

Analyse av organisk stoff ved norske renseanlegg

Av Lasse Vråle og Håvard Hovind

Lasse Vråle er ansatt hos Siv.ing. Carl-H. Knudsen AS og Håvard Hovind på NIVA.

Sammendrag

Det er gjennomført undersøkelser av analyse av organisk stoff ved noen norske renseanlegg i kystområder. Det har i lengre tid forekommet unormale analyseresultater for organisk stoff, spesielt ved renseanlegg som benytter sjøvann.

Analysene er først og fremst tatt på vann fra Skådeviga RA ved Flekkefjord hvor renseprosessen er basert på kalksjøvannsfelling, men analyseresultater fra andre anlegg er også vurdert. De analysene som er satt i fokus er kjemisk oksygenforbruk KOF heretter omtalt som COD-Cr, totalt organisk stoff TOC og LOC heretter omtalt som DOC (Dissolved organic carbon).

Det er tatt relativt omfattende analyser ved ADH siden anlegget startet opp sommeren 1993. Fra januar 1994 har NIVA tatt 4 parallelle prøver hvor de har analysert TOC basert på katalytisk forbrenning som målemetode.

Vannlaboratoriet ADH har ved flere prøver felt ut klorid-innholdet i vannprøven ved dosering av sølvnitrat før analyse av KOF for å se hvor mye KOF-verdien reduseres. Resultatene viser at det oppstår altfor høye konsentrasjoner, spesielt COD-Cr både på innløpsvann og utløpsvann i

kystområder. Årsaken er at mange laboratorier ikke tilsetter nødvendig kvikksølv-sulfat for å eliminere interferens fra sjøvann som enten trenger inn på innløpsledningene eller på grunn av sjøvannsdosering internt i renseanlegget.

Kloridinnholdet i sjøvannet fører til at COD-Cr innholdet i innløpsvannet synes å inneholde mer løst organisk stoff enn i virkeligheten og renseseffekten for organisk stoff i de kjemiske renseanleggene blir mye lavere enn den egentlig er. I verste fall kan dette føre til at dårlig fjerning av organisk stoff feilaktig kan gi anbefaling om mer kostbare nitrogenfjerningsmetoder. I beste fall mottar anleggseiere kritikk fra forurensingsmyndighetene for ikke å overholde konsesjonen.

Summary

Investigations of analysis of organic matter at some norwegian sewerage treatment plants in coastal areas has been carried out.

Unusual analysis of organic matter has been observed for some time and especially at treatment plants using seawater as a coagulant aid.

Since the authorities has not been intere-

sted in this problem Flekkefjord County, ADH, NIVA and Siv.ing. Carl-H Knudsen AS has without external financial support carried out an investigation by themselves.

The investigation has mainly taken place at Skådeviga RA in Flekkefjord where the treatment process is based on the lime seawater process. The results shows much higher COD-Cr values both in inlet and outlet water at the plant. The reason is that the Norwegian laboratories does not add the nessecary mercurysulfate which always has been recommended in order to eliminate the oksydation of the clorides from the seawater.

The removal of organic matter in the plant will appear to be aspecially low because of the addition of clorides in the seawater added as a coagulant in the chemical treatment after the inlet station.

Bakgrunn

Fjerning av organisk stoff fra avløpsvann og kloakk er fortsatt en viktig målsetting ved norske renseanlegg i tillegg til fjerning av fosfor selv om SFT sentralt har trappet betydningen av organisk stoff ned. Etter Nordsjøplanen er iverksatt blir også fjerning av nitrogen stadig viktigere.

Analysene av organisk stoff er de siste årene basert på mange forskjellige parametre for organisk stoff slik som BOF7, COD-Cr, TOC og DOC og usikkerheten på hva som er riktigst har vært stor både hos anleggseiere, myndigheter og fagfolk.

I 1994 er det vanligst å benytte COD-Cr eller TOC og DOC. De fleste fylkesmenn har krav om at renseseffekten basert på disse parameterne skal være over en viss %-re-

duksjon gjennom anlegget, eller at utløps-konsentrasjonen av en av disse parameterne ikke overskrider en maksimal verdi.

De forskjellige renseprosessene har vist forskjellig evne til å fjerne organisk stoff og spesielt i anlegg som benytter sjøvann som hjelpekoagulant i renseprosessen har kommet dårlig ut i 80 og 90-årene. Dette gjelder spesielt kalksjøvannsanlegg som det finnes flere av langs kysten.

Analysefeilene er spesielt alvorlig i disse tider, fordi fjerning av organisk stoff blir tillagt stor betydning ved valg av metode for nitrogenfjerning. Kostbare biologiske nitrogenfjerningsmetoder kan bli valgt i kystområder delvis på grunn av feil-analysene av organisk stoff. Det viser seg nemlig at store mengder klorid fra sjøvann som enten trenger inn på ledningsnett eller som tilsettes mellom innløps- og utløpsstasjon øker COD-Cr-verdiene dramatisk. Disse COD-Cr-analysene oppfattes som løst organisk stoff som bare kan fjernes med biologiske renseprosesser.

Dette er selvfølgelig ikke riktig og kan samtidig føre til en overdimensjonering av nitrogenfjerningsanleggene og unødvendig høye kostnader. Dessuten blir nitrogenfjerningsmetoder basert på fysisk-kjemiske metoder mindre attraktive fordi det ser ut som om den organiske stoffjerningen blir for liten.

Disse forholdene har vært signalisert i lengre tid uten at det har vært mulig å få SFT, fylker og anleggseiere med på prosjekter som kunne bringe klarhet i disse forholdene. Derfor har Flekkefjord kommune, vannlaboratoriet ved ADH i Kristiansand, NIVA ved Håvard Hovind og Siv.ing. Carl-H Knudsen AS ved undertegnede for egne kostnader gått sammen og gjennomført et

prosjekt for å bringe større klarhet i problemene.

Store problemer med å klare kravet til organisk stoffjerning ved flere anlegg

Erfaringer de siste årene har vist at flere anlegg langs kysten sliter med problemer med å overholde kravene til organisk stoff enten de er basert på kjemisk oksygenforbruk COD-Cr eller total organisk karbon TOC og spesielt løst organisk karbon DOC.

Solumstrand renseanlegg i Drammen som tilsetter sjøvann i renseprosessen har spesielt tidligere hatt problemer med å overholde kravet til organisk stoff, men har i senere tid oppnådd bedre resultater med hensyn på organisk stoffreduksjon.

I januar 1994 ble det også klart at Bredalsholmen RA og andre renseanlegg i Kristiansand kommune har lignende problemer enten de benytter kalk- og sjøvann som koagulant eller jernklorid og sjøvann. Kristiansand kommune har dessuten mottatt sterk kritikk fra Fylkesmannen fordi de ikke overholder kravet til organisk stoff.

Ved Skådeviga renseanlegg i Flekkefjord hvor det nylig er satt i drift et nytt kalksjøvannsanlegg er det også påvist dårlig organisk stoff-fjerning på tross av meget gode fosforfjerningsresultater.

Det ble på denne bakgrunn bestemt at det skulle gjennomføres en god del kontrollundersøkelser ved Skådeviga RA og det ble innhentet og gjennomført parallelle undersøkelser for å få klarhet i hva som kunne være feil. Disse resultatene er etterhvert som de kom frem drøftet med de involverte parter og meget interessante og overraskende erfaringer har kommet frem.

Årsakene til feilanalyse av COD-Cr

Allerede i 1976 testet vi ut på NIVA hvordan datidens målinger av KOF ble påvirket av sjøvann ved kalksjøvannsprosessen (1).

Det ble da dosert økende kjente mengder sjøvann til analyseprøven. Sjøvannsdoseringen på 3-5% økte COD-Cr-verdiene mindre enn 5 mg O/l på grunn av økt kloridkonsentrasjon. Det var beroligende resultater. Imidlertid gjaldt dette NIVA-analyser på kjemisk oksygenforbruk COD-Cr tatt i 1970-årene. Det ble da tilsatt kvikksølv-sulfat til disse prøvene som en del av analyseprosedyren slik den beskrives i den amerikanske "Standard methods".

Det store sjokket i januar 1994

Det kom som en stor overraskelse i januar 1994 da det viste seg at Norsk Standard for analysemetoden for COD-Cr ble forandret så tidlig som i 1978 slik at kvikksølv-doseringen i metoden for å maskere interferens fra klorid ikke lenger var obligatorisk. Det skule da være opp til laboratoriet å avgjøre om kvikksølv-doseringen var nødvendig avhengig av prøvens innhold av klorid.

Bakgrunnen for denne endringen er sannsynligvis at kvikksølvet i analyseprøven ender opp som spesial-avfall som det enten er meget vanskelig må bli kvitt, eller at det er meget kostbart å bli kvitt. Den generelle holdningen på mange laboratorier nå er at man ønsker å bruke minst mulig kvikksølv i analysearbeidet.

Kvikksølv dosering er igjen blitt obligatorisk, men laboratorier kvier seg

I 1991 ble Norsk Standard for COD-Cr analysen i siste utgave endret tilbake og kvikksølv sulfat-doseringen er igjen blitt obligatorisk ved analysen.

Ved for høyt kloridinnhold og uten at kvikksølv tilsettes, vil COD-Cr verdien bli allfor høy, fordi dikromaten brukes til oksidasjon av klorid til klorgass ved siden av oksidasjonen av organisk stoff.

En rundspørring rundt til endel tilfeldige laboratorier viser imidlertid at selv idag kvier mange seg for å bruke kvikksølv sulfat i KOF-analysen. Noen sier rett ut at de ikke vil bruke det og noen sier at de nettopp har begynt når det opplyses at kloridinnholdet er over en viss grense.

Noen har også uttalt at det har vært en del misforståelser ved analysemetoden. Mange har trodd og tror fortsatt at grensen på 1000 mg Cl- (klorid) pr. liter som er oppgitt som øvre grense for metoden. er en grense hvor man må begynne å tilsette kvikksølv og ikke som det er ment - en øvre grense for analysen når anbefalt mengde kvikksølv allerede er tilsatt.

Sporadiske undersøkelser foretatt i april viser at praksis med kvikksølv på laboratoriene i Buskerud, Vestfold, Telemark og Agder-fylkene er svært forskjellig fra laboratorie til laboratorie og få benytter riktig fremgangsmåte.

Hvor gale kan COD-Cr analysene bli når analysene kjøres uten kvikksølv?

Analyseresultatene fra spesialundersøkelsene ved Skådeviga RA i Flek-

kefjord kommune viste meget store feil i COD-Cr analysen.

Resultatene fra en ukeblandprøve fra 24.-31. januar 1994 er vist i fig. 1.

Her ser man COD-Cr-verdien øker fra 170 mg O/l i innløpet til 280 mg O/l i utløpet når det ikke tilsettes kvikksølvklorid i prøven. Dette betyr en negativ renseeffekt på organisk stoff på -65% basert på COD-Cr. Økningen skyldes at det doseres sjøvann i renseprosessen ved Skådeviga mellom innløp og utløpsstasjon. Denne økningen i organisk stoff skjer på tross av renseeffekten for fosfor er på 91% i renseanlegget i samme prøven. Resultatene viser at COD-Cr målingene er helt upålitelige.

Nå var forholdene noe ekstreme ved denne blandprøven fordi det var høyvann og et større inntak av ukontrollert sjøvann inn på ledningsnettet. Dette fremstår som en stor mengde løst organisk stoff som COD-Cr i innløpet.

Det ble i Skådeviga-undersøkelsen også kjørt undersøkelser med utfelling av klorid ved hjelp av sølvnitrat. COD-Cr analysen ble deretter gjentatt på det klorid-utfelte vannet både på innløpet og utløpet. Resultatene av COD-Cr analysene etter kloridutfellingen er også vist i figur 1 og viser dramatiske reduksjoner fra 170 mg O/l til 26 mg O/l på innløpet og fra 280 mg O/l til 21 mg O/l på utløpet. Vannlaboratoriet ved ADH gjennomførte disse undersøkelsene. Bunnfallet fra sølvkloridutfellingen ble sendt til NIVA for å se hvordan det fulgte med organisk stoff ved utfellingen. Denne undersøkelsen er vist i eget prosjektnotat (2).

Resultatene fra NIVA viste imidlertid at noe organisk stoff fulgte med bunnfallet av

sølvklorid i innløpsprøven. Dette ble grovt beregnet ca. 33 g O/l slik at totalt COD-Cr i innløp blir 59 g O/l. Mengden var unøyaktig å kvantifisere utfra den måten undersøkelser var lagt opp på. I utløpsprøvens bunnfall ble det påvist organisk stoff mindre enn deteksjonsgrensen.

Bredalsholmen ra viser dårlig organisk stoffreduksjon for alle fellingskjemikalier

Kristiansand kommune sendte over alle sine analyseresultater fra Bredalsholmen RA i Kristiansand fra anlegget startet i januar 1992. Her har kommunen mottatt kritikk fra Fylkesmannen for ikke å overholde kravet til organisk stoffjerning.

Gjennomsnittresultatene er vist i tabel-

len nedenfor å viser at COD-Cr resultatene er gjennomgående lave på tross av relativt bra fosforreduksjon og helt uavhengig av fellingsmiddel. Men felles var det at sjøvann ble benyttet hele tiden i renseprosessen og det tilskes ikke kvikksølvulfat til COD-Cr-analysen.

Konklusjonen er at COD-Cr analyser uten tilstrekkelig tilsetning av kvikksølvulfat i områder hvor sjøvann eller klorid kan trenge inn enten på ledningsnettet inn til renseanlegget eller spesielt der hvor sjøvann tilsettes, blir helt meningsløse og analysen er da bortkastet.

Kritikken av kommunen er derfor etter vår mening tatt på feil grunnlag. Myndighetene burde heller ha sørget for at det benyttes riktige analysemetoder for COD-Cr.

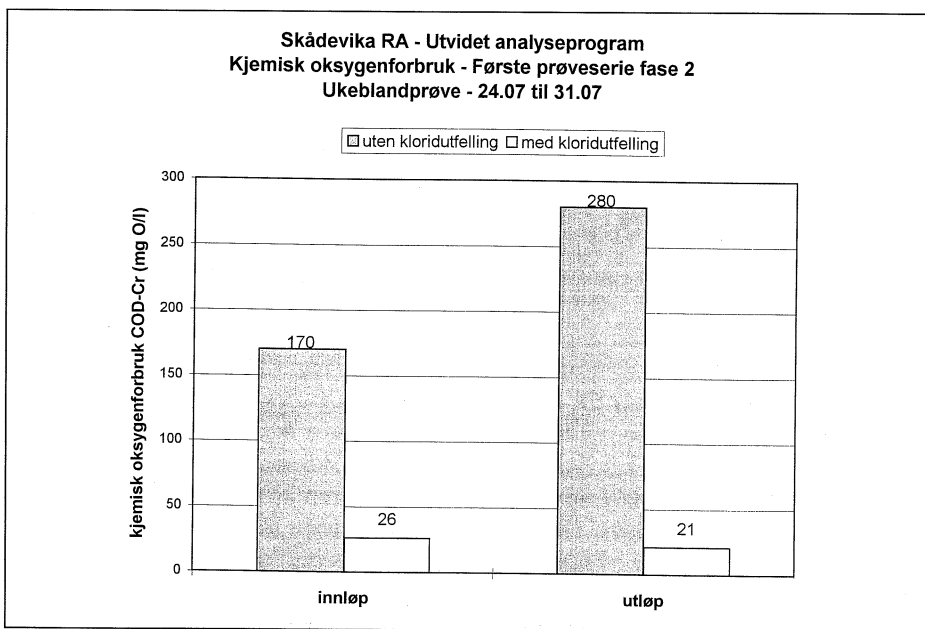


Fig. 1 Analyser av kjemisk oksygenforbruk COD-Cr ved Skådevika RA med og uten kloridutfelling på en tilfeldig ukeblandprøve.

Periode	pH	SS %	Tot-P %	COD %	Tot-N %	Prosess
Jan-mar 1992	11,1	62,1	89,7	26,8	19,6	Kalk/sjøvann
Apr-mai 1992	10,6	79,4	91,4	28,6	15,0	Kalk/sjøvann
Jun 92 - mar 93	8-9	77,1	90,7	32,3	23,9	Kalk/jern/sjøvann
Apr-jun 1993	9,1	66,0	88,3	37,1	23,7	Pax/delvis sjøvann
Jun 93 - des 93	6,3	87,1	92,9	37,4	20,7	Jern/sjøvann

Renseeffekter ved Bredalsholmen ra, Kristiansand

Analyse av TOC når sjøvann kan påvirke

Ved bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC) er resultatet avhengig av hvilken metode som benyttes. Ved bruk av UV/peroksidisulfat-oppslutning i prøver som inneholder for mye klorid, vil kloridet oksideres til klorgass på bekostning av oksidasjonen av organisk stoff, og resultatene for TOC blir altfor lave. Hvis Cl₂-gassen interferer ved selve målingen, vil dette gi for høye TOC-resultater. Ved katalytisk forbrenning som er et annet analyseprinsipp for TOC er ikke dette vanligvis noe problem.

Når det gjelder TOC-målingene på UV-peroksidisulfatoppslutning så ble det tidligere benyttet et instrument av typen ASTRO 1850. Denne modellen kunne bru-

kes til bestemmelse av TOC i sjøvann med en viss usikkerhet. Imidlertid kan ikke de nye instrumentene basert på samme prinsipp og som mange Fylkeslaboratorier har anskaffet, brukes til å bestemme TOC i sjøvanninnblandet vann.

Ved laboratoriet ADH har man inntil videre sluttet å analysere TOC med dette instrumentet når vannprøvene er påvirket av sjøvann.

I Tyskland er det stor motstand blant fagfolk mot UV-persulfat-metoden for å måle TOC slik som metoden benyttes i Norge. For avløpsvann skal det kun benyttes en forbrenningsteknikk. Da elimineres kloridinterferens og sannsynligvis blir også mer organisk stoff spesielt i partikler oksidert. Dette kan slå ut med høyere konsentrasjoner særlig på innløpsprøven.

TOC-innholdet i partiklene må tas med når organisk stoff i kjemisk anlegg skal bestemmes

Kjemiske renseanlegg oppnår høy fjerning av organisk stoff fordi avløpsvannet normalt inneholder store mengder partikler som inneholder organisk stoff. Partikler fjernes effektivt i kjemiske renseanlegg. I tillegg kan avløpsvannet inneholde mindre karbonholdige partikler som passerer et GFC-filter på 0,45µ og som derfor oppfattes som løst stoff. Disse mindre partiklene kan også bli utfelt og fjernet i den kjemiske prosessen. Dette forklarer hvorfor kjemiske anlegg også fjerner noe løst organisk stoff.

Det er derfor viktig at det tas TOC-analyser og at disse omfatter alle partiklene og at analysen får med seg alt det organiske stoffet i partiklene. Dette problemet er størst for innløpsprøvene. Bruk av DOC- eller LOC (løst organisk karbon) er lite interessant som parameter for kjemiske anlegg. Det er derfor viktig at det anvendes et analyseprinsipp og instrument som både er i stand til å måle det organiske stoffinnholdet i partiklene og at partiklene kan passere inn i instrumentet.

Det er nå klart at for avløpsvann og spesielt der sjøvann kan innvirke bør analyseprinsippet for TOC baseres på katalytisk forbrenning og ikke ved bruk av UV/peroksodisulfatoppslutning. Det er i bruk to instrumenttyper i Norge som baserer seg på katalytisk forbrenning.

Vi mener at det er viktig fremover å benytte TOC-analyse basert på katalytisk forbrenningsteknikk, og når resultater for TOC rapporteres bør det oppgis hva slags instrument som er benyttet fordi resultatene vil bli forskjellige.

Konklusjoner

1. COD-Cr analyseresultatene fra kystområder viser store og grove feilanalyser målt ved mange laboratorier.

2. Årsaken er at Norsk Standard som ble forandret både i 1978 og 1991 er noe uklare og mange laboratorier tilsetter derfor ikke den nødvendige kvikksølvmengden til prøven.

3. Årsaken er at klorid oksideres til klorgass og gir tilsynelatende høye verdier for organisk stoff.

4. Spesielt anlegg som tilsetter sjøvann mellom innløpsstasjon og utløpsstasjon vil få vesentlig økning i COD-Cr verdien på grunn av økningen i kloridinnholdet, når riktig analysemetode ikke følges. Sjøvann som trenger inn på ledningsnettets spesielt ved høyvann vil fremstå som løst organisk stoff.

4. Alle konsesjonsbetingelser i form av rensekrav som er basert på COD-Cr må revurderes i forhold til analysemetoder for anlegg som benytter sjøvann i renseprosessen.

Konklusjoner om TOC-analysene

6. Undersøkelsen viser at det mest vanlige analyseinstrument som benyttes i dag og som er basert på bruk av UV/peroksodisulfat-oppslutning, er lite egnet for avløpsvann som inneholder sjøvann. Dessuten klarer ikke instrumentet ta inn fiberformete partikler og heller ikke å måle det organiske stoffinnholdet i de partiklene som kommer inn.

7. Siden gode organiske stofflerner ved kjemiske renseanlegg spesielt skyldes innholdet av partikler, er det viktig at også karboninnholdet i partiklene blir målt korrekt.

8. Det anbefales derfor at hvis TOC skal analyseres i avløpsvann hvor sjøvann kan være tilstede, må det benyttes instrumenter som er basert på katalytisk forbrenning. Denne analysemetoden er ikke påvirket av klorid fra sjøvann og får med mer av det organiske stoffet i partiklene.

Forslag til videre arbeid

1. Arbeidet med å benytte riktige målinger av organisk stoff i kystområder bør prioriteres opp og det bør utarbeides forslag til videre undersøkelser.

2. SFT eller andre sentrale myndigheter bør derfor utarbeide en klar instruksjon på hvordan analysene for organisk stoff både COD-Cr og TOC skal utføres.

3. Det er viktig å få avklart hvilke usikkerheter som gjelder for de ulike konsentrasjonsnivåer i dagens COD-Cr og TOC-målinger for:

- a) Ulik mengde sjøvannspåvirkning
- b) Ulik mengde kalkmengde eller pH

4. Det bør gjennomføres undersøkelser ved forskjellige typer renseanlegg langs kysten for å finne en empirisk korrelasjon mellom COD-Cr og TOC ved analysedata fra flere type renseanlegg.

Referanser

1. Vråle, L.: «Kjemisk felling med kalk og sjøvann. Del 2. Fullskala-driftsresultater fra Sandvika renseanlegg». VA-rapport 1/79. NIVA C2-34 0-40/71-A. Datert september 1979.

2. Vråle, L.: «Undersøkelse av kloridinnholdets innvirkning på organisk stoffmåling». Analysere-sultater fra NIVA ved Håvard Hovind. Prøveuke den 24. til 31. januar 1994. Drifts-assistanse ved Skådeviga RA, Flekkefjord kommune. CHKnotat 11 08/P94049.

POXYLINE FRA KILDE TIL FORBRUKER

Epoxy system for innvendig belegging av bassenger, vannledninger, pumpestasjoner og vannbehandlingsanlegg.

Godkjent av Folkehelsa. Be om referanser.

POXYLINE

Søndre Torv 2, 3500 HØNEFOSS
Telefon 32 12 71 10
Fax 32 12 40 10