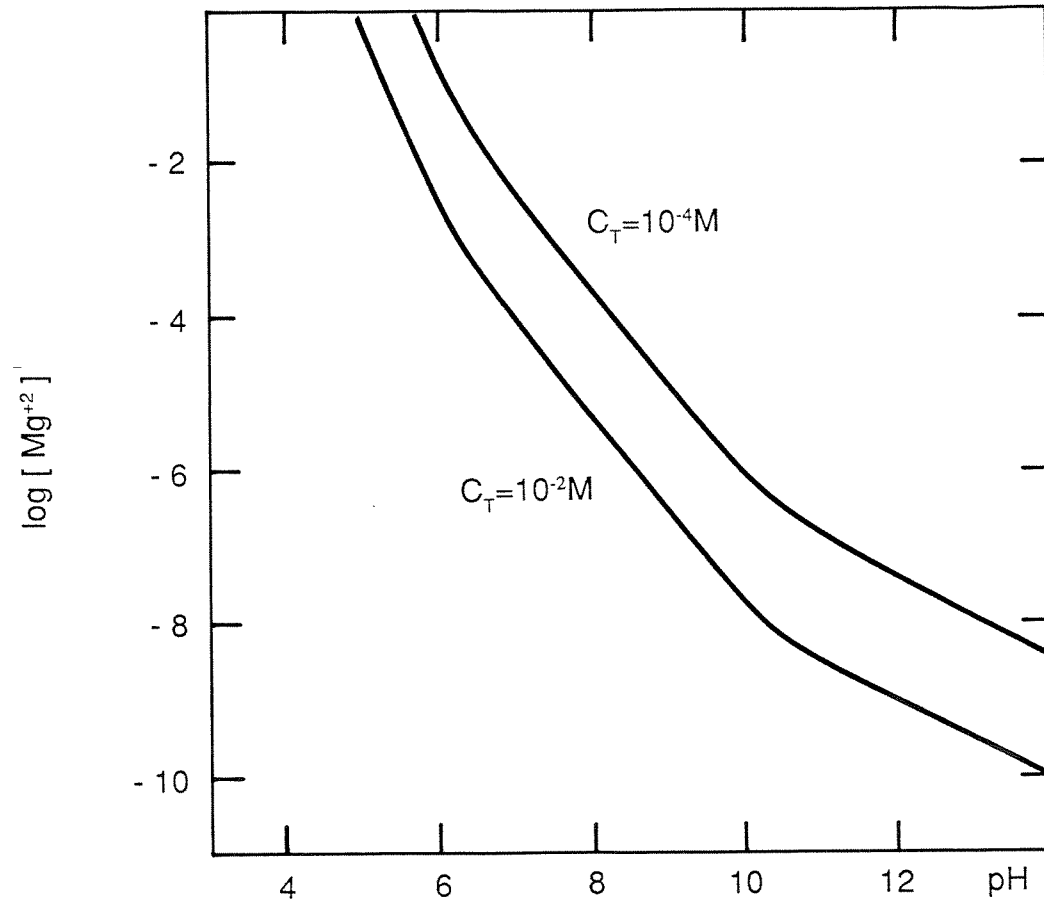
Prøve nr.	Filtreringshastighet m/time	Tilsatt CO ₂ mg/L	Utløst filtermasse			
			Kalsitt	Dolomitt		
			mg/L CaCO ₃	mg/L CaCO ₃	mg/L MgCO ₃	Totalt mg/L
1	3,1	31,4	81,1	33,6	17,5	51,1
2	3,1	31,4	67,9	38,9	20,7	59,6
1	3,1	31,4	76,6	39,4	19,3	58,7
2	3,1	31,4	72,6	39,6	21,0	60,6
Middel			74,6	37,9	19,6	57,5
1	4,6	20,9	71,1	31,1	12,0	43,1
2	4,6	20,9	62,6	30,6	11,8	42,4
1	4,6	20,9	63,6	32,6	14,9	47,5
2	4,6	20,9	66,6	31,6	14,2	45,8
Middel			66,0	31,5	13,2	44,7

Massen av dolomittmarmor er, som det fremgår av tabell 4, meget ren og inneholder nær ekvivalente mengder kalsium- og magnesiumkarbonat. Av resultatene i tabell 5 ser man at betydelig mindre av dolomittmassen er gått i løsning enn av kalsittmassen. Regner man om utløsningen fra dolomittmassen i ekvivalenter kalsium og magnesium, finner man at betydelig mindre magnesium enn kalsium er gått i løsning og ført ut med vannet. Det betyr at etterhvert som dolomittmassen er i bruk blir den anriket på magnesium.

Etterhvert som filteret er i bruk merker man seg at et hvitt stoff samles etterhvert på toppen av dolomittmassen. Noe lignende skjer ikke med kalsittmassen. Ved filtreringshastigheter over 8 m pr. time følger finstoffet med vannstrømmen. Det betyr at for å holde lav turbiditet på vannet bør filtreringshastigheten ikke overstige 8 m pr. time når man bruker masse av finknust dolomittmarmor.

Det hvite stoffet ble ikke nærmere analysert, men høyst sannsynlig er det hydromagnesitt.

Magnesium danner i naturlig vann hydromagnesitt, også kalt basisk magnesiumkarbonat, med kjemisk formel $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Innholdet av løst magnesium i likevekt med fast hydromagnesitt er som det fremgår av formelen, både avhengig av totale innhold av bundet og fritt CO_2 (C_T) og pH-verdien. Figur 4, som er hentet fra Stumm og Morgan, viser innholdet av magnesium som funksjon av pH-verdien for vann i likevekt med fast hydromagnesitt ved to forskjellige innhold av C_T . Av figuren kan man finne at ved et C_T -innhold på $10^{-4}\text{M} = 4,4 \text{ mg/L CO}_2$, vil løst magnesium bli lavere enn 2,4 mg pr. liter for pH-verdier høyere enn omkring 8,2. Er derimot C_T -innholdet = 10^{-2}M eller 440 mg/L CO_2 blir innholdet av løst magnesium lavere enn 0,05 mg pr. liter når pH-verdien overstiger nevnte verdi.



Figur 4. Løselighet for hydromagnesitt $3 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$

5. MULIGHET FOR Å FJERNE FLUORID FRA DRIKKEVANN VED FILTRERING GJENNOM MASSE AV FINKNUST DOLOMITT.

5.1. Løselighetsforhold for jordalkalimetallenes fluorider.

Av jordalkalimetallenes fluorider er magnesiumfluorid tyngst løselig i vann og løseligheten avtar med stigende temperatur. De øvrige fluorider er vesentlig lettere løselig i vann og løseligheten i rekkefølgen magnesium, kalsium, strontium, barium som vist i tabell 6.

Tabell 6. Følgende løselighetsforhold er oppgitt for jordalkalimetallenes fluorider ved 25°C:

	Oppgitt i g/100 g	Omregnet til mg/L	
		metallfluorid	fluorid
Mg F ₂	0,013 · 10 ⁻³	0,13	0,073
Ca F ₂	1,8 · 10 ⁻³	18	5,8
Sr F ₂	12 · 10 ⁻³	120	21,4
Ba F ₂	160 · 10 ⁻³	1600	194,4

Løselighetens variasjon med temperaturen går ikke så klart frem av litteraturen. Årsaken er kanskje at forholdene ikke er tilstrekkelig undersøkt. Løseligheten for magnesiumfluorid og kalsiumfluorid ved noen temperaturer er gitt i Tabell 7.

Tabell 7. Løselighet for magnesium- og kalsiumfluorid ved noen temperaturer.

Temperatur ° C	Løselighet for	
	MgF ₂ mg/L	CaF ₂ mg/L
18	7,6	16
25	0,13	18
100	uløselig	ikke oppgitt

Tabellen viser klart at løseligheten for magnesiumfluorid avtar med stigende temperatur. Det burde derfor være mulig å fjerne fluorid fra vann ved at det dannes magnesium-fluorid som igjen lar seg filtrere fra.

5.2. Forsøk med å fjerne fluorider.

Det ble gjort forsøk med å tilsette vannet en gitt mengde fluorid og deretter filtrere det gjennom masse av finknust dolomitmarmor ved temperaturer fra 20 til 35 °C. Analysen av det filtrerte vannet viste ingen reduksjon i fluoridinnholdet ved noen temperatur, tiltross for at betingelsen for utfelling var tilstede i hele temperaturområdet. Årsaken til dette kan enten være at magnesium-fluorid har forekommet i overmettet løsning eller at krystaller av magnesium-fluorid ikke adsorberes til filtermassen og kan ha vært for små til å bli holdt tilbake.

Fluorid i drikkevann er helsemessig gunstig men konsentrasjonen bør ikke overstige 1.5 mg pr. liter. Vann med vesentlig høyere innhold er helseskadelig. Grunnvann kan i visse områder ha så høye konsentrasjoner at vannet må avfluoridiseres dersom det skal brukes som drikkevann.

Grunnvann kan også være så kalsiumholdig at det må avherdes. Dersom vannet inneholder magnesium og avherdes etter kalk/soda-prosessen vil ifølge Cox, også fluoridene bli fjernet. Dersom vannet ikke inneholder magnesium må man bruke kalk fremstilt av dolomittholdig kalkstein for å få fjernet fluorider.

Når fluor ikke er blitt fjernet ved direkte filtrering gjennom finknust dolomitmarmor kan det skyldes at magnesium-konsentrasjonen i vannet har vært for lav. Høy magnesium-konsentrasjon vil man få ved å filtrere gjennom masse av halvbrent dolomitt. Av dolomittforekomster her i landet går noe også til brenning.

Drikkevann med for høyt fluoridinnhold er et problem mange steder i verden. I Norge finnes det også brønnvann med for høyt fluoridinnhold. Det kan derfor være grunn til å gå videre med prosjektet for om mulig å komme frem til enkle filtreringsprosesser for fjerning av fluorid.

Litteraturhenvisninger:

Stumm, W. og Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York 1970

Cox, Charles, R.: Operation and Control of Water Treatment Processes, WHO Geneva 1964

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-1993-5