

Kjemisk rensing av konsentrerte organiske avløp — innledende forsøk

Av Bjørn Rusten og Gøril Thorvaldsen

Bjørn Rusten er dr.ing. fra NTH og ansatt som forsker i vannrensegruppa ved SINTEF/NTH.

Gøril Thorvaldsen er kjemiingeniør fra TIH og er ansatt som laboratorieingeniør i vannrensegruppa ved SINTEF/NTH.

SAMMENDRAG

Vannrensegruppa ved SINTEF/NTH har utført innledende forsøk med kjemisk rensing av konsentrerte organiske avløp. Forsøkene ble kjørt i jar-test, pilot-anlegg og i fullskala flotasjonsanlegg.

Som koagulerings/fellingsmiddel ble Ferriklor brukt alene eller sammen med kalk. Tre forskjellige fellingsprinsipp har blitt testet. Alle ga god renseseffekt både ved felling av syntetisk meieriavløp og ved felling av næringsmiddelavløp fra Tunga i Trondheim. Ved forsøkene i fullskala flotasjonsanlegg ble det registrert renseseffekter helt opp i 88% totalt organisk stoff (KOF_T) og 79% filtrert organisk stoff (KOF_F). Det gjenstår å teste andre typer kjemikalier, finne optimale kjemikaliedoser og bestemme dimensjonerende overflatebelastninger ved henholdsvis sedimentering og flotasjon. Forsøkene vil fortsette i 1984.

INNLEDNING

På verdensbasis er biologiske metoder dominerende når det gjelder rensing av konsentrerte organiske avløp. Enkelte steder brukes imidlertid kjemisk felling for gjenvinning av næringsstoffer. Dette gjelder spesielt gjenvinning av proteiner fra

næringsmiddelavløp. Kjemisk felt slam som innblanding i dyrefor er ikke tillatt i Norge. Proteingjenvinning har derfor til nå vært lite aktuelt her i landet.

I Norge er det ganske vanlig å behandle avløpsvann fra næringsmiddelindustrien sammen med kommunal kloakk i kommunale rensesanlegg. Forsøk ved NIVA viste at sambehandling av næringsmiddelavløp og kommunal kloakk ga meget lave renseseffekter i kjemiske fellingsanlegg. Også rent næringsmiddelavløp var umulig å felle ved de betingelser som er normale i kommunale rensesanlegg (1, 2).

Gjennom INDRENS-programmet har vannrensegruppa ved SINTEF/NTH blant annet fått i oppdrag å se på kjemisk rensing av konsentrerte organiske avløp. Dette forskningsprosjektet vil fortsette i 1984. Foreløpig har vi utført noen innledende forsøk med fysisk/kjemisk rensing av næringsmiddelavløp i jar-test, pilot-anlegg og fullskala.

AKTUELLE FELLINGSBETINGELSER

Kjemisk felling av næringsmiddelavløp kan skje med mange forskjellige kjemikalier og i forskjellige pH-områder.

Alwafloc-prosessen (3) er basert på en kontrollert felling/flokkulering i tre sepa-

rate reaksjonsenheter. I første reaktor doseres Ferriklor til ca. pH 4,5. Ved høyt proteininnhold kan det være aktuelt å justere pH til under 4 med en mineral-syre. I andre reaktor doseres hydrat-kalk til pH 7,5. En polymer tilsettes i reaktor nummer tre, for å få en fnokk-størrelse og struktur som egner seg for mikroflotasjon. I følge patentet (3) har Alwafloc-prosessen signifikant større renseeffekt enn konvensjonelle metoder med hensyn på fett og proteiner, mens renseeffekten er noe dårligere for suspendert s:off.

Det finnes mange andre metoder for fjerning/gjenvinning av protein. Den mest brukte er koagulering/flokkulering med ligninsulfonsyre. Disse metodene er nærmere beskrevet i (4).

Kjemisk rensing av næringsmiddelavløp kan også foregå ved bruk av konvensjonelle aluminium- og jernsalter, eventuelt sammen med kalk for å oppnå riktig pH. I litteraturen er det rapportert tre prinsipielle fellingsmekanismer (5, 6).

I Flokkulering rundt laddningsnullpunktet for proteinet. For blod og kasein vil dette ligge i pH-området fra 4,0—4,5.

II Koagulering ved bruk av Al^{3+} og Fe^{3+} i det optimale pH-området for dannelse av hydroksydforbindelser (omsvøpning, adsorpsjon). God renseeffekt er rapportert ved pH 5,3—5,5.

III Kalkfelling ved $pH > 10$, hvor uorganiske koagulanter (jern/aluminium) tilsettes for å bedre separeringsegenskapene.

Vannrensegruppa SINTEF/NTH har utført forsøk med Alwafloc-prosessen. flokkulering rundt laddningsnullpunktet for protein og koagulering i det optimale

pH-området for dannelse av hydroksydforbindelser. Felling ved $pH > 10$ er ansett som mindre aktuelt på grunn av høye kalkdoseringer og nødvendigheten av surgjøring før utslipp.

FORSØKSOPPLEGG

Forsøkene ble utført i henholdsvis jar-test, pilot-anlegg og fullskala anlegg.

Jar-test forsøkene ble utført med syntetiske meieriavløp og med blandet næringsmiddelavløp fra Landbrukssenteret på Tunga. «Meieriavløpet» bestod av helmelk fortynnet 1:50 med henholdsvis kranvann og kommunal kloakk. I tillegg ble det kjørt en serie hvor skummet melk ble fortynnet 1:50 med kranvann. Renseanlegget ved Landbrukssenteret på Tunga mottar avløpsvann fra meieri, iskremfabrikk, fjærfeslakteri, slakteri og ullvaskeri. Alle våre forsøk med vann fra Tunga, også forsøkene i pilot- og fullskala, ble utført med et avløpsvann som var lite påvirket av utslipp fra ullvaske-riet.

Pilot-forsøkene ble utført i SINTEF's transportable renseanlegg, som er plassert på Tunga. Balansetanken (80 m^3) på Tunga renseanlegg ble brukt som råvannsreservoar og forsøkene ble kjørt om natta for å oppnå stasjonære forhold. Kjemikalier ble dosert i en luftet innblandings-tank på $0,18 \text{ m}^3$. Flokkuleringen foregikk med padleomrørere i tre kammer. Hver av disse flokkuleringstankene har et volum på $0,18 \text{ m}^3$. Den turbulente hastighetsgradienten (G -verdi) er beregnet til 28 s^{-1} i kammer en og to, og til 15 s^{-1} i kammer tre. Den etterfølgende sedimenteringstanken har en overflate på $1,68 \text{ m}^2$ og et volum på ca. $1,65 \text{ m}^3$.

Alle forsøkene i pilot-anlegget er kjørt med en overflatebelastning på sedimen-

teringstanken på 0,33 m/h. Temperaturen var hele tiden mellom 19,4 og 20,1°C. Det ble tatt vannmengdeproporsjonale blandprøver fra henholdsvis innløp og utløp, etter at anlegget var kommet i den stasjonære fasen.

Forsøkene i fullskala ble utført på Tunga renseanlegg. Dette drives etter Alwafloc-prinsippet. Ferriklor, kalk og polymer tilsettes foran hver sin reaksjonsreaktor. Deretter blir avløpsvannet tilsatt dispersjonsluft, før det går inn i en flotasjonstank med et volum på ca. 200 m³ og en overflate på 52,8 m². Det ble tatt stikkprøver av innløps- og utløpsvann, med en tidsforskjell tilsvarende oppholdstiden i anlegget. En nærmere beskrivelse av dette anlegget er gitt i (7).

Alle forsøkene ble utført med Ferriklor alene eller sammen med kalk. Den kalkslurryen som ble brukt til forsøkene i pilot- og fullskala er et restprodukt fra Norgas sin produksjon av acetylgass. Denne har en meget variabel konsentrasjon, som ved våre forsøk ble målt til 30 g Ca(OH)₂/l.

I tillegg til tradisjonelle forurensningsparametre er det blitt analysert med hensyn på proteiner. Fra jar-test forsøkene er dette rapportert som nitrogenholdig materiale (Total Kjeldahl nitrogen x 6,25). Fra de øvrige forsøkene er det oppgitt som proteiner ((Total Kjeldahl nitrogen — NH₃-N) x 6,25).

Ferriklor til pH	3.75	3.93	4.15	4.25	4.67	5.87	RAVVANN
KOF _T , mg/l	3703	1166	1166	1125	1179	4073	4101
KOF _F , mg/l	1200	1070	1111	1083	1152	2921	3022
% renseeffekt KOF _T	9.7	72.0	72.0	72.6	72.0	0.7	
% renseeffekt KOF _F	60.3	63.2	64.6	64.2	61.9	3.3	

Tabell 1. Felling av «meierialøp» med Ferriklor i jar-test.

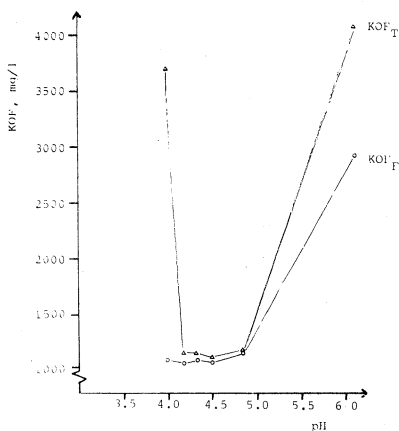
Analysen på filtrerte prøver er foretatt etter filtrering gjennom Whatman GF/C glassfiberfilter, med gjennomsnittlig porestørrelse 1 µm.

JAR-TEST FORSØK

Meierialøp

Resultater fra felling av helmelk (fortynnet 1:50 med kranvann) med ulike doseringer av Ferriklor er vist i tabell 1 og fig. 1. I pH-området 4—4,5, har vi meget god renseeffekt både for total og filtrert KOF. (KOF_T og KOF_F).

Kaseinet (protein) har her sitt ladnings-



Figur 1.

KOF som funksjon av felling-pH, ved felling av «meierialøp» med Ferriklor.

nullpunkt og sin minste løselighet. Fordi proteinet stabiliserer fettemulsjonen får man også brutt denne og således fjernet fett i tillegg. De oppnådde renseeffekter er tilnærmet lik de renseeffekter man teoretisk skulle forvente, dersom man fikk fjernet proteinet og fett.

Det ble også kjørt en identisk jar-test med skummet melk (fortynnet 1:50 med kranvann). Det ble oppnådd resultater

Ferriklor til pH	4.51	4.04	RÅVANN
Ca(OH) ₂ til pH	6.02	6.16	
KOF _T , mg/l	1190	1026	4101
KOF _F , mg/l	1105	1017	3022
% renseeffekt			
KOF _T	71.0	75.0	
% renseeffekt			
KOF _F	63.4	66.0	

Tabell 2. *Felling av «meierialvøp» etter Alwafloc-prinsippet i jar-test.*

kommunal kloakk som fortynningsvann. Resultatene ble de samme som ved fortynning med kranvann.

Det siste forsøket med felling av meierialvøp er kjørt etter prinsippet om felling i det optimale pH-området for dannelse av hydroksydforbindinger, pH 5,3. Prøvene er gitt forskjellig alkalitet ved å

tilsvarende de ved bruk av helmelk, men pH-området for optimal utfelling var noe smalere.

Tabell 2 viser resultatene fra felling av meierialvøp etter Alwafloc-prinsippet. Renseeffekten var god for Ferriklordosering til både pH 4,5 og pH 4,0, før kalktilsetning. Kalken ble tilsatt 5 min. etter doseringen av Ferriklor. Felling etter Alwafloc-prinsippet ble også utført med

tilsette ulike mengder kalk. Deretter er Ferriklor dosert til pH 5,3. Resultatene er vist i tabell 3. En ser at det er nødvendig med en viss minstdose av Ferriklor, men allerede ved tilsetning av 10 mg Ca(OH)₂/l blir Ferriklor-dosen tilstrekkelig høy til å gi god renseeffekt. Større dosering av Ferriklor gir minimale forbedringer.

Ca(OH) ₂ , mg/l	0	10	50	100	150	200	300	RÅVANN
Ferriklor til pH	5.30	5.30	5.24	5.28	5.35	5.35	5.29	
KOF _T , mg/l	2700	1265	1142	1142	1115	1142	1074	4101
KOF _F , mg/l	2100	1104	1071	1044	1028	1033	1012	3022
% renseeffekt								
KOF _T	34.0	69.0	72.0	72.0	72.8	72.0	73.8	
% renseeffekt								
KOF _F	30.5	63.0	64.6	65.5	66.0	65.8	66.5	

Tabell 3. *Felling av «meierialvøp» med jern/kalk ved pH 5,3 i jar-test.*

Næringsmiddelavløp fra Tunga

Jar-testen med næringsmiddelavløp fra Tunga ble kjørt etter Alwafloc-prinsippet, men etter reaksjonen med Ferriklor ble pH bare hevet til 5,3. Det ble analysert på filtrerte prøver både etter reaksjonen med Ferriklor og etter tilsetning av kalk. Resultatene er vist i fig. 2 og 3 for henholdsvis KOF_F og nitrogenholdig materiale (NM). De prøvene som ble tatt ut etter innblandingstiden med Ferriklor viser best reduksjon av KOF_F ved pH 3,8 og nitrogenholdig materiale ved pH 4,3. Etter tilsetning av kalk ser vi økende renseeffekt for både KOF_F og nitrogenholdig materiale ved økende jerdosering. Det ser imidlertid ut som renseeffekten ikke øker ved dosering utover 190 mg Fe/l.

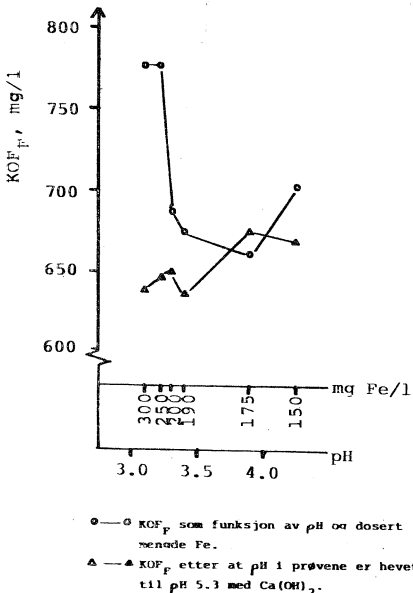
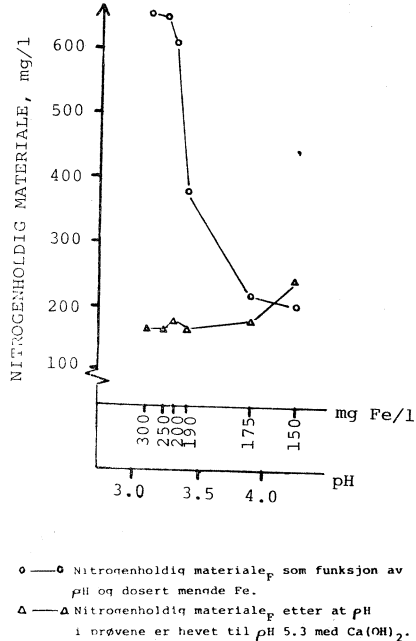


Fig. 2.

Felling av næringsmiddelavløp i jar-test. Viser KOF_F som funksjon av dosert mengde jern, før og etter kalktilsetning.



Figur 3.

Felling av næringsmiddelavløp i jar-test. Viser nitrogenholdig materiale som funksjon av dosert mengde jern, før og etter kalktilsetning.

PILOT-FORSØK

To av prinsippene for kjemisk felling av næringsmiddelavløp er prøvd i pilot-anlegget på Tunga. Tabell 4 viser resultatene fra forsøkene med samtidig dosering av Ferriklor og kalk, for felling i det optimale pH-området for dannelselse av hydroksydforbindinger. pH i utløpet varierte fra 4,9—5,3.

Syklus 1—3 viser god reduksjon av alle parametre med en midlere renseeffekt på 77,2% KOF_T, 66,7 KOF_F, 89,0% SS, 92,3% total P, 97,5% orto-P

Syklus 1. Doseringer: 70 g Fe/m³ og ca. 150 g Ca(OH)₂/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	6.9	2446	1290	588	15.0	9.5	448
UT	4.9	447	392	112	0.80	0.29	87
Renseeffekt, %		81.7	69.6	81.0	94.7	96.9	80.6

Syklus 2. Doseringer: 113 g Fe/m³ og 110 g Ca(OH)₂/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	7.8	3603	2758	488	16.8	12.1	834
UT	5.1	879	799	44	0.58	0.37	103
Renseeffekt, %		75.6	71.0	91.0	96.5	96.9	87.6

Syklus 3. Doseringer: 89 g Fe/m³ og 78 g Ca(OH)₂/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	7.2	2540	1498	476	11.7	5.48	402
UT	5.1	650	609	24	1.68	0.07	58
Renseeffekt, %		74.4	59.3	95.0	85.6	98.7	85.6

Syklus 4. Doseringer: 46 g Fe/m³ og 33 g Ca(OH)₂/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	6.1	2475	1540	448	13.5	6.57	573
UT	5.3	655	526	104	1.93	0.37	137
Renseeffekt, %		73.5	65.8	76.8	85.7	94.4	76.1

Tabell 4. Felling i pilot-anlegg med Ferriklor og kalk, ved pH 4,9—5,3.
Alle konsentrasjoner i g/m³.

og 84,6% proteiner. Syklus 4 er kjørt med mye lavere kjemikaliedoser enn de tre andre. Renseeffekten er fremdeles bra, men sammenlignet med syklus 1—3 er den noe dårligere for SS og proteiner.

Det andre prinsippet som ble prøvd i pilot-anlegget var flokkulering rundt ladningsnullpunktet for de organiske stof-

fene. Resultatene er vist i tabell 5. I syklusene 5 og 6 har vi tydeligvis hatt en pH lavere enn ledningsnullpunktet. Ved pH 3,8 begynner utfellingen, som vist ved en renseeffekt på 51% KOF_F. Separeringen er imidlertid for dårlig ved bruk av Ferriklor ved denne pH-verdien. Ved pH 4 (syklus 7) nærmer vi oss det optimale området.

Syklus 5. Dosering: 113 g Fe/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	6.3	1736	1061	348	11.0	5.48	436
UT	3.4	1155	775	316	5.84	2.48	294
Renseeffekt, %		33.5	27.0	9.2	46.9	54.7	32.6

Syklus 6. Dosering: 89 g Fe/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	6.0	2228	1416	456	14.2	4.38	615
UT	3.8	1453	691	536	8.76	1.31	433
Renseeffekt, %		34.8	51.2	-	38.3	70.1	29.6

Syklus 7. Dosering: 82 g Fe/m³.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	8.6	2577	1596	520	13.9	5.11	554
UT	4.0	818	554	118	2.70	0.51	122
Renseeffekt, %		68.3	65.3	77.3	80.6	90.0	78.0

Tabell 5. *Felling i pilot-anlegg med Ferriklor, uten kalktilsetning.*
Alle konsentrasjoner i g/m³.

FULLSKALA FORSØK

Forsøkene i fullskala ble kjørt etter Alwafloc-prinsippet og med separering av fnokkene ved flotasjon. Tabell 6 viser doseringsmengder, overflatebelastninger og analyseresultater. Alle tre syklusene gir meget gode renseseffekter, med middelverdier på 84,9% KOF_T, 68,8% KOF_F og 89,5% proteiner. Syklus 10 har gått spesielt bra, med meget gode resultater også med hensyn på SS, total P og orto-P. Det spesielle med denne syklusen er den lave pH-verdien i utløpet. Den skyldes at driftsoperatøren fortynnet kalkslurryen med kranvann, slik at Ca(OH)₂ konsentrasjonen ble mye lavere enn normalt.

Vi kjenner derfor ikke den eksakte kalk-doseringen for denne syklusen, men vi vet at den var lav.

DISKUSJON

Jar-test forsøkene viste at det er meget enkelt å foreta kjemisk rensing av syntetisk meieriavløp. Ved riktige fellingsbetingelser ble det oppnådd renseseffekter på 73—75% KOF_T og 65—67% KOF_F med alle de tre testede fellingsmetodene. Det gjenstår å verifisere resultatene ved rensing av virkelig meieriavløp.

Ved felling ved ladningsnullpunktet for kasein, viste syntetisk meieriavløp basert på skummet melk ett snevrere optimalt

Syklus 8. Overflatebelastning: 1,70 m/h

Doseringer: 103 g Fe/m³
 ca. 90 g Ca(OH)₂/m³
 2,8 g polymer/m³

	pH	KOF _T	KOF _F	Proteiner
INN	6.5	4432	1808	777
UT	6.1	742	598	99
Renseeffekt, %		83.3	66.9	87.3

Syklus 9. Overflatebelastning: 1,33 m/h

Doseringer: 103 g Fe/m³
 ca. 90 g Ca(OH)₂/m³
 2.8 g polymer/m³

	pH	KOF _T	KOF _F	Proteiner
INN	5.9	4418	1691	504
UT	6.0	726	674	25
Renseeffekt, %		83.6	60.1	95.0

Syklus 10. Overflatebelastning: 1,33 m/h

Doseringer: 132 g Fe/m³
 3,6 g polymer/m³
 Lav, men ukjent kalkdosering.

	pH	KOF _T	KOF _F	SS	Tot.-P	Orto-P	Proteiner
INN	7.7	4091	2189	780	24.5	11.7	821
UT	4.7	503	451	36	0.80	0.15	114
Renseeffekt, %		87.7	79.4	95.4	96.7	98.7	86.1

Tabell 6. Felling i fullskala flotasjonsanlegg, med tilsetning av Ferriklor, kalk og polymer (Magnafloc E24). Alle konsentrasjoner i g/m³.

pH-område enn meieriavløp basert på helmelk. Det eneste som skiller disse vann-typerne er innholdet av fett. Dersom det skal forskes videre på fellingssmekanismer kan det være aktuelt å se på om, og eventuelt hvordan, forholdet mellom proteiner og fett innvirker på koagulering ved proteinets laddningsnullpunkt.

Jar-test forsøkene med rensing av næringsmiddelavløp fra Tunga viste en optimal dosering på 190 mg Fe/l ved felling etter Alwafloc-prinsippet. Dette tilsvarer en pH-verdi under 3,5, før kalktilsetning. For å oppnå maksimal renseseffekt på vannet fra Tunga, bør derfor Ferriklor doses til en pH-verdi som er lavere enn den

øppgitte standardverdien på pH 4,5. Dette blir da også gjort ved rensanlegget på Tunga.

Alle pilot-forsøkene med felling med jern og kalk mellom pH 4,9 og 5,3 viste gode resultater. Den laveste doseringen, på 46 g Fe/m³, ligger i nærheten av den minimumsdoseringen som er nevnt i litteraturen (5). Videre forskning bør gi svar på hvilke minimumsdoseringer som er nødvendige, og hvordan minimumsdosen avhenger av konsentrasjoner og type organisk stoff.

Pilot-forsøkene med felling med jern ved pH 3,4 og 3,8 ga dårlig renseseffekt. Først ved pH 4,0 ble det oppnådd brukbare resultater. Dette er i overensstemmelse med teorien, fordi laddingsnullpunktet for blod og kasein ligger mellom pH 4,0 og 4,5.

Alle fullskala forsøkene, kjørt etter Alwafloc-prinsippet, viste meget gode renseseffekter. Renseseffekten var spesielt god med hensyn på proteiner. Dette var for-

øvrig som ventet, ettersom Alwafloc-prosessen nettopp er beregnet på å fjerne proteiner. Fullskala forsøkene viste også at det ikke er nødvendig å dosere kalk til pH 7,5, som nevnt i patentet (3). Det beste resultatet ble faktisk målt ved en utløps-pH på 4,7.

Pilot-forsøkene ble utført med en overflatebelastning på sedimenteringstanken på 0,33 m/h. Det bør kjøres flere forsøk med varierende belastninger. Målet bør være å komme fram til dimensjonerende overflatebelastninger for enkelte typer næringsmiddelavløp ved bestemte fellingsbetingelser.

Et generelt trekk ved alle forsøkene i pilot- og fullskala var at høy reduksjon av organisk stoff falt sammen med god utfelling av fosfor. Dersom det er ønskelig med en restmengde av fosfor, f.eks. på grunn av et etterfølgende biologisk rensetrinn, kan dette antagelig oppnås ved felling med andre kjemikalier. Forsøk vil gi svar på dette.

REFERANSER

1. *Berglind, L.*: Behandling av avløpsvann fra næringsmiddelindustri i kommunale rensanlegg. NIVA 0-9/74 PRA 2.6, Mai 1975.
2. *Berglind, L.*: Behandling av avløpsvann fra næringsmiddelindustri i kommunale rensanlegg — Fellingsforsøk i laboratorieflokkulator (Jar-test). Del 2. NIVA 0-9/74 PRA 2.6, Juli 1977.
3. *Hall, G.*: Treatment of effluents. Norsk patent nr. 491, 234. 1974.
4. *Thorvaldsen, G.*: Kjemisk rensing av konsentrerte organiske avløp — Forprosjekt. SINTEF-rapport nr. STF21 A 83094, 1983.
5. *Tookos, I.*: Laboratory experiments on the physico-chemical treatment of meat processing effluents. Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 21, nr. 11, s. 493—500, 1981.
6. *Tookos, I.*: Pilot plant experiments on the physico-chemical treatment of meat processing effluents. Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 22, nr. 11, s. 421—427, 1982.
7. *Rusten, B. og Thorvaldsen, G.*: Kjemisk rensing av konsentrerte organiske avløp — Driftsundersøkelser ved rensanlegget på Tunga i Trondheim. SINTEF-rapport nr. STF21 A83103, 1983.