

# **Felling av humus med kitosan - anvendelse av zetapotensialet til å studere koagulerings- mekanismer**

Av Christian Vogelsang

## **Sammendrag**

Det er behov for mer egnede metoder enn dagens tradisjonelle bruk av jar-tester når mekanismene bak fellingsprosessen ved drikkevannsbehandling skal undersøkes. Artikkelen viser at zetapotensialet kan være et godt hjelpemiddel for å undersøke interaksjonene mellom humus-kolloidene i råvannet og koagulanten kitosan, en positivt ladet biopolymer. I utvidete jar-tester ble det for et norsk råvann med et relativt høyt fargetall funnet at broyging var den mest sannsynlige koaguleringsmekanismen, og at antall mulige adsorpsjonssteder for kitosan kan ha vært den begrensende faktoren for videre broyging. Ved kombinert bruk av JKL og kitosan ble det påvist en betydelig synergistisk effekt med tanke på fargefjerningen. Det ble også påvist en sammenheng mellom overdosering av kitosan og en overgang fra et negativt til et positivt zetapotensial i rentvannet som kan ha allmenn gyldighet for kitosan som koagulant. En slik sammenheng åpner for å bruke zetapotensialet som en informativ driftsparamete-

Christian Vogelsang er forsker ved NIVA

ter for optimalisert kitosandosering på vannverk. Men i første omgang er det innenfor forskning der kolloidene og andre partiklers stabilitet står sentralt, hvor zetapotensialet, i kombinasjon med en adekvat karakterisering av partiklene, kan være et nyttig verktøy for bedre forståelse.

## **Bakgrunn**

Direktefiltrering dominerer som metode for fjerning av naturlig organisk materiale (NOM) fra overflatekilder ved norske vannverk. Av praktiske og økonomiske grunner driftes disse i dag i stor grad etter driftserfaringer fremkommet ved prøving og feiling. Måling på uspesifikke parametere som farge og totalt organisk karbon (TOC) for å beskrive vannets innhold av NOM, bidrar ytterligere til at den kjemiske fellingsprosessen og den påfølgende filtreringsprosessen ved det enkelte vannverk blir – satt noe på spissen – en ”sort boks” man ikke har forutsetninger for å se inn i. Vannverkene er derfor avhengig av et betydelig erfaringsgrunnlag (empiri) for å kunne stå godt rustet ved varia-

sjoner i driftsforholdene. Dette favoriserer selvfølgelig kjente metoder og godt utprøvde fellingskjemikalier, samtidig som det er et stort hinder for utprøving av alternative fellingsmidler.

At det eksisterer et ønske og et behov for alternativer til dagens bruk av metallsaltkoagulanter og syntetiske hjelpeflokkulanter, vises ved det økende fokuset på helseaspektet forbundet med restkjemikalier i drikkevannet og problemer knyttet til anvendelse av produsert slam. Biopolymeren kitosan, som kan fremstilles fra reke- og krabbeavfall, har i flere år blitt ansett som kanskje det beste alternativet til tradisjonelle koagulanter. I dag benyttes kitosan i fullskala ved to små norske vannverk, mens Haugesund nye vannverk er i oppstartsfasen.

De såkalte jar-testene er mye benyttet for å studere fellingsprosessen ved uttesting av nye fellingskjemikalier i laboratoriskala. I likhet med normal vannverksdrift, begrenser disse seg tradisjonelt til å måle et begrenset spekter av generelle parametere. Manglende karakterisering av vannets NOM-innhold og adekvate metoder for å undersøke interaksjonene mellom NOM og fellingsmidlene som tilsettes, gjør det umulig å foreta et dypdykk inn i de bakenforliggende mekanismene i fellingsprosessen. Eksempelvis er det ikke uvanlig å finne et betydelig sprik mellom målt fargetallsreduksjon og nedgangen i mengden totalt organisk karbon ved felling av NOM, og det er da naturlig å spørre seg hva dette spriket skyldes – og hva det resterende organiske stof-

fet i rentvannet er. At dette kan ha betydning for den påfølgende desinfiseringen og for effekter ute på ledningsnett, er godt kjent ( bl.a Mohn 2001).

## **Mekanismene bak fellingen av humus med positivt ladete polymerer**

I norske overflatevannkilder utgjør humusstoffene normalt den største andelen av NOM. Som produkter av nedbrutt organisk materiale består de i stor grad av en kompleks blanding negativt ladete syrer og vanskelig nedbrytbart aromatisk materiale. Siden humusstoffene lett adsorberes til silt- og leirpartikler i vannet, foreligger de ofte som negativt ladete kolloider (10<sup>-3</sup>-1 µm). Ladningene på overflaten av hvert enkelt kolloid balanseres av motjoner fra vannet og danner en positivt ladet sfære rundt hver partikkel. Utenfor det såkalte "Sterne-laget" av fast sittende motjoner, avtar konsentrasjonen av motjoner eksponentielt med avstanden til overflaten inntil nøytralitet er oppnådd. Denne ladete sfæren av nano- (i 0.1M saltløsning) til mikrometer (i rent vann) tykkelse hindrer kolloidene i å komme nær hverandre på grunn av den elektrostatiske frastøtingen, noe som resulterer i en stabilisering av kolloidene i løsning. (Dette er den såkalte "DLVO-teorien", oppkalt etter dens oppdagere.)

For å få destabilisert og aggregert kolloidene til partikler store og robuste nok til å kunne separeres fra vannet inne i et filter, må (med unntak av omsvøping;) se nedenfor 1) den elektrostatiske frastøtingen mellom

kolloidene reduseres eller omgås og 2) kolloidene må bringes nær nok hverandre til at de tiltrekkende kreftene blir større enn de frastøtende uten at etablerte aggregater rives i stykker. Dette gjøres normalt ved hurtig innblanding av en koagulant (eventuelt en hjelpeflokkulant i tillegg) med påfølgende forsiktig omrøring for effektiv aggregering. For kationiske (positivt ladete) polymerer som kitosan, som vil bli brukt som eksempel senere i artikkelen, er det forstått (minst) fire mulige mekanismer for hvordan destabiliseringen av kolloidene vil kunne foregå:

- 1 Ladningsnøytralisering (Gregory og Sheiham 1974) – de positive ladningene på polymeren nøytraliserer kolloidenes negative overflate-ladning nok til at de tiltrekkende (van der Waalske) kreftene mellom partiklene blir større enn de frastøtende (elektrostatisk).
- 2 Flekk-koagulering ("patch coagulation"; Gregory 1973) – motsatt ladete områder på to partikler delvis dekket med adsorbent polymer bindes sammen ved ionisk interaksjon med påfølgende nøytralisering av disse områdene.
- 3 Brobygging (Gregory og Sheiham 1974) – én og samme langkjedet polymer-koagulant adsorberes til to eller flere partikler og danner dermed en fysisk bro mellom disse.
- 4 Omsvøping (Gregory 1989) – partiklene fanges inn i et polymer-nettverk dannet av polymerer med ulik ladning eller de omsvøpes av utfelt polymer.

En polymer er, som navnet indikerer, en langkjedet forbindelse med en viss

fleksibilitet. Dette gjør at det vil gå noe tid fra den første delen av polymeren er adsorbent til overflaten av et kolloid til hele kjeden har "falt til ro". I denne tiden vil løse ender og løkker ekspandere utover i løsningen. Hvis et annet kolloid med ledig plass for adsorpsjon kommer i kontakt med disse løse endene og løkkene, vil brobygging kunne inntreffe. Kollisjonsfrekvensen mellom kolloidene og adsorpsjonshastigheten til polymeren vil altså være av betydning for hvor vidt ladningsnøytralisering/-flekk-koagulering eller brobygging vil være den dominerende mekanismen. Høy kolloidkonsentrasjon og lav ladningstetthet på polymeren er vist å fremme brobygging (Gregory og Sheiham 1974, Chaplain et al. 1995).

Det ligger også i de tre først omtalte mekanismenes natur at restabilisering ved overdosering av polymer er mulig. Ladningsnøytralisering krever at kolloidenes overflateladning ikke reverseres, og flekk-koagulering og brobygging krever ledig plass til adsorpsjon av mer polymer. Et tett polymernetttverk utenpå kolloidene kan også gi sterisk stabilisering der konsentrasjonsøkningen av polymerer som oppstår når to kolloider nærmer seg hverandre hindrer kolloidene å få kontakt.

## Kort om kitosan

Kitosan er en felles betegnelse på en hel familie lineære (uforgrenete) polysakkarider bestående av varierende mengder 2-acetamido-2-deoxy-\_D-glukopyranose (GlcNAc) og 2-amino-2-deoxy-\_D-glukopyranose (GlcN), hvor den siste er en deacetylt

GlcNAc. Andelen GlcNAc, eller acetyleringsgraden, kan variere mellom 0 og 0.6 og benevnes  $F_A$ . Innenfor vannbehandling er det tilnærmet utelukkende blitt forsøkt med kitosantyper med  $F_A$  i området 0-0.2. Dette til tross for at acetyleringsgraden har meget stor betydning for kitosanets egenskaper: Antall deacetylerede enheter er bestemmende for hvor stor ladningstetthet kitosanet kan få. Høy  $F_A$  øker polymerkjedens stivhet og gir samtidig kitosanet en mer hydrofob karakter.

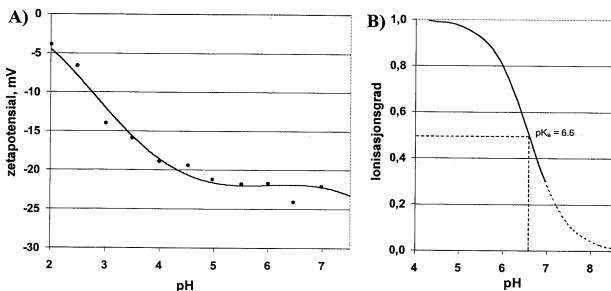
Kitosaner er normalt polydisperse med hensyn på molekylvekt og gjennomsnittlig molekylvekt for kommersielt tilgjengelige produkter ligger typisk i området fra  $10^4$  til  $10^6$  g/mol.

## Kort om zetapotensialet

Zetapotensialet er et mål på styrken av den ladete sfæren, målt i millivolt (mV), som omgir alle ladete partikler i en løsning. Innenfor industrien har zetapotensialet vært brukt til å kontrollere kvaliteten på bl.a papir, tekstiler, plastikk, glass, keramiske produkter, konstruksjonsmaterialer, kosmetikk og farmasøytiske artikler – alle eksempler på systemer der partikkelstabiliteten har stor betydning. I praksis måler man det gjennomsnittlige zetapotensialet til

alle partikler i løsningen som er store nok til å detekteres. På NIVA gjør vi dette ved elektroforese i en Zetamaster (Malvern Instruments) på en 10-ml partikkelholdig prøve. Metodikken er relativt enkel, og hver måling tar i størrelsesorden ett minutt. I størrelse vil zetapotensialet være noe lavere i absoluttverdi enn kolloidenes overflatepotensial, siden det er potensialet i skjærplanet mellom vannet og den enkelte partikkels overflate (antas vanligvis å sammenfalle med Stern-lagets ytre grense) som instrumentet måler.

Alle humuskolloidenes ladninger påvirkes i større eller mindre grad av pH, og dermed vil også zetapotensialet være pH-avhengig. Dette gjelder også en kationisk (positivt ladet) koagulant som kitosan, som har aminogruupper distribuert langs polymerkjeden. Mens humuskolloidene mister ladning når pH senkes, vil en økende andel av kitosanets aminogruupper bli ladet, noe som er eksemplifisert i h.h.v. figur 1A og 1B. Det må presiseres at kurven i figur 1B er basert på en forenklet teoretisk betraktning der kitosanets struktur og vannets ionestyrke ikke er tatt med i beregningene. Kurven vil derfor kunne se noe anderledes ut ved direkte måling (Strand et al. 2001a).



Figur 1. A) Eksempel på zetapotensialets pH-avhengighet i et råvann; Årnes Vannverk. B) Den teoretisk beregnede ionisasjonsgraden av kitosan med en dissosiasjonskonstant,  $pK_a=6.6$ . Ved pH under 4.6 vil flere enn 99% av aminogrupeene ha positiv ladning. Stiplingen av kurven indikerer at kitosan normalt ikke er løselig ved pH-verdier over ca 7.

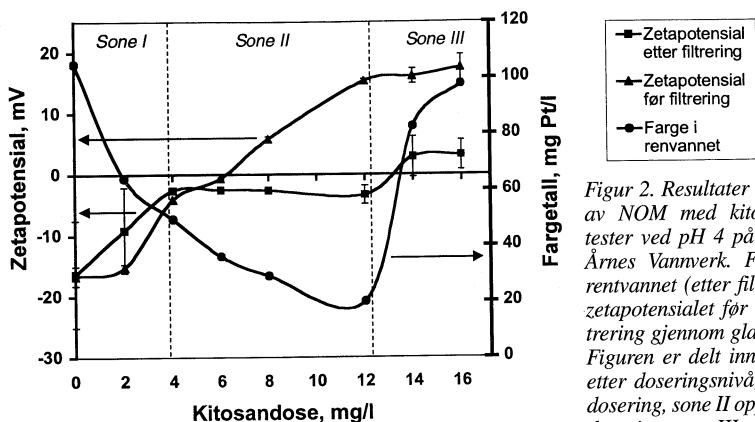
Den viktigste metodiske begrensningen til Zetamaster er at den ikke er i stand til å måle partikler i den nedre delen av det kolloidale området (<10 nm). En omfattende undersøkelse av 10 norske drikkevannskilder viste at hovedvekten av humuskolloidene var ca. 2 nm eller mindre i diameter (Lead et al. 1999), og at i størrelsesorden 50-65% av fargetallet kunne tilskrives partikler i råvannet som var mindre enn 8 nm (molekylvekt på ca 50 kD) (Ratnaweera et al. 1999). Dette innebærer at en stor andel av partiklene ikke blir registrert før de allerede har begynt å koagulere med andre partikler. Hvis det anses som nødvendig, kan vannets totale kolloidale ladning bli målt ved hjelp av kolloidal titrering (Kawamura et al. 1967).

## Undersøkelse av koaguleringsmekanismer ved felling med kitosan

Ved Årnes Vannverk i Nes kommune (Akershus) har man, på grunn av problemer med avhending av aluminiumsholdig slam, ønsket å finne alternative

koagulanter til dagens bruk av Ekoflock-90. Kitosan har vært ansett som en aktuell kandidat, men man har samtidig vært klar over at råvannets høye fargetall på 120 mg Pt/l kunne være et problem. Som ledd i et større prosjekt har NIVA utført koaguleringsforsøk med kitosan i jar-tester. Zetapotensialet ble inkludert i testene som en enkel basis for vurderingene av faktorer det ville være mest hensiktsmessig å justere for å optimalisere koaguleringen med kitosan. Forsøkene ble utført i 1-L begerglass med 60 s hurtig innblanding (400 rpm) av kitosan (F<sub>A</sub>=0.12), etterfulgt av 10 min. flokkulering under rolig omrør (30 rpm) og 5 min. sedimentering før vannet ble filtrert gjennom et glassfiberfilter (GF/C). Fargetallet ble målt i rentvannet, mens zetapotensialet ble målt både rett før og etter filtreringen.

Resultatene fra jar-testene ved fellingings-pH 4 er vist i figur 2. For en forsøksvis tolkning av resultatene, kan figuren deles inn etter tre soner etter doseringsnivå; lav dose (sone I), opp til optimal dose (sone II) og overdose (sone III).



Figur 2. Resultater etter felling av NOM med kitosan i jar-tester ved pH 4 på råvann fra Årnes Vannverk. Fargetallet i rentvannet (etter filtrering) og zetapotensialet før og etter filtrering gjennom glassfiberfilter. Figuren er delt inn i tre soner etter doseringsnivå; sone I lav dosering, sone II opp til optimal dosering, sone III overdosering.

Sone I: Det er slående at ved en dosering på 2 mg kitosan/l hadde de utfelte partiklene et tilnærmet upåvirket zetapotensial i f.h.t råvannet, mens nær 50% av fargen var fjernet. Dette utelukker ladningsnøytralisering som mekanisme for aggregeringen, men både flekk-koagulering og brobygging er mulig. Den lave doseringen gjorde sannsynligvis at det meste av kitosanet lå skjult inne i aggregatene og dermed ikke bidro til å nøytralisere aggregatenes overflatepotensial. Det noe mindre negative zetapotensialet i rentvannet, og tilhørende store standardavviket, antyder at noe adsorbent kitosan også lå blottlagt.

Av rent statistiske grunner er det sannsynlig at de største kolloidene vil være overrepresentert i de først utfelte aggregatene; de har størst overflateareal (= kontaktflate) og massefart, noe som gir høyere kollisjonsfrekvens og effekt pr kollisjon. Dette blir selvforsterkende når partiklene aggregerer. Antall nødvendige aggregeringer for å gi et tilstrekkelig stort aggregat til å fjernes inne i filteret er også lavere. Det er derfor ikke overraskende at ca 70% av turbiditeten ble fjernet med en kitosandosering på 2 mg/l.

Sone II: Det er tydelig at koaguleringen forgikk uanfektet av at zetapotensialet på de utfelte partiklene gikk fra et negativt til et positivt fortegn i sone II, og dermed nok en klar indikasjon på at ladningsnøytralisering ikke er en dominerende mekanisme. Det etter hvert ganske høye positive zetapotensialet til de utfelte aggregatene og den relativt lineære nedgangen i fargetall med

økende kitosandosering antyder at dette potensialet hadde liten direkte innflytelse på koaguleringen. Det er derfor naturlig å anta at brobygging må ha vært den helt dominerende mekanismen ved høy kitosandosering, mens flekk-koagulering kunne ha vært en sentral mekanisme så lenge den elektrostatiske frastøtingen var relativt lav.

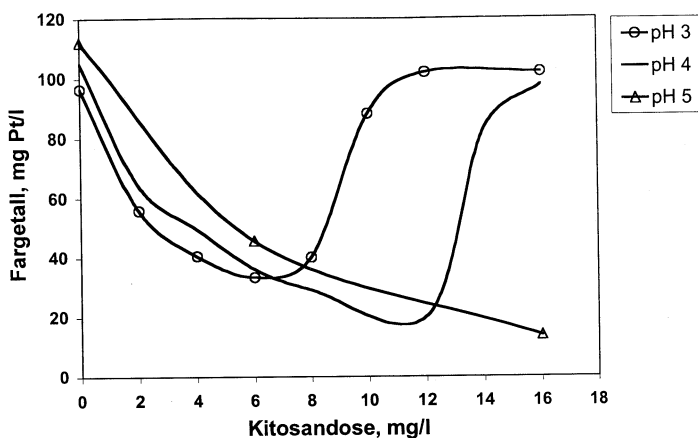
Fjerningen av de største partiklene gjør at rentvannet etter hvert blir "fattig" på registrerbare partikler (>10 nm). Det "flate" og svakt negative zetapotensialet som ble målt i rentvannet ved doseringer i området 4-12 mg kitosan/l gir visse indikasjoner på de (målbare) partiklene som ble igjen kan ha hatt relativt hydrofob karakter. Dette ble ikke forsøkt verifisert ved måling av partiklenes hydrofobisitet og størrelsesfordeling, men observasjonen bringer et interessant spørsmål på banen; i hvilken grad bør de ulike humusstoffenes hydrofobe karakter være bestemmende for valg av polymer og koaguleringsforhold? Det er kjent at de aromatiske forbindelsene tilfører humusstoffene en viss hydrofob karakter. Bolto et al. (1999) rapporterte at blant kationiske polymerer med høy ladningstetthet var det de med minst polar struktur som var best til å fjerne den mest hydrofobe NOM-fraksjonen. Kitosans hydrofobisitet kan økes ved å øke acetyleringsgraden ( $F_A$ ). I forsøk med koagulering av *Escherichia coli* med kitosan med ulik  $F_A$ , fant Strand et al. (2001) at kitosanet med høyest  $F_A$  (0.62) var den mest effektive koagulanten for felling av de negativt ladete bakteriene.

Sone III: Ved overdosering flatet zetapotensialet målt før filtrering noe ut. Det ser ut til at en (midlertidig?) grense for hvor mye kitosan som kunne adsorberes var nådd. Ved å bygge videre på argumentasjonsrekken fra sone II, skyldtes den nå forhindrete brobyggingen mellom kolloidene enten at det ikke var ledige plasser for interkolloidal adsorpsjon av flere polymerkjeder eller at de nå "tette" polymernetverkene uten på kolloidene forhindret kolloidene i å møtes.

Et lite sidesprang til koagulerings pH-avhengighet kan muligvis gi en indikasjon på hva som må regnes som begrensende faktor for destabiliseringen. Figur 3 viser fargetall i rentvannet etter felling med kitosan i jar-tester på det samme vannet ved pH 3, 4 og 5. Det fremgår at den umiddelbare effekten av å øke pH ved en gitt dosering hadde en relativt liten (nega-

tiv) innvirkning, mens mengden kitosan som kunne tilsettes før overdosering inntraff økte dramatisk. Av figur 1B fremgår det at kitosan er tilnærmet fullstendig ladet i hele dette pH-området, mens figur 1A viser at råvannets zetapotensial blir mer negativt med økende pH i hele pH-området det er snakk om. Økt pH gir altså kolloider med høyere ladningstetthet. Det ser med andre ord ut til at antall mulige adsorpsjonssteder for kitosan kan være den begrensende faktoren for videre brobygging.

En kanskje ikke så overraskende, men likevel interessant observasjon er at overdoseringen sammenfalt med en overgang fra et negativt til et positivt zetapotensial i rentvannet. Når kolloidene ikke lenger aggregerer vil de heller ikke fjernes i filteret, og deres nå reverserte overflateladning blir målt i "rentvannet". Jeg skal komme tilbake til dette senere i artikkelen.



Figur 3. Resultater etter felling av NOM med kitosan i jar-tester ved pH 3, 4 og 5 på råvann fra Årnes Vannverk. Fargetallet i rentvannet målt etter filtrering gjennom glassfiberfilter.

## Kombinert felling med kitosan og JKL

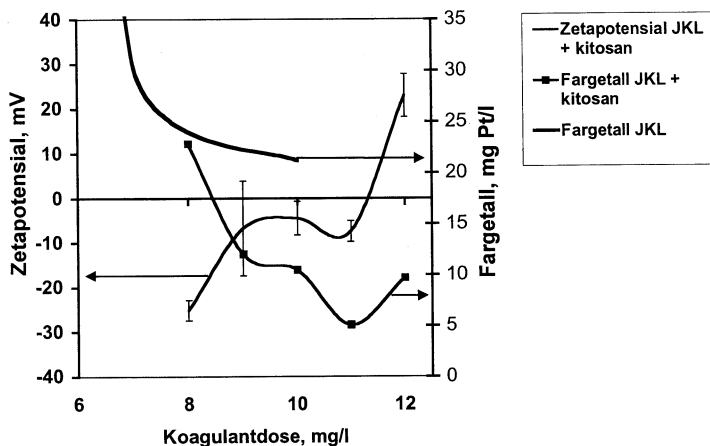
Som det fremgår av figur 2 kom vi ikke lenger ned i fargetall enn knapt 20 mg Pt/l med en kitosandosering på 12 mg/l ved fellings-pH 4. Noe lenger ned kunne vi komme ved å øke pH og dermed mulighet for å tilsette mer kitosan. Men på grunn av kitosans noe ugunstige pris, var det også et ønske om å holde kitosandoseringen nede på et rimelig nivå. I stedet for å øke antall bindingssteder for kitosan, som ville vært en naturlig konsekvens av argumentasjonen ovenfor, ønsket vi å øke effektiviteten av kitosan som (brobyggende) koagulant.

Det har blitt rapportert om synergistisk effekt mellom kationiske polymerer og aluminium-baserte koagulanter (Bolto et al. 1999) og jernoksyder (Bolto et al. 2001) ved felling av NOM. Ved vannverket hadde de tidligere testet ut jernkloridsulfat (JKL) som eneste fellingsmiddel, men måtte da opp i så høye JKL-konsentrasjoner at de fikk problemer med driftingen av filterene. Vi ønsket derfor å undersøke effekten av en kombinert felling med jern for om mulig å redusere kitosanforbruket (og JKL-forbruket) og samtidig få bedret fargefjerningen. Ulike doser kitosan sammen med en konstant JKL-dose på 5 mg Fe/l ble testet i jar-tester (JKL ble tilsatt først under hurtig omrøring i 60 s, etterfulgt av 60 s hurtig innblanding av kitosan, ellers som i øvrige jar-tester). Som figur 4 viser, var det mulig å komme ned til et fargetall på

5 mg Pt/l ved en kombinasjon av 6 mg kitosan/l og 5 mg Fe/l ved pH 5. Konsentrasjonen av restjern var da 0.2 mg Fe/l (dvs noe høyere enn kravet på <0.1 mg Fe/l). Spesielt interessant var det at den samme doseringen av JKL (5 mg Fe/l) alene ikke ga noen målbar aggregering av partikler (dvs ingen slamproduksjon, bestemt ved veiing av slam avsatt på glassfiberfilterene), samtidig som restjern-konsentrasjonen i vannet var på 3.4 mg Fe/l. Kombinasjonen av JKL og kitosan ga øyensynlig en betydelig synergistisk effekt med hensyn på fargefjerningen.

I dette forsøket ble ikke zetapotensialet målt før de utfelte partiklene ble filtrert fra vannet, men fra forløpet til zetapotensialet i rentvannet kan man med noe forbehold anta at begrensningen for koaguleringen var den samme som når kitosan ble brukt alene; manglende adsorpsjonssteder for kitosan. Som figur 4 viser, sammenfalt overdoseringen også i dette tilfellet med en overgang fra et negativt til et, i dette tilfellet stort, positivt zetapotensial i rentvannet. Dette indikerer et høyt positivt zetapotensial i vannet før filtrering, og at en betydelig positiv ladning fulgte med de partiklene som ikke aggregerte i tilstrekkelig grad til å bli fjernet i filteret. Det ville vært fristende å gå videre i argumentasjonen, men det måtte i så fall i stor grad basert seg på spekulasjoner. Det som er tydelig er at JKL, sannsynligvis i form av ulike former av løste jernhydroksider, førte til en mer effektiv utnyttelse av kitosanet.





Figur 4. Resultater etter felling av NOM med JKL alene og med kombinasjoner av JKL (5 mg Fe/l) og kitosan i jar-tester ved pH 5 på råvann fra Årnes Vannverk. Zetapotensialet og fargetallet ble målt i rentvannet etter filtrering gjennom glassfiberfilter. Koagulantdose angir totalkonsentrasjonen av koagulant (JKL + kitosan) i hvert enkeltforsøk.

For vannverket viste resultatene at det var mulig å få en betydelig bedret fargefjerning med samtidig redusert dosering av koagulant. Tilsvarende fargefjerning med JKL alene krevde i underkant av 14 mg Fe/l (testet i fullskala på vannverket). Resultatene fra jar-testene tydet på at slamproduksjonen kunne reduseres med ca 55% i forhold til dagens bruk av Ecoflock-90 (aluminiumhydroksyklorid) ved å benytte kombinasjonen 5 mg Fe/l og 6 mg kitosan/l. De samlede resultatene fra dette forsøket er publisert i en tilgjengelig NIVA-rapport (Vogelsang og Liltved 2001).

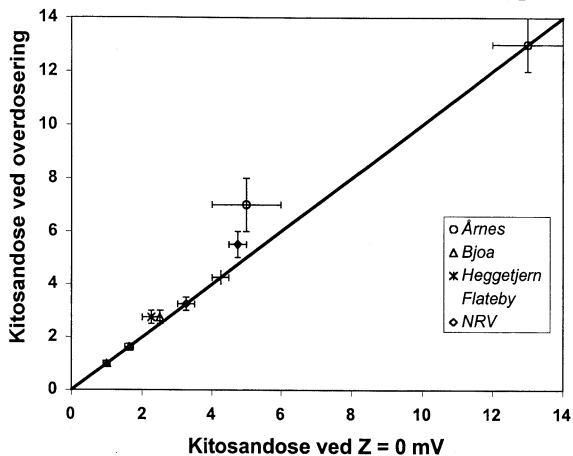
### Zetapotensialet som driftsparameter?

Punktet for overdosering vil alltid være av interesse, og ut fra resultatene referert ovenfor ser både zetapotensial før og etter filtrering ut til å kunne gi en god indikasjon på når overdosering

vil kunne inntreffe. Som nevnt innledningsvis kan partikkeltettheten ha stor betydning for hvilken mekanisme som dominerer under koaguleringen, så for å få en indikasjon på hvor allmenngyldig den ovenfor beskrevne sammenhengen mellom rentvannets zetapotensial og overdosering med kitosan er, testet vi en del ulike overflate-råvann fra norske vannverk med råvannsfarger fra 26 mg Pt/l til 120 mg Pt/l. Figur 5 oppsummerer disse undersøkelsene, der resultatene er plottet inn i diagrammet som kitosandosen der zetapotensialet i rentvannet gikk over fra å være negativt til å være positivt (x-aksen) mot kitosandosen som ga overdosering indikert ved betydelig redusert fargefjerning (y-aksen). Alle fellingene ble gjort innenfor pH-området 3-5. Ut fra de små avvikene fra den "ideelle" korrelasjonslinjen, ser det ut til at den nevnte sammenhengen kan ha bred gyldighet.

Det er likevel på sin plass med en advarsel: Vi kjenner ikke til når korrelasjonen ikke gjelder. Det er derfor nødvendig å igjen poengtere at kitosanets struktur kan ha stor betydning for hvilken koagulerings-

mekanisme som vil dominere. I de ovenfor omtalte forsøkene ble den samme kitosan-typen brukt i alle eksperimentene, og gyldigheten er derfor, i det minste foreløpig, begrenset til å gjelde denne typen kitosan.



Figur 5. Resultater fra felling av NOM med kitosan på råvann fra noen norske vannverk.. Kitosan-konsentrasjonen der zetapotensialet i rentvannet gikk over fra å være negativt til positivt (x-aksen) er plottet mot kitosankonsentrasjonen ved overdosering målt som farge i rentvannet (y-aksen). Den rette linjen angir et ideelt korrelasjonsforhold mellom de to konsentrasjonene på 1:1.

Resultatene antyder at zetapotensialet vil kunne brukes som en operasjonell parameter for optimalisert styring av vannverk. Prøvene kan tas direkte fra utløpet på filteret, hvor en positiv verdi vil angi overdosering. Videre studier vil anslå hvor følsom denne metoden er i forhold til dagens måling av turbiditet og farge. Supplerende prøveuttak like før innløpet til filteret vil kunne gi gode indikasjoner på nødvendig dosering ved store variasjoner i belastning. Om dette er realistisk for norske vannverk i en nær fremtid er imidlertid tvilsomt, da Zetamaster er et følsomt instrument som stiller relativt høye krav til omgivelsene, og anskaffelse innebærer (foreløpig) en relativt høy investering.

Produsenter av denne typen instrumenter har riktignok indikert at en forenklet og mer robust måleenhet vil kunne bli produsert, hvis en slik bred anvendelse blir aktuell. En større innvending er likevel at den oppstilte korrelasjonen utelukkende baserer seg på data oppnådd i jar-tester der separeringsenheten har bestått av glassfiberfiltere. Det er langt fra uvanlig å oppleve relativt betydelige avvik mellom resultater oppnådd på laboratoriebenken og de man får ute på fullskala vannverk. Dette kan nok ofte spores tilbake til den langt større kompleksiteten i fullskala-anlegget, og da spesielt de ulike dybdefiltrene som er i bruk. Forholdene inne i filteret og filter-

materialet selv kan gi endrede betingelser for koaguleringen. Dette kan ha direkte konsekvenser for korrelasjonen ovenfor, siden mye av responsen (f.eks endring i fargetall) på en handling (f.eks økt dosering av kitosan) kan skyldes prosesser som ligger skjult inne i filteret.

Men innenfor forskningen av kolloiders og andre partiklers stabilitet burde flere se mulighetene som ligger i å måle zetapotensialet. Kombinert med en adekvat karakterisering av vannets innhold av naturlig organisk materiale vil man ha et verktøy som vil gjøre oss bedre i stand til å se inn i fellingprosessen "sorte bokser".

## Referanser

- 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. *Wat. Sci. Tech.* 40 (9), s. 71-79.
- Bolto B., Dixon D., Eldridge R., og King S. 2001. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Wat. Res.* 35 (11), s. 2669-2676.
- Chaplain V., Janex M.L., Lafuma F., Graillat C. og Audebert R. 1995. Coupling between polymer adsorption and colloidal particle aggregation. *Colloid Polym. Sci.* 273, s. 984-993.
- Gregory J. 1973. Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *J. Colloid. Interface Sci.* 42 (2), s. 448-456.
- Gregory J. 1989. Fundamentals of flocculation. *Flocculation*, 19 (3), s. 185-230.
- Gregory J. og Sheiham I. 1974. Kinetic aspects of flocculation by cationic polymers. *Br. Polym. J.* 6, s. 47-59.
- Kawamura S., Hanna G.P. og Shumate K.S. 1967. Application of colloid titration technique to flocculation control. *J. AWWA* august 1967, s. 1003-1013.
- Lead J.R., Balnois E., Hosse M., Menghetti R. og Wilkinson K.J. 1999. Characterization of Norwegian natural organic matter: size, diffusion coefficients, and electrophoretic mobilities. *Environmental International*, 25 (2/3), s. 245-258.
- Mohn H. 2001. Biofilm og vannkvalitetsendringer i ledningsnett – nye erfaringer og kunnskaper. Innlegg holdt på Vannforsyningskonferansen 2001.
- Ratnaweera H., Hiller N. og Bunse U. 1999. Comparison of the coagulation behavior of different norwegian aquatic NOM sources. *Environmental International*, 25 (2/3), s. 347-355.
- Strand S.P., Tømmeraas K., Vårum K.M. og Østgaard K. 2001. Electrophoretic light scattering studies of chitosans with different degrees of N-acetylation. *Biomacromolecules*, in press.
- Strand S.P., Vandvik M.S., Vårum K.M. og Østgaard K. 2001. Screening of chitosans and conditions for bacterial flocculation. *Biomacromolecules*, 2(1), s. 126-133.
- Vogelsang C. og Liltved H. 2001. Bruk av kitosan og kitosan/JKL for fjerning av humus ved Årnes vannverk A/L – resultater fra jar-tester. NIVA-rapport 4390-2001.
- Vårum K.M., Anthonsen M.W, Nordtveit R.J., Ottøy M.H. og Smidsrød O. 1994. Structure-property relationships in chitosans. *Chitin World*, s. 166-174.