

RAPPORT LNR 4172-2000

Direktefiltrering med
kitosan som koagulant
ved Ølen Vassverk

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Direktefiltrering med kitosan som koagulant ved Ølen Vassverk Use og chitosan as coagulant in direct filtration at Ølen waterwork	Løpenr. (for bestilling) 4172-2000	Dato 16.02.2000
	Prosjektnr. Undernr. O-98206 E-99424	Sider Pris 23
Forfatter(e) Helge Liltved	Fagområde Vannforsyning	Distribusjon
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Ølen Vassverk, Norges Forskningsråd, Primex Ingredients AS, NIVA	Oppdragsreferanse
--	-------------------

Sammendrag
Hensikten med forsøkene som ble kjørt ved Ølen Vassverk var å vurdere kitosan som en mulig koagulant ved direktefiltrering. Det var av spesiell interesse å undersøke mulighetene for å opprettholde et lavt fargetall i rentvannet med lave kitosandoser (1.0 - 1.5 mg/l) ved varierende råvannkvalitet. I en periode hvor fargetallet varierte mellom 11,4 og 40,0 mg Pt/l ble det oppnådd en gjennomsnittlig reduksjon i fargetall på 63,3% med en fast kitosandose på 1,5 mg/l og fellings-pH i området 4,6-5,3. Dette ved nedstrøms filtrering (8,5 m/h) i pilotskala hvor Filtralite og sand ble benyttet som filtermedium. Totalt organisk karbon (TOC) og turbiditet ble redusert med henholdsvis 36,2% og 50,0%. Råvannets innhold av aluminium og jern ble også redusert.

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Humus Kitosan Direktefiltrering Drikkevann 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Natural organic matter Chitosan Direct filtration Drinkingwater
--	---


Helge Liltved
Prosjektleder


Svein Stene-Johansen
Forskningsleder
ISBN 82-577-3788-7


Bente Wathne
Forskningssjef

Direktefiltrering med kitosan som koagulant ved Ølen Vassverk

Forord

Forsøkene ble gjennomført ved Ølen Vassverk fra november 1998 til oktober 1999. Forsøkene ble utført i samarbeid med Carl H. Knudsen (Knudsen Prosjekt A/S) og Bjørn Ljosnes (Rørlegger Nils Torgrimsen A/S). Den daglige oppfølgingen og prøvetakingen ble utført av Ljosnes. Tor Sletten fra Mjøndalen Automatikk Prosjekt A/S bisto i forbindelse med montering og igangkjøring av utstyr for in-line målinger og logging av data.

Undersøkelsen ble finansiert av Ølen Vassverk, Norges forskningsråd, Drikkevann mot år 2000, Primex Ingrediens AS og NIVA.

Grimstad, 16.02.2000

Helge Liltved

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Innledning	7
2. Materialer og metoder	8
2.1 Jar-tester	9
2.2 Forsøk i pilotskala	10
2.3 Forsøk i fullskala	10
3. Resultater	11
3.1 Jar-tester	11
3.2 Oppstrøms filtrering i knust marmor	13
3.2.1 Innledende forsøk i pilotskala og fullskala	13
3.2.2 Forsøk i fullskala	13
3.3 Nedstrøms filtrering i Filtralite og sand	18
4. Referanser	22

Sammendrag

Kitosan en naturlig kationisk polymer framstilt av reke- og krabbeskall. Polymeren har vist seg å være effektiv for koagulering av humus ved direktefiltrering. Det er flere fordeler med å benytte kitosan sammenliknet med tradisjonelle uorganiske koagulanter, bl.a. fravær av metallrest i rentvannet, fravær av metall i slammet og lavere slamproduksjon.

For å få bedre kunnskaper om bruken av kitosan som koagulant, er det blitt gjennomført forsøk i laboratorieskala (jartester), pilotskala og fullskala ved Ølen Vassverk.

- Resultatene fra jar-testene, og også fra forsøk i pilotskala, viser optimalverdier med hensyn på doseringsmengde. Dosering ut over optimalmengden gir økte fargetall, noe som tyder på restabilisering av de utfelte partiklene.
- Det ble registrert små forskjeller i evne til å fjerne farge mellom kitosankvaliteter med ulik molekylstørrelse. Av praktiske årsaker (enkel utblanding av doseringsløsning og uproblematisk dosering v.h.a. pumper) er det derfor en fordel å velge kitosankvaliteter med medium til lav molekylvekt og viskositet.
- Det indikeres redusert kitosanbehov ved lav pH. Dette kan forklares med at den negative ladningen på humusmolekylene blir mindre ved lavere pH (funksjonelle grupper blir protonert) samtidig som den positive ladningen på kitosankvalitetene øker. Mindre negativ ladning å nøytralisere resulterer i lavere kitosanbehov. Lav fellings-pH er gunstig m.h.p. etterfølgende alkalisering ved marmorfiltrering.
- Kitosan egner seg ikke som koagulant i anlegg hvor knust marmor (1-3 mm kornstørrelse) benyttes som eneste filtermasse. Nedstrøms tomediafiltre (Filtralite/sand og antrasitt/sand) synes velegnet for direktefiltrering med kitosan. Det synes å være en støkiometrisk sammenheng mellom farge fjernet og kitosandose.
- Ved Ølen Vassverk var det store variasjoner i råvannets fargetallet. Dette medfører at det er problematisk å optimalisere kitosandoseringen i forhold til råvannsfarge. I en periode hvor fargetallet varierte mellom 11,4 og 40,0 mg Pt/l ble det oppnådd en gjennomsnittlig reduksjon i fargetall på 63,3% med en fast kitosandose på 1,5 mg/l og fellings-pH i området 4,6-5,3. Dette ved nedstrøms filtrering (8,5 m/h) i pilotskala hvor Filtralite og sand ble benyttet som filtermedium. Totalt organisk karbon (TOC) og turbiditet ble redusert med henholdsvis 36,2% og 50,0%. Råvannets innhold av aluminium og jern ble også redusert i pilotanlegget.
- Som resultat av lav slamproduksjon er det mulig å operere med lange filtersykluser opptil 48 timer ved lavt fargetall. Ved høyere fargetall ble sykluslengden redusert til 24 timer, noe som tilsvarer en produsert vannmengde pr. syklus på 205 m³/m².
- Slammets innhold av organisk stoff var høyt (62.5% av totalt tørrstoff) sammenliknet med litteraturverdier for organisk stoff i slam fra tradisjonell jern- eller aluminiumsfelling (37.5-45%). Innholdet av jern og aluminium var henholdsvis 2.2% og 0.86% av totalt tørrstoff, mot 28.4-33% og 10.9-18% der henholdsvis jern og aluminium benyttes som fellingsmiddel.

Summary

Title: Use of chitosan as coagulant in direct filtration at Ølen waterwork

Year: 2000

Author: Helge Liltved

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-3788-7

The aim of this study was to examine the removal of natural organic matter (NOM) (in terms of colour and DOC) by the use of chitosan as a coagulant, followed by direct dual media filtration. A combination of Filtralite and silica sand was used as filter media. The study was conducted at Ølen waterwork in Hordaland county, Norway. Laboratory-, pilot-, and full-scale experiments were performed.

Chitosan is a natural organic polymer produced from shrimp-shells, with promising properties as a coagulant in water and wastewater treatment. Filtralite is a lightweight ceramic particle aggregate designed for water and wastewater purification by a.s. Norsk Leca.

In spite of large variation in raw water quality during the pilot-scale experimental period, average removal efficiencies of 63.3, 36.2 and 50.0% for color, TOC and turbidity, respectively, were demonstrated. These results were obtained with a chitosan dosage of 1.5 mg/l at a coagulation pH of 4, 6-5, 3, and a filtration rate of 8.5 m/h.

1. Innledning

Humus eller naturlig organisk materiale (NOM) er tilstede i alt overflatevann. Humus er en kompleks blanding organiske makromolekyler som dannes ved langsom mikrobiell og kjemisk nedbrytning og omdanning av planterester. Mengden av humus, og dets egenskaper og kjemiske sammensetning, varierer med klima og andre miljøfaktorer.

Humus er et stort problem i norsk drikkevannsforsyning, og i andre land med utstrakt bruk av overflatevann. Det er flere viktige grunner til å fjerne humus fra vann som skal brukes til drikkevann:

- 1) Høyt humusinnhold gir farge, lukt og smak på vannet.
- 2) Humusmolekylene reduserer effekten av desinfeksjonsmidler (UV-beståling eller klorering). Ved høy klordosering og høyt humusinnhold, kan det dannes forhøyede nivåer med klororganiske forbindelser. Disse kan ha negative helsemessige effekter.
- 3) Humusforbindelser er ofte bærere av miljøgifter (tungmetaller og organiske miljøgifter).
- 4) Høyt humusinnhold kan være substrat for mikroorganismer og derved gi økt begroing og nedslamming av ledningsnett.

Den vanligste metoden for fjerning av humus fra drikkevann i dagens norske vannverk er ved kjemisk felling med etterfølgende filtrering i sand/antrasitt eller knust marmor (direktefiltrering). Som fellingsmiddel (hovedkoagulant) benyttes jern- eller aluminiumssalter. Disse er effektive for fjerning av farge, men restverdier av metall i det rensede vannet må kontrolleres og overvåkes nøye. Kravet til rest-aluminium etter filtrering er ofte vanskelig å tilfredstille (Eikebrokk 1996).

Ved tilbakespyling av filterene produseres tildels store mengder slamvann. Metallinnholdet bidrar til å gjøre slamvannet til et avfall som ikke uten videre kan ledes til ferskvannsresipienter eller avvannes for å brukes på mark. Krav om behandling og sikker deponering fordyrer investering- og driftskostnadene for vannverk.

I tillegg til jern eller aluminium, benyttes syntetiske polymerer som hjelpekoagulant ved noen vannverk. En slik tilleggsdosering kan styrke de utfelte humusfnokkene, noe som gir muligheter for å øke filtreringstiden før tilbakespyling, og høyere filtreringshastighet. Syntetiske polymerer inneholder små mengder monomer som er vist å ha helsemessige effekter i forsøksdyr. Det er derfor ikke tillatt å benytte høyere dosering enn 0,5 mg polymer pr. liter vann. I utkast til nytt Drikkevannsdirektiv fra EU er det satt en grenseverdi for 0,10 mikrogram/l for monomeren akrylamid. Normal praksis ved norske vannverk er å dosere i størrelsesorden 0,1 – 0,25 mg polymer pr. liter. Ved en slik dosering vil man ligge under grenseverdien for monomer-konsentrasjon.

Kitosan som koagulant

Kationiske syntetiske polymerer har vist seg å være effektive koagulanter for å redusere humus i drikkevann med lavt til moderat innhold av totalt organisk karbon (TOC) (Edzwald og medarb.1977, Edzwald og medarb.1987, Glaser og Edzwald 1979). I motsetning til de syntetiske polymerene, er kitosan en naturlig polymer framstilt av reke- og krabbeskall som normalt ikke inneholder toksiske forbindelser. Kitosan [2-Amino-2-deoxy-(1→4)-β-D-glycopyranan] består av lange lineære polymere molekyler av β(1→4) bundede glykaner. Molekylvekten for handelsvaren er i området 10 000 – 1 000 000 dalton. Kitosan er løselig i svake organiske syrer, og i fortynnet HCl. Viskositeten til en kitosan løsning er avhengig av molekulvekten.

I surt miljø vil aminogruppene i kitosan protoniseres og bli positivt ladet, og dermed kunne reagere med negativt ladede reaktive grupper på andre molekyler, som f.eks. karboksylgrupper knyttet til

humusmolekyler. Slike bindinger vil kunne initiere koagulering ved ladningsnøytralisering og aggregatdannelse.

To åpenbare fordeler ved bruk av kitosan i forhold til jern- eller aluminiumssalter er fravær av restmetall i det behandlede vannet, og fravær av metaller i slammet. Dersom spylevannet ledes direkte til resipient vil det ikke være fare for uheldige effekter på grunn av høyt metallinnhold. Dersom slammet i spylevannet behandles (avvannes), vil slammet ha et potensiale som en omsettelig ressurs til for eksempel kompostering eller jordforbedringsmiddel.

En annen fordel med polymerer i forhold til uorganiske koagulanter er at det ikke dannes ekstra slam i form av metallhydroksider. Belastningen på separasjonstrinnet blir derfor mindre. Forsøk med syntetiske polymerer tilsier en halvering av slamvolumet, og høyere tørrstoffinnhold (Bolto og medarb. 1999). I vannverk vil en reduksjon i slammengdene bety reduserte kostnader til slambehandling, enten det dreier seg om transport, avvanning eller overføring til avløpsanlegg, og eventuelt en miljøgevinst dersom spylevannet ledes direkte til resipient.

Filtreringsperioden mellom hver tilbakespyling vil kunne økes p.g.a. den reduserte slammengden, noe som igjen betyr økt netto kapasitet på eksisterende anlegg. Erfaringer med syntetiske polymerer i direktefiltrering tilsier sterkere fnokkstruktur enn ved bruk av tradisjonelle fellingsmidler, noe som tilsier at filtreringshastigheten kan økes. Om anvendelse av kitosan gir en slik mulighet for å øke filtreringshastigheten gjenstår imidlertid å undersøke.

For å kunne vurdere kitosan på lik linje med andre koagulanter trengs det økt kunnskap om reaksjonsmekanismer, effekter av variasjoner i vannkvalitet (inkl. pH), slamproduksjon og slamkvalitet, driftserfaringer, samt kunnskap om eventuelle helsemessige effekter. Kartlegging av mengde rest-kitosan i rentvannet og eventuelle effekter av dette i reaksjoner med desinfeksjonsmidler som klor, ozon og UV-bestråling gjenstår å kartlegge. Slike studier, fortrinnsvis med syntetiske polymerer, gjennomføres for tiden i USA (American Water Work Association Research Foundation 1999).

Det har tidligere blitt hevdet at kitosan som fellingsmiddel er for kostbart sammenliknet med andre koagulanter. For å få et riktig bilde av kostnadene, må også gevinster i form av reduserte kostnader for slambehandling og transport/deponering inkluderes. Nye og effektive metoder for kitosanproduksjon, flere kitosanprodusenter (økt konkurranse) og økte kostnader i forbindelse med deponering av metallholdig slam er faktorer som kan endre på kostnadsbildet.

Hensikten med forsøkene som ble kjørt ved Ølen Vassverk var å vurdere kitosan som en mulig koagulant ved direktefiltrering. Det var av spesiell interesse å undersøke mulighetene for å opprettholde et lavt fargetall i rentvannet (<10 mg Pt/l) med lave kitosandoser (1.0 - 1.5 mg/l) med den varierende råvannkvaliteten.

2. Materialer og metoder

Ved Ølen Vassverk varierer fargetallet i råvannet svært mye med nedbør. I tørrvær er fargetallet lavt (ca. 10 mg Pt/l), mens det kan nå opp til 40 mg Pt/l i regnværsperioder. Vannet er surt med lav alkalitet. Typiske variasjonsområder for vannkvalitetsparametere er vist i tabell 1.

Tabell 1. Råvannskvaliteten ved Ølen Vassverk.

pH	Alkalitet mmol/l	Fargetall mg Pt/l	TOC mg/l	Turbiditet FTU	Aluminium mg/l	Jern mg/l
4,7-5,7	0,024-0,033	10-40	1,8-4,3	0,21-0,73	0,080-0,113	0,034-0,068

Forsøk ble gjennomført i laboratorieskala (jar-tester), pilotskala og fullskala. Råvanet som ble benyttet i laboratorietestene og fullskalaforsøkene hadde forholdsvis lavt fargetall, mens råvannskvaliteten i pilotforsøkene var av varierende karakter.

Jar-testene ble kjørt med lav-viskøs kitosan (batch no: BN 389) og høy-viskøs kitosan (batch no. BN 543), samt enkle serier med kvaliteten TM 324. Sistnevnte ble benyttet i pilot- og fullskalaforsøkene. Som det framgår av verdiene i tabell 2 hadde kvalitetene BN 389 og TM 324 svært like karakteristika.

Tabell 2. Karakteristika for kitosankvalitetene som ble benyttet i forsøkene.

Kitosan	Tørrstoff- innhold, %	Aske- innhold, %	Grad av de- acetylering, %	Løselighet, ¹ %	Turbiditet, NTU	Viskositet, ² mPa.S(cps)
BN 543	94,7	0,3	89	>98	6	665
BN 389	91,7	0,3	88	>98	11	42
TM 324	92,0	0,3	90	>98	8	74

¹ Løselighet i 1 % edikksyre

² Viskositet målt i 1% kitosanløsning i 1% edikksyre ved 25 °C v.h.a. et Brookfield LVT viscometer med spindel og 30 rpm

2.1 Jar-tester

Innledningsvis ble høyviskøs kitosan (BN 543) testet mot lavviskøs kitosan (BN 389) ved ulike pH verdier i jar-tester. Formålet var todelt:

- 1) Undersøke om det eksisterer en sammenheng mellom viskositet (molekylstørrelse) og evnen til å felle humus.
- 2) Undersøke om ulike fellings-pH vil gi ulike resultater m.h.p. humusfjerning, samt å finne optimale kitosandoser ved de ulike pH-verdiene.

Råvann ble hentet fra Ølen Vassverk, og sendt til NIVA i Grimstad hvor jar-testene ble utført. Råvannet ble tilsatt 1 mmol/l natriumbikarbonat (NaHCO₃) for buffring før inndosering av kitosan ved hurtigomrøring (400 rpm i 1 min). Fortynnet saltsyre (HCl) eller lut (NaOH) ble benyttet for pH-justering. Deretter fulgte sakteomrøring (30 rpm) i 30 min. Forholdsvis lang sakteomrørings-periode ble benyttet da det tar tid før man visuelt kan påvise fnokkdannelse. Videre sedimenterer de utfelte fnokkene dårlig, noe som gjorde at fnokker fulgte med ved prøveuttak etter normale sedimenteringstider. Dette resulterte i dårlig effekt på ufiltrert prøve. Det ble derfor tatt ut prøver for analyse etter 1 døgns sedimentering, og prøver som var filtrert gjennom 0.45 µm membranfiltre (Millipore).

I tabell 3 er doseringsmengder for de ulike kitosankvalitetene angitt.

Tabell 3. Doseringsmengder for de ulike kitosankvalitetene som ble benyttet i jar-tester. pHe indikerer fellings-pH.

Jar no		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kitosankvalitet	BN 389	"	"	"	"	"	"	BN 543	"	"	"	"	"
Dosering, mg/l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	0,5	1	1,5	2	2,5	3	
Dosering, µl/l	100	200	300	400	500	600	100	200	300	400	500	600	
pHe		6,1	5,98	6,03	6,04	6,02	5,97	5,68	5,93	5,94	5,77	6,02	6,07

Jar no		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Kitosankvalitet	BN 389	"	"	"	"	"	"	BN 543	"	"	"	"	"
Dosering, mg/l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	0,5	1	1,5	2	2,5	3	
Dosering, µl/l	100	200	300	400	500	600	100	200	300	400	500	600	
pHe		3,76	3,92	3,91	3,94	4	4	3,84	4,02	3,82	3,99	4,05	4

2.2 Forsøk i pilotskala

Forsøk i pilotskala ble gjennomført ved hjelp av et forsøksanlegg bestående av kitosandosering direkte på innløpsledningen, en filterkolonne med indre diameter 300 mm og høyde ca. 3000 mm, og utrustning for kontinuerlig overvåking av inngående og utgående pH, ledningsevne og turbiditet.

Det ble gjennomført forsøk med oppstrøms filtrering i knust marmor (1-3 mm) og nedstrøms filtrering i tomedia filter (Filtralite fra a.s. Norsk Leca, 0,8-1,6 mm og sand, 0,5-1,0 mm).

Ved siden av de kontinuerlige registreringene og in-situ målinger av fargetall v.h.a. et Hach fotometer (DR 2000), ble det tatt ut prøver tre ganger i uken av rentvannet og ukentlige prøver av råvannet. Prøvene av rentvannet ble tatt ut mot slutten av en filtersyklus, like før spyling av filteret. Disse prøvene ble sent NIVA for analyse av pH, turbiditet, fargetall (filtrert og ufiltrert), alkalitet og TOC etter akkrediterte metoder.

2.3 Forsøk i fullskala

Vannbehandlingsanlegget ved Ølen Vassverk består av følgende enheter:

Inntakssil av type Filtomat med silåpning 50 µm. Silen er selvrensende og spyleslam fra silen ledes til avløp (bekk).

To oppstrøms marmorfiltre med diameter 2000 mm. Filtrene er bygget av betongringer med ytterdiameter 2200 mm. Filtrenes totale høyde er 4500 mm. Marmormassens nominelle høyde er 2700 mm, og filterflatens areal er 3,1 m². Marmormassens kornstørrelse er 1-3 mm. Vann-nivået ved normal filtrering er ca. 4000 mm fra filterbunnen. Filtrene spyles regelbundet og automatisk. Spyleslam ledes til avløp (bekk). Ved dagens produksjonskapasitet (50 m³/time) blir filtreringshastigheten 8 m/time.

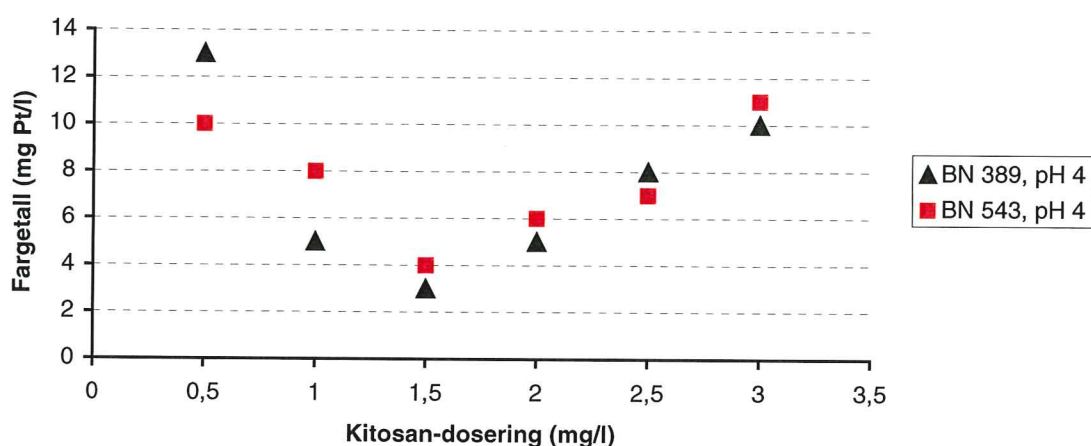
On-line instrumenter er montert for kontinuerlig registrering av:

- Etter sil: pH, temp. (råvann)
- Før marmorfiltrene: pH etter kjemikalie tilsetning, vannmengde til filtrene
- Etter marmorfiltrene: pH, ledningsevne, turbiditet
- Utgående vann fra rentvannsbassenger: vannmengde, klorrest

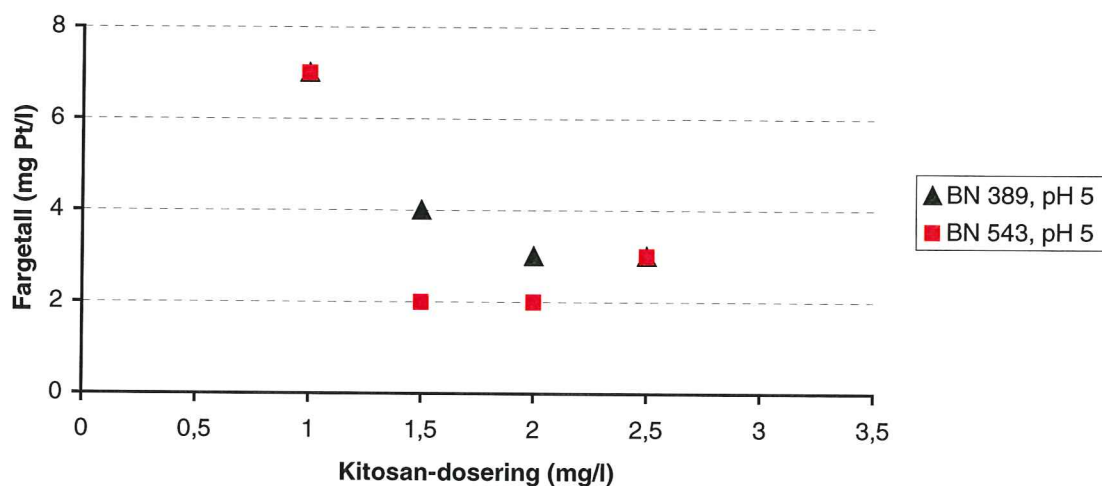
3. Resultater

3.1 Jar-tester

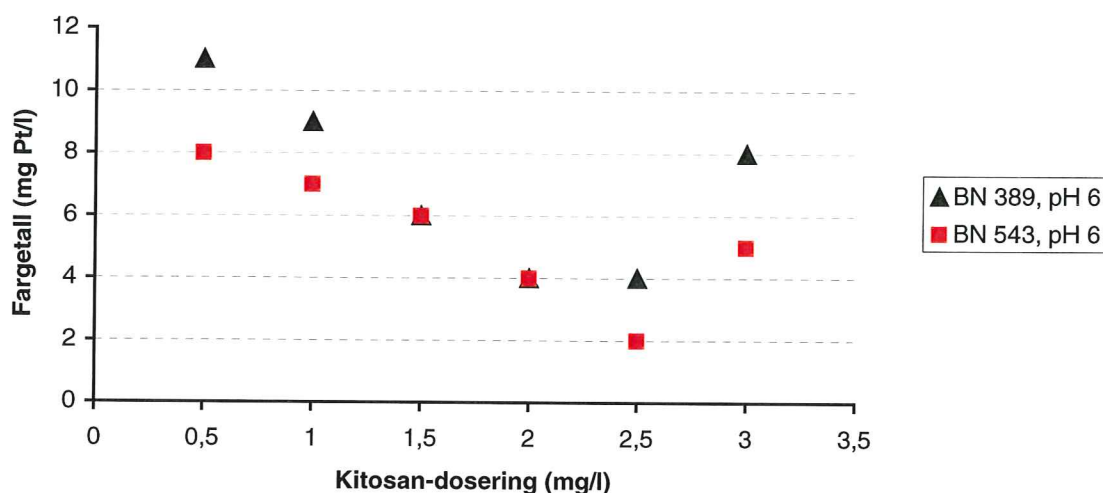
Resultatene fra jar-testene med lavviskøs og høyviskøs kitosan ved pH 4, 5, 6 og 7 er vist i figur 1, 2, 3 og 4. De to kitosan-kvalitetene synes tilnærmet likeverdige m.h.p. evnen til å felle humus. Forskjellene i evne til å fjerne farge synes små ved alle de pH-verdiene som ble benyttet.



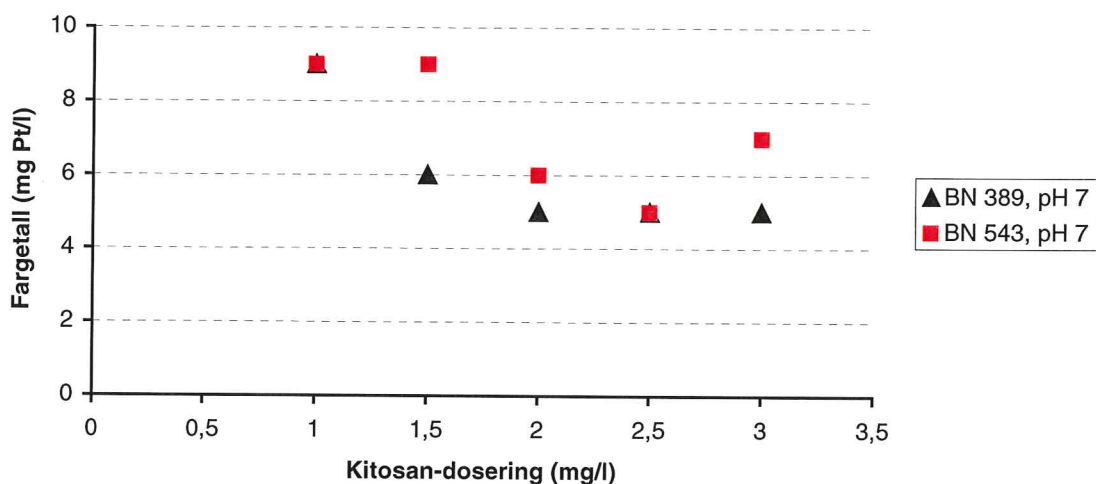
Figur 1. Fargetall (mg Pt/l) i filtrert prøve etter felling med kitosan i jar-tester ved pH 4. Høy-viskøs kitosan (BN 543) (■) og lav-viskøs kitosan (▲). Råvannet hadde et fargetall på 10 mg Pt/l.



Figur 2. Fargetall (mg Pt/l) i filtrert prøve etter felling med kitosan i jar-tester ved pH 5. Høy-viskøs kitosan (BN 543) (■) og lav-viskøs kitosan (▲). Råvannet hadde et fargetall på 10 mg Pt/l.



Figur 3. Fargetall (mg Pt/l) i filtrert prøve etter felling med kitosan i jar-tester ved pH 6. Høy-viskøs kitosan (BN 543) (■) og lav-viskøs kitosan (▲).Råvannet hadde et fargetall på 10 mg Pt/l.



Figur 4. Fargetall (mg Pt/l) i filtrert prøve etter felling med kitosan i jar-tester ved pH 7. Høy-viskøs kitosan (BN 543) (■) og lav-viskøs kitosan (▲).Råvannet hadde et fargetall på 10 mg Pt/l.

Mulighetene for overdosering synes å være tilstede, noe som spesielt framkommer ved pH 4 og 6. Tydelig forverret kvalitet ved doseringsmengder over optimal-punktet indikerer dette. Resultatene tyder videre på at den optimale doseringsmengden er lavere ved lav pH-verdi enn ved høyere. Ved pH 4 var optimal doseringsmengde 1,5 mg/l for begge kitosan-kvalitetene (fig. 1), mens tilsvarende ved pH 6 var 2,5 mg/l (fig. 3). Ved pH 7 ble det ikke registrert fargetall under 5 mg Pt/l ved noen av doseringene. Ved de øvrige pH-verdiene kom fargetallet ned i området 2-4 mg Pt/l.

I tillegg til de overnevnte kitosankvalitetene, ble det gjort noen tester med kvaliteten som ble benyttet i fullskalaforsøkene (batch no. TM 324).

3.2 Oppstrøms filtrering i knust marmor

I en tidlig fase i prosjektet ble det filtrert oppstrøms i knust marmor (1-3 mm), både i pilotanlegget og i fullskala.

3.2.1 Innledende forsøk i pilot skala og fullskala

Pilot-anlegget ble belastet med 0,5 m³/time, tilsvarende en overflatebelastning på 7 m/time og en "empty bed contact time" (EBCT) på 25 min. De beste resultatene ble oppnådd 27.11.98 fra kl. 10:50 til forsøkene ble avsluttet kl. 12:30. I denne perioden var det lagt et lag med fin sand over marmormassen for å bedre filtreringen. Fargetall i området 2-4 mg Pt/l ble målt på stedet ved en doseringsmengde på 2 mg kitosan per liter og en fellings-pH på 3,5. Fargetallsmålingene ble bekreftet ved uttak av prøver som ble sendt til KM-lab i Grimstad for analyse. Disse viste 2-3 mg Pt/l i filtrert prøve, mens verdiene var høyere for ufiltrert fargetall. Gjennomsnittsverdier er vist i tabell 4. Høye utløpsverdier for kalsium, alkalitet og konduktivitet gjenspeiler lav fellings-pH (3,5).

I fullskala-anlegget ble også de beste resultatene oppnådd mot slutten av forsøksperioden den 27.11.98 mellom kl. 09:30 og kl. 13:00. I denne perioden ble fellings-pH justert ned til ca. 4,1 med edikksyre, og det ble dosert ca. 1,5 mg kitosan pr. liter. Vannmengden som ble målt (middel =53 m³/time) tilsvarte en overflatebelastning på 8,5 m/h og EBCT på 21 min. Det ble målt et fargetall på 4 mg Pt/l i rentvannet (filtrert prøve). Laboratorieanalysene viste 3 i fargetall (tabell 4). Turbiditetsverdiene i rentvannet var høyere enn i råvannet, både i pilotanlegget og i fullskala-anlegget. Dette indikerer at hverken pilotfilteret eller fullskalafilteret fungerte optimalt, noe som også bekreftes av forskjellene i fargetall på filtrert og ufiltrert prøve. Verdiene for kalsium, alkalitet og konduktivitet var mer moderate i fullskala-anlegget enn i pilotanlegget, noe som forklares ved høyere fellings-pH (4,1) og lavere EBCT.

Tabell 4. Gjennomsnittlige kvalitets-parametere i råvann og rentvann fra pilotanlegget og fullskala-anlegget den 27.11.98. Prøvene er analysert ved KM-lab. i Grimstad.

	Råvann	Rentvann pilot-anlegg, n=3	Rentvann fullskala-anlegg, n=2
Fargetall ufiltrert, mg Pt/l	14	9	8,5
Fargetall filtrert, mg Pt/l	8	2,7	3
Turbiditet, FTU	0,2	0,28	0,35
pH	5,2	6,5	7,9
Konduktivitet, mS/m	4,48	25,2	7,2
Kalsium, mg Ca/l	0,68	49,6	9,2
Alkalitet, mmol/l		1,64	0,28

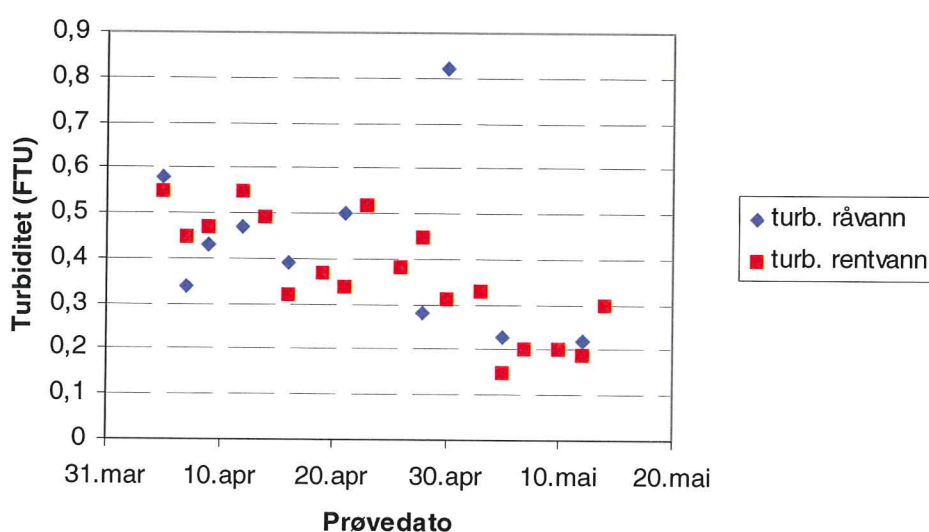
3.2.2 Forsøk i fullskala

I det følgende er resultatene fra forsøksperioden med fullskaladrift vist. I første del av forsøksperioden, fra 5. april til 3. mai 1999, ble det forsøkt å holde en stabil kitosan dosering på 1,5 mg/l, tilsvarende 6,8 liter pr. time. Dette viste seg imidlertid problematisk, da det var vanskelig å justere membranpumpa slik at konstant mengde ble dosert. Varierende doseringsmengde kan ha sammenheng med løsningsviskositet og manglende tetning i tilbakeslagsventiler. I gjennomsnitt

ble det dosert 5,9 liter pr. time, tilsvarende 1,2 mg/l (ca. 20% mindre enn forutsatt). Doseringsmengdene varierte mellom 0,95 og 1,8 mg/l.

Den 3. mai ble det bestemt å øke doseringsmengden til 2 mg/l. Denne andre del av forsøksperioden, varte fra 3. mai til og med 14. mai 1999.

Det ble registrert turbiditetsverdier for råvannet i området 0,2 til 0,6 FTU (figur 5), med unntak av 30. april da turbiditeten i råvannet var så høy som 0,82 FTU. Igjen med unntak av 30. april, ble det observert små eller ingen forskjeller i turbiditet mellom råvann og rentvann. Enkelte dager var turbiditetsverdiene høyere i rentvannet enn i råvannet. Dette kan tyde på at filtreringen gjennom den forholdsvis grove marmormassen (1-3 mm korndiameter) var for dårlig slik at de små humus-kitosanfnokkene slipper gjennom filteret.



Figur 5. Turbiditetsverdier i råvannsprøver og rentvannsprøver i forsøksperioden. Kitosandosering: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

Råvannets fargetall var generelt lavt i hele forsøksperioden. Dette gjelder både filtrerte (0,45 µm membranfilter) og ufiltrerte råvannsprøver. Fargetall i området rundt 10 mg Pt/l synes typisk for perioden, med unntak av prøven tatt 30. april som viser 18,5 og 13,7 mg Pt/l m.h.p. ufiltrert og filtrert prøve. Med unntak av to dager (23. og 30. april), viser alle rentvannsprøvene fargetall som ligger under 10 mg Pt/l. Fargetallet på ufiltrert rentvann er 1 til 2 enheter høyere enn på filtrert, noe som tyder på at det etter marmorfiltrering fortsatt er partikler tilstede som influerer på fargetallsmålingene. Dette indikerer at marmorfiltreringen ikke er optimal.

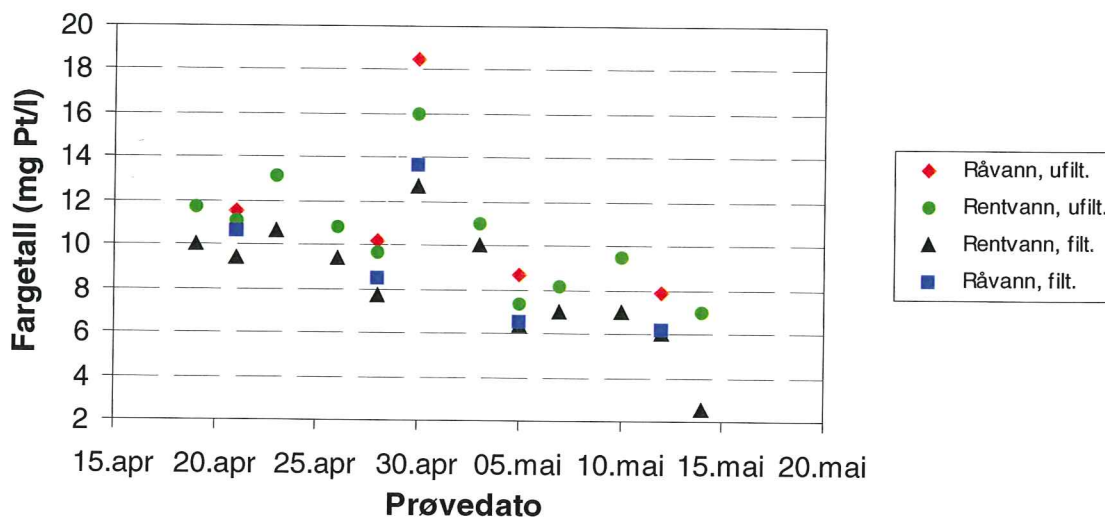
Fargetallsmålingene som ble gjennomført ved NIVAs laboratorium i Oslo (figur 6), viser generelt lavere verdier i rentvannsprøvene enn i råvannsprøvene. Imidlertid er renseeffektene svært lave, og tilfredstillende ikke forventningene i forhold til de effektene som ble vist i jar-tester og forøk utført med andre råvannskvaliteter (Liltved og Norgaard 1999). Det synes som om marmor med kornstørrelse 1-3 mm ikke egner seg som filtermedium ved felling med kitosan.

En forklaring kan være at kitosan mister sine kationiske egenskaper når pH nærmer seg nøytralt punktet. I et basisk filter vil pH øke til over 7 etter hvert som vannet stiger oppover i filteret, noe som kan medføre at bindingene mellom humusmolekylene og kitosanmolekylene brytes. En slik destabiliserende pH effekt kan være med å forklare de dårlige resultatene. Videre er det også ønskelig

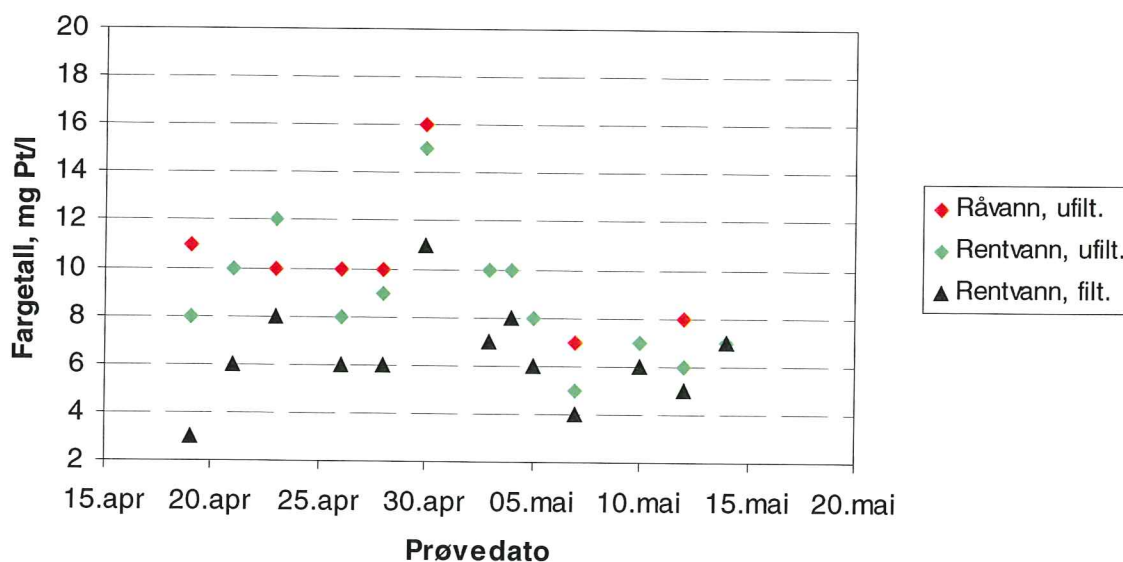
med en filtermasse med mindre korndiameter enn 1-3 mm, da resultatene tyder på at denne forholdsvis grove massen slipper gjennom små fnokker.

Fargetallsmålingene som ble gjennomført på stedet (figur 7) bekrefter i hovedsak resultatene fra laboratorieresultatene. Generelt ble det målt noe lavere fargetall på filtrerte rentvannsprøver på stedet enn i prøver som ble analysert på laboratoriet. Transporten av prøvene til Oslo kan ha påvirket fnokkstrukturen og dermed analyseresultatene.

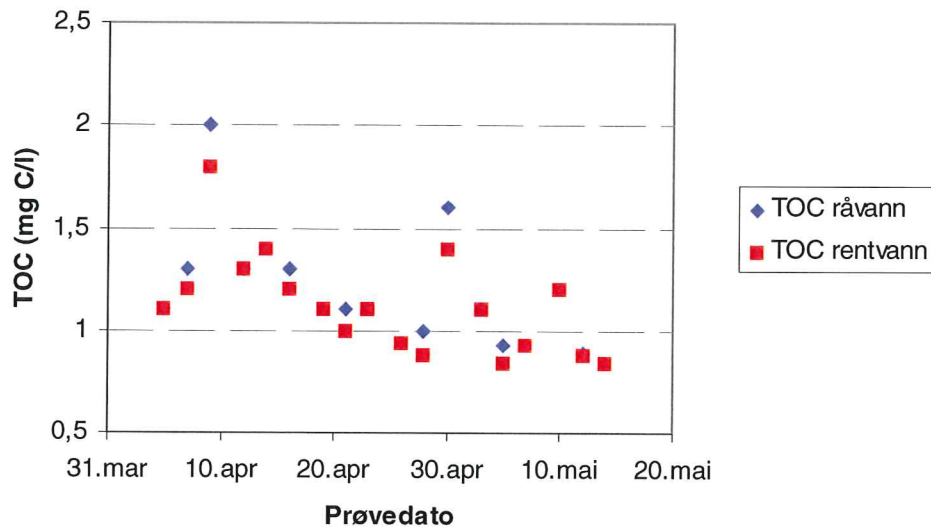
Som for farge, var det små reduksjoner i TOC gjennom anlegget (figur 8).



Figur 6. Filtrert og ufiltrert fargetall i råvannsprøver og rentvannsprøver i forsøksperioden. Prøvene er analysert ved NIVAs laboratorium i Oslo. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 19. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

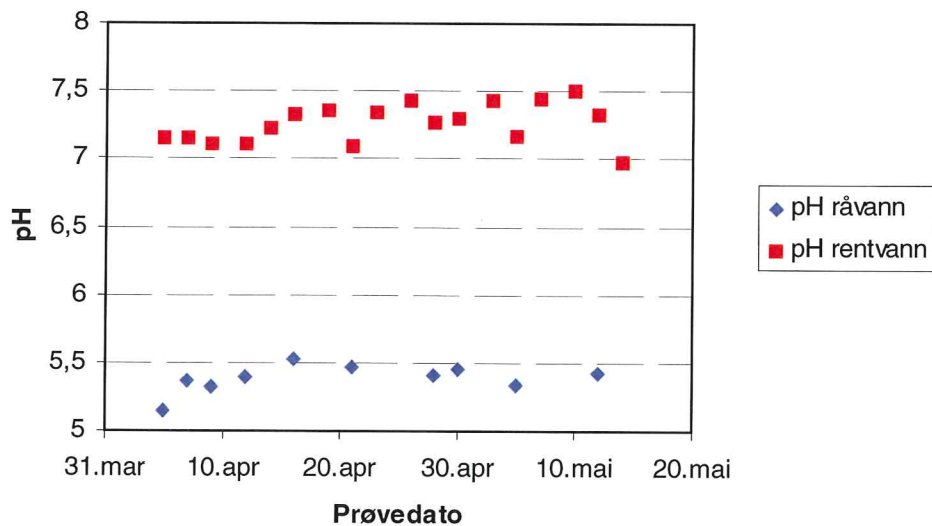


Figur 7. Filtrert og ufiltrert fargetall i råvannsprøver og rentvannsprøver i forsøksperioden. Prøvene er analysert på stedet v.h.a. et transportabelt spektrofotometer. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 19. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

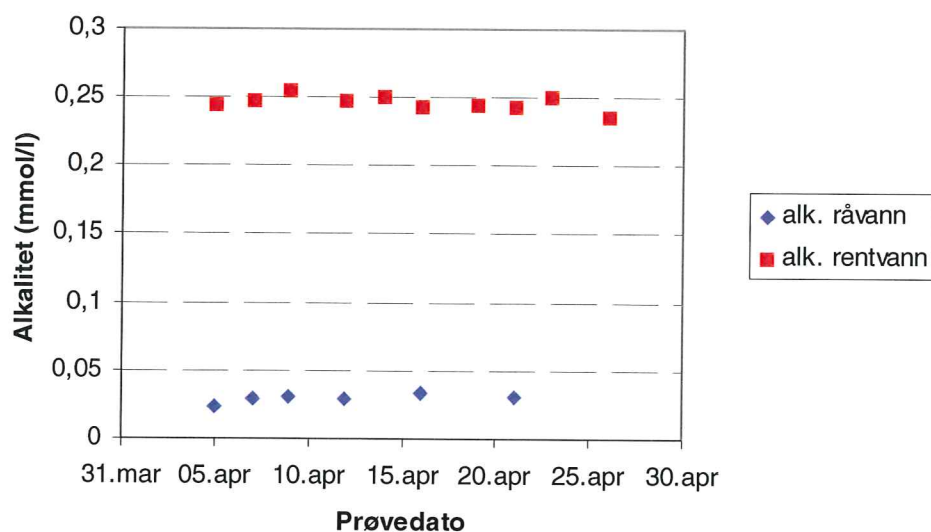


Figur 8. TOC i råvannsprøver og rentvannsprøver i forsøksperioden. Prøvene er analysert ved NIVAs laboratorium i Oslo. Kitosandosering: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

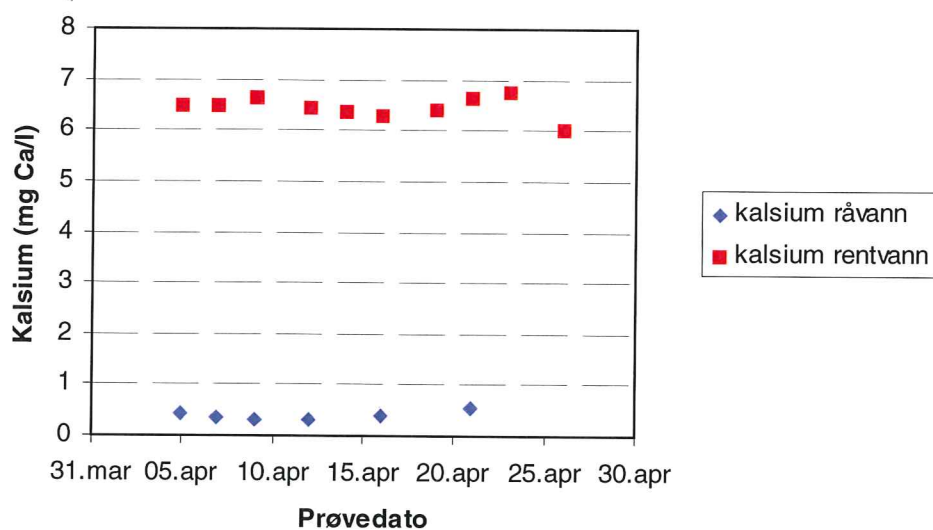
Ved å felle ved pH 4 ble det løst kalsium og karbonat fra marmormassen, samtidig som pH verdien økte. I figur 9, 10, 11 og 12 sees økningen i henholdsvis pH, alkalitet, kalsium og ledningsevne gjennom marmorfilteret. Kalsiumkonsentrasjonen steg fra gjennomsnittlig 0,47 mg/l i råvannet til 6,45 mg/l i rentvannet. Tilsvarende økning for alkalitet var fra 0,030 til 0,246 mmol/l.



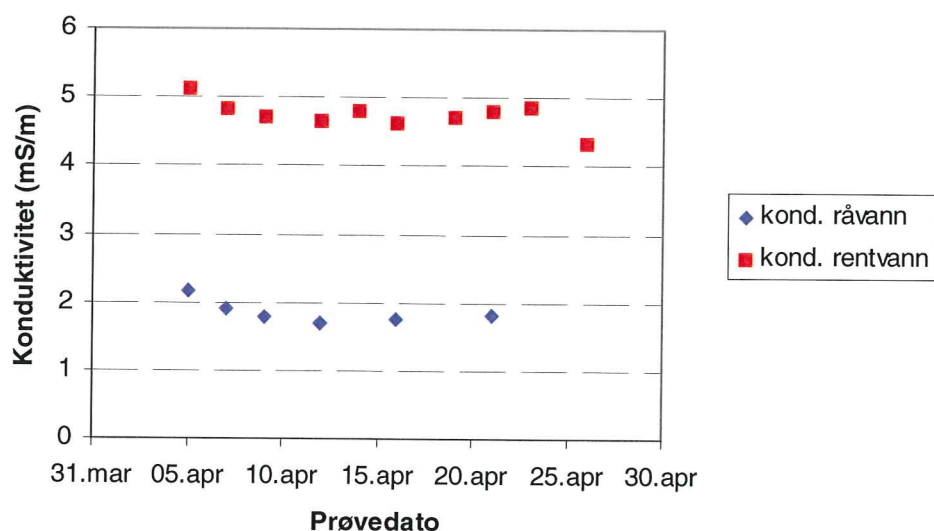
Figur 9. pH i råvann og rentvann ved direktefiltrering (8,5 m/h) i knust marmor (1-3 mm) med en kitosandoserings på 1,5 mg/l og fellings-pH på 4. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0



Figur 10. Alkalitet i råvann og rentvann ved direktefiltrering (8,5 m/h) i knust marmor (1-3 mm) med en kitosandoserings på 1,5 mg/l og fellings-pH på 4. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0



Figur 11. Kalsiumkonsentrasjon i råvann og rentvann ved direktefiltrering (8,5 m/h) i knust marmor (1-3 mm) med en kitosandoserings på 1,5 mg/l og fellings-pH på 4. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0



Figur 12. Konduktivitet i råvann og rentvann ved direktefiltrering (8,5 m/h) i knust marmor (1-3 mm) ved en kitosandoserings på 1,5 mg/l og fellings-pH på 4. Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

I tabell 5 er det gitt en oppsummering av resultatene fra fullskalaforsøkene.

Tabell 5. Resultater fra fullskala forsøk med kitosanfelling direkte i knust marmor (1-3 mm) (gjennomsnittlige verdier fra perioden 5. april til 14. mai 1999). Kitosandoserings: 1.2 mg/l fra 5. april til 3. mai, 2.0 mg/l fra 3. mai til 14. mai. Filtreringshastighet: 8.5 m/h. Fellings-pH: 4.0

Parameter	Antall målinger		Råvann	Rentvann	Drikkevannsnorm
	Råvann	Rentvann			
pH	10	18	5,38	7,26	7,5-8,5 (veiledende verdi)
Fargetall (mg Pt/l)	11	12	9,1	8,2	20 (største tillatte konsentrasjon)
TOC (mg/l)	10	18	1,34	1,12	3 (veiledende verdi)
Turbiditet (FTU)	10	18	0,426	0,365	0,4 (veiledende verdi)
Alkalitet mmol/l	6	10	0,030	0,246	
Kalsium mg/l	6	10	0,39	6,45	15-25 (veiledende verdi)
Konduktivitet (mS/m)	6	10	1,86	4,74	

3.3 Nedstrøms filtrering i Filtralite og sand

Det varierende fargetallet i råvannet ved Ølen Vassverk stiller spesielle krav til doseringen. Det er tidligere blitt vist en støkiometrisk sammenheng mellom farge fjernet og kitosandose (Liltved og Norgaard 1999), noe som tilsier at doseringsmengden må økes med økende fargetall.

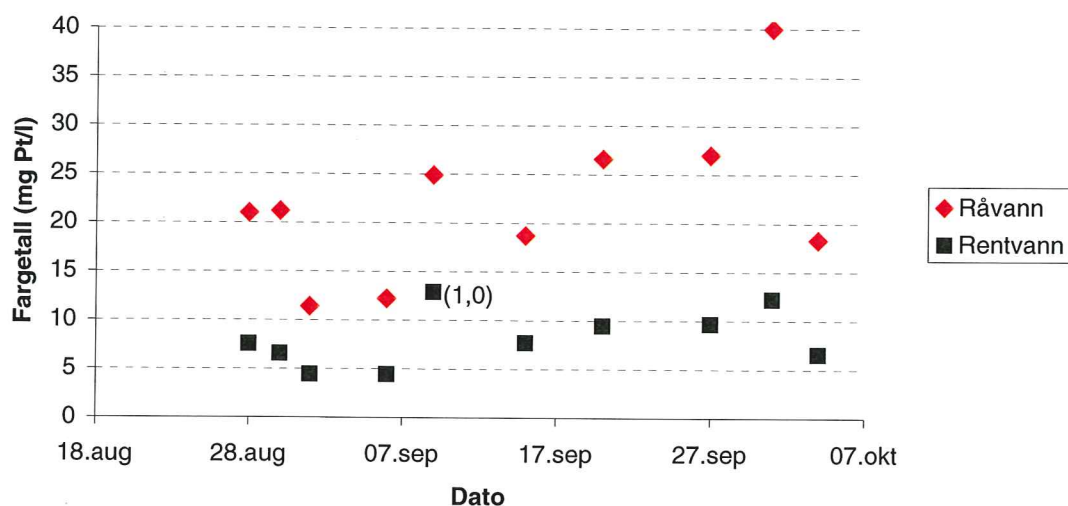
Resultatene som er vist i figur 13, 14 og 15 er fra en periode i 1999 med varierende værforhold, noe som gjenspeiles i varierende fargetall og TOC-innhold i råvannet. I perioden ble det kjørt med en filtreringshastighet på 8,6 m/h (600 l/h) og fast kitosandoserings på 1,5 mg/l (bortsett fra den 9. september hvor det ble dosert 1,0 mg/l). Som det framgår av jar-testene er 1,5 mg/l optimalt ved pH 4 og lavt fargetall (ca. 10 mg Pt/l). I pilotforsøkene ble pH ikke justert. Fellings-pH var i området 4,6 – 5,3. Denne pH reduksjonen i forhold til råvanns-pH forårsakes av den sure kitosanløsningen.

Som det framgår av figur 13 holdt fargetallet i rentvannet seg under 10 mg Pt/l ved en kitosandoserings på 1,5 mg/l, bortsett fra den 1. oktober da fargetallet i råvannet var ekstremt høyt (40 mg Pt/l). Denne dagen økte fargetallet i rentvannet til 12,2 mg Pt/l. Ved lavere kitosandoserings (1,0 mg/l den 9. september), økte fargetallet til 12,9 mg Pt/l, noe som tyder på at det ble dosert for lite kitosan. Sannsynligvis var også 1,5 mg/l for lite for optimal fargefjerning ved høye fargetall. Den gjennomsnittlige reduksjonen i fargetall i forsøksperioden var 63,3%.

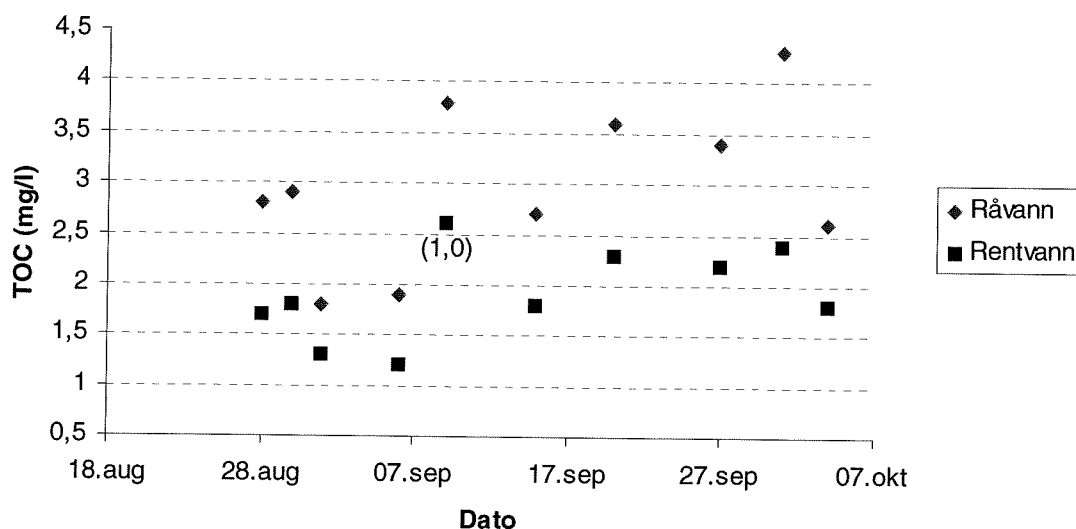
Resultatene m.h.p. TOC (figur 14) følger som forventet resultatene for fargetall. TOC konsentrasjonene i rentvannet var 2,4 mg/l eller lavere i perioden, bortsett fra dagen med lav kitosandoserings (1,0 mg/l), da verdien steg til 2,6 mg/l. Den gjennomsnittlige TOC-reduksjonen var 36,2%.

Råvannets turbiditet synes ikke å svinge i samme grad som fargetallet (figur 15). Turbiditeten i rentvannet holdt seg lavere enn 0,2 FTU, bortsett fra dagen med underdosering (9. sept.) hvor denne var oppe i 0,27 FTU.

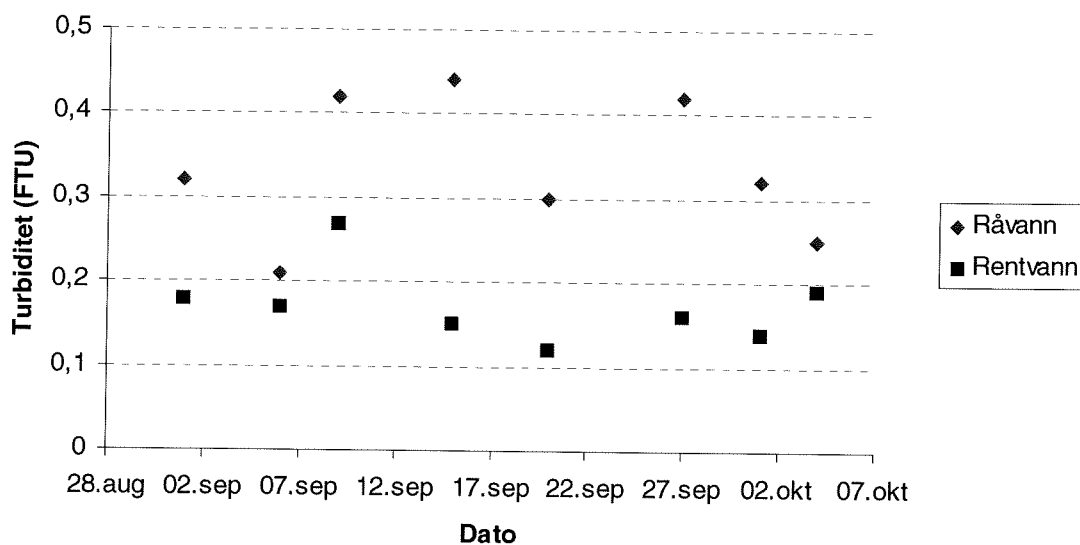
Rutinemessig ble forsøksfilteret tilbakespylt etter 48 timer. I perioder med høyt fargetall i råvannet var det behov for hyppigere spyling (24 timer). Spylehastigheten var 50 m/h noe som ga en spylevannsmengde på ca. 290 liter (5 min tilbakespyling).



Figur 13. Fargetall for råvann og rentvann ved en kitosandoserings på 1,5 mg/l og fellings-pH i området 4,6-5,3. Den 9. sept. ble det dosert 1,0 mg/l. Filtreringshastighet: 8.5 m/h.



Figur 14. TOC verdier for råvann og rentvann ved en kitosandosering på 1,5 mg/l og fellings-pH i området 4,6-5,3. Den 9. sept. ble det dosert 1,0 mg/l. Filtreringshastighet: 8.5 m/h.



Figur 15. Turbiditetsverdier for råvann og rentvann ved en kitosandosering på 1,5 mg/l og fellings-pH i området 4,6-5,3. Den 9. sept. ble det dosert 1,0 mg/l. Filtreringshastighet: 8.5 m/h.

I tabell 6 er det gitt en oppsummering av resultatene fra forsøkene i pilotskala. Tallene viser gjennomsnittlige konsentrasjoner i råvann og rentvann. Som forventet var det en nedgang i pH og alkalitet p.g.a. den sure kitosanløsningen. For å heve disse kreves etterfølgende alkalisering i et evt. fullskala-anlegg.

Råvannet som ble tilført i forsøksperioden hadde relativt høye fargetall og TOC-verdier. De rentvannsverdiene som ble oppnådd m.h.p. fargetall, TOC og turbiditet tilfredstiller drikkevannsnormene med god margin dersom største tillatte konsentrasjon for farge, og veiledende verdi for TOC og turbiditet, legges til grunn. Det ble også registrert en reduksjon i råvannets innhold av aluminium og jern gjennom anlegget.

Tabell 6. Resultater fra pilotskala forsøk med kitosanfelling direkte i Filtralite og sand (gjennomsnittlige verdier fra perioden 28. august til 4. oktober 1999). Kitosandosering: 1,5 mg/l. Fellings-pH: 4,6-5,3. Filtreringshastighet: 8.5 m/h.

Parameter	Antall målinger		Råvann	Rentvann	Drikkevanns-norm
	Råvann	Rentvann			
pH	10	10	5,33	4,75	7,5-8,5 (veiledende verdi)
Fargetall (mg Pt/l)	10	10	22,1	8,1	20 (største tillatte konsentrasjon)
TOC (mg/l)	10	10	2,98	1,9	3 (veiledende verdi)
Turbiditet (FTU)	8	8	0,34	0,17	0,4 (veiledende verdi)
Alkalitet mmol/l	2	2	0,028	0,006	
Aluminium (µg/l)	3	3	113	79	200 (største tillatte konsentrasjon)
Jern (µg/l)	3	3	68	34	200 (største tillatte konsentrasjon)

Det ble tatt ut en prøve av spylevannet (slamvannet) midt i en 5 minutters spylesyklus når slamvannet er på sitt mest konsentrerte. Denne ble analysert m.h.p. suspendert tørrstoff (STS), totalt tørrstoff ved inndamping (TTS), total gløderest (TGR), næringssalter (nitrogen og fosfor), kjemisk oksygenforbruk (KOF), og utvalgte metaller og tungmetaller. Resultatene er vist i tabell 7.

Tabell 7. Kjemisk analyse av slamvannet fra returspyling av pilotanlegget

Parameter	Konsentrasjon, mg/l	Mengde, % av tørrstoff
Suspendert tørrstoff (STS)	260	81,3
Totalt tørrstoff (TTS)	320	100
Total gløderest (TGR)	120	37,5
Glødetap (GT)	200	62,5
Total nitrogen (tot-N)	12,1	3,7
Total fosfor (tot-P)	0,1	0,03
Kjemisk oksygenforbruk (KOF)	449	
Aluminium (Al)	2,74	0,86
Jern (Fe)	7,13	2,2
Krom (Cr)	<0,1	
Mangan (Mn)	0,14	
Nikkel (Ni)	<0,1	
Kopper (Cu)	<0,1	
Sink (Zn)	0,13	
Kadmium (Cd)	<0,06	
Bly (Pb)	<0,6	

Prøven av slamvannet, som ble tatt ut på det mest konsentrerte, inneholdt 260 mg/l suspendert tørrstoff. Dersom denne konsentrasjonen (som trolig er for høy i forhold til gjennomsnittskonsentrasjonen) og spylevannsmengden på 290 liter legges til grunn, blir tørrstoffproduksjonen 75,4 gram pr. døgn, og 5,2 kg pr. 1000 m³ produsert rentvann. Sammenliknet med litteraturverdier for slamproduksjon ved aluminiumsfelling, synes slammengden ved kitosanfelling å være lav (Storhaug og medarb. 1998).

STS består i hovedsak av humus/kitosan aggregater og utgjør hoveddelen av TTS (81,3%). Glødetapet (organisk stoff) utgjør 62,5% av TTS og er høyere enn det som er rapportert for aluminium- og jernslam fra vannverk (Storhaug og Paulsrud 1998).

Innholdet av organisk materiale i slamvannet gir seg utslag i høy verdi for kjemisk oksygenforbruk (KOF) (449 mg/l). Både utfelt humus og kitosan bidrar til KOF-verdien. Da begge disse er relativt tungt biologisk nedbrytbare, vil oksygenforbruket i resipienten som følge av utledning av slamvann trolig være begrenset. Om dette medfører oksygenproblemer vil imidlertid avhenge av mengde spylevann i forhold til resipientens vannføring og resipientens oksygeneringsevne.

Nitrogeninnholdet i slamvannet var 12,1 mg/l og stammer i hovedsak fra kitosan og humus. Fosforinnholdet var svært lavt, 0,1 mg/l, noe som indikerer at overgjødning ikke vil være noe problem ved utledning av slamvannet til ferskvannsresipienter.

Mengden av jern og aluminium i slamvannet synes å være i samme størrelsesorden som mengden fjernet fra råvannet, noe som tilsier at det som forventet ikke er netto bidrag fra fellingsmiddelet. I forhold til TTS utgjør aluminium og jern henholdsvis 0,86 og 2,2%. Innholdet av aluminium og jern i slam fra vannverk hvor felling med metallsalter praktiseres er naturlig nok i en helt annen størrelsesorden. Ved felling med aluminiumsulfat er det rapportert om aluminiumsinnhold fra 10,9-18% av TTS, mens tilsvarende jerninnhold ved jernkloridfelling er fra 28,4 til 33% (Storhaug og Paulsrud 1998).

Tungmetallinnholdet lå i hovedsak under deteksjonsgrensene for de analysemetodene som ble benyttet.

Ved eventuell utledning av slamvannet til lokal resipient vil det uansett være fordelaktig med en eller annen form for utjevning. Dette for i første rekke å unngå estetiske uheldige effekter som periodevis misfarging av elvevannet.

4. Referanser

American Water Work Association Research Foundation 1999. Reaction of polyelectrolytes with other water treatment chemicals and subsequent effects on water quality and operational efficiencies. Research Project #2509, American Water Work Association Research Foundation, Denver, USA.

Bolto B., Abbt-Braun G., Dixon D., Eldridge R., Frimmel F., Hesse S., King S. og Toifl M. 1999. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. I Removal of Humic Substances from Water (Ed. av Ødegaard H.), s. 81-88, Tapir Forlag, Trondheim.

Edzwald J.K., Haff J.D. og Boak J.W. 1977. Polymer coagulation of humic acid water. Jour. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 103:989-1000.

Edzwald J.K., Becker W.C. og Tambini S.J. 1987. Organics, polymers, and performance in direct filtration. Jour. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 113:167-185.

Glaser H.T. og Edzwald J.K. 1979. Coagulation and direct filtration of humic substances with polyethylenimine. Environ. Sci. Technol. 13:299-305.

Liltved H. og Norgaard E. 1999. Humusfjerning ved bruk av den naturlige polymeren kitosan som koagulant. VANN nr. 3, s. 489-498.

Storhaug R., Eikebrokk B., Østerhus S.W., Fløgstad H., Thorsen T. og Hem L. 1998. Prosessløsninger for fjerning av humus. Folkehelse vannrapport nr. 98, 80 s.

Storhaug R. og Paulsrud B. 1998. Behandling og disponering av vannverksslam - forprosjekt. NORVAR-rapport 86/98, 26 s.