

# Humusfjerning ved bruk av den naturlige polymeren kitosan som koagulant

Av Helge Liltved og Erik Norgaard

Helge Liltved og Erik Norgaard er forskere ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA)

## Sammendrag

Hovedmålsettingen med det gjennomførte prosjektet var å undersøke potensialet for humusfjerning i et pilotskala direktefiltreringsanlegg med kitosan som koagulant og Filtralite fra a.s. Norsk Leca i kombinasjon med kvartsand som filtermedium. Det ble også gjort forsøk med inndosering av en indikatorbakterie (*Escherichia coli*) og jern/mangan-løsning.

Med en overflatebelastning på 8,8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*time (8,8 m/time) og en kitosandosering på 4,6 mg/l ble følgende resultater oppnådd:

- Utløpsverdier for fargetall mellom 6 og 8 mg Pt/l. I forhold til råvannsverdien for farge (40 mg Pt/l), utgjorde dette en reduksjon på mellom 80 og 85 %. For oppløst organisk karbon (DOC) var renseseffekten lavere (ca. 35%).
- Turbiditetsverdiene i utløret var i området 0,04 til 0,07 NTU. I forhold til råvannets turbiditet (0,52 NTU), tilsvarte dette reduksjoner fra 87 til 92 %.

Resultatene fra de forsøkene hvor *Escherichia coli* ble tilsatt innløpsvannet, viste gjennomsnittlig høy prosentvis tilbakeholdelse av koliforme bakterier (99,4%). Også totalantall bakterier ble kraftig redusert. Dette indikerer at prosessen med kitosan-felling på et Filtralite-/sandfilter vil kunne fungere som en hygienisk barriere. Resultatene fra metalldoseringen viser høy prosentvis reduksjon av jern (96,2%), mens tilbakeholdelse av mangan var lav.

## Summary

The aim of this study was to examine the destabilisation of NOM (in terms of colour and DOC) by chitosan, and removal by dual media direct filtration. A combination of Filtralite and silica sand were used as filter media. Filtralite is a lightweight ceramic particle aggregate designed for water and wastewater purification by a.s. Norsk Leca. Furthermore, the ability of the system to remove indicator bacteria and Fe/Mn were studied.

Results from a direct filtration test with a filtration rate of 8.8 m/h and a chitosan dosage of 4.6 mg/l are listed below:

- After an initial period of high colour content, excellent filter performance was obtained for approximately 3 h of filtration. At that point, the test was terminated. Filtered water turbidities of 0.04-0.07 NTU were achieved, and raw water true colour of 40 mg Pt/l was reduced to 6-8 mg Pt/l. There were no detectable differences in true and apparent colour of filtered water.
- Average removal efficiency of DOC was 35%.

In a following filtration test, an *Escherichia coli* suspension or a concentrated iron/manganese solution was spiked to the influent water. The filtration rate was 9,3 m/h and the chitosan dosage was 6,0 mg/l. The bacteria was removed by an average efficiency of 99.4%, indicating that chitosan coagulation and direct filtration may serve as an hygienic barrier in drinking water treatment. The iron removal was high (96,2%), while a modest manganese removal was observed.

## 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 helsemessige effekter.
- 3) Humusforbindelser er ofte bærere av miljøgifter (tungmetaller og organiske miljøgifter).
- 4) Høyt humusinnhold kan være substrat for mikroorganismer og dermed gi økt begroing og nedslamming av ledningsnettet.

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. Det er satt lave grenseverdier både for jern og aluminium (<0.1 mg Me/l).

Ved tilbakespyling av filterene produseres tildels store mengder slamvann. Metallinnholdet bidrar til å gjøre slamvannet til et avfall som ikke uten vi-

dere kan ledes til ferskvannsresipienter. 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 filtrerings-hastighet. Syntetiske polymerer inneholder små mengder monomer som er vist å ha helsemessige effekter i forsøksdyr. Det er derfor ikke tillatt å benytte en høyere dosering enn 0,5 mg polymer pr. liter vann. I utkast til nytt Drikkevanssdirektiv fra EU er det satt en grenseverdi på 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 TOC-innhold (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 b(1→4) bundede glykaner. Molekyl-

vekten for handelsvaren er i området 10 000 – 1 000 000 dalton. Kitosan er løselig i svake organiske syrer, og i fortynt HCl. Viskositeten til en kitosan løsning er avhengig av molekylvekten.

I surt miljø vil aminogruppene i kitosan protoniseres 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 laddningsnøytraliserings 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.

Det er også grunn til å tro at slam-mengdene ved kitosanfelling kan reduseres i forhold til ved jern- eller aluminiumsfelling. I forsøk hvor syntetiske kationiske polymerer ble benyttet for felling av avløpsvann, fant man en slamvolumproduksjon som bare var 1/10-del av hva som ble funnet ved aluminiumsulfatfelling (Fettig og medarb. 1988). 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 slamvannet ledes direkte til resipient.

Filtreringsperioden mellom hver tilbakespyling vil sannsynligvis 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.

Det har tidligere blitt hevdet at kitosan som fellingsmiddel er for kostbart sammenliknet med andre fellingsmidler. Nye og effektive metoder for kitosan-produksjon, flere kitosan-producenter (økt konkurranse) og strengere krav til behandling og deponering av metallholdig slam kan endre dette bildet.

### **Filtralite som filtermedium**

Tradisjonelle nedstrøms filtre for direktefiltrering har bestått av et lag med forholdsvis grov antrasitt øverst etterfulgt av fin sand, og grovere sand/grus i bunnsjiktet. P.g.a. tetthetsforskjellene mellom antrasitt og sand, blir lagdelingen beholdt ved oppstrøms spyling av filterne. Et bruksområde for Filtralite fra a.s Norsk Leca er som erstatning for antrasitt i to-media filtre. Filtralite er keramiske partikkel-aggregater spesielt konstruert for rensing av drikkevann og avløpsvann. Mulighetene for å "skreddersy" Filtralite-kvaliteter m.h.p. kornstørrelse,

kornfordeling og tetthet, kan gi driftsmessige gevinster.

Hovedmålsettingen med det gjennomførte prosjektet var å undersøke potensialet for humusfjerning i et pilot-skala direktefiltreringsanlegg hvor kitosan ble benyttet som fellingsmiddel og Filtralite som ett av filtreringsmediene. Nødvendige kitosandoser ble kartlagt ved å benytte jar-tester. I pilot-skala anlegget ble det gjort forsøk med inndosering av en indikatorbakterie og jern/mangan, for å studere tilbakeholdelse i direktefiltreringsprosessen. Prosjektet ble gjennomført med støtte fra a.s. Norsk Leca, og med velvillig bistand fra Arendal kommune.

## **Materialer og metoder**

### **Laboratorieforsøk**

Råvann ble hentet fra Kilsund vannverk i Arendal kommune. Vannverket forsyner ca. 370 abonnenter. Prøver av råvannet er innhentet i forsøksperioden (07.01.98-26.02.99). Disse er analysert m.h.p. vannkvalitetsparametere og angitt i tabell 1 som viser at vannkilden har høyt humusinnhold, noe som også gjenspeiles i høye verdier for totalt organisk karbon (TOC) og oppløst organisk karbon (DOC). Høy pH, høy alkalitet og høyt kalsiuminnhold tyder på at kilden er påvirket av kalkholdige marine avsetninger.

I alle forsøkene (laboratorie- og pilot-skala) ble det benyttet en kitosankvalitet fra Fluka (Fluka Chitosan, medium molecular weight) (tabell 2). 1 % doseringsløsning ble laget daglig ved å løse kitosan i fortennet saltsyre (Merck, pro analysis).

**Tabell 1. Kvalitetsparameter for råvannet som ble benyttet i forsøksperioden**

Parameter	Benevning	Tallverdier (n=3)
pH		6,6
Ledningsevne	mS/m	8,4
Turbiditet	FTU	0,42
Fargetall	mg Pt/l	42
UV absorbens, filtrert	a.enh/cm	0,225
Totalt organisk karbon (TOC)	mg/l	8,99
Løst organisk karbon (DOC)	mg/l	6,64
Alkalitet	mmol/l	134
Kalsium	mg Ca/l	5,4
Jern	mg Fe/l	90
Mangan	mg Mn/l	20
Aluminium, syreløselig reaktivt	mg Al/l	88

**Tabell 2. Karakteristika for kitosankvaliteten (Fluka) som ble benyttet i forsøkene**

Tørrestoffinnhold	≥90 %
Askeinnhold	≤2 %
Viskositet mPa.s (1% i 1% edikksyre, 20 °C)	ca. 200
Uløselig stoff	≤1 %
Molekylvekt	ca. 400 000

Jar-tester ble utført ved hjelp av et standard apparat (Kemira) med 1 liters begerglass. Fortynnet HCl eller NaOH ble benyttet for pH-justering til 6. Kitosan ble dosert til råvannet ved hurtigomrøring (400 rpm i 1 min). Deretter fulgte sakteomrøring (30 rpm) i 30 min. Forholdsvis lang sakteomrøringsperiode ble benyttet da fnokkdannelsen normalt tar lengere tid ved bruk av polymerer enn når det benyttes

tradisjonelle fellingskjemikalier. 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 døgn sedimentering, og prøver som var filtrert gjennom 0.45 mm membranfiltere (Millipore).

## Pilotskalaforsøk

Filterenheten i forsøkene bestod av en 2 m høy sylinder i plexiglass med en indre diameter på 90 mm. Filtermediet ble lagt i som følger:

20 cm grov grus

10 cm grov sand

15 cm sand 1,0 – 2,5 mm (Woldstad Sandforretning as, Hokksund)

30 cm fin sand 0,5 – 1,0 mm (Woldstad Sandforretning as)

60 cm Filtralite 0,8 – 1,6 mm (a.s. Norsk Leca)

Vann ble hentet fra inntaksledningen (før selvspylende sil) ved Kilsund vannverk, Arendal kommune. Trykket her var konstant ca. 2 bar. Mengden ble regulert til 0,9 – 1,0 l/min. Kitosan ble dosert v.h.a. en peristaltisk pumpe (type VP-ANTRIEB, Ismatech sa, Zurich, Sveits) direkte på innløpsledningen for råvann. Innløpsledningen bestod av en 25 m lang fleksibel slange med en indre diameter på 12 mm. Med en slik slangekveil ble det oppnådd fra 2,8 til 3,1 min rørflokkulering før vannet nådde filtret.

For inndosering av bakteriekulturer eller jern/mangan-løsning ble det benyttet en peristaltisk pumpe (Alitea-XV, Sverige). Løsningene ble dosert via en kanyle direkte til innløpsledningen rett etter doseringspunktet for kitosan. I perioden hvor bakterier ble dosert, og i den etterfølgende perioden med jern-/mangan-dosering, ble det kjørt med en overflatebelastning på 9,3 m/h og en kitosandosering på 6 mg/l.

## Analyser

Prøver fra laboratorieforsøkene og

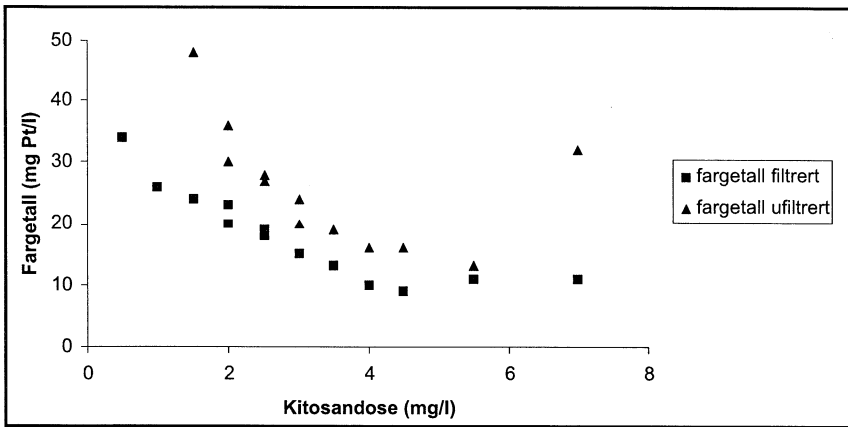
pilotskalaforsøkene ble delevis analysert på stedet v.h.a. et Hach DR 2000 fotometer (Hach Company, Loveland, CO, USA) og et turbidimeter (type DRT 100B, HF Scientific Inc., USA), og delevis ved KM-lab. i Grimstad. Laboratoriet er akkreditert for de analyseparameterne som ble valgt.

## Resultater og diskusjon

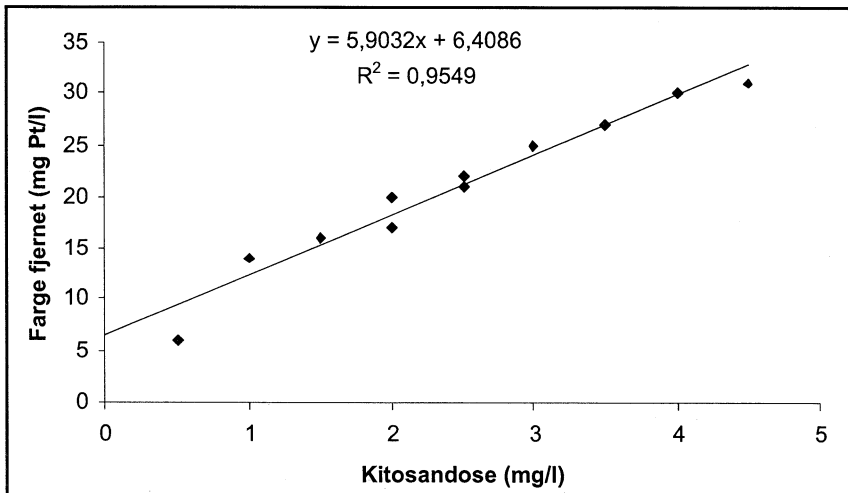
### Jar-tester

Fargetall på filtrerte og ufiltrerte prøver fra jar-tester er vist i figur 1. Resultatene viser at det optimale doseringsområdet ligger rundt 4,5 mg kitosan pr. liter. Ved doseringer over denne verdien holder fargetallet i filtrert prøve seg tilnærmet stabilt, mens fargetallet i ufiltrert prøve øker kraftig. Tilsvarende tendens ble observert for turbiditet i filtrert og ufiltrert prøve. Dette tyder på en økning i antallet partikler som ikke lar seg fjerne ved sedimentering, men som fjernes ved membranfiltrering. Disse partiklene antas å være relativt små, men større en lysåpningene i filtret som ble benyttet.

En annen observasjon er en tilnærmet støkiometrisk sammenheng mellom kitosandose og mengde farge fjernet (filtrert farge i råvannsprøve minus filtrert farge i behandlet prøve) i doseringsområdet 0.5 - 4.5 mg/l (figur 2). En slik sammenheng støtter undersøkelser som er gjort med syntetiske polymerer, hvor det blir hevdet at koaguleringsmekanismen er ladningsnøytralisering hvor de negativt ladede karboksylgruppene på humus molekyl-



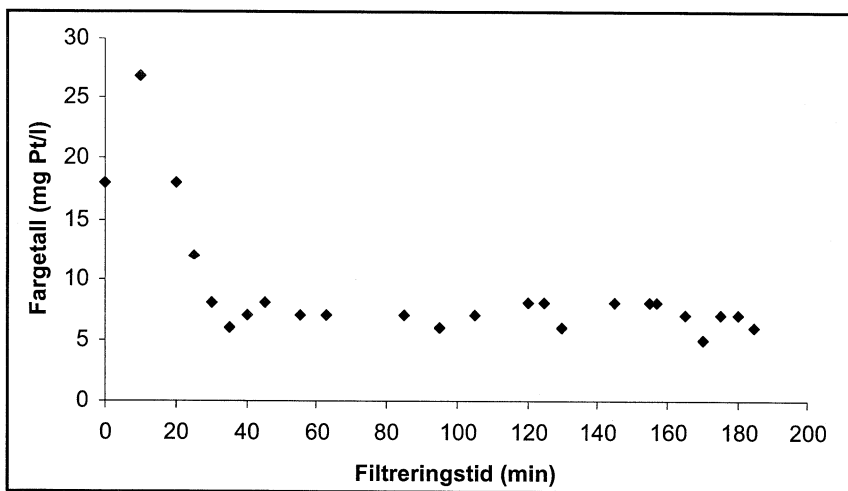
Figur 1. Fargetall (filtrert og ufiltrert) ved økende kitosandose i jar-tester hvor pH ble justert til 6. Råvannets fargetall i filtrert og ufiltrert prøve var henholdsvis 40 mg Pt/l og 45 mg Pt/l.



Figur 2. Farge fjernet (filtrert farge i råvannsprøve minus filtrert farge i behandlet prøve) som funksjon av kitosandose i jar-tester. Råvannets fargetall var 40 mg Pt/l.

lene nøytraliseres av positivt ladede aminogrunder på polymeren (Glaser og Edzwald 1979). Graden av fargefjerning synes derfor å være pro-

posjonal med mengde positivt ladede aminogrunder tilført, og mindre avhengig av størrelsen på polymermolekylene.



Figur 3. Fargetall i utløp fra forsøksfilteret som funksjon av filtreringstid ved en konstant overflatebelastning på 8,8 m/time og en kitosandose på 4,6 mg/l. Råvannets fargetall var 40 mg Pt/l.

Flere tidligere undersøkelser har vist at optimal syntetisk polymerdose er tilnærmet konstant uavhengig av polymermolekylenes størrelse (Glaser og Edzwald 1979, Edzwald og medarb. 1987). Tilsvarende er også framkommet i undersøkelser hvor kitosankvaliteter med ulik molekylstørrelse er benyttet (Liltved og Håkonsen 1999). Dette indikerer at såkalt "brobygging" mellom humusmolekyler er en mindre viktig koaguleringsmekanisme.

### Pilotskalaforsøk

Resultater fra direktefiltreringsforsøkene er vist i figur 3 og 4. Det ble kjørt med en konstant overflatebelastning på 8,8 m/time og en kitosan-dosering på 4,6 mg/l. Som det framgår ble det observert høye utløpsverdier både for fargetall og turbiditet i de første minuttene etter tilbakespyling av filtret, i den

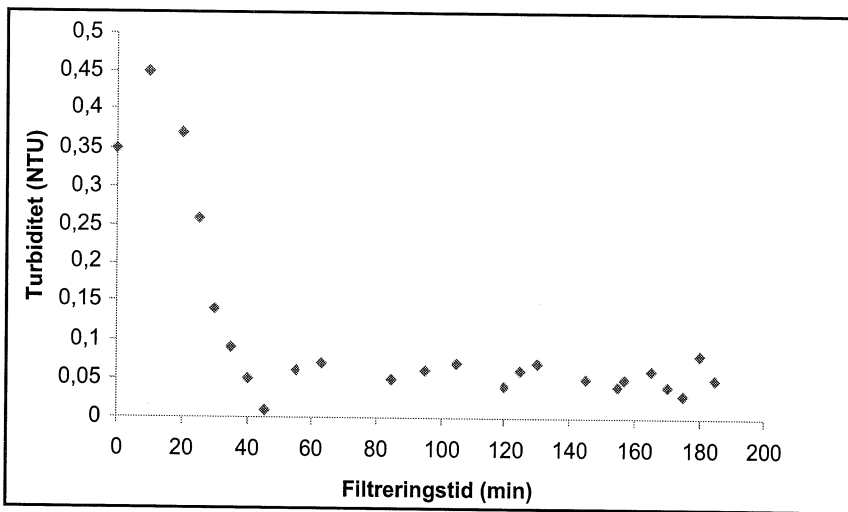
såkalte modningsfasen. Deretter stabiliserte verdiene seg til henholdsvis 6 - 8 mg Pt/l og 0,04 - 0,07 NTU. I forhold til råvannsverdiene representerer dette reduksjoner på 80 til 85% for fargetall og 87 til 92% for turbiditet.

DOC i råvannet ble målt til 7,13 mg/l denne dagen, med en gjennomsnittlig utløpskonsentrasjon på 4,67 mg/l (n=4). Dette tilsvarer 35% reduksjon.

Trykktapet gjennom filterkolonnen ble målt i cm vannsøyle. Det gjennomsnittlige trykktapet i perioden var konstant 2 cm pr. time ved en overflatebelastning på 8,8 m/h. Dette synes å være lavt tatt i betraktning det høye fargetallet på råvannet.

Direktefiltreringsprosessen resulterte i en svak senkning av pH. Det ble målt utløpsverdier i området 6,2-6,5 sammenliknet med råvannets pH som var 6,6.





Figur 4. Turbiditet i utløp fra forsøksfilteret som funksjon av filtreringstid ved en konstant overflatebelastning på 8,8 m/time og en kitosandose på 4,6 mg/l. Råvannets turbiditet var 0,52 NTU

Ved dosering av bakteriekultur (*E. coli*) eller jern/mangan fra kjent stam-løsning til innløpsvannet, ble det kjørt med en overflatebelastning på 9,3 m/time og en kitosan-dosering på 6 mg/l. I tabell 3 er resultatene fra den bakteriologiske prøvetakingen vist. Som det framgår ble det demonstrert en gjennomsnittlig høy prosentvis tilbake-

holdelse av koliforme bakterier. Også totalantall bakterier ble kraftig redusert. Dette indikerer at prosessen med kitosan-felling på et Filtralite/sand-filter vil kunne fungere som en hygienisk barriere.

Resultatene viser videre høy prosentvis reduksjon av jern (tabell 3). Imidlertid var renseseffekten for mangan lav.

### Tabell 3

I tabellen vises gjennomsnittlige inn- og utløpsverdier tatt i perioder med kontinuerlig dosering av bakterier eller jern/mangan-løsning. Under forsøkene ble det kjørt med en overflatebelastning på 9,3 m/h og en kitosan-dosering på 6 mg/l.

	Innløp (n=3)	Utløp n= 3	% reduk- sjon
Koliforme bakterier (37 °C) pr. 100 ml	6250000	37000	99,4
Totalantall bakterier (22 °C) pr. ml	100000	1500	98,5
Jern, mg Fe/l	630	24	96,2
Mangan, mg Mn/l	210	163	22,4

Dette kan ha sammenheng med de høye utgangskonsentrasjonene som ble benyttet i doseringsforsøkene, og at jern derved har utkonkurrert mangan med hensyn på tilgjengelige bindingssteder på kitosanmolekylene. Ved lavere utgangskonsentrasjoner er det mulig at manganreduksjonen hadde blitt høyere.

Det ble også vist at prosessen fjerner ca. 90% av det naturlige jerninnholdet i råvannet.

## Referanser

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. Jour. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 113:167-185.

Fettig J., Ratnaweera H. og Ødegaard H. 1988. Koagulering av avløpsvann med syntetiske organiske polymerer. NTNØ, Program for VAR-teknikk, prosjektrapport 76/88, 57 s.

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 Håkonsen T.K. 1999. Upubliserte resultater.

## Kandidater til Vannprisen 1999

Norsk Vannforening og Rådgivende Ingeniørers Forening (RIF) ønsker forslag til kandidater til Vannprisen 1999.

Fristen for innsendelse av forslag er 15. november 1999.

Forslagene skal begrunnes og sendes til

Norsk Vannforening, Bjerkelundsveien 9, 1358 Jar.

## Utdrag av statuetter for Vannprisen

Vannprisen, som er stiftet av de rådgivende ingeniørfirmaer MRIF innen VAR-teknikk, er en erkjentlighet for spesiell innsats i forbindelse med bevaring og forbedring av vårt vannmiljø. Prisen gis til enkeltpersoner, firma eller institusjoner for innsats av vitenskaplig, teknisk, organisasjonsmessig eller administrativ karakter. Prisens totale verdi skal være inntil kr. 10.000,-.

Prisen utdeles hvert år av RIF og Norsk Vannforening på et felles arrangement.