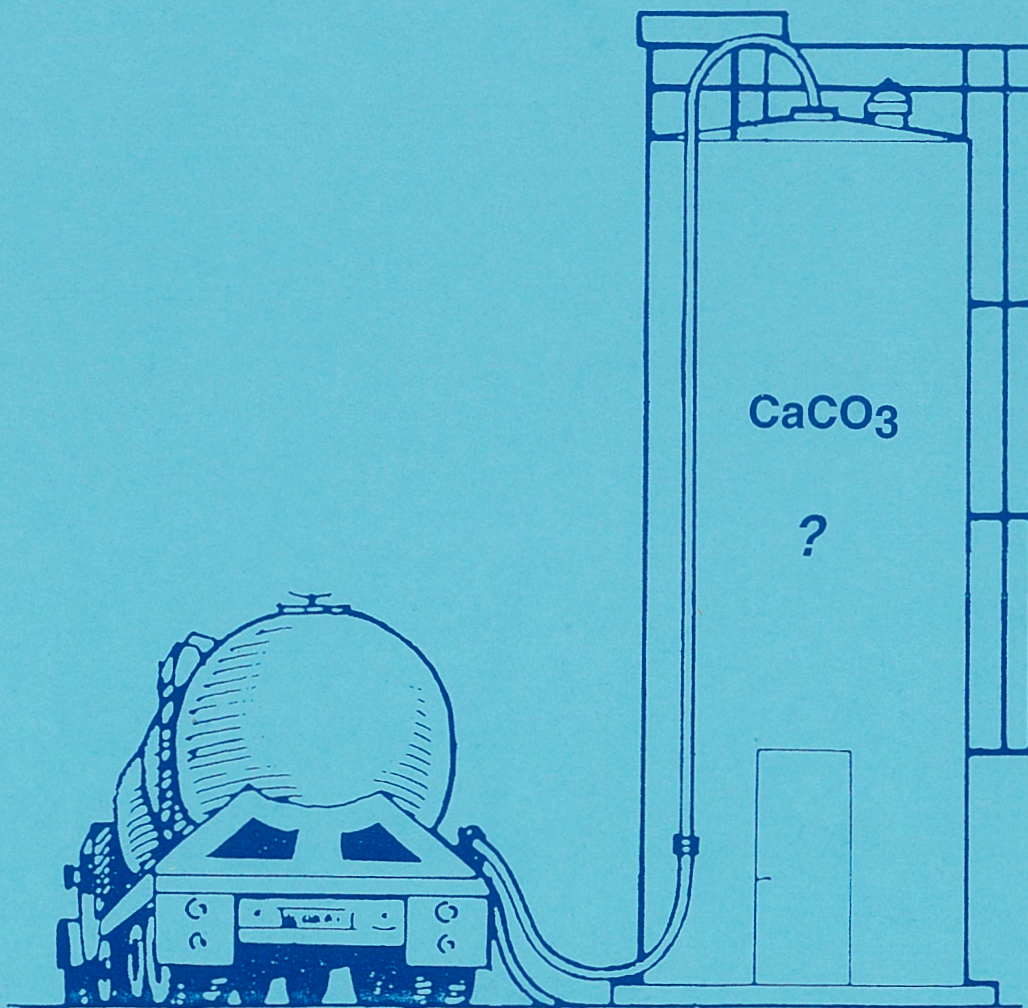




Hårdgöring av dricksvatten
med krita-kolsyra –
ett alternativ till kalk-kolsyra

Dan Göthe
Bertil Israelsson



VA-FORSK

VA-FORSK är kommunernas eget FoU-program om kommunal va-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande en krona per kommuninnevånare och år. Avgiften är frivillig och intresset från kommunernas sida har varit mycket stort. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-FORSK initierades gemensamt av Kommunförbundet och VAV. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning inom det kommunala va-området. Projekt bedrivs inom hela det va-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

VA-FORSK styrs av en kommitté, som utsetts gemensamt av VAV och Kommunförbundet. Kommittén är underställd VAVs styrelse. Under perioden 1990 – 1993 har kommittén följande sammansättning:

Hans Mattsson, ordförande	Södertälje
Överingenjör Karl Gunnar Andersson	Västerås Energi och Vatten, Västerås
Professor Peter Balmér	GRYAAB, Göteborg
Driftchef Sture Bergström	Gatukontoret, Skellefteå
Avdelningschef Jane Cederqvist	Sv kommunförbundet
Ordf i tekniska nämnden Bengt Karlsson	Tekniska kontoret, Tanumshede
Ordf i tekniska nämnden Thure Larsson	Gatukontoret, Visby
Överingenjör Bengt L Persson	Gatukontoret, Malmö
Länsbostadsdirektör Rolf Thomasson	Umeå
Ordf i tekniska nämnden Bertil Österlund	Gatukontoret, Falun
Vd Lars Jansson	VAV
Forskningsledare Jan Falk, sekreterare	VAV

VA-FORSK
Svenska vatten- och avloppsverksföreningen, VAV
Regeringsgatan 86
111 39 STOCKHOLM
Tel: 08-23 29 35
Fax: 08-21 37 51

Rapport nr 1992-19



Hårdgöring av dricksvatten
med krita-kolsyra –
ett alternativ till kalk-kolsyra

En kunskapsinventering

Dan Göthe
Bertil Israelsson

VA-FORSKs rapportserie

Rapportens titel:	Hårdhetshöjning av dricksvatten med krita-kolsyra, ett alternativ till kalk-kolsyra, en kunskapsinventering
Title of the report:	Use of calcium carbonate - carbon dioxide as an alternative to lime-carbon dioxide for corrosion control of drinking water, a literature review
Rapportens beteckning Nr i VA-FORSK-serien: ISSN-nummer ISBN-nummer	1992-19 1102-5638 91-88392-36-8
Författare:	Dan Göthe och Bertil Israelsson, GF Konsult AB
Utgivare:	Svenska vatten- och avloppsverksföreningen, VAV
VA-FORSK projekt nr:	92-103
Projektets namn:	Hårdgöring av dricksvatten med krita-kolsyra Förprojekt — Erfarenhetssammanställning
Projektets finansiering:	VA-FORSK
Rapporten beställs från:	Svensk Byggtjänst, Litteraturtjänst, 171 88 Solna, tel: 08-734 51 00
Rapportens omfattning Sidantal: Format: Upplaga:	64 A4 1 500
Sökord:	Dricksvatten, vattenbehandling, hårdhetshöjning, krita, marmor, kolsyra, koldioxid, kalciumkarbonat
Keywords	Drinkingwater, water treatment, hardness increase, chalk, marble, carbon dioxide, calcium carbonate
Sammandrag:	Rapporten beskriver de erfarenheter som finns idag för hårdhetshöjning av dricksvatten med krita-kolsyra, som alternativ till kalk-kolsyra. Det finns, med hänsyn till de lägre kostnaderna, all anledning att närmare studera metoden i full skala.
Abstract:	The report describes the experiences from some pilot plant studies and full scale tests on hardness increase by adding chalk-carbon dioxide as an alternative to lime-carbon dioxide addition. There are good reasons, because of lower costs, for further studies including practical experiments in full scale.
Målgrupper:	VA-verk, miljö- och hälsoskyddskontor, konsulter
Utgivningsår:	1992
Pris 1992:	110 kr exkl moms

SAMMANFATTNING

Många ytvattentäkter i Sverige kännetecknas ofta av ett relativt surt och mjukt vatten. När dessa vatten hårdgörs i vattenverket tillsätts i de flesta fall kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) och kolsyra (CO_2). Ett kostnadseffektivt alternativ kan vara att i stället för kalciumhydroxid använda kalciumkarbonat (CaCO_3). Ur energi- och miljösynpunkt är vinsterna också betydande.

Studien beskriver tillsättning av kalciumkarbonat enbart i pulver- eller slurryform.

Försök har visat att kalciumkarbonat löser sig långsammare än kalciumhydroxid. Modern processutformning samt finare fraktioner av kalciumkarbonat är dock faktorer som kan förbättra lösligheten. Praktiska problem kan uppstå om kalciumkarbonat i pulverform förvaras i en befintlig silo för kalciumhydroxid. Kritans amorfa struktur är valvbildande varför befintlig silo måste kompletteras med speciell utrustning för att motverka valvbildning. Enbart valvbrytande slägga är inte tillräckligt.

I försök i halv- och fullskala har förlusterna av kalciumkarbonat varit ca 30-35 %, vilket förmodligen bidragit till att metoden inte verkat intressant.

Norska studier visar att de viktigaste kriterierna för en snabb upplösning av kalciumkarbonat är lågt pH, fin fraktion och lång uppehållstid. Upplösningshastigheten ökar med en faktor 10 om pH minskar en enhet.

Finmald kalciumkarbonat som hos vissa leverantörer kallas mikroniserad marmor finns att tillgå. Denna krita som levereras i slurryform med 72-75 % TS används i industrin. Slurry kan med fördel doseras direkt med t ex en slangpump. Förrådsbehållaren förses med propelleromrörare för diskontinuerlig drift. Vid Nedre Romerike Vannverk strax utanför Oslo användes denna krita i renvattenproduktionen. Kalciumkarbonatet utnyttjas till ca 90 %. Efter förberedande försök i labbskala har nu tillsats av kalciumkarbonat permanentats. Kolsyra doseras inte eftersom SIFFs (Statens Institutt for Folkehelse) minimikrav på 15 mgCa/l och 37 mg HCO_3/l upprätthålls med enbart tillsats av kalciumkarbonat.

Den sk mikroniserade marmor som levereras av Hüstadmarmor i Norge har försetts med dispergeringsmedel. Marmor till industrin innehåller även konserveringsmedel. Statens Institutt for Folkehelse tillåter inte konserveringsmedel men dock dispergeringsmedel i mikroniserad marmor för renvattenproduktion.

I början av 1993 avser Svenska Mineral börja producera mikroniserad marmor vid Gåsgruvan utanför Filipstad. Denna marmor kommer kvalitetsmässigt bli lika den från Hüstadmarmor.

Denna kunskapsinventering visar att utnyttjandet av kalciumkarbonat och kolsyra i stället för kalciumhydroxid och kolsyra kan vara ekonomiskt fördelaktigt ner till 40-50 % utbyte av CaCO_3 .

För att utröna lämpligheten av att doser krita-kolsyra vid vattenverk med olika processutformning och få kunskap om eventuella praktiska problem vid utnyttjande av CaCO_3 föreslås att fullskaleförsök utförs även i Sverige.

FÖRORD

Råvatten från ytvattentäkter kännetecknas ofta av ett relativt surt och mjukt vatten.

Ur bl a hälso- och korrosionssynpunkt samt för att erhålla ett mer stabilt vatten i behandlingsprocessen är det vanligt att dessa vatten hårdgöres i vattenverket.

Det vanligaste tillvägagångssättet för hårdgörning är att kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) och kolsyra (CO_2) tillsätts för att öka vattnets innehåll av kalcium och vätekarbonat.

Teoretiskt borde en besparing av kemikaliekostnaden kunna ske om man istället för kalciumhydroxid använder kalciumkarbonat (CaCO_3). Ur energi- och miljösynpunkt är fördelarna också betydande.

Denna rapport har utarbetats av GF Konsult AB som en kunskapsinventering över i vilken omfattning kalciumkarbonat utnyttjas i dessa sammanhang samt om dess egenskaper väsentligt skiljer sig från kalciumhydroxiden.

Värdefulla synpunkter har under arbetets gång lämnats av Torsten Hedberg CTH och Lasse Thureson VAV.

Arbetet med rapporten har finansierats av VA-FORSK.

Göteborg

GF KONSULT AB
Teknisk försörjning

Bertil Israelsson

Dan Göthe

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING

FÖRORD

	Sida
1 INLEDNING	1
1.1 Bakgrund	1
1.2 Syfte, målsättning	1
2 KALCIUMKARBONAT	3
2.1 Krita	3
2.2 Kalksten	4
2.3 Marmor	4
3 LEVERANTÖRER AV KALCIUMKARBONAT	5
3.1 Malmökrita	5
3.2 Nordkalk Kalcium AB (Cementa Mineral)	6
3.3 Svenska Mineral AB	7
4 UFÖRDA FÖRSÖK I SVERIGE	9
4.1 Göteborg, halvstor skala	9
4.2 Härryda kommun, Finnsjöverket, fullskala	14
4.3 Sjöalkning med krita, Hylte kommun	14
5 UTFÖRDA FÖRSÖK I NORGE	15
5.1 Försök i Norge, lab- och fullskala	15
5.2 Nedre Romerike Vannverk, Norge	28
6 KOSTNADER, SVENSKA FÖRHÅLLANDEN	35
LITTERATURFÖRTECKNING	39

BILAGOR

Bilaga 1	Produktspecifikation, krita, kvalitet FF, Malmökrita
Bilaga 2	Produktionsprocess, krita, Malmökrita
Bilaga 3	Produktspecifikation, kalksten, Nordkalk Kalcium AB
Bilaga 4	Produktspecifikation, kalksten, fraktioner, Nordkalk Kalcium AB
Bilaga 5	Krita, upplösningen som funktion av tiden vid pH 4,0
Bilaga 6	Krita, fraktionsdiagram
Bilaga 7	Fraktionsdiagram för Setacarb och Hydrocarb
Bilaga 8	Nedre Romerike Vannverk A/L, processchema
Bilaga 9	Produktspecifikation, mikroniserad marmor Hüstadmarmor As
Bilaga 10	Fraktionsdiagram, mikroniserad marmor, Hüstadmarmor As
Bilaga 11	Analysresultat, försök 1
Bilaga 12	Analysresultat, försök 2
Bilaga 13	Analysresultat, försök 3
Bilaga 14	Upplösningshastighet, provtagningspunkter
Bilaga 15	Upplösningshastighet, försök 1
Bilaga 16	Upplösningshastighet, försök 2

1 INLEDNING

1.1 BAKGRUND

Det är idag allmänt känt att ett dricksvatten bör ha en viss hårdhet och vätekarbonat-innehåll för att bl a förhindra korrosion i distributionsledningarna.

Grovt kan man utgå ifrån att totalhårdheten för ett dricksvatten bör vara ca 3,5 dH° och vätekarbonathalten ca 60 mg HCO₃/l.

För att vid mjuka vatten åstadkomma dessa värden tillsätts i de flesta fall kalciumhydroxid och koldioxid. Vid vissa anläggningar sker filtrering genom alkaliska massor och samtidig dosering av kolsyra. Dessutom finns någon enstaka anläggning som tillsätter kalciumklorid och koldioxid som beretts genom att saltsyra och kalciumkarbonat reagerat med varandra.

1.2 SYFTE, MÅL

Syftet med föreliggande rapport är att beskriva och värdera de försök som utförts där krita-kolsyra används för hårdhetshöjning av dricksvatten.

En reducering av kostnaden för kemikalier borde kunna ske om man istället för kalciumhydroxid använder kalciumkarbonat. Jämfört med kalciumhydroxid åtgår dock en större mängd kalciumkarbonat men istället kan kolsyradosen minskas väsentligt. Kostnaden för kalciumkarbonat per ton är dessutom lägre än för kalciumhydroxid per ton. I perspektivet energi och miljö torde vinsterna också vara betydande.

De fåtal försök som utförts med kalciumkarbonat och kolsyra i laboratorie- och i halvstor skala har bl a visat att kalciumkarbonat löser sig långsammare än kalciumhydroxid. Detta har medfört att en större eller mindre mängd olöst kalciumkarbonat sedimenterat tillsammans med slammet vid konventionella typer av reningsprocesser.

Modernare utrustning för flockning, fällning och filtrering torde ge större möjligheter att lösa kalciumkarbonat och samtidigt undgå förluster vid sedimentering. Finare fraktioner och därmed större upplösningshastighet hos kalciumkarbonatet är också faktorer som borde förbättra utfallet.

Uttrycket krita används i VA-branschen om kalciumkarbonat med olika kristallstruktur. I efterföljande text används uttrycket krita ibland som samlingsnamn för de tre varianterna - krita, kalksten och marmor.

Denna inventering av kunskaperna inom området med studium av aktuell litteratur och eventuellt utförda försök kan ge underlag för rekommendation om försök i större skala.

Studien avser beskriva tillsättning av kalciumkarbonat till vattnet enbart i pulver- eller slurryform och inte genom saltsyra-kalciumkarbonatmetod eller filtrering genom alkaliska massor.



Nedre Romerike Vannverk.

2 KALCIUMKARBONAT

Kalciumkarbonat är en mångskiftande sedimentbergart med stor utbredning över hela jordklotet.

Kalciumkarbonat är antingen en ren och vit kalciumkarbonatbergart eller en bergart med föroreningar av olika slag och starkt växlande färg. De vanligaste föroreningarna består av bl a lera, finfördelad kvarts och järnföreningar.

Man skiljer mellan sedimentär och magmatisk karbonatsten. Den senare har helt och den förra till stor del bildats genom kemisk utfällning eller kristallisation ur bikarbonathaltiga lösningar som förlorat en del av sin koldioxid på grund av att de fysikaliska förhållandena eller den kemiska sammansättningen förändrats. De sediment som bygger upp kalkstenen i lagrade formationer, består dock till övervägande del av organiskt material såsom algslam, skal och skelett. Sådan kalksten har i regel anlagts på botten av sjöar och hav. Magmatisk karbonatsten har däremot i avsevärd omfattning bildats även på land och inne i jordskorpan.

Kalciumkarbonat består uteslutande av mineralen calcit och har följande typiska värden:

Spec.vikt:	2,5-2,7 ton/m ³
Hårdhet:	3 Mohs
pH:	9-9,7

Man kan särskilja tre karbonatbergarter, nämligen:

- Krita
- Kalksten
- Marmor

2.1 KRITA

Krita är den yngsta karbonatbergarten.

Sedimentkrita även kallad skrivkrita är en mycket fin och mjuk variant där kristallerna har en diameter av ca 1 µm och en amorf struktur.

De största förekomsterna i Europa finns i Parisbäckenet och på båda sidor om Engelska kanalen.

Fyndigheter finns även i Danmark och Sverige.

Krita lämpad som ersättning för teknisk kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vid hårdhetshöjning av dricksvatten hämtas för närvarande från Skåne närmare bestämt vid Kvarnby någon mil öster om Malmö centrum. Kritan erhålls där från jättelika sedimentbergartsflak som av inlandsisen brutits loss ur den fasta berggrunden.

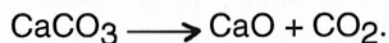
2.2 KALKSTEN

Stegat är långt mellan den geologiskt unga kritkalkstenen och den närmast äldre silurkalkstenen. Den yngsta kritan bedöms ha en ålder av ungefär 60 miljoner år medan man räknar med en ålder av minst 400 miljoner år för silurkalkstenen.

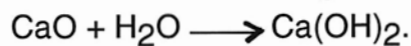
Kalkstenen har bildats av snäckor, musslor och liknande. Dess kristaller ligger i storlek mellan kritan och nedan beskriven marmor.

Kalkstenen används bl a för cementtillverkning och byggnadssten.

I samband med renvattenbehandling används oftast bränd eller släckt kalk. Bränd kalk (CaO) erhålls genom stark upphettning av kalksten



Släckt kalk, även kallad teknisk kalk, fås genom att vatten tillsättes bränd kalk, vilken under värmeutveckling sönderfaller till ett vitt pulver



Kalksten bryts på många platser i Sverige bl a i Skåne, på Gotland samt i Dalarna.

2.3 MARMOR

Marmor är omkristalliserad karbonatsten och har en grovkornig kristallstruktur. Den uppträder huvudsakligen i bergskedjor och vulkanisk miljö, där tryck- och temperaturförhållandena skapat förutsättningar för omvandlingar.

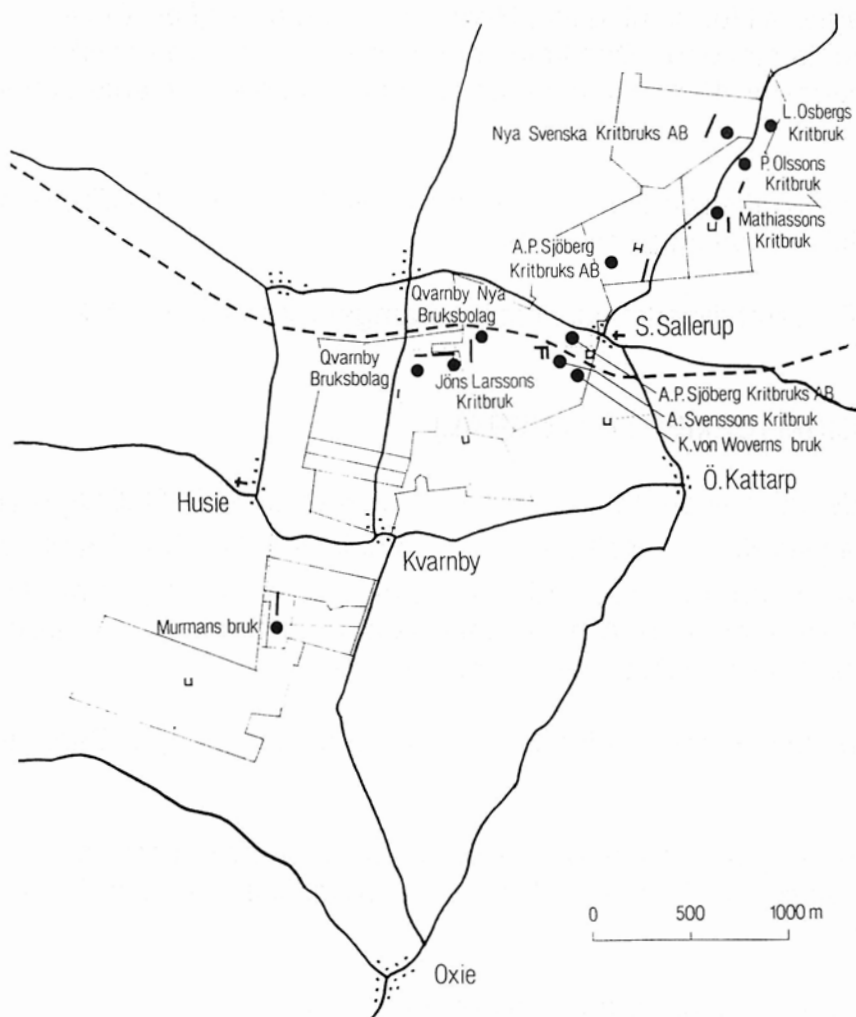
Marmor har i större eller mindre omfattning brutits på en mångfald platser i vårt land. Nu är dock få brott i drift. Två rika förekomster är Kvinnerstatorp norr om Örebro samt Gåsgruvan öster om Filipstad.

3 LEVERANTÖRER AV KALCIUMKARBONAT

Den största kritaleverantören i Sverige är Malmökrita medan Nordkalk och Svenska Mineral är de stora leverantörerna av övriga kalkprodukter. Nordkalk Kalcium AB (Cementa Mineral) och Svenska Mineral samarbetar dessutom var för sig med utländska företag, bl a när det gäller kalciumkarbonat för pappers-, plast- och gummiindustrin.

3.1 MALMÖKRITA AB

Företaget har mycket gamla anor. Det bildades i början på 1860-talet i Kvarnby någon mil öster om Malmö under namnet Qvarnby Bruksbolag.



Figur 1 Under perioden 1863-1914 drevs ett stort antal enskilda kritbruk. 1914 bildade sex kritbruk det gemensamt ägda aktiebolaget.

Kritan i Kvarnby som är sk skrivkrita håller den högsta kvaliteten i Sverige. Den har under årens lopp förädlats och marknadsförs i ett antal olika kvaliteter. Den torra kritan säljs under tre benämningar: NF normalfraktionerad, FF finfraktionerad och FFS finfraktionerad specialkvalitet.

Under senare år har ytterligare en kvalitet framtagits benämnd NFS. Denna kvalitet utgörs av en slurry, liknande en pumpbar pasta med en TS-halt av ca 70 %.

Användningsområdena för kritan har genom åren utvecklats. På stenåldern använde man kritan för att måla sina bostäder med, medan kritans mest dominerande användningsområden i dag är pappers-, plast- och gummiindustrin.

Det pågår en ständig produktutveckling vilket utmynnar i nya produkter och användningsområden.

Malmökrita används i några fall för höjning av pH-värdet i försurade sjöar. Doseringen sker från permanenta stationer. Den krita som då används är kvalitet NFS (slurry 70 % TS) som spädes till 40 % och doseras till vattnet med en excenterskruv-pump.

Vid utnyttjandet av krita i renvattenproduktionen torde kvaliteterna FF och NFS vara de mest lämpliga ur praktisk ekonomisk synpunkt.

Produktblad för kvalitet FF samt tillverkningsprocess framgår av bilaga 1 och 2.

3.2 NORDKALK KALCIUM (CEMENTA MINERAL)

Den mest finfraktionerade kalkstenen 0-50 µm med ett innehåll av 91% CaCO₃ bryts på Gotland men levereras via Köping. Kalksten med störst innehåll av CaCO₃ bryts dock i Köping och har fraktionen 0-70 µm. Båda kvaliteterna är vita till färgen medan kalksten från övriga brott varierar i färg. Alla kvaliteterna har fraktioner som är grövre än tidigare beskriven krita. Kalksten löst i vatten har pH ca 9,0.

Nordkalk samarbetar med bl a English China Clay (ECC) som i sin tur äger Carbital i Köping.

Carbital producerar en 70 %-ig slurry som bl a levereras till pappersindustrin som fyllnadsmedel och för bestrykning. Denna kvalitet har betydligt finare fraktion än tidigare beskriven kalksten.

En del av Nordkalks leveransprogram framgår av bilaga 3 och 4.

3.3 SVENSKA MINERAL

Brytning av kalksten sker bl a vid Jutjärn vid Siljan i Dalarna. Kalkstenen innehåller 97-98 % CaCO_3 .

Vid Gåsgruvan utanför Filipstad pågår brytning av marmor sedan lång tid. Marmorns innehåll av CaCO_3 är ca 90-92 %.

I början av 1993 avser man att börja tillverka en förädlad kvalitet av marmor som i det närmaste är identisk med nedan beskriven marmor-slurry från Hüstadmarmor As i Norge.

Svenska Mineral har ett samarbete med Omyakoncernen i vilken även Hüstadmarmor As och Calcotrading ingår.

Hüstadmarmor As, Norge

Det renaste kalciumkarbonatet i Norge för vattenrening erhålls från Elnesvågen vid Molde ca 50 mil norr om Oslo.

Karbonatet produceras av företaget Hüstadmarmor som ingår i Omyakoncernen. Råmaterialet utgörs av marmor där kalcium-karbonatet efter att ha genomgått en speciell förädlingsprocess kallas för mikroniserad marmor. Kalciumkarbonatet blir efter denna bearbetning mycket finfraktionerad, se även bilaga 9 och 10.

Kalciumkarbonatet utgörs av en slurry med mycket hög kemisk renhet, TS-halten är ca 75, pH-värdet 9,7, volymvikten 1,9 t/m³ och vitheten > 94. Företaget levererar denna slurrykvalitet till nedre Romerike Vannverk strax utanför Oslo som är det första vattenverket med permanent utnyttjande av kalciumkarbonat i denna form i vattenbehandlingen.

Slurryn har försetts med ett dispergeringsmedel och har en viskositet liknande fil-mjök.

Slurry som levereras till industrin är dessutom försett med konserveringsmedel för att klara långa lagringstider. Konserveringsmedel i slurry för renvattenframställning får dock inte användas i Norge.

Hüstadmarmor levereras även till industrier i Sverige, vilket sker via Calcotrading AB i Malmö.

Calcotrading

Calcotrading är ett företag som bedriver handel med kalciumkarbonat och som ingår i Omyagruppen. Avsättning sker i första hand till pappers-, målnings- och plast-industrin. Försäljning av krita till renvattenframställning förekommer ej.

Företaget har ett omfattande produktprogram av kalciumkarbonat i form av krita, kalksten och marmor i olika fraktioner och kvaliteter. Från förutom Norge kan leveranser erhållas från Danmark, Spanien, Tyskland och Frankrike.

4 UTFÖRDA FÖRSÖK I SVERIGE

I Sverige finns ännu ingen anläggning som permanent använder krita för hårdhetshöjning av vatten. Ett fåtal försök har dock utförts i labbskala samt halvteknisk- och fullskala.

4.1 FÖRSÖK I GÖTEBORG, HALVSTOR SKALA

En publikation från CTH utgiven i slutet av 60-talet och med Torsten Hedberg som författare omfattar ett arbete angående användning av krita och kolsyra för pH-justering och hårdhetsökning vid den kemiska fällningsprocessen. Försöken är utförda i halvstor skala. Ett utdrag av ovannämnda arbete är också publicerat i tidskriften VATTEN nr 4, -69.

Försöken är utförda i samarbete med VA-verket i Göteborg och är mycket omfattande.

I försöken jämförs krita-kolsyradosering med enbart kalkvattendosering. Vid något tillfälle utfördes jämförande försök mellan krita-kolsyra och kalk-kolsyra.

Kritan vars fraktion är okänd men förmodligen härrörde från Kvarnby i Skåne doserades som en 10 %-ig slurry .

Vätekarbonat

Man vet att vätekarbonat är en viktig faktor vid kemisk fällning och för att motverka korrosion i distributionsnätet.

Försöken visade att flockbildningshastigheten är beroende av vätekarbonatkoncentrationen i vattnet. En låg vätekarbonathalt medför förlängd flockningstid eller förhöjd aluminiumsulfatdosering.

En hög vätekarbonathalt innebär att ett vattens buffertkapacitet är stor. Man säger att närvaron av det svaga syrabasparet, $H_2CO_3-HCO_3$ åstadkommer att buffertkapaciteten når sitt maximala värde vid ca pH 6,5, vilket även är lämpligt fällnings-pH för de flesta vatten.

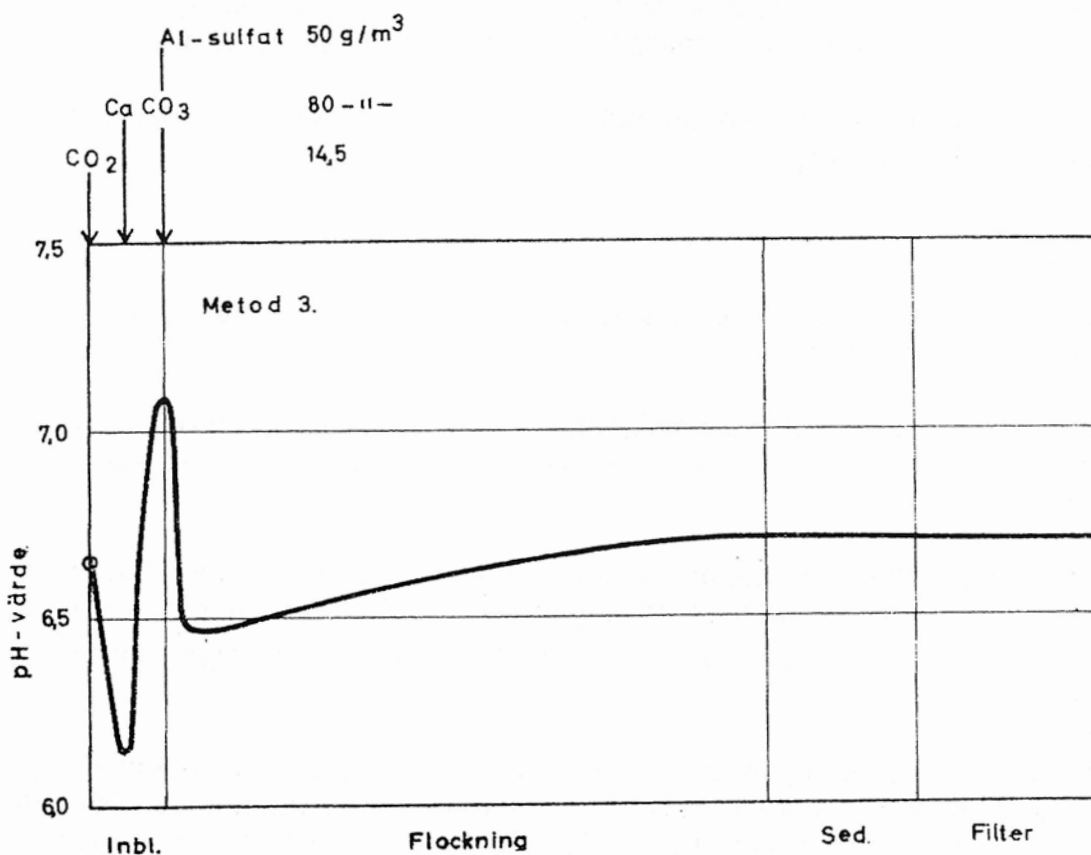
Resultat från undersökning (Mattsson, 1968) av punktfrätning i varmvattenledningar av hårddraget kopparrör visar att risken för punktfrätning är beroende av både pH-värde och av förhållandet mellan HCO_3 - och SO_4 -halterna i vattnet. Ur korrosions-synpunkt kan detta vatten förbättras genom höjning av pH-värdet och HCO_3 -halten. HCO_3 -halten bör därför hållas så hög som möjligt. För undvikande av punktfrätning på hårddragna kopparrör bör pH-värdet vara högt samtidigt som förhållandet HCO_3/SO_4 hålls vid 1,0 eller högre då halterna anges i mg/l.

Vätekarbonathalten spelar stor roll ur korrosionssynpunkt för bildande av ett skyddsskikt i distributionsledningar av av järn (Lind-Johansson, 1989). För detta erfordras enligt försöket att karbonathården uppgår till ca 3 dH° eller mer samt att vattnet är i kalk-kolsyrejämvikt.

Flockning

Vid jämförelsen mellan krita och kalks förmåga att lösa sig bör beaktas att kalkdosering sker med kalkvatten där kalken redan är löst medan kritan doseras direkt som en 10 %-ig slurry.

Av rapporten framgår att oavsett doseringsordning av CO_2 , CaCO_3 och Al under inblandningsskedet erhålles i stort sett samma pH-värden genom flockningsprocessen. Eftersom kritan löser sig långsammare än kalk stiger dock pH-värdet något under flockningsperioden, se figur 2.



Figur 2 pH-värdets förändring genom fällningsprocessen vid ovan angivna doseringsordning

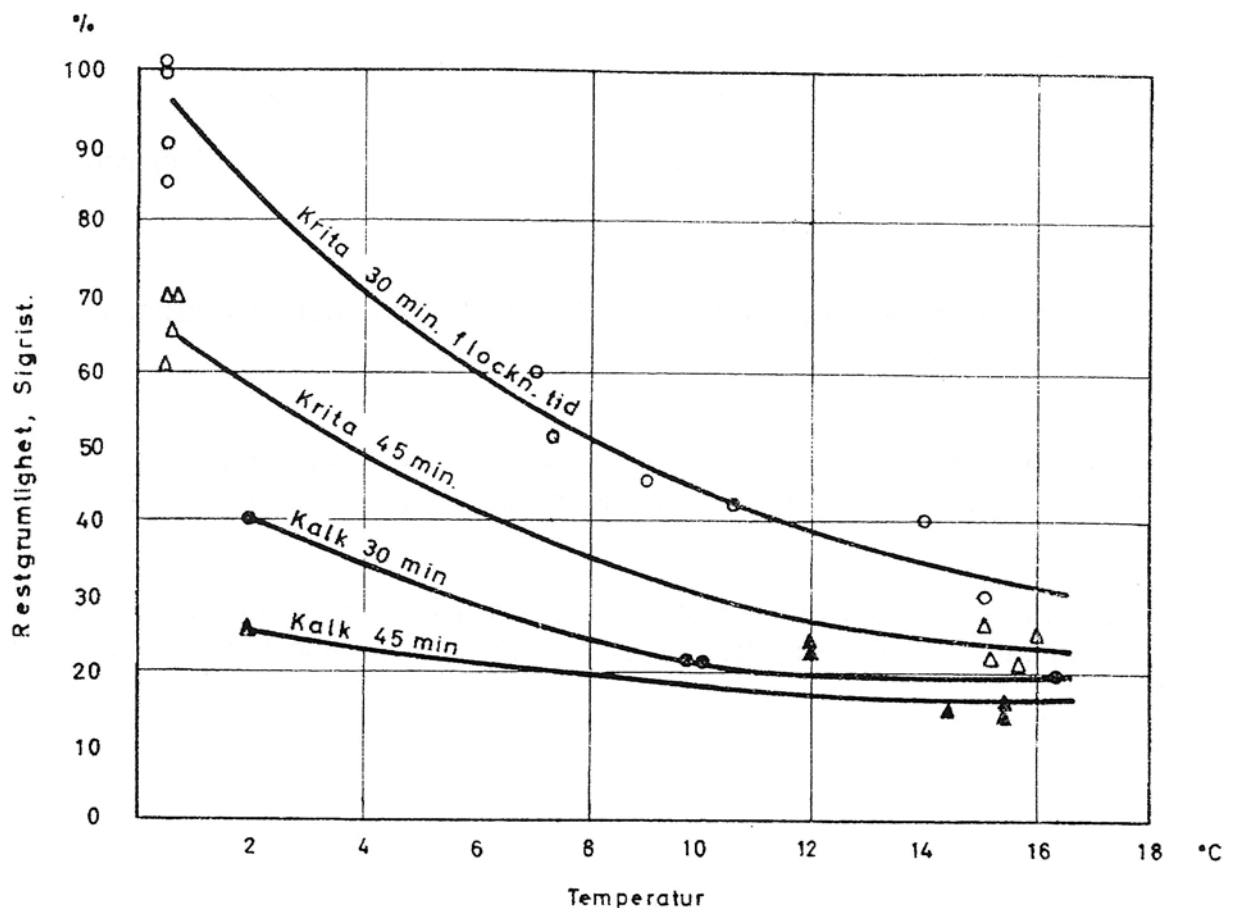
De skillnader som råder ur flockningssynpunkt beroende på om kalk eller krita doseras är att antalet partiklar kraftigt ökar vid användandet av krita. Kritapartiklarna upplöses dock efter hand.

Av försöken framgår också att utnyttjandegraden av krita legat på ca 65 %.

För att illustrera enbart en krittillsats buffrande förmåga i förhållande till kalks visar rapporten att om doseringen av aluminiumsulfat ändras $\sim \pm 10\%$ så ändras pH-värdet vid användning av 40 g krita/m³ respektive 10 g kalk/m³ med ca $\pm 0,1$ respektive $\pm 0,5$ pH-enheter.

Vid försöken med kritadosering visade det sig dock att sedimenterat vatten hade högre grumlighet än vatten till vilket doserats kalkvatten.

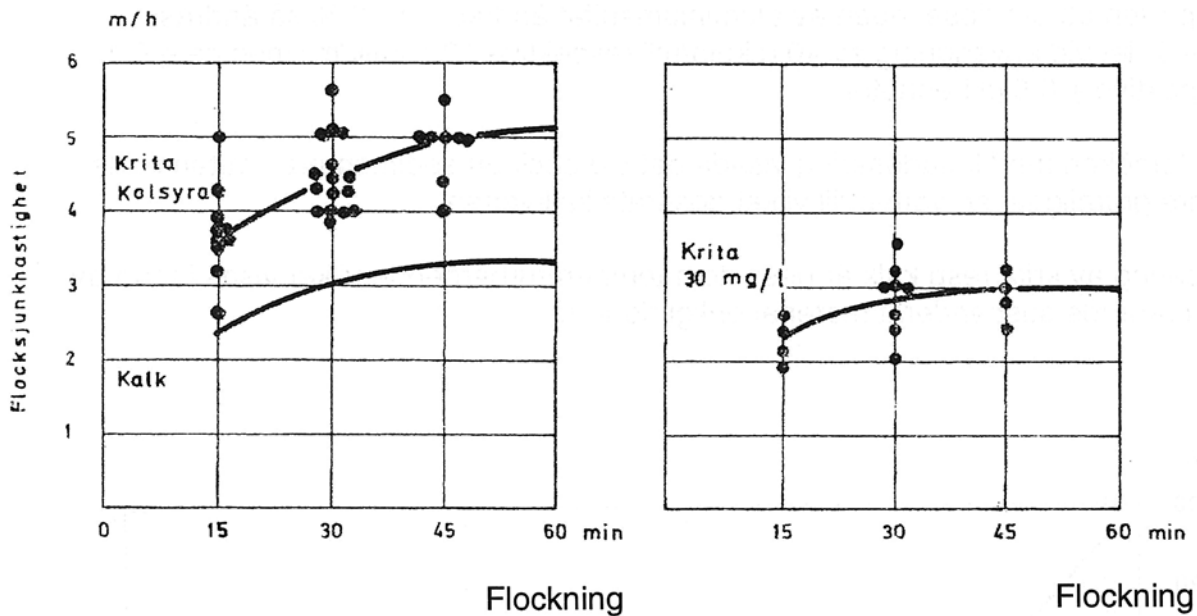
Dosering av krita resp kalk är dessutom temperaturberoende vilket visas i form av kvarvarande suspenderat material enligt figur 3.



Figur 3 Restgrumlighetens beroende av temperaturen

Sedimentering

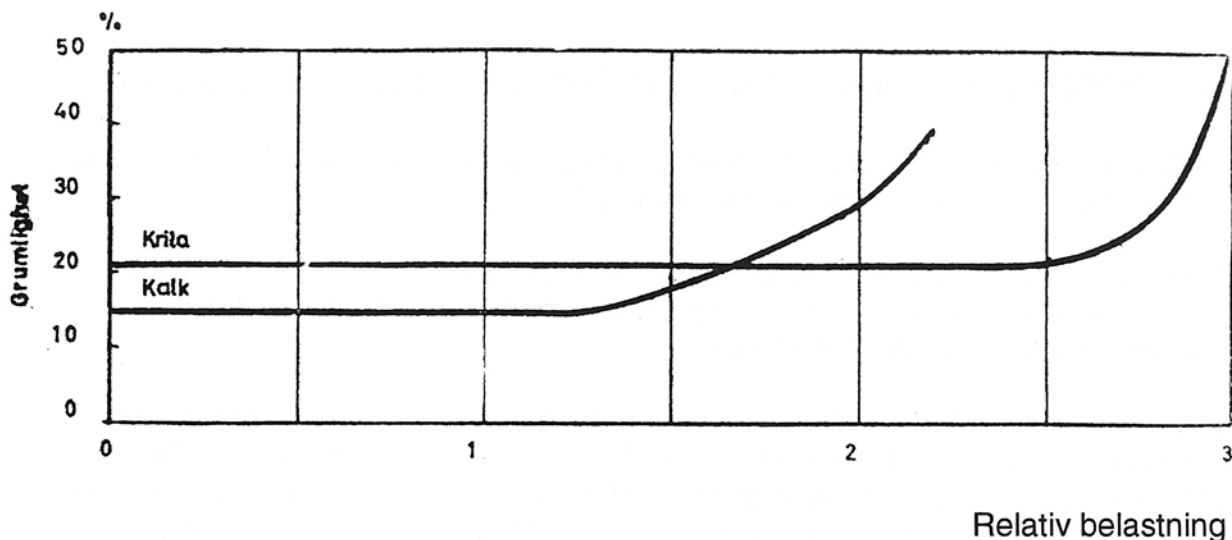
Sedimenteringsförloppet påverkas av flockpartiklarnas täthet. Vid användning av krita erhålls flockar som innehåller småpartiklar av krita vilket gör att flockarnas tyngd ökar. Flockarnas sedimenteringshastighet vid krita, krita-kolsyra resp kalk åskådliggörs i figur 4.



Figur 4 Sjunkhastighet av flock som funktion av flockningstid för krita, krita-kolsyra och kalk

Det är alltså möjligt att påverka flockens sjunkhastighet med ökad kritadosering, vilket i sin tur har betydelse för dimensionering av sedimenteringsbassängernas storlek.

Vid försöken användes en lamellseparator för att visa skillnaden i sjunkhastighet. Av figur 5 framgår att sjunkhastigheten är ca 50 % större för krita-flocken än för kalk-flocken.



Figur 5 Sambandet mellan utgående grumlighet från lamellsedimentering och relativ belastning vid vattentemperatur 14°C

Filtrering

Vid den efterföljande filtreringen konstaterades att filtergångstiderna blev i stort sett lika vid jämförelse mellan kalkvattendosering och krita-kolsyradosering trots att halten suspenderande ämnen är högre vid krita-kolsyradosering.

De vid försöken använda doseringarna av krita-kolsyra resp kalkvatten-kolsyra jämte efterföljande kalkvattendosering gav en ökning av karbonathården från råvattnets 0,5 dH° till i medeltal 2,5 resp 2,7 dH° vid pH-värde 7,5 resp 8,5. För att nå en karbonathårdhet av totalt 3 dH° erfordras ytterligare 3 g CaO/m³ samt 5 g CO₂/m³ för att erhålla pH-värde 8,5 och 5 g CaO/m³ och 12 g CO₂/m³ för att erhålla pH-värde 7,5, se tabell 1.

Tabell 1 Sammanställning över doseringar för erhållande av en karbonathårdhet av 3 dH°

	Kalkvatten - kolsyra		Krita - kolsyra	
	Renvatten pH 7,5	Renvatten pH 8,5	Renvatten pH 7,5	Renvatten pH 8,5
Krita g/m ³	-	-	80	80
Kalkvatten som CaO g/m ³	29+10	29+10	10	10
Kolsyra g/m ³	50+12	50+ 5	14,5+12	14,5+5

4.2 FÖRSÖK VID FINNSJÖVERKET I HÄRRYDA KOMMUN, FULLSKALA

I mitten av 1985 utfördes vid Finnsjöverket i Härryda kommun ett kortvarigt försök med krita-kolsyradosering för att öka vattnets hårdhet.

Verket var vid den tidpunkten utformat för behandling av vattnet i snabbfilter och därefter i långsamfilter. Krita och kolsyra tillsattes före snabbfiltren. pH-justering för utgående vatten utfördes med NaOH.

Hela försöket omfattade en totalt doserad mängd av ca 5-6 ton krita och försöket pågick i ca 2 veckor. Kritan erhöles från Malmökrita AB och var i kvalitet FF (pulver). Den befintliga doseringsutrustningen för kalk som omfattade kalksilo, beredningskärl för kalkvatten samt excenterskruvpump utnyttjades helt oförändrad. Vid tillfället doserades följande ungefärliga mängder, 65 g CaCO_3 och 25 g CO_2/m^3 . Råvattnets innehåll av Ca och HCO_3 var ca 6 mg/l respektive 10 mg/l och följande ungefärliga värden erhöles på utgående vatten, pH 8,8, Ca 21 mg/l och HCO_3 53 mg/l.

Filtergångtiden för snabbfiltren förändrades inte men vid spolning av desamma konstaterades att mycket olöst krita fanns i filtren.

Den befintliga doseringsutrustningen för kalk som utnyttjades vid försöket fungerade väl men man konstaterade att den valvbrytande släggan på silon arbetade oftare.

Någon ytterligare dokumentation av försöket föreligger inte.

4.3 SJÖKALKNING MED KRITA, HYLTE KOMMUN

Vid ett sjökalkningsprojekt i Hylte kommun i början av 1980-talet gjordes försök med att ersätta den vanliga sjökalken med krita från Kvarnby i Skåne. Projektet leddes av professor Ingemar Bjärle från Kemicentrum i Lund.

Kritan som användes var en slurry med en torrsubstans av 70 %. Den späddes till 40 % innan den med hjälp av en excenterskruvpump doserades till vattendraget.

I samband med projektet kontrollerades bl a lösningshastigheten på kritan.

En uppfattning om kritans lösningshastighet kan kanske erhållas av diagram enligt bilaga 5. Kurvorna avser olika okända typer av krita. Kritafraktionerna ligger dock mellan 50 μm och som minst 0,2 μm . Fraktionskruva för krita nr 6 framgår av bilaga 6.

5 UTFÖRDA FÖRSÖK I NORGE

5.1 FÖRSÖK I NORGE, LAB- OCH FULLSKALA

Försöken redovisas i den norska rapporten Drikkevannsrapport 36-89 "Korrosjonskontroll ved bruk av mikronisert marmor og CO₂".

Många ytvatten i Norge har liksom i Sverige lågt kalciuminnehåll och låg alkalinitet. För att öka vattnets innehåll av dessa komponenter samt att höja vattnets pH har försök med mikroniserad marmor och koldioxid utförts i lab- och fullskala. Ansvarig för försöken har varit Bjørnar Eikebrokk vid NTH (Norges Tekniske Høgskole).

Rapporten beskriver bl a teorin för upplösning av marmorpartiklar i vatten och ger exempel på hur vattenbehandlingsprocesser kan utföras när marmor utnyttjas för hårdhetshöjning.

Beskrivning av mikroniserad marmor

Mikroniserad marmor från Hüstadmarmor A/S är som tidigare nämnts en slurry med ca 75 % TS.

Förutom tidigare nämnda Acticarb är de vanligaste kvaliteterna

- Setacarb
- Hydrocarb H90
- Hydrocarb H60

Siffrorna refererar till viktsprocent av de partiklar som är mindre än 2 µm. Hydrocarb H90 innehåller således 90 % av partiklar som är mindre än 2 µm. För Setacarb är ungefär 99 % av partiklarna mindre än 2 µm. Produktspecifikation för Hydrocarb H 90, se tabell 2.

Tabell 2 Produktspecifikation för Hydrocarb H90

Chemical analysis of the raw material:	Typical technical data:
- CaCO ₃ > 98,5 %	Viscosity 200 cps
- MgCO ₃ < 1,0 %	Solids concentration 75%
- SiO ₂ < 0,2 %	Residue on a 45 µm sieve < 0,005%
- Fe ₂ O ₃ < 0,02%	Specific surface 12 m ² /g
- Al ₂ O ₃ < 0,05%	
Insoluble in HCl < 0,5 %	

Jämförande fraktionsdiagram för Setacarb och Hydrocarb framgår av bilaga 7.

Vid försöken beräknades koncentrationsökningen i vattnet för olika spårämnen vid dosering av mikroniserad marmor. Tabell 3 visar att koncentrationsökningen av olika ämnen som följer av en vanlig doseringsmängd är försumbar vid en jämförelse med norska och utländska dricksvattenbestämmelser.

Tabell 3 Koncentrationer av spårämnen i marmorslurry samt koncentrationssökning i dricksvatten som följer av en dosering av marmor motsvarande 18 mg Ca/l

Element	ppm	Kons. ökning ($\mu\text{g/l}$)	Norsk standard (1976) ($\mu\text{g/l}$)
Pb	< 5	< 0,23	50
Mn	55	2,5	100
Cu	2	0,09	50
Cr	3	0,14	50
Cd	< 0,1	< 0,005	5
Hg	< 0,01	< 0,0005	0,5
As	< 0,1	< 0,005	10
Zn	1	0,05	300
Co	< 2	< 0,09	-
Ni	1	0,05	-
Sb	< 5	< 0,23	-
Na	1500	68	-
K	20	0,9	-
Sr	230	10,5	-
Ba	< 70	< 3,2	-
Cl	< 250	< 11,4	100 000
Sn	< 1	< 0,05	-
Mo	< 5	< 0,23	-
Se	< 5	< 0,23	10

Problemet vid användande av mikroniserad marmor är den låga upplösningshastigheten vid pH över 6. Upplösningshastigheten ökar emellertid snabbt vid sjunkande pH.

Mikroniserad marmorslurry kan relativt enkelt doseras till vattnet utan större praktiska problem. Slurryn kan doseras från en tank med omrörare. Den bör inte spädas mer än maximalt 10 gånger. Doseringpump väljs med omsorg.

Upplösningshastighet för en partikel av given storlek

Reaktionshastigheten är avhängig partikelstorleken på grund av att kornets specifika yta ökar med avtagande partikeldiameter samt av pH.

Vid Universitetet i Lund har man allmänt studerat hur kalciumkarbonat upplöses i vatten. Från detta arbete har Bjärle (1983) redovisat ett matematiskt uttryck för upplösningshastigheten av partiklars olika storlek. Uttrycket visar att upplösningshastigheten är omvänt proportionell med kvadraten på partikelradien och propor-

tionell med vätejonkoncentrationen. Detta betyder att upplösningshastigheten ökar med en faktor 10 när pH faller en enhet. Vid en reduktion av pH från 8,0 till 5,0 ökar upplösningshastigheten alltså 1000 gånger.

Upplösningshastighet för kommersiell mikroniserad marmor

Kommersiell mikroniserad marmor består av partiklar med varierande storlek.

För att beräkna upplösningshastigheten vid dosering av t ex slurrykvalitet, Hydrocarb H90, måste fraktionsfördelningen uppdelas i flera segment. I varje segment förutsätts kornen ha en medelstorlek. Noggrannheten i en sådan beräkning avgörs följaktligen av det antal segment man väljer.

I tabell 4 redovisas resultaten för en beräkning av upplösningshastigheten av Hydrocarb H90.

Tabell 4 Beräknad tid för fullständig upplösning av H90 vid pH = 6,0 i en tank utan genomströmning

$\overline{(R_{p0})_i}$ = medelpartikellradie inom fraktion (i)

W_i = viktfraktion inom fraktion (i)

τ_i = tid (minuter) för full upplösning av partikel inom fraktion (i)

Fraksjon (i=)	1	2	3	4	5	6	7	8
$\overline{(R_{p0})_i}$ (μm)	0,13	0,38	0,63	0,88	1,13	1,38	1,75	2,25
w_i	0,34	0,32	0,19	0,06	0,04	0,02	0,02	0,01
τ_i (min)	0,9	7,2	19,9	38,7	63,9	95,2	153,1	253,1

Exempel:

H90 doseras till vatten i en tank utan genomströmning. Hur mycket av marmorn har upplöst sig efter 40 minuter.

Tabellen visar att de fyra minsta fraktionerna (1-4) löser sig fullständigt. Total viktprocent av dessa fraktioner är 0,91 (91 %). Detta betyder att 91 % av marmorn är fullständigt upplöst. Samtidigt har en del material av de större fraktionerna 5-8 löst sig. Efter 40 minuter kan man alltså anta att ca 93-95 % av tillsatt marmor har löst sig.

Upplösningsgrad för mikroniserad marmor vid olika betingelser

Med i rapporten angivna ekvationer kan man beräkna upplösningsgraden för ett givet system.

Figur 6 visar beräknad upplösningsgrad av H90 för varierande pH och uppehållstider T.

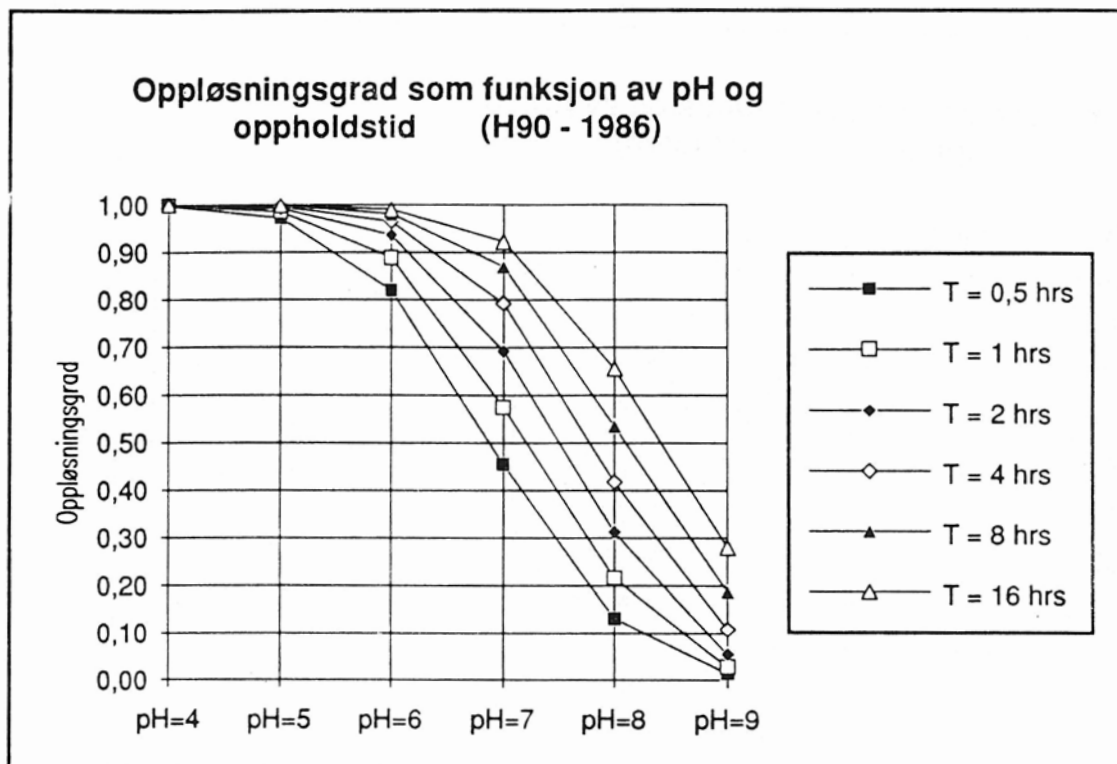
Figur 7 visar motsvarande för slurrykvaliteten Setacarb. Denna är som tidigare nämnts mer finkorning än typ H90 och upplöses därför snabbare. Om man jämför upplösningsgraden för de båda kvaliteterna vid $\text{pH} = 6,0$ och $T = 60$ minuter ser man att det framförallt är de grövre fraktionerna hos Setacarb som löser sig snabbare än för H90. Setacarb är därför att föredra, eftersom inblandningsvolymen blir mindre än för H90 och risken för förhöjd turbiditet minskar.

X_m (atk) = samlad upplösningsgrad för slurryn

X_m (i) = upplösningsgrad inom fraktion (i)

Övriga beteckningar se tabell 4.

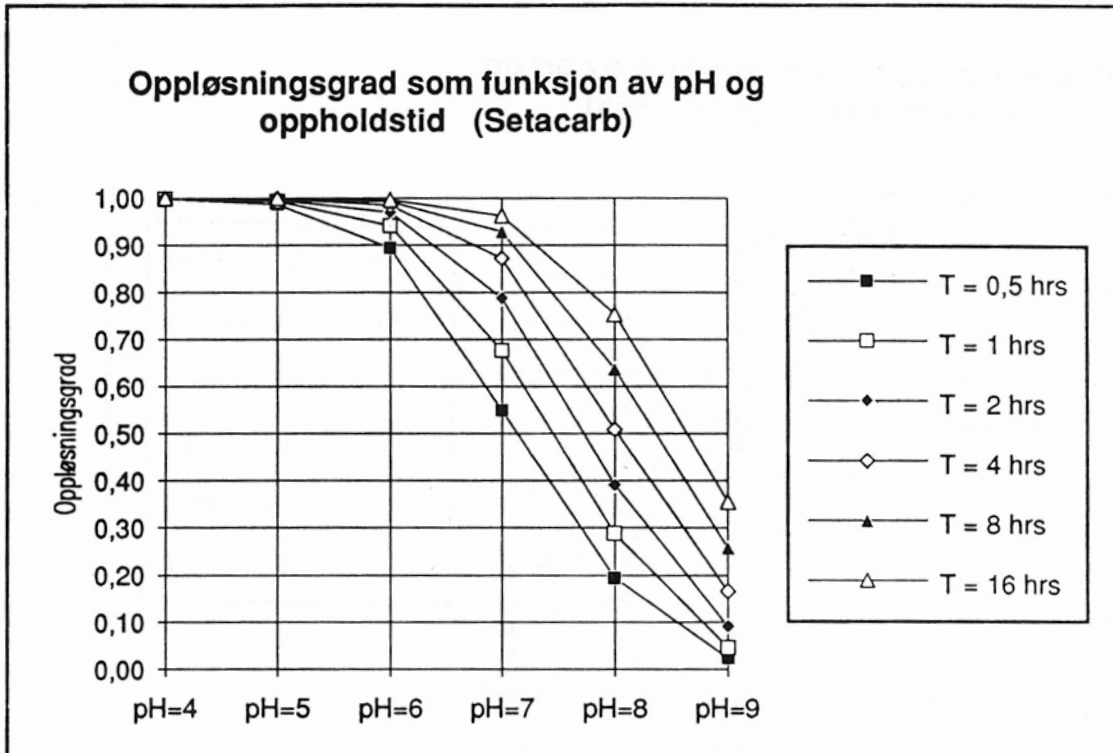
Resultat-tabell (sammenstilling):		H90 - 1986				
Beregnet oppløsningsgrad $X_m(\text{akk})$ ved idealblandingsreaktor						
Tid (min)	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
30	1,00	0,97	0,82	0,45	0,13	0,01
60	1,00	0,99	0,89	0,57	0,22	0,03
120	1,00	0,99	0,94	0,69	0,31	0,06
240	1,00	1,00	0,96	0,79	0,42	0,11
480	1,00	1,00	0,98	0,87	0,53	0,19
960	1,00	1,00	0,99	0,92	0,65	0,28



Eksempel :		Oppløsning av H90 (1986-kvalitet) ved pH=6,0 og T=60 min.			
Fraksjon nr.	Rp0 (mikron)	w(i) (%/100)	Tau(i) (min)	$X_m(i)$ (%/100)	$X_m(\text{akk})$ (%/100)
1	0,13	0,34	0,85	0,34	0,34
2	0,38	0,32	7,22	0,30	0,64
3	0,63	0,19	19,85	0,16	0,80
4	0,88	0,06	38,72	0,04	0,85
5	1,13	0,04	63,85	0,02	0,87
6	1,38	0,02	95,22	0,01	0,88
7	1,75	0,02	153,13	0,01	0,89
8	2,25	0,01	253,13	0,00	0,89
SUM =		1,00			0,89

Figur 6 Beråknade oppløsningsgrader for H90 utan CO₂-dosering

Resultat-tabell (sammenstilling):		Setacarb				
Beregnet oppløsningsgrad $X_m(\text{akk})$ ved idealblandingsreaktor						
Tid (min)	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
30	1,00	0,99	0,89	0,55	0,19	0,02
60	1,00	0,99	0,94	0,68	0,29	0,05
120	1,00	1,00	0,97	0,79	0,39	0,09
240	1,00	1,00	0,98	0,87	0,51	0,17
480	1,00	1,00	0,99	0,93	0,64	0,26
960	1,00	1,00	1,00	0,96	0,75	0,36



Eksempel :		Oppløsning av Setacarb ved pH=6,0 og T=60 min.			
Fraksjon nr.	Rp0 (mikron)	w(i) (%/100)	Tau(i) (min)	Xm(i) (%/100)	Xm(akk) (%/100)
1	0,10	0,34	0,50	0,34	0,34
2	0,30	0,32	4,50	0,31	0,65
3	0,46	0,19	10,58	0,17	0,82
4	0,60	0,06	18,00	0,05	0,87
5	0,70	0,04	24,50	0,03	0,91
6	0,85	0,02	36,13	0,02	0,92
7	0,95	0,02	45,13	0,01	0,93
8	1,05	0,01	55,13	0,01	0,94
SUM =		1,00			0,94

Figur 7 Beråknade oppløsningsgrader for Setacarb utan CO₂-dosering

Exemplet i figur 6 visar att nödvändig uppehållstid för fullständig upplösning vid $\text{pH} = 6,0$ är så hög, som 253 minuter.

Enligt andra beräkningar blir nödvändig uppehållstid vid $\text{pH} = 5,0$ 25,3 minuter och vid $\text{pH} = 7,0$ 2530 minuter. Det sker alltså en stor förändring runt $\text{pH} 5-7$ vilket inverkar på de praktiska möjligheterna att fullständigt lösa marmorn i en vattenbehandlingsanläggning.

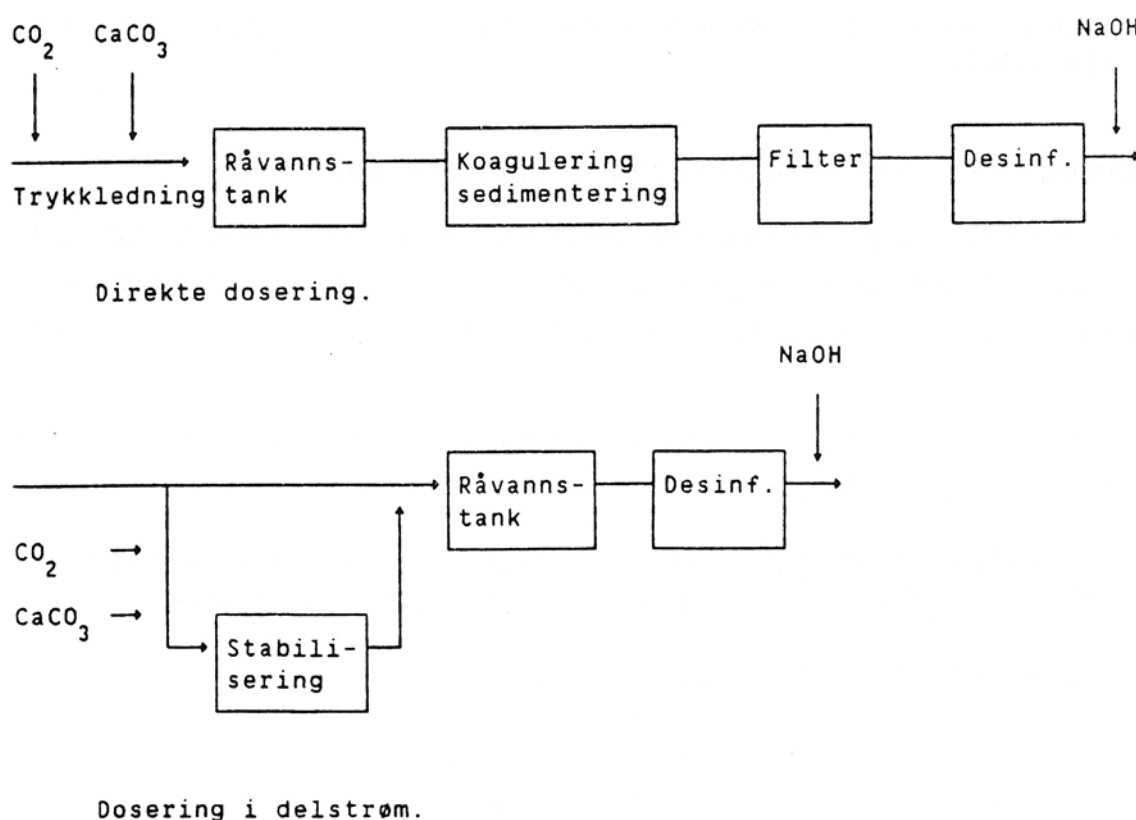
Processutformning

I rapporten redovisas två olika systemalternativ för dosering av CaCO_3 .

- A Dosering direkt till huvudströmmen
- B Dosering via en delström i vilken förhållandena tillrättalägges för en snabb upplösning av CaCO_3 .

Vilket av alternativen man väljer för upplösning/dosering av CaCO_3 och CO_2 beror på hur behandlingsprocessen i övrigt är utformad.

Principutformning av de två systemen framgår av figur 8.



Figur 8 Alternativa doseringsmetoder

Den viktigaste faktorn för val av system är tillgänglig volym och uppehållstid i vattenverkets bassänger.

Vid större verk där man har stora volymer och längre uppehållstider kan dosering direkt i huvudströmmen vara aktuell.

På vattenverk där man använder relativt höga doser av flockningsmedel samt har höga pH-värden i flockningen kan användandet av marmor för pH-justering medföra att man uppfyller myndigheternas krav på innehåll av kalcium och alkalinitet i vattnet utan någon tillsatts av CO_2 . Vid denna behandling blir pH-värdena i flockningen ofta högre än optimalt.

Vid mindre verk med kortare uppehållstider och enklare behandling kan dosering av marmor och CO_2 med fördel ske via en delström där förhållandena tillrättaläggs för en snabb upplösning av marmorpartiklarna. Vid utformningen av en delströmsanläggning är det viktigt att anläggningen uppfyller följande kriterier:

- Hög upplösningshastighet för CaCO_3 .
- Säkerhet mot turbiditetsökning som följer av ouplöst CaCO_3 .

Följande förhållanden skall råda för att uppfylla dessa kriterier:

- CaCO_3 skall vara finmald.
- pH skall vara lågt under upplösningen.
- Doseringssystem för CO_2 skall vara trycksatt för bättre inlösning.
- Delströmsanläggning skall vara försedd med utrustning för att samla upp olösta CaCO_3 -partiklar.

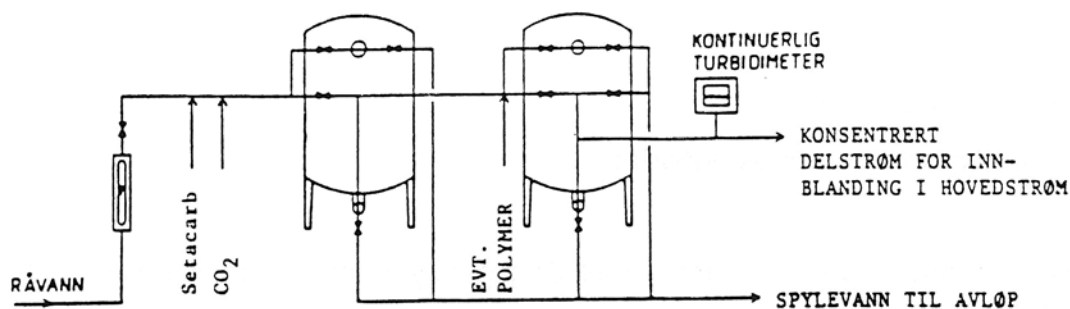
Utformning av en delströmsanläggning för upplösning av CaCO_3

En delströmsanläggning kan till exempel utformas med två filter i serie. CaCO_3 och CO_2 doseras till första filtrets inlopp. Oupplöst marmor fastnar i filtret och blir kvar tills den är upplöst eller tills spolningsprocessen avlägsnar de partiklar som inte löst sig.

CO_2 -dosen är bestämmande för vattnets pH och därmed även för turbiditeten i den färdigfiltrerade delströmmen.

I alla typer av delströmsanläggningar kan man tillåta sig en viss turbiditetsökning i kemikalielösningen. En delström dimensioneras för 5-15 % av totala flödet.

En delströmsanläggning för ett mindre vattenverk kan utformas enligt figur nr 9.



Figur 9 Anläggning för beredning av en kalciumvätekarbonatlösning

Försök i laboratorium

Huvudskälet med försöken var att studera marmorns upplösningshastighet. Man använde två doseringsnivåer för CaCO₃. Den lägre doseringen motsvarade en dosering direkt till huvudflödet medan den högre doseringen avsåg dosering till en delström där koncentrationen av naturliga skäl är betydligt högre. Doserna var avpassade så att det färdigbehandlade vattnet skulle innehålla ca 25 mgCa/l.

Försöken utfördes på vatten med ett kalciuminnehåll av ca 5 mg/l och alkalinitet av 0,25 mekv/l. Doseringsnivåerna valdes till ca 20 mg Ca/l (= 50 mg CaCO₃/l) och 200 mg Ca/l (= 500 mg CaCO₃/l) för direktdosering resp delströmsdosering.

CO₂-doseringen varierades så att man uppnådde olika önskade pH-värden.

Behandlat vatten analyserades med avseende på pH, kalcium, turbiditet och inlöst CO₂. Avsikten var också att studera om det är ett linjärt förhållande mellan turbiditet och ouplöst CaCO₃.

Försöksbetingelser och analysresultat visas i tabell 5. I A1-11 har låga doser använts medan höga doser använts i B1-B10. C1-9 redovisar resultat av kompletterande försök. Detsamma gäller A-P där tryck och temperatur särskilt varierats.

Tabell 5 Försöksbetingelser och analysvärden

SNR	DATO	VANNFÖRING Q		OPP-HOLDSTID (min)	RÄVANNS-FÄRGE (mg Pt/l)	NT HR	TEMP (°C)	TRYKK (ATO)	pH	DOSERT AL-SULF (mg Al/l)	DOSERT CO GASS (kg/l)	MÅLT CO ₂ (mg/l)		MÅLT Ca (mg/l)				MÅLT TURB. (NTU)
		(ml/min)	(l/h)									Ufiltr.	Filtr.	AA Ufiltr.	Filtr.	Elektrode Ufiltr.	Filtr.	
A 1	02-12	463	27.8	32	12	1	10.5	0.05	5.78	-	278	290	186	26.0	25.5	33.5	33.5	2.0
2	02-12	465	27.9	32	12	1	10.3	0.05	5.99	-	174	183	148	26.0	25.3	28.8	27.8	-
3	02-12	465	27.9	32	12	1	10	0.05	6.36	-	72	136	102	26.6	24.3	27.3	25.5	8
3B	02-13	459	27.5	33	12	1	10.1	0.05	6.49	-	56	103	84	27.8	-	28.0	25.3	12
4	02-13	254	15.2	59	12	1	10.1	0.05	6.08	-	140	192	144	28.6	-	31.4	31.9	2.9
5	02-14	247	14.8	61	12	1	9.4	0.05	5.83	-	248	326	241	28.7	29.3	-	-	1.5
6	02-14	248	14.9	62	12	1	9.9	0.05	6.12	-	135	111	80	28.6	-	29.6	29.6	3.5
7	02-14	243	14.6	14	12	1	10.6	0.05	6.71	-	65	97	78	28.9	-	29.9	27.2	12
8	02-15	1040	62.4	14	12	1	9.8	0.05	5.80	-	203	194	149	24.3	-	29.7	30.0	-
9	02-15	1045	62.7	14	12	1	9.8	0.05	5.96	-	157	154	130	24.0	-	27.2	(48.7)	6.5
10	02-15	1078	64.7	14	12	1	9.2	0.05	6.47	-	57	98	80	24.4	-	29.0	(34.6)	12
11	02-15	1058	63.5	14	12	1	9.6	0.05	5.82	-	211	233	156	24.0	-	28.1	27.1	3.3
B 1	02-18	528	31.7	28	12	1	10.0	0.05	5.95	-	988	1241	819	195	-	172	136	270
2	02-18	533	32.0	28	12	1	10.0	0.05	5.91	-	1144	1391	922	197	-	187	144	240
3	02-18	535	32.1	28	12	1	10.3	0.05	5.80	-	1737	1614	969	191	-	202	156	220
4	02-19	125	7.5	120	12	1	10.5	0.05	5.81	-	2166	1986	1082	202	-	220	182	180
5	02-19	122	7.3	123	12	1	10.3	0.05	6.16	-	567	1102	671	211	-	173	138	354
6	02-20	166	10.0	90	12	1	10.6	1.5	6.02	-	1072	1171	832	144	-	135	119	110
7	02-20	120	7.2	125	12	1	10.4	1.5	6.00	-	742	1172	793	177	-	193	163	155
8	02-20	128	7.7	117	12	1	10.5	1.5	5.79	-	1962	1650	948	167	-	170	160	53
9	02-22	117	7.0	128	12	3	10.3	1.5	5.73	-	2197	2140	1359	200	-	233	212	57
10	02-22	121	7.3	124	12	3	10.0	1.5	5.96	-	1258	(1305)	(835)	198	-	203	181	140
C 1	03-01	535	32.1	28	53	3	9.2	0.05	5.82	-	1774	1663	1089	175	-	204	171	130
2	02-28	543	32.6	28	12	3	9.6	0.05	5.80	-	1711	1666	1066	179	-	193	155	170
3	02-28	533	32.0	28	12	3	19.9	0.05	5.85	-	1743	1499	990	186	-	187	154	175
5	03-01	518	31.1	29	53	1	9.8	0.05	6.00	-	175	170	139	24.2	-	27.0	27.8	3.1
6	03-05	497	29.8	30	12	1	9.8	0.05	5.96	-	195	223	172	23.3	-	27.4	28.4	2.6
7	03-06	535	32.1	28	12	1	9.9	0.05	6.03	1.5	115	155	127	21.4	-	-	33.5	0.5
8	03-06	530	31.8	28	12	1	10.0	0.05	6.53	-	60	94	81	21.6	-	23.1	22.1	7.2
9	03-06	538	32.3	28	12	1	9.8	0.05	6.46	1.5	51	74	63	21.6	-	22.5	23.1	6.7
A	01-17	170	10.2	88	12	1	5.4	0.05	5.96	-	1139	-	659	109	103	155	144	38
B	01-18	168	10.1	89	12	1	5.6	0.05	6.01	-	1153	-	778	205	153	209	160	235
C	01-18	175	10.5	86	12	1	5.5	1.5	6.01	-	1107	-	805	226	154	125	90	315
D	01-21	171	10.3	88	12	1	15.0	0.05	5.86	-	1699	-	1002	205	153	107	82	220
E	01-21	172	10.3	87	12	1	15.0	0.05	5.76	-	2126	-	1196	222	-	111	-	230
F	01-21	177	10.6	85	12	1	15.2	0.05	5.75	-	3686	-	1340	213	-	111	96	170
G	01-22	157	9.4	96	12	1	15.1	1.5	5.70	-	3992	-	1443	233	203	128	116	115
H	01-22	162	9.7	93	12	1	15.0	1.5	6.01	-	1257	-	904	223	163	124	96	270
I	01-23	168	10.1	89	12	1	15.1	1.5	9.05	-	0	-	23	224	13	76	15	1000
J	01-23	165	9.9	91	12	1	14.9	0.05	9.12	-	0	-	23	205	10	82	14	1000
K	01-25	165	9.9	91	12	1	15.3	0.05	5.50	-	1150	1036	617	45.1	44.1	45.8	51.0	1.2
L	01-25	172	10.3	87	12	1	15.2	1.5	5.52	-	1138	764	528	45.2	45.5	51.4	50.6	-
M	01-26	164	9.8	91	12	1	6.8	1.5	5.50	-	1109	-	609	45.9	45.8	51.2	52.6	1.2
N	01-28	153	9.2	98	12	1	5.0	1.5	5.79	-	233	-	242	29.6	29.4	47.1	47.9	1.3
O	02-06	498	29.9	30	12	1	14.6	0.05	5.84	-	357	-	251	29.4	29.5	36.1	38.4	1.2
P	02-07	450	27.0	33	12	1	13.8	0.05	5.91	-	417	-	269	40.8	41.0	44.6	48.2	3.4

Av tabell 5 framgår bl a hur mycket av doserad CaCO_3 som inte är upplöst vid de olika försöken. Detta kan utläsas av differensen mellan analyserat kalcium på filtrerade och ofiltrerade prov.

De ofiltrerade proven är surgjorda före analys så att all CaCO_3 har gått i lösning. Värdena av de ofiltrerade proven är därför ett mått på hur mycket CaCO_3 som doserats till vattnet.

Tabell 6 anger indelningen av partikelfraktioner för H90.

Tabell 7 visar beräknad upplösningsgrad för fraktioner av H90 vid pH 6 och $T = 30$ minuter. Tabellen kan tjäna som ett illustrativt exempel på i vilken grad CaCO_3 -partiklar i olika fraktioner låter sig upplösas vid dessa betingelser.

Tabell 6 Indelning av partikelfraktioner för H90

Segment (i=)	1	2	3	4	5	6	7	8
$(\overline{R_{p_0}})_i$ (μm)	0.13	0.38	0.63	0.88	1.13	1.38	1.75	2.25
w_i	0.34	0.32	0.19	0.06	0.04	0.02	0.02	0.01

Tabell 7 Upplösning av olika fraktioner (segment) av H90 vid pH 6,0 och $T = 30$ minuter. Beräknat för idealbehandlingtank

Fraksjon (i=)	τ_i (min)	$X_{m(i)}$	$X_{m(i)}/w_i$ (%)	$X_{m(akk)} = \Sigma X_{m(i)}$
1	0.9	0.335	98.6	0.335
2	7.2	0.284	88.9	0.620
3	19.9	0.139	73.2	0.759
4	38.7	0.034	56.2	0.792
5	63.9	0.017	41.4	0.809
6	95.2	0.006	30.2	0.815
7	153.1	0.004	19.5	0.819
8	253.1	0.001	11.8	0.820
1 - 8		Total upplösningsgrad =		0.820

Av tabell 7 framgår att vid pH 6 och medeluppehållstiden 30 minuter blir total upplösningegrad 0,82, det vill säga att 82 % av doserad CaCO_3 upplöses. Återstående 18 % följer med vattnet som småpartiklar. Vid tillräcklig uppehållstid i behandlingsanläggningen upplöses dessa, i annat fall följer de med ut i ledningsnätet. Om man inte kan tillåta flykt av CaCO_3 -partiklar kan dessa som tidigare nämnts avskiljas i en filteranläggning.

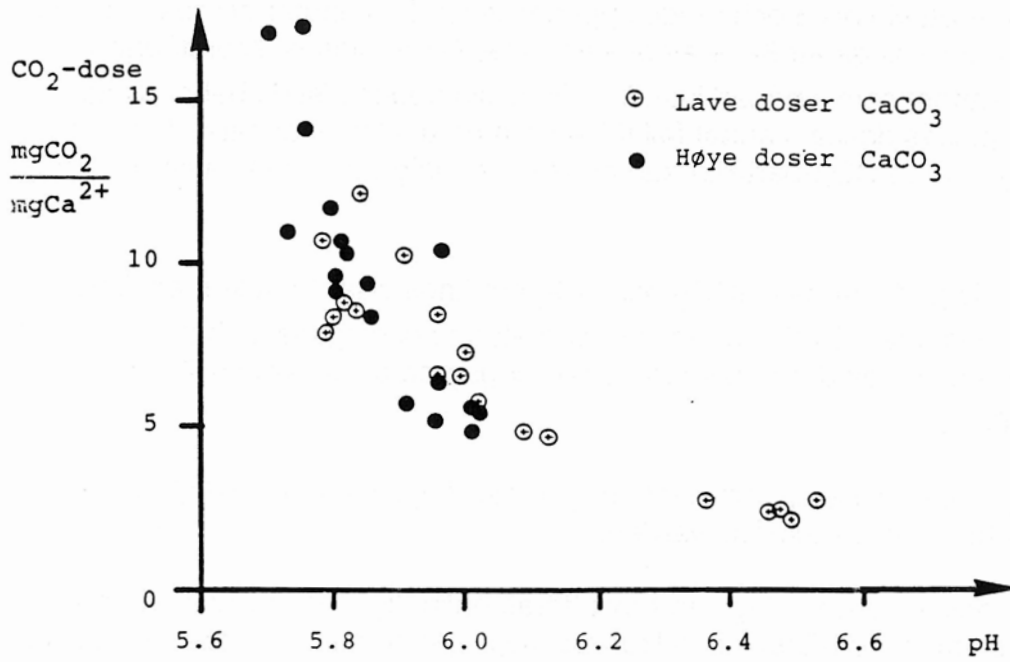
Vid de försök där låga doser av CaCO_3 och CO_2 används visar försöken att CaCO_3 löser sig mer än beräknat. En förklaring kan vara att upplösningshastigheten ökar vid närvaro av CO_2 . Vid försök där beräknad upplösningegrad skall vara ca 70 % är den istället nästan 100 %.

Försök med höga doser visar däremot inte någon ökad upplösningshastighet utan stämmer relativt bra med beräknade värden.

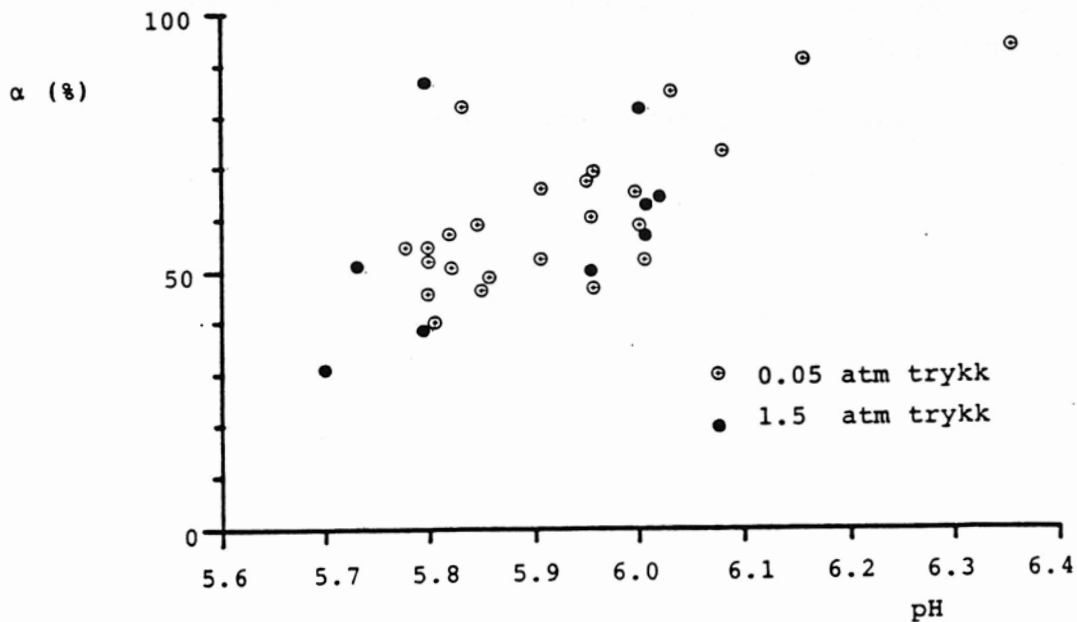
Utförande av en delströmsdosering kan t ex utföras enligt figur 10. Kravet på upplösningegrad bestäms med hänsyn till vilken CaCO_3 -flykt som kan tillåtas, vilket i sin tur är avhängig vattenverkets utformning i övrigt.

Av försöken kan man inte se någon ökad effekt av inlöst CO_2 vid ökande tryck upp till 1,5 bar. Däremot har pH-värdet stor inverkan på upplösningen av CaCO_3 . Om man för att uppnå låga pH-värden måste dosera mycket CO_2 blir utnyttjandegraden av doserade mängder låg. Det framgår att nödvändig CO_2 -dos ökar exceptionellt med avtagande pH. I detta fall lönar det sig inte att använda lägre pH än 5,8-5,9 eftersom CO_2 -behovet då stiger kraftigt utan att upplösningshastigheten ökar i motsvarande grad, se figur 10.

Figur 11 redovisar CO_2 -utnyttjande som funktion av pH och tryck. Tabell 8 visar utnyttjandegrad av doserad CO_2 .



Figur 10 Observerad nödvändig CO₂-dosering för att upprätthålla ett bestämt ph-värde vid CaCO₃-dosering



Figur 11 CO₂ utnyttjande som funktion av pH och tryck

Tabell 8 Utnyttjandegrad av doserad CO₂

SNR	CaCO ₃ -dose	pH	Trykk (atm)	α (%)
A 1	Lav	5.78	0.05	54.7
2	-	5.99	-	65.5
3	-	6.36	-	93.5
3B	-	6.49	-	90.2
4	-	6.08	-	73.9
5	-	5.83	-	82.0
6	-	6.12	-	31.1
7	-	6.71	-	> 65.6
8	-	5.80	-	54.5
9	-	5.96	-	60.4
10	-	6.47	-	74.8
11	-	5.82	-	57.2
B 1	Høy	5.95	0.05	67.2
2	-	5.91	-	66.3
3	-	5.80	-	45.6
4	-	5.81	-	40.5
5	-	6.16	-	> 90.7
6	-	6.02	1.5 usikre	> 64.9
7	-	6.00	-	> 82.0
8	-	5.79	-	39.1
9	-	5.73	-	51.0
10	-	5.96	-	50.1
C 1	Høy	5.82	0.05	50.5
2	-	5.80	-	52.0
3	-	5.85	-	46.8
5	Lav	6.00	-	58.8
6	-	5.96	-	69.4
7	-	6.03	-	84.6
8	-	6.53	-	85.4
9	-	6.46	-	63.0
A	Høy	5.96	0.05	47.4
B	-	6.01	-	52.4
C	-	6.01	1.5	63.3
D	-	5.86	0.05	48.8
E	-	5.76	-	-
F	-	5.75	-	-
G	-	5.70	1.5	30.4
H	-	6.01	-	57.2
I	-	9.05	-	-
J	-	9.12	0.05	-
K	Lav	5.50	-	49.0
L	-	5.52	1.5	41.5
M	-	5.50	-	49.9
N	-	5.79	-	87.6
O	-	5.84	0.05	59.7
P	-	5.91	-	52.4

Kontroll av korrosionshastigheten på ulike rørmateriale i distributionsnettet

I rapporten framgår resultatet fra en mätning av korrosionshastigheten efter dosering av CaCO₃ och CO₂. Beträffande mätning av korrosionshastighet, se även försök vid Romerike Vannverk och SINTEF, Rapport nr STF 60 A91104 "Korrosjonsmålingen vid Nedre Romerike Vannverk".

5.2 NEDRE ROMERIKE VANNVERK, NORGE

De flesta ytvattentäkterna i Norge har ett mjukt vatten med lågt pH, låg alkalinitet och kalciuminnehåll. Detta gäller även vattentäkten för Nedre Romerike Vannverk strax utanför Oslo.

Det tio år gamla verkets processdel är insprängd i berg. Verket är dimensionerat för 50.000 m³/d, men bergrum har förberetts för framtida kapacitetsökning.

Idag levererar verket ca 13 milj m³/år till 100.000 pe i sex kommuner. Den process-tekniska utformningen framgår av bilaga 8.

Den tidigare pH-justeringen vid flockningen och för utgående vatten skedde enbart med natriumhydroxid, vilket inte i tillräcklig grad kunde motverka korrosion på distributionsnätet med dålig vattenkvalitet som följd.

Vid vattenbehandlingen doserades 35 g Al-sulfat/m³ samt 9-10 g NaOH/m³ för att uppnå fällnings-pH, som flockningshjälpmedel doserades 0,09 g polymer/m³ (typ Magnafloc LT). För att uppnå pH 8,5 på utgående vatten tillsattes efter processen ytterligare 4-5 g NaOH/m³.

Det färdigbehandlade vattnet hade då en kalciumhalt av 5 mg Ca/l och en vätekarbonathalt av 18,5 mg HCO₃/l.

För att komma till rätta med korrosionsproblemen igångsattes försök med att höja vattnets kalciumhalt och alkalinitet. Försöken, som är väl dokumenterade, utfördes av Gunnar Hall vid Norsk Hydro.

Försöken omfattade två modifierade processutformningar vilkas resultat jämfördes med den tidigare processens.

För pH-justering vid flockningen användes i försöken mikroniserad marmor i form av slurry med en TS-halt av ca 75 % från Hüstadmarmor As. Övriga uppgifter framgår av bilaga 9 och kornfördelningskurva bilaga 10.

Trots den höga TS-halten har slurryn doserats utspädd.

Doseringsutrustningen omfattar 1 st förrådstank med diskontinuerlig omrörning samt 1 st varvtalsreglerad slangpump.

Efter laboratorieförsök utformades fullskaleförsöken enligt följande:

- Försök 1 Aluminiumsulfat och mikroniserad marmor
- Försök 2 Aluminiumsulfat, kolsyra och mikroniserad marmor
- Försök 3 Aluminiumsulfat och lut (tidigare process)

I alla tre försöken doserades dessutom en polymer och klor med samma mängd som tidigare använts samt pH-justering med lut på utgående vatten. Mängden för CaCO_3 och lut är beräknad som 100 %-ig vara.

Följande mängder och doseringsordning användes:

Försök 1

Aluminiumsulfat 35 g/m^3 ger pH ca 5,2. Därefter tillsattes mikroniserad marmor i form av en 70 %-ig slurry motsvarande en mängd av ca $30 \text{ g CaCO}_3/\text{m}^3$ och fällnings pH steg till 7,3. Sist tillsattes polymer med en dos av 0,05-0,09 g/m^3 .

På utgående vatten från verket tillsattes 2-3 NaOH/m^3 för justering av pH till 8,5.

Försök 2

Aluminiumsulfat 35 g/m^3 ger pH 5,2. Därefter tillsattes $20 \text{ g CO}_2/\text{m}^3$ med en pH sänkning till ca 4,6 som följd. Mikroniserad marmor tillsattes därefter till en mängd av $50 \text{ g CaCO}_3/\text{m}^3$ som gav en pH-höjning till 6,8-7,2. Sist tillsattes samma dos polymer som i försök 1.

På utgående vatten tillsattes 9 g NaOH/m^3 för justering av pH till ca 8,0.

Försök 3

I detta försök blev processen körd på samma sätt som verket tidigare fungerat. Aluminiumsulfat 35 g/m^3 därefter ca 9-10 g NaOH/m^3 för att uppnå pH 6. Polymer tillsattes med samma dos som tidigare.

På utgående vatten tillsattes samma mängd klor som i försök 1 och 2 samt 4-5 g NaOH/m^3 för att uppnå pH 8,5.

I rapporten redovisas flera tabeller av analysresultaten varav de i bilagorna 11, 12 och 13 får betraktas som medelvärden av resp försök.

Försöken omfattade även en kontroll av kalciumkarbonatets lösningshastighet samt hur mycket av doserat kalcium som löste sig under processen i verket.

Vid kontroll av upplösningshastighet har vattenprover uttagits på olika ställen i processen och därav har erhållits olika reaktionstider. Av bilaga 14 framgår var proverna är hämtade.

Av bilagorna 15 och 16 framgår reaktionstiden för mikroniserad marmor och löst Ca i %.

Korrosionsmätningar

Under försöken utfördes även korrosionsmätningar på några olika ledningsmaterial. I tabell nedan framgår korrosionshastigheten uttryckt som mm/år och vid olika vattenhastigheter.

Tabell 9 Korrosionsmätningar på rör av segjärn, stål och koppar

Metall	Vannhastighet m/s	Korrosjonshastighet, mm/år		
		FASE 1	FASE 2	FASE 3
Duktigt støpejern	0,003	0,111	0,113	0,234
	0,37	0,048	0,054	0,067
	0,43	0,071	0,090	0,188
Stål	0,003	0,097	0,094	0,128
	0,37	0,040	0,046	0,060
Kobber	0,003	0,002	0,007	0,002
	0,37	0,009	0,014	0,012
	0,43	0,009	0,022	0,012

Av tabellen framgår att försök 1 ger minst korrosion för alla metallerna

Tabell 10 visar upplösningsdjupet för cementfordrat gjutjärnsrör och asbest cementrör. Mätningarna har gjorts efter tre månaders exponeringstid och man antar att de uppmätta värdena kommer att avta med tiden.

Tabell 10 Upplösningsdjupet för cementfordrat gjutjärnsrör och asbestcementrör

Materiale	Utvaskingsdybde for kalsium, mm	
	Fase 2	Fase 3
Sementforet støpejernsrør	0,015 - 0,030	0,030 - 0,045
Asbestsementrør	0,015 - 0,020	~ 0,060

Vidare kan tilläggas att vattenhastigheten har stor inverkan på korrosionshastigheten. Hög hastighet samt nästan stillastående ökar korrosionshastigheten på gjutjärn och ledningar av stål, medan hög hastighet ökar korrosionshastigheten på kopparrör.

Försök 1 och 2 ger liten skillnad i korrosionshastighet på gjutjärn och stål.

Försök 2 ger betydligt högre korrosionshastighet på koppar på grund av lägre pH än försök 1 och 3.

Stål var utsatt för gropfrätning i alla försöken medan man kunde observera gropfrätning på gjutjärn i försök 3.

En utförligare rapportering av korrosionsmätningar går att finna i SINTEF Rapport nr STF 60 A91104 "Korrosjonsmåtinger ved Nedre Romerike Vannverk".

Tungmetallanalyser på stillastående vatten

Man tog vattenprover vid fem olika tappställen. Proverna är tagna på morgonen före det att någon tappat något vatten. Ledningar närmast provtagningsstället var av koppar. Analysresultaten framgår av nedanstående tabell.

Tabell 11 Tungmetaller i stillastående vatten

Prøvested	FASE 1		FASE 2		FASE 3	
ug/l Pb						
A	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	,8
B	<3,8	<3,8	4,9	49,3	103	<3,8
C	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8
D	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8	<3,8
E	<3,8	5,9	4,9	<3,8	<3,8	4,3
ug/l Cd						
A	0,27	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
B	<0,14	0,1	<0,14	<0,14	<0,14	0,2
C	0,26	<0,14	0,67	<0,14	<0,14	<0,14
D	<0,14	<0,14	0,96	<0,14	0,19	0,14
E	<0,14	<0,14	0,2	<0,14	<0,14	<0,14
ug/l Zn						
A	30	24	50	36	41	35
B	498	379	446	695	585	536
C	47	24	44	58	<10	20
D	<10	73	121	91	62	53
E	18	93	138	334	133	71
ug/l Cu						
A	31	<20	97	76	24	<20
B	280	209	360	371	328	194
C	119	128	460	337	<20	29
D	60	66	195	173	40	44
E	103	164	332	334	127	113

Värdena visar att man har en utlösning av tungmetaller i det interna ledningsnätet. Värdena på utlöst mängd koppar är betydligt högre för försök 2 än i försök 1. Detta gäller även zink i viss utsträckning. Detta är överaskande men beror förmodligen på att pH här är lägre än i försök 1.

Värdena från försök 3 är ungefär desamma som i försök 1 vad beträffar zink och koppar.

Kemikaliekostnader

Doseringen av aluminiumsulfat, polymer och klor är lika för alla försöken, medan doseringen av mikroniserad marmor, kolsyra och lut har varierat. Kostnaderna är därför beräknade bara för dessa kemikalier. De angivna värdena är genomsnittsvärden och vad avser mikroniserad marmor överensstämmer dessa inte helt med tidigare angivna.

Kostnad för försök 1

Mikroniserad marmor $39,3 \text{ g/m}^3 \cdot 1,1 \text{ Nkr/kg}$

Lut $2,7 \text{ g/m}^3 \cdot 2,76 \text{ Nkr/kg}$.

$$0,0393 \cdot 1,1 = 0,0432 \text{ Nkr/m}^3$$

$$0,0077 \cdot 2,76 = \underline{0,0074 \text{ Nkr/m}^3}$$

$$\text{Tot} \quad \quad \quad 0,0506 \text{ Nkr/m}^3$$

Kostnad för försök 2

Kolsyra $20 \text{ g/m}^3 \cdot 1,3 \text{ Nkr/kg}$

Mikroniserad marmor $68,9 \text{ g/m}^3 \cdot 1,1 \text{ Nkr/kg}$

Lut $9 \text{ g/m}^3 \cdot 2,76$

$$0,02 \cdot 1,3 = 0,026 \text{ Nkr/m}^3$$

$$0,0689 \cdot 1,1 = 0,076 \text{ Nkr/m}^3$$

$$0,009 \cdot 2,76 = \underline{0,025 \text{ Nkr/m}^3}$$

$$\text{Tot} \quad \quad \quad 0,127 \text{ Nkr/m}^3$$

Kostnad för försök 3

Lut $13,5 \text{ g} \cdot 2,76 \text{ Nkr/kg}$

$$0,0135 \cdot 2,76 = 0,0373 \text{ Nkr/m}^3$$

Vid en vattenproduktion av 13.000.000 m³/år blir kostnaden vad beträffar doserade mängder av mikroniserad marmor, kolysyra och lut följande:

Försök 1	$13.000.000 \cdot 0,0506 =$	657.800 Nkr/år
Försök 2	$13.000.000 \cdot 0,127 =$	1.651.000 Nkr/år
Försök 3	$13.000.000 \cdot 0,0373 =$	484.900 Nkr/år

Eftersom man vid försök 1 kunde upprätthålla de minimikrav som Statens Institut för Folkehelse ställt upp valdes försök 1 att permanentas för framtida drift.

SIFFs minimikrav: Kalcium 15 mg Ca/l och 37 mg HCO₃/l.

Kostnadsökningen jämfört med tidigare drift blir således
 $657.800 - 484.900 = 172.900$ Nkr/år