

Litteraturstudium – fjerning av barium fra forbehandlet industriavløpsvann på Langøya



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Litteraturstudium – fjerning av barium fra forbehandlet industriavløpsvann på Langøya	Løpenr. (for bestilling) 5903-2010	Dato 04.01.2010
	Prosjektnr. Undernr. 25285-17	Sider Pris 14
Forfatter(e) Vogelsang, Christian	Fagområde Vannrensing	Distribusjon Fritt
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) NOAH AS	Oppdragsreferanse Terje Kirkeng
-----------------------------	------------------------------------

<p>Sammendrag</p> <p>NIVA har gjennomført et innledende litteraturstudium for å utrede mulighetene for å bedre fjerningen av barium (Ba) på NOAHs eksisterende renseanlegg for industriavløpsvann på Langøya. De mest lovende metodene for å fjerne Ba fra industriavløpet på Langøya ut fra en helhetsvurdering er:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biosorpsjon til stortare • Adsorpsjon/biosorpsjon til torv • Felling med sulfat eller karbonat • Ionebytting
--

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Litteraturstudium 2. Barium 3. Biosorpsjon 4. Kjemisk felling 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Literature study 2. Barium 3. Biosorption 4. Chemical precipitation
--	--



Christian Vogelsang
Prosjektleder



Helge Liltved
Forskningsleder



Bjørn Faafeng
Seniorrådgiver

Litteraturstudium

Fjerning av barium fra forbehandlet industriavløpsvann
på Langøya

Forord

NOAH ved Terje Kirkeng tok kontakt med NIVA (e-post 21.8-09 til undertegnede) for å utrede muligheten for å bedre fjerningen av barium på deres eksisterende renseanlegg for industriavløpsvann på Langøya. I dag skjer behandlingen ved kjemisk felling med Rohmfloc etterfulgt av sedimentasjon for fjerning av utfelte fnokker og etterpolering gjennom et sandfilter og et aktivkullfilter. I utgangspunktet hadde man forventet at også tungtløselig Ba-sulfat skulle felle ut gjennom denne prosessen, men dette skjer ikke i tilstrekkelig grad.

Dette er et innledende litteraturstudium for å se på hvilke muligheter som foreligger ut fra tilgjengelig litteratur. Parallelt med dette litteraturstudiet har NOAH fått gjennomført tester med utfelling av Ba med karbonat, som har gitt lovende resultater ved høye karbonatdoseringer. Det gjenstår imidlertid å vurdere gjennomførbarhet, blant annet i form av økonomi.

Vi takker for interessen og håper dette litteraturstudiet kan bidra inn i vurderingsprosessen til bedriften ved valg av endelig løsning på utfordringen.

Oslo, 4.1.2010

Christian Vogelsang

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Definerings av utfordringen	7
2. Vurdering av potensielle muligheter for fjerning av Ba	7
2.1 Felling med alginat	7
2.2 Biosorpsjon til stortare	8
2.3 Adsorpsjon til andre organiske, uorganiske og syntetiske adsorbenter	10
2.4 Felling med sulfat	11
2.5 Ionebyttning	12
2.6 Fjerning ved revers osmose (RO)	13
2.7 Felling som karbonat, oksalat eller kromat	13
2.8 Litteratur	14

Sammendrag

NIVA har gjennomført et innledende litteraturstudium for å utrede mulighetene for å bedre fjerningen av barium (Ba) på NOAHs eksisterende renseanlegg for industriavløpsvann på Langøya. I utgangspunktet ville man forventet at dagens bruk av Rohmfloc også ville felt ut Ba som Ba-sulfat, men dette skjer ikke i tilstrekkelig grad. Ut fra en helhetsvurdering ble de følgende metodene funnet å være de mest lovende for å fjerne Ba fra industriavløpet på Langøya:

1. Biosorpsjon til stortare
2. Adsorpsjon/biosorpsjon til torv
3. Felling med sulfat eller karbonat
4. Ionebyttning

Felling med karbonat ble inkludert på listen etter at bedriften selv hadde fått gjennomført tester der karbonat viste seg å ha ønsket effekt, selv om ganske høye doser var nødvendig. Det er ikke gjort noen nærmere økonomiske vurderinger av noen av metodene.

Summary

Title: Literature study – removal of Barium from pretreated industrial wastewater at Langøya, Norway

Year: 2010

Author: Christian Vogelsang

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-5638-3

NIVA has undertaken a preliminary literature study to examine the possibilities to improve the removal of barium (Ba) at NOAH's existing treatment plant for industrial wastewater at Langøya, SE Norway. Based on the present use of the sulphate-based chemical coagulant Rohmfloc, Ba was expected to be precipitated as the highly insoluble Ba sulphate. However, this is not happening, at least not sufficiently to get below the discharge limit of 1 mg/l. The overall evaluation identified the following methods being the most promising to remove Ba from the industrial wastewater at Langøya:

1. Biosorption to large kelp
2. Adsorption/biosorption to peat
3. Precipitation by sulphate or carbonate
4. Ion exchange

Precipitation by carbonate was included in this list after the company itself had completed tests where carbonate showed the wanted effect, though relatively high dosages were necessary. No thorough economic assessments have been performed for any of the presented methods.

1. Definerings av utfordringen

NOAH har utslippskrav i fht en lang rekke tungmetaller (tot Cr, Sn, Zn, Cu, Co, Mo, Ni, V, As, Tl, Cd, Pb, Hg og Ba) og andre forbindelser (CN, tot N, EOCl og PAH) av betydning for den lokale resipienten. For barium (Ba) ligger månedsmiddelkravet på 3 kg/døgn, mens årsmiddelkravet er på 2,4 kg/døgn. Konsentrasjonen av Ba i utslippsvannet ligger i dag på 1-5 mg/l, og med en (antar kontinuerlig) utpumpingsrate på 100-150 m³/time, gir dette et døgngjennomsnittlig utslipp på 2,4-18 kg/døgn.

Dagens rensing foregår ved kjemisk felling med Rohmfloc (et sulfidbasert fellingskjemikalium) etterfulgt av sedimentasjon for fjerning av utfelte fnokker og etterpolering gjennom et sandfilter og et aktivkullfilter. Labtest har vist at gjenværende Ba ikke lar seg fjerne på et 0,45 µm membranfilter. Forbehandlingen og denne testen indikerer at Ba foreligger på ioneform.

Det behandlede vannet har også et høyt innhold av salter: bl.a. sulfat, klorid og kalsium.

2. Vurdering av potensielle muligheter for fjerning av Ba

2.1 Felling med alginat

Prinsipp:

Biopolymeren alginat har høy affinitet til en rekke divalente kationer. Haug (1961) fant denne rekkefølgen (i fht affinitet) for utvalgte ioner:

Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn > Mn.

Bindingen (egentlig: ionebyttingen) skjer i løpet av brøkdelen av et sekund, men er konkurranseutsatt og reversibel. Det er guluronsyreblokkene i alginat som bidrar til denne bindingen av kationer, og det er derfor en fordel å benytte alginatyper med høyt L-guluronsyreinnhold (høy F_G) (den andre komponenten er mannuronsyre). Ved veldig lave Ba-konsentrasjoner og høye konsentrasjoner av de øvrige kationene i denne rekken, vil adsorpsjon av Ba kunne utkonkurreres.

Alginat kan felles ut med kalsium ved basisk pH (patentert prosess) og således fjernes ved sedimentering eller på sandfilteret.

Dokumentasjon av virkning:

Det er gjort lite i fht binding av metaller til alginat slik det er tenkt her. Hovedtyngden av publikasjoner er knyttet til sorpsjon til stortarearter (se neste punkt). Nødvendig dose for å gi tilstrekkelig binding av Ba vil måtte dokumenteres i hvert enkelt tilfelle. En eventuell fordel med bruk av alginat i løsning vil være at prosessen sannsynligvis vil kunne foregå raskere, men man vil kunne forvente en mindre selektiv binding av Ba i fht andre bivalente kationer, noe som svekker Bas konkurransefordeler noe.

Fjerningen av alginat med kalsium er relativt godt dokumentert (gjort bl.a. av undertegnede).

Praktisk gjennomførbarhet:

Det vil sannsynligvis være mest praktisk og ressursbesparende å dosere både alginatet og kalsiumløsningen etter sedimentasjonstrinnet og før sandfilteret. Da unngår man å bruke alginat på forbindelser som vil fjernes på det første fellingstrinnet, og man benytter allerede eksisterende rensekomponenter ved fjerningen av utfelt Ca/Ba-alginat. Alternativet er å dosere alginatet etter GAC-

filteret for å bedre konkurranseforholdene for binding av Ba. Da må det installeres et eget separasjonstrinn i etterkant eventuelt at man returnerer en del av denne avløpsstrømmen tilbake til et tidligere separasjonstrinn.

Forventede kostnader:

De største løpende kostnadene vil være alginat, men siden nødvendig dose foreløpig er ukjent vil det være vanskelig å gi et godt estimat på dette. Et grovt estimat vil kunne være ca 5 g/m³ og med en antatt pris på 100,-/kg (info mottatt i 1996 fra Pronova biopolymer for Protanal LF 10/60 for en forsendelse på 1 tonn; 92,-/kg) gir dette en kostnad på 1200-1800,-/døgn og et alginatforbruk på 4,4-6,6 tonn/år. I tillegg til dette kommer kostnader til kalsium hydroksid og/eller kalsiumklorid.

2.2 Biosorpsjon til stortare

Prinsipp:

Alginat er den viktigste strukturkomponenten i stortare, spesielt i den ytre celleveggen. Her foreligger den som et nettverk holdt sammen av divalente kationer (hovedsakelig Ca) der kationene sitter i hulrommene som dannes mellom "sikk-sakk"-strukturen til guluronsyreblokker (G-blokker) på forskjellige alginatpolymerkjeder, visualisert med den såkalte eggboks-modellen (Figur 1).

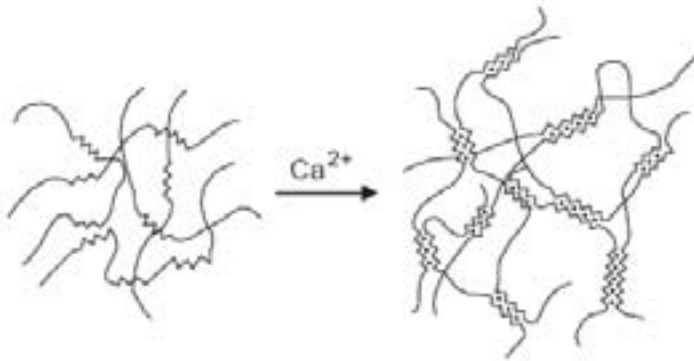


Fig. 8. Schematic representation of the calcium-induced gelation of alginate in accordance with the "egg-box" structure. After Christensen et al. [78].

Figur 1. Eggboks-modellen som beskriver bindingen av metallioner til alginatnettverket.

Affiniteten til ulike divalente metallioner til stortare er bestemt av i hvilken grad de passer inn i dette hulrommet. Rekkefølgen angitt ovenfor i avsnittet om felling med alginat gjelder her. Det er verdt å legge merke til at når Ba først har festet seg i disse hulrommene er det den komponenten som det er vanskeligst å vaske ut igjen. Dette kan ha stor betydning for regenereringen av stortaren, der man i prinsippet kan fjerne alle andre "forurensende" metaller ved utkonkurrering og kun sitte igjen med Ba. Denne regenereringen gjøres normalt i en to-trinns-prosess; eksponering i syrebad for å "protonere" stortaren og deretter eksponering for Na⁺, K⁺ og/eller Ca²⁺.

Davis m.fl. (2003) har oppsummert rapporterte maksimale metalloptak av ulike metaller i ulike stortarearter (brunalger). Ba er ikke inkludert i deres oppsummering, men verdiene for Cd (mest relevant) ligger på 0,65-1,91 mmol/g stortare (73-213 g Cd/kg stortare). De høyeste verdiene ble oppnådd med stortaren *Ascophyllum nodosum*, men nesten like høye verdier ble også oppnådd med *Sargassum natans*. Disse verdiene ble oppnådd ved lav pH (3,5-4,9), men gode resultater er også rapportert ved nær nøytral pH.

Dokumentasjon av virkning:

Biosorpsjon av tungmetaller med stortare er godt dokumentert, selv om Ba ikke er blant de metallene det foreligger mest data på. Men studier har vist at Ba oppfører seg relativt likt Cu og Cd, og disse har man god dokumentasjon på. Biosorpsjon som et etterpoleringstrinn for avløpsvann egner seg godt når tungmetallene ligger i konsentrasjonsområdet 1-100 mg/l og man kan forvente renseresultater ned til krav til drikkevannskvalitet. Jeg har ikke funnet noen tall på sorpsjonshastigheten, som vil være konsentrasjonsavhengig. Det er uvisst hvor mange ganger stortaren lar seg regenerere før den bør byttes ut, men det er rapport om i det minste 7 gjentatte regenereringer med stortaren *Sargassum fluidans* med ca 20 % tap i kapasitet etter den femte syklusen (Yang 1999).

Praktisk gjennomførbarhet:

En skisse av en mulig prosessutforming (Davis m.fl. 2003) er vist i Figur 2, der det er forsøkt å lage et "null-utslippskonsept". Man kan også tenke seg dette som en oppstrømsprosess og en "vanlig" reaktorutforming.

Tilgangen til *Ascophyllum nodosum* er svært god da den har stor utbredelse i Norge og er lett å få tak i selv ved høyvann. Figur 3 viser hvordan den ser ut.

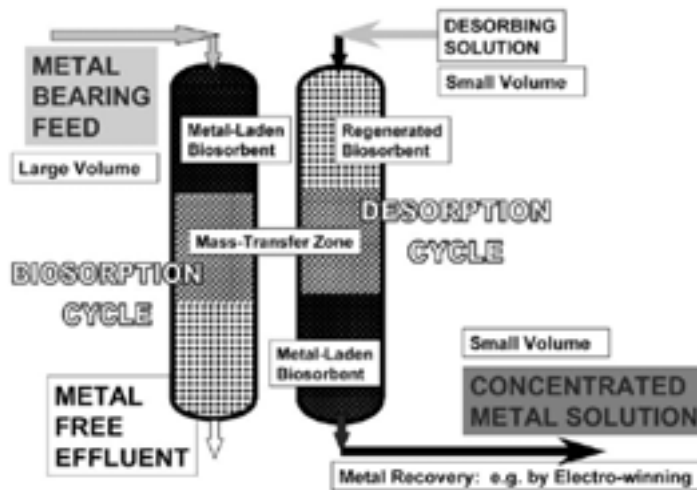


Fig. 11. Schematic diagram of possible biosorption implementation using packed bed columns for biosorption and desorption.

Figur 2. Prinsippskisse for et mulig nullutslippskonsept for biosorpsjon av tungmetaller med stortare.



Figur 3. *Ascophyllum nodosum*, også kalt Norwegian kelp
[Kilde: http://en.wikipedia.org/wiki/Ascophyllum_nodosum].

Forventede kostnader:

Det er forventet lave kostnader knyttet til anskaffelse av stortare og spesielt *Ascophyllum nodosum* pga den nærhet. Kostnadene er i første omgang knyttet til reaktorkonfigurasjonene som trengs for selve biosorpsjonen og til regenereringen. Størrelsen på anlegget er det vanskelig å anslå på nåværende tidspunkt, men med en antatt biosorpsjonskapasitet på 10-100 g Ba/kg stortare og nødvendig regenerering settes til én gang per uke trengs det 1,3-13 tonn stortare for å håndtere 5 mg Ba/l.

Forslag til enkel test:

Vi kan gjennomføre en enkel test på laben der vi eksponerer *Ascophyllum nodosum* for behandlet vann fra NOAH over ulik tid (10 min-1 uke; 5 uttak i duplikat) for å se på adsorpsjonshastighet. Både stortaren og vannet bør analyseres for Ba både i forkant og i etterkant for å se om massebalansen går opp.

Det vil gå med 3 dager til forberedelser og gjennomføring og 1 dag til vurdering/rapportering. Prøvene kan sendes til NOAH for analyse eller de kan gjøres på NIVA (12 vannanalyser + 12 stortareanalyser = 2100,- + 3300,-, evt. 125,- pr vannprøve ved behov for oppslutning). Samlet blir dette for gjennomføringen (timearbeidet) **35.000,- eks mva.** + analysekostnader.

Dersom disse forsøkene gir lovende resultater vil vi gjerne komme tilbake med en plan og tilbud for videre utprøving i liten skala.

2.3 Adsorpsjon til andre organiske, uorganiske og syntetiske adsorbenter

Prinsipp:

Adsorpsjon av tungmetaller er undersøkt for en rekke materialer; torv, kompost, klinoptilolitt, basalt, aktivt kull, forkullet bein (bone char), landbruksavfall, jern(III)/krom(III)hydroksidavfall, goethitt (FeO(OH)), kaolin, plantemateriale, kitosan, flyveaske, zeolitt,... (Shahriari m.fl. 2008). Av disse ser det ut til at det er torv som er best egnet til å fjerne Ba fra et komplekst sigevann. Torven vil også kunne fjerne en rekke andre komponenter, men disse vil stort sett bli bedre fjernet med aktivt kull.

Dokumentasjon av virkning:

Egenskapene til ulike torvtyper som adsorbent er godt dokumentert, og dette sammen med dens store utbredelse gjør at bl.a. etasjemose også brukes som en passiv prøvetaker i fbm kartlegging av luftforurensning. Jeg har funnet i det minste én god publikasjon for fjerning av Ba med torv. Jeg har ikke gått i dybden på dette ennå, men man vil kunne forvente store variasjoner mellom ulike torv/mose-typer. I hvilken grad torven/mosen lar seg regenerere gjenstår også å se.

Praktisk gjennomførbarhet:

Man kan tenke seg den praktiske gjennomføringen på samme måte som for stortare. Dersom det er ønskelig kan vi gjennomføre en enkel test til samme kostnad som for stortare.

Forventede kostnader:

Kostnadene vil kunne forventes å være tilsvarende de for stortare, forutsatt at adsorpsjonsegenskapene og mulighetene for regenerering er tilsvarende.

2.4 Felling med sulfat

Prinsipp:

Det skal i prinsippet la seg gjøre å felle ut Ba med sulfat. Løseligheten av BaSO₄ er gitt av løselighetsproduktet (K_{sp}): $1,08 \cdot 10^{-10}$ (ved 25 °C). Ved en Ba-konsentrasjon på 5 mg/l ($3,64 \cdot 10^{-5}$ mol/l) vil BaSO₄ i teorien starte å felle ut ved en SO₄-konsentrasjon på 0,29 mg/l ($2,97 \cdot 10^{-6}$ mol/l). Grunnen til at dette ikke skjer i praksis (jeg går ut fra at SO₄-konsentrasjonen er langt over dette i det behandlede vannet?) kan være at SO₄ inngår i en lang rekke komplekser/assosiasjoner/likevektsforhold i vannet som begrenser tilgjengeligheten til sulfat. Salter og humus kan være med på å (meta-)stabilisere BaSO₄, som undersøkt i detalj av de som jobber med revers osmose ved drikkevannsbehandling pga problemer med gjentetting av membranen (Boerlage m.fl 1999). Likevektsproduktet er også temperaturavhengig, men blir normalt lavere ved lavere temperatur.

Dokumentasjon av virkning:

Jeg har ikke funnet noe dokumentasjon som går direkte på bruk av sulfatdosering for å fjerne barium fra sivevann/industriavløp. Nødvendig dose og optimale fellingsforhold vil måtte dokumenteres.

Praktisk gjennomførbarhet:

I praksis ville man kunne dosert sulfat sammen med andre fellingsmidler og dermed benytte rensutstyret som allerede er installert. Det kan være fordelaktig å dosere i etterkant av aktivt kullfilteret for å minimere sulfatdoseringen med behovet for et påfølgende separasjonstrinn, enten eget eller ved retur til et tidligere rensetrinn. Dimensjoneringen vil være avhengig av nødvendig doseringsmengder av sulfat og reaksjonstid for å gi separerbare utfellinger av BaSO₄.

Forventede kostnader:

Sulfat er et billig og lett tilgjengelig kjemikalium (en antagelse, har ikke sjekket priser). Hvis doseringen skjer i etterkant av kullfilteret vil det kunne påløpe kostnader med eget separasjonstrinn.

Kommentarer til hvorfor dette ikke fungerer i dag

Etter hva jeg forstår er Rohmfloc, som benyttes som fellingsmiddel i dag, sulfid-basert, noe som vil gi BaSO₃-utfellinger. BaSO₃ har noe høyere løselighetsprodukt og BaSO₃ vil begynne å felle ut ved noe høyere SO₃-konsentrasjon (ca 1,1 mg/l) enn for SO₄-utfellingen. Det er ikke noe spesifikt vi kan sette fingeren på ved de tilgjengelige vannanalysedataene som umiddelbart sier at felling med SO₄ ikke skulle fungere, men vi ser at vannet inneholder en del organisk stoff (TOC 5,76-33,8 mg/l) som kan tenkes å interagere med Ba på ulikt sett. Vi foreslår et enkelt forsøk for å vurdere dere litt nærmere:

Felling med sulfat før og etter oksidasjon

Vi kan gjennomføre et enkelt benkeforsøk der vi undersøker effekten av ulike typer oksidasjonsprosesser på tilgjengeligheten av Ba for felling med sulfat. Oksidasjonsmidlene vi enkelt kan teste på laben er hydrogen peroksid, ozon og kalium permanganat kombinert med surgjøring. Disse representerer tre ulike grader av oksidasjonsstyrke der permanganaten i surt miljø vil fullstendig oksidere det meste av det organiske materialet i prøven (benyttes ved KOF-analyser). De to første vil representere to mulige kandidater ved oksidasjon i fullskala.

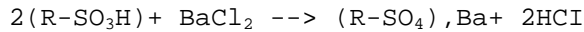
Vi vil kun teste noen få ulike doser (lav, moderat og høy) med hvert oksidasjonsmiddel (for permanganat bruker vi kun én dose), felle med sulfat (evt Rohmfloc hvis ønskelig) ved vanlig fellings-pH og måle Ba-konsentrasjonen i vannet etter behandling. Vi trenger 4 dager til forberedelser og gjennomføring og én dag til vurdering/rapportering. Vi kan sende prøvene til dere for analyse, evt gjør vi det her (175,- per prøve + evt 125,- ved behov for oppslutning; størrelsesorden 9 prøver = 1575,- evt + 1125,- for opplutning). Samlet blir dette for gjennomføringen (timearbeidet) **45.000,- eks mva.** + analysekostnader.

Dersom disse testene gir lovende resultater vil vi kunne diskutere hvordan forsøkene bør videreføres.

2.5 Ionebyutting

Prinsipp:

Sterk syre-kationbyttere er ionebyttermaterialet med størst affinitet for Ba. Prinsippet for ionebytteprosessen er at man bytter ut et annet metall med Ba, tilsvarende som for den reversible bindingen til stortare beskrevet ovenfor. For sterk syre-kationbyttere skjer dette ved følgende stiliserte reaksjonsligning:



Ionebytteren regenereres normalt ved å kjøre gjennom en sterk syre (alternativt en sterk saltløsning).

Dokumentasjon av virkning:

Ionebyutting er godt dokumentert som prosess og brukes bl.a. ved behandling av gruveavgang.

Praktisk gjennomførbarhet:

Det vil være naturlig å bruke ionebyutting som en etterpoleringsprosess. Et eksempel på et anlegg er vist i Figur 4. Ved regenerering vil man kunne separere ulike ioner basert på hvor lett de frigis fra ionebytteren, noe som potensielt kan muliggjøre gjenbruk av metallene hvis disse har spesiell verdi. Det finnes mange leverandører av anlegg.



Figur 4. Ionebytterprosess [Kilde: <http://www.remco.com/ix.htm>]

Forventede kostnader:

Ionebyttere er kostbare men kan regenereres et uvisst antall ganger (noe tap må påregnes). Remco Engineering (<http://www.remco.com/ix.htm>) oppgir typisk pris for sterk syre kationbyttere til 70-120 \$/ft³ (15.000-25.000,-/liter), så investeringskostnadene kun for ionebytteren kommer fort opp i millionbeløp. Har ikke sjekket andre løpende kostnader (bl.a. regenereringsvæske), men dette vil være relativt beskjedent.

Dersom ønskelig vil vi kunne lage en plan for testing av aktuelle ionebyttere i lab/pilotskala.

2.6 Fjerning ved revers osmose (RO)

Prinsipp:

Dette er en lite spesifikk metode for å fjerne Ba. RO benyttes i mange sammenhenger til desalinerings og virkningsgraden er avhengig av hvilket trykk man benytter for å presse vannet gjennom. Driftstrykket ligger gjerne på rundt 20-30 bar. RO benyttes blant annet som etterpolering på sigevann fra fyllinger.

Dokumentasjon av virkning:

Godt dokumentert i desalineringsammenheng.

Praktisk gjennomførbarhet:

Som nevnt tidligere (under felling med sulfat) er gjentetting av RO-membranen en av hovedutfordringene med RO-prosessen. Den krever omfattende forbehandling, slik at det vil være naturlig å plassere den etter aktivt kullfilteret.

Forventede kostnader:

Driftskostnadene til RO er først og fremst knyttet til strømforbruket, som er stort (en av grunnene til at den er så populær i Saudi-Arabia). Har ikke fremskaffet tall.

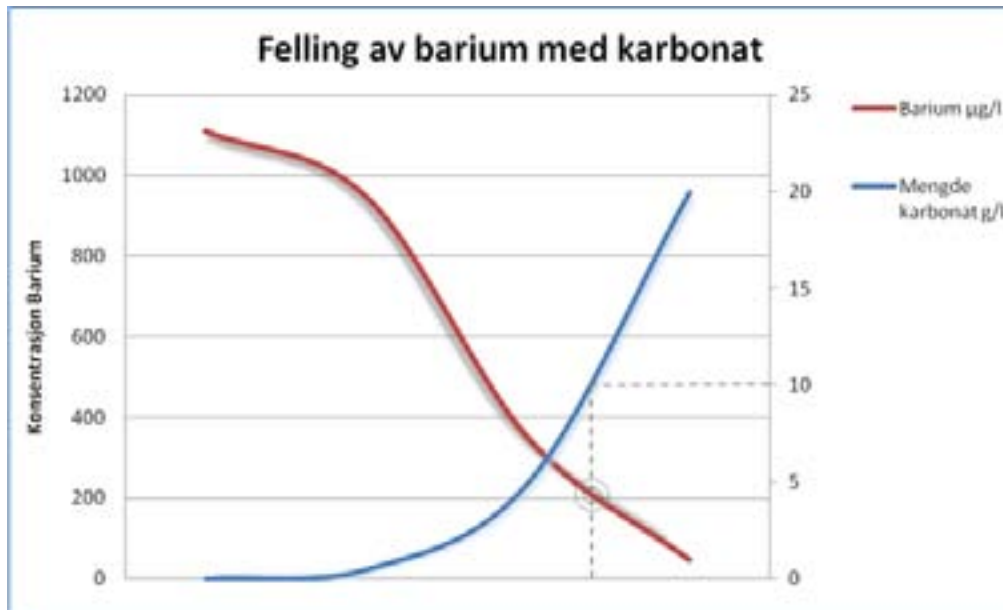
2.7 Felling som karbonat, oksalat eller kromat

Prinsipp:

Barium kan felles som karbonat (ammoniumkarbonat ser ut til å være hyppigst benyttet, men bikarbonat burde også fungere), oksalat (med f.eks. natriumoksalat) eller kromat (med f.eks. kaliumkromat). Løselighetsproduktkoeffisientene til disse saltene ved 25 °C er $2.58-5,1 \times 10^{-9}$ (BaCO_3), $2,3 \times 10^{-8}$ (BaC_2O_4) and $1.17-2,2 \times 10^{-10}$ (BaCrO_4) (SI Chemical data 1974, <http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html>, <http://www.csudh.edu/oliver/chemdata/data-ksp.htm>). Av disse er det nok BaCO_3 -utfelling som er mest aktuelt, og med en Ba-konsentrasjon på 1 mg/l vil BaCO_3 begynne å felle ut ved en CO_3 -konsentrasjon på ca 42 mg/l. Er Ba-konsentrasjonen 5 mg/l begynner BaCO_3 å felle ut ved ca 8,4 mg CO_3 /l. Men BaCO_3 har omtrent samme løselighetsprodukt som CaCO_3 ($4,8 \times 10^{-9}$), og man kan nok forvente en sterk konkurranse her. Det er mulig at man klarer å selektivt felle ut Ba ved å kontrollere pH da løseligheten til CaCO_3 er sterkt pH-avhengig. Men vi har ikke funnet noe i litteraturen som underbygger dette.

Dokumentasjon av virkning:

Godt dokumentert at Ba lar seg felle ut som et karbonat, men lite dokumentasjon på effekt i renseteknisk sammenheng. NOAH har selv fått gjennomført tester høsten 2009 der de har funnet god effekt ved høye konsentrasjoner av karbonat. Se Figur 5.



Figur 5. Testresultater fra forsøk med felling av Ba med karbonat. (Kilde: NOAH 2009)

Praktisk gjennomførbarhet:

Usikkert. Jfr. kommentar over.

Forventede kostnader:

Sannsynligvis omtrent som for utfelling som sulfat.

2.8 Litteratur

Boerlage I.F.E, Kennedy M.D., Witkamp G.J., van der Hoek J.P. and Schippers J.C. (1999) BaSO₄ solubility prediction in reverse osmosis membrane systems. *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), 47-59.

SI Chemical data (1974)

Davis TA, Volesky B and Mucci A. (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Wat. Res.* 37, 4311-4330.

Haug A (1961) *Acta Chem. Scand.* 15, 1250.

Haug A. and Smidsrød O. (1965) The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of different metal ions. *Acta Chem. Scand.* 19, 341-351.

NOAH (2009) Sendt av Terje Kirkeng til C. Vogelsang via e-post 21.10.2009.

Shahriari H, Fernandes L and Tezel FH. (2008) Investigation of organic, inorganic and synthetic adsorbents for the pretreatment of landfill leachate. *Environ Technol.* 29(5), 543-52.

Yang J. Biosorption of uranium, cadmium on Sargassum seaweed biomass. Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada. 1999; 150 pp.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no