

## Innledning

Et av de mest dominerende problemer i norsk drikkevannsforsyning, er vannets humusinnhold. Humus er betegnelsen for en samling av lang-kjedede, organiske forbindelser som gir vannet en karakteristisk gul-brun farge som er velkjent i myrområder og i skogstjern. For høyt humusinnhold i drikkevann er negativt av flere årsaker. I tabellen nedenfor er det gitt en oversikt over egenskaper ved humus og hvilke problemer disse fører til i drikkevann (etter Gjessing).

Tabell 1. Humusens egenskaper og problemer disse fører til i drikkevann.

Humusens egenskaper	Problemelementer	Potensielle helseproblemer
Farge/Organisk stoff	Gul-brun farge	Estetisk
	Slamdannelse	Estetisk
	Begroing	Mikroorganismer
Reagerer med klor	Dannelse av klorerte forbindelser (THM og MX)	Øket kreftisiko Øket mutagenitet
	Komplekseringsegenskaper	Aluminium Org.og uorg. mikroforurensn. Korrosjon
Absorpsjon av UV-stråling	UV-absorpsjon	Redusert effekt av UV- desinfeksjon
Adsorpsjon av strålingsenergi	Mineralisereing	Mindre farge (positivt)
	Bleking	Mer biotilgjengelig karbon
	Øket fettløselighet	Mer biotilgjengelig
Energikilde for mikroorganismer	Mikrobiologisk vekst og slamdannelse i ledningsnettet	Estetisk Allergen-dannelse

Fargen er i seg selv negativ idet den gir vannet et uestetisk utseende. Det er settes derfor krav til fargetallet i drikkevann (20 mg Pt/l). Humus er organisk stoff og høyt humus-innhold gir derfor automatisk høyt COD<sub>Mn</sub>/TOC-innhold. Det behøver derimot ikke være slik at høyt innhold av organisk stoff innebærer høyt humus-innhold idet det organiske stoffet kan være lavmolekylært stoff som ikke gir farge. Dersom humusvann kloreres, dannes det klororganiske forbindelser, som er helseskadelige. Enkelte stoffer er også mutagene.

En svært stor andel av vannverkene i Norge er små. F.eks. er ca 70 % av antall vannverk for mindre enn 1.000 personer. En stor andel av disse vannverkene er private andelsvannverk. Svært mange av de små vannverkene har en utilfredstillende vannkvalitet, både fysisk/kjemisk og hygienisk. Ofte er vannet sterkt farget som følge av humus-innholdet og abonnentene ved slike vannverk må ofte (særlig i sommerhalvåret) oppfordres av lokale helsemyndigheter om å koke vannet. De mindre lokale vannverk forsyner normalt også den lokale næringsmiddelindustri som meierier, slakterier og fiskeforedlingsbedrifter (f.eks. fiskeoppdrett).

Spesielt langs kysten finnes det mange vannverk av denne typen. I disse distriktene er det ofte svært vanskelig å finne tilstrekkelige mengder med grunnvann, og vannverkene eneste mulighet til å komme ut av den dårlige situasjonen, er å behandle vannet. Det betyr at vannets innhold av

farge og organisk stoff må reduseres (humusfjerning) samtidig som at vannets bakterieinnhold må fjernes (desinfeksjon).

Det finnes en rekke metoder for fjerning av humus og for desinfeksjon. Felles for alle disse metodene er imidlertid at de er forbundet med ulike ulemper, spesielt når de brukes på små vannverk. Tabell 2 viser en oversikt over norske humusfjerningsanlegg.

Tabell 2. Oversikt over norske humusfjerningsanlegg.

Behandlingsmetode	Antall anlegg	Typisk størrelsesområde (m <sup>3</sup> /d) (Tall i parentes: Største anlegg)
Koagulering	85	100 – 20.000 (40.000)
Fullrensing	11	5.000 - 20.000 (40.000)
Direktefiltrering	74	200 – 20.000 (35.000)
Konvensjonell	35	1.000 – 20.000
3-media (m/CaCO <sub>3</sub> )	10	1.000 – 5.000
1-media (m/CaCO <sub>3</sub> )	29	100 – 1.500
Membranfiltrering	65	100 – 4.000 (10.000)
Ionebytting	12	200 – 800 (800)
Ozonering/biofiltrering	1	200
Totalt	ca 170 e	50 – 40.000

Som det fremgår dominerer koaguleringsanlegg og membranfiltreringsanlegg. Spesielt den siste metoden har hatt mye vind i seilene i de senere år. Metoden er imidlertid relativt kostbar og dessuten egner den seg ikke der vannkilden er begrenset.

En alternativ metode, som ble foreslått ved Institutt for vassbygging, NTNU, er ozonering/biofiltrering. Det ble gjort innledende forsøk med metoden ved instituttet i årene 1994-95 og det ble gitt forskningsstøtte til SINTEF/NTNU fra drikkevannsprogrammet for årene 1996-99. Som det fremgår av tabellen, ble det allerede i den første perioden bygget et anlegg på Nes i Fosen og dette anlegget har blitt fulgt opp i forskningsperioden i tillegg til at forsøk i pilot-skala har blitt gjennomførte.

## Kort presentasjon av ozonering/biofiltrering

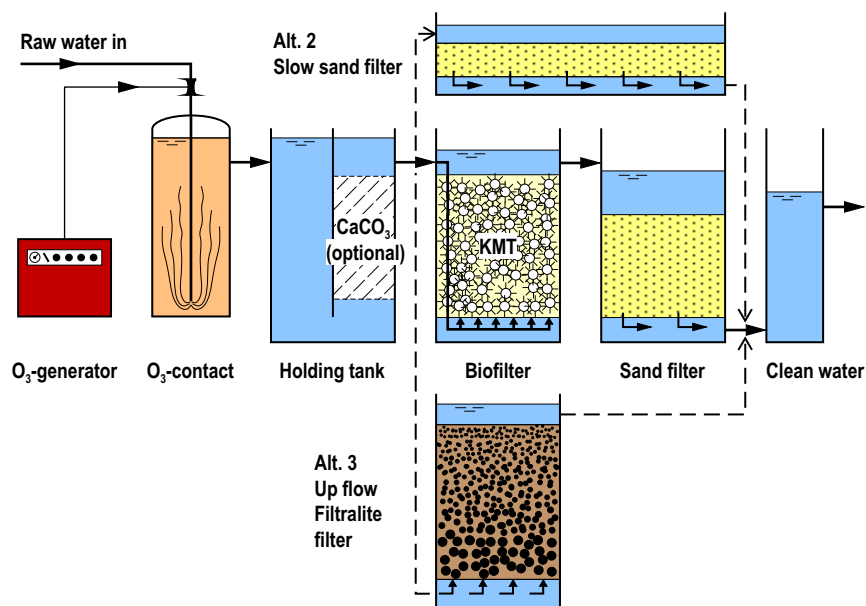
Humus er i utgangspunktet biologisk tungt nedbrytbart organisk stoff. Det er jo nettopp sluttproduktet av naturens nedbrytning. Når humusvann ozoneres spaltes imidlertid humusmolekylene slik at andre mindre organiske molekyler dannes. Dette fører for det første til en bleking av vannet (fargefjerning) men også til et større vekstpotensiale i vannet fordi en del av disse er lett biologisk nedbrytbare. Dette er årsaken til at man ofte opplever vekst på nettet etter en ozonering dersom vekstpotensialet ikke reduseres (konferer det gamle Aurevann vannverk i Bærum).

Dette fenomenet kan imidlertid utnyttes til behandling av humusvann dersom man legger tilrette for at den biologiske omsetning får skje i renseanlegget i stedet for på nettet. Det er dette prinsippet metoden med ozonering/biofiltrering bygger på. Prinsippet er vist i Figur 1.

Vannet tilsettes ozon fra en ozongenerator, som produserer ozon fra luft (eller oksygen) ved en elektrisk utlading. Ozonet kontaktes med vannet i en kontakttank. Reaksjonen er svært hurtig men for at alt ozonet skal reagere ferdig benyttes en viss oppholdstid i en oppholdstank før vannet ledes til et biofilter. pH vil synke noe som følge av ozontilsettingen og det kan være behov for å øke pH før biofilteret ved f.eks. å la vannet passere et marmorfilter. Biofilteret kan være av ulike typer. I prosjektet ved SINTEF/NTNU har tre hovedløsninger blitt undersøkt :

1. Biofilteret består av en tank fylt med bæreelementer for biofilm (Kaldnes medie) som gir et grovt filter med lite falltap plassert foran et separasjonsfilter (sandfilter med fin sand). Oppholdstid biofilter: 15-30 min. Filterhastighet sandfilter :  $2 - 7 \text{ m h}^{-1}$ , avhengig av type filter (en.media, to-media etc).
2. Biofilteret og separasjonsfilteret er integrert i et langsomsandfilter med lav belastning (filterhastighet  $0,2 - 0,4 \text{ m h}^{-1}$ )
3. Biofilteret og separasjonsfilteret er integrert i et oppstrøms Leca-filter (Filtralite) med gradering grov til fin i strømningsretningen. Filterhastighet ca  $5 \text{ m h}^{-1}$ .

## Flow diagram ozon/biofiltration plants



Figur 1. Prinsipiell oppbygning av anlegg basert på ozonering/biofiltrering

Anlegget på Nes i Fosen er oppbygget i henhold til løsning 1 over. Diplomstudenter ved NTNU gjennomførte forsøk i anlegg i henhold til løsning 2 over. Dette ledet fram til løsning 1 og bygging av anlegget på Nes. Senere har vi gjennomført forsøk med løsning 3 i pilot-skala.

## **Kort beskrivelse av prosjektet gjennomført i Drikkevannsprogrammet**

Prosjektet har vært oppdelt i 5 delprosjekter.

**I delprosjekt 1: Ozonering og ozoneringsprodukter** har man kommet frem til metoder for bestemmelse av nødvendig ozon-dose, karakterisert hvilke stoffer som dannes ved ozonering av humusvann og kartlagt hvilken innflytelse ozoneringen har på andre av vannets karakteristika som har betydning (f.eks. pH og alkalitet).

**I delprosjekt 2: Biologisk omsetning av biodegradérbart stoff** er ulike metoder for karakterisering av biodegradérbart organisk stoff analyserte. Man har kommet til at den beste metoden i dette tilfellet er å analysere direkte på de organiske ozoneringsprodukter (aldehyder og ketosyrer) som dannes ved ozoneringen. Videre er omsetningen av organisk stoff i biofiltre med ulike filtermaterialer analysert og kinetikkstudier er gjennomførte.

**I delprosjekt 3: Prosessutforming og -dimensjonering** er det gjennomført studier som har ledet fram til utformings- og dimensjoneringsanbefalinger for ozon-kontaktreaktor, pH-korreksjonsenhet (kalsiumkarbonat-filter), biofilter, separasjonsfilter

**I delprosjekt 3: Biostabilitet** har man kartlagt hvordan sammensetningen av vannet har vært etter behandling mht biostabilitet (vekstpotensial). To delstudier har blitt gjennomførte; (1) Biostabilitetsbestemmelser basert på kimtall og enzymaktivitet, (2) Omsetning av biodegraderbare ozoneringsprodukter (OBP) hvor vi har brukt GC-analyser for bestemmelse av restkonsentrasjoner av OBP.

**I delprosjekt 5: Full-skala oppfølging - Nes vannverk** er behandlingseffektiviteten i anlegget i tidsserier basert på data fremskaffet både av Vannrensegruppa, NTNU/SINTEF og Næringsmiddeltilsynet, som en del av den ordinære vannkvalitetskontrollen. Driftsproblemer knyttet til ozongeneratoren, er spesielt fulgt opp. Generelt er erfaringene med de enkelte anleggsdeler kartlagt.

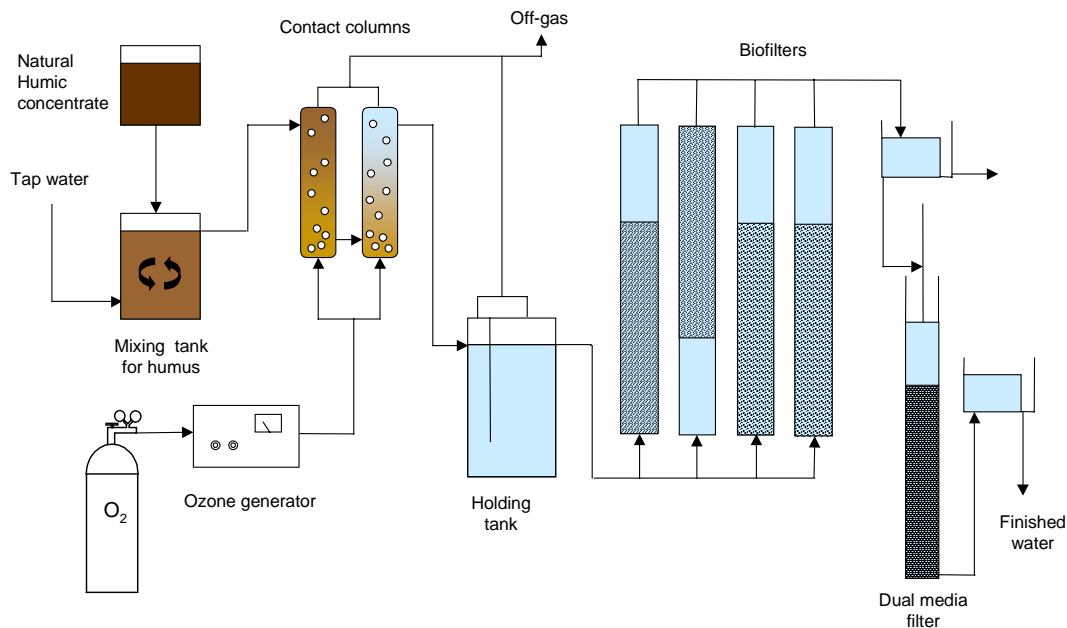
I dette foredraget skal vi konsentrere oss om å presentere resultatene fra studiene av den biologiske omsetningen av de organiske ozoneringsproduktene. Andre deler av prosjektet er publisert andre steder (se publikasjonslister).

## **Biologisk nedbrytning av ozonert humus i biofiltre**

Flere alternative biofilmmedia for behandling av ozonert humusvann ble studert i pilot-skala (Melin *et al.*, 1999). Fire parallelle oppstrømsbiofiltre ble brukt for å studere effekten av bærematerialet. En av dem var fylt med Kaldnes media (KMT) laget fra polyetylen. KMT-mediet brukes ved rensing av avløpsvann og har vist seg å være et godt bærematerialet for biofilm, og skulle derfor også egne seg til drikkevannsbehandling. Vanlig KMT medie er laget av polyetylen (tetthet  $0,95 \text{ kg m}^{-3}$ ) og vil derfor flyte på toppen av filteret. Det ble også gjort forsøk med KMT medie laget av PVC som har tetthet av  $1,45 \text{ kg m}^{-3}$  og følgelig plasserer seg i bunnen av filteret. Denne mediet er også brukt i fullskala-anlegget på Nes. Andre media, som ble brukt i forsøkene, var marmor og Filtralite NC (lagt av as Norsk Leca).

Typisk norsk overflatevann er bløtt og har lav pH. Marmor kan øke pH og alkalitet og gjøre miljøet mer optimalt for mikrobiell vekst. Filtralite har stor porøsitet og høyt internt areal som bakteriene kan vokse på og skulle derfor være et godt egnet filtermedium i biofiltre. Kornstørrelsen av marmor og Filtralite NC var 6-8 mm.

Figur 2 viser flyteskjema for pilotanlegget. Ozondosen i forsøkene var ca 1,5-1,7 mgO<sub>3</sub> mgTOC<sup>-1</sup>. Oppholdstiden i biofilteret var 30-40 min. Renseeffekten ble studert i to forsøksperioder. Den første forsøksperioden begynte 3,5 uker etterat biofiltrene var tatt i drift og varte en måned. Den andre forsøksperioden begynte når biofiltre hadde vært i drift for 4,5 måneder og perioden vart 4 måneder.



Figur 2. Skjema av ozonering-biofiltrering pilotanlegg.

Det har vist seg at antall av bakterier i vannet som kommer ut fra biofilter kan være høyt. For å unngå etterklorering i ozonering/biofiltreringsanlegg, ville det være ønskelig å kunne fjerne mesteparten av bakterie fra vannet gjennom en god partikkelseparasjon, selv om det sannsynligvis ikke vil være patogener i vannet fra biofilter pga den forutgående ozoneringsprosessen som gir fullstendig desinfeksjon. Bakteriene ut fra biofilteret stammer fra normal heterotrof vekst i biofilteret.

I den andre eksperimentelle perioden ble tomediafilter med høyere filterbelastning benyttet. Tomediafilter hadde Filtralite (0,8-1,6 mm) på toppen og sand (0,4-0,8 mm) i bunnen. Filterhastigheten var 7,5 m h<sup>-1</sup>.

Tabell 3 viser resultater fra de to forsøksperiodene. Ozoneringen var meget effektiv mht fargefjerning. Gjennomsnittlig 83-86 % av fargen var fjernet etter ozonkontaktkolonnene og det var ingen ytterligere fjerning i biofiltrene. En del av det organisk karbon (TOC) ble fjernet i ozonering (16-24 %) og ytterligere fjerning fant sted i biofiltrene (17-30 % fra ozonert vann). I den første perioden var TOC fjerningen i KMT filtrene litt lavere enn i de andre biofiltrene. Det så ut at det tok lengre tid å utvikle full biologiske aktivitet i KMT filtrene.

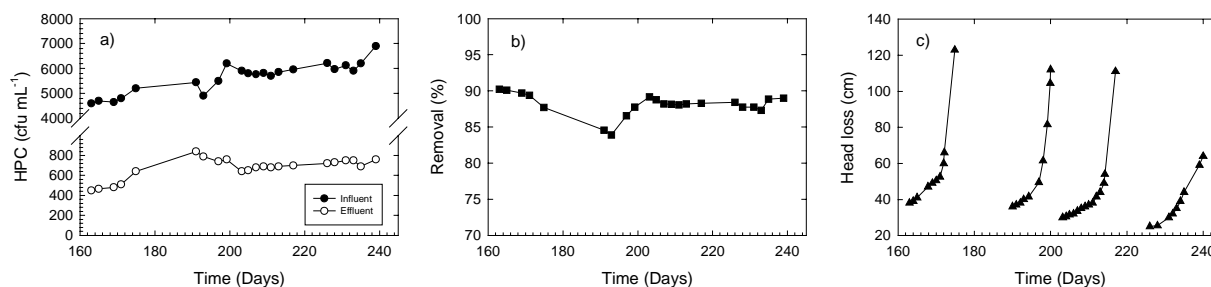
Etter fire og halv måneder kunne man imidlertid ikke se noen forskjell mellom de ulike biofiltrene. I tomediafilteret hente det ingen fjerning av organisk stoff. Selv om det må ha vært biologiske aktivitet også i tomediafilter, indikerer resultatene at det ikke finnes mer biodegraderbar organisk stoff i vannet etter biofiltrering. Total TOC fjerningen i prosessen var 37-41 %.

Tabell 3. Gjennomsnittlige analyseresultater fra to forsøksperiodene med ulike biofiltre.

	Period	Raw water	Ozonated	KMT (1.45)	KMT (0.95)	Filtralite NC	Marble	Before DMF	After DMF
TOC (mg l <sup>-1</sup> )	1	4.42	3.7	3.01	3.04	2.6	2.67		
	2	3.61	2.76	2.25	2.24	2.24	2.29	2.27	2.24
COD <sub>Mn</sub> (mgO l <sup>-1</sup> )	1	6.98	4.27	4.07	3.81	3.25	3.25		
	2	5.01	3.26	2.88	2.77	2.79	2.78	2.67	2.58
Turbidity (NTU)	1	0.29	0.3	0.2	0.18	0.2	0.2		
	2	0.28	0.19	0.26	0.23	0.28	0.24	0.26	0.23
Colour (mgPt l <sup>-1</sup> )	1	42.5	7.2	6.4	7.4	7.7	7.2		
	2	47.8	6.7	7.4	7.7	7.6	8.6	7.3	7.1
UV <sub>254</sub> (E/m)	1	18.5	4.4	4.1	4.2	3.7	3.9		
Heterotrophic Counts (cfu ml <sup>-1</sup> )	1	160	0	810	580	790	805		
	2	106	0	7780	8660	4420	5480	5280	610

DMF = Dual-media filter

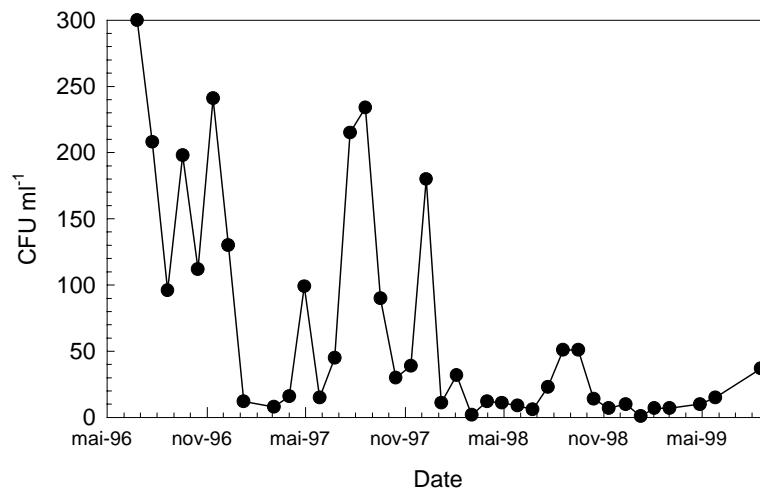
Tabell 3 viser at kimtallet var meget høyt i biofiltret vann i løpet av den andre forsøksperioden. Resultater fra et annen KMT biofilter viste at kimtallet økte de første to månedene i behandlet vann, mens verdiene etter det stabiliserte seg. Dette kan være indikasjon på hvor lang tid det tar å få steady-state biofilm i biofilter. Tabell 1 viser også at kimtallet i vannet fra KMT filtre var mye høyere enn med Filtralite og marmor filtre. KMT har åpen struktur og holder ikke bakterie like godt tilbake som filtre med granulært media.



Figur 3. Kimtall inn til og ut fra tomediafilter (a), fjerning av kimtall i filter (b) og falltap i filter (c).

Tomediafilter fjernet gjennomsnittlig 88% av heterotrofe bakterier fra vannet og renseseffekten var jevn gjennom en hel filtersyklus uten gjennombrudd (Figur 3). Kimtallet i filtrert vann var imidlertid fremdeles høyere enn det man ønsker å ha i drikkevann. Studiene med andre typer

av filtre (sandfilter, multimedialfilter) har vist tilsvarende resultater (Coward, 1996). Ved Nes vannverk har prosessen med sandfilter etter biofilter imidlertid fungert meget bra. Figur 4 viser heterotroft kimtall i vannprøver tatt fra ledningsnet. I lang tid målte man noe høye kimtall verdier, men i begynnelsen av 1998 begynte analyser stadig å vise lave antaller. Fordi man ikke har tatt prøver i fra renseprosessen i de siste årene, er det ikke sikkert hvorfor kimtall var høyere i starten. En årsak kan være, at biofilm som vokste i ledningsnettet før ozonering/biofiltreringsanlegg ble tatt til bruk, langsomt har blitt fjernet.



Figur 4. Heterotroft kimtall i vann fra ledningsnettet ved Nes vannverk.

Når fjerning av ozoneringsbiprodukter ble analysert, viste resultatene 87-90 % fjerning av aldehyder og 83-86 % av ketonesyrer uten merkbare forskjeller i ulike biofiltre. Konklusjonen fra disse studiene var at valg av filtermedium var av mindre betydning i steady-state biofiltre for fjerning av organiske stoff fra ozonert vann, selv om de hadde forskjellige spesifikke arealer. Det kan bety at en oppholdstid på en halv time er mer enn nødvendig og at lavere oppholdstider (og høyere belastning) kunne vært brukt. For å studere effekten av filterbelastning og oppholdstid, ble flere belastningseksperimenter gjort i pilotanlegget (Melin and Ødegaard, submitted). Målet var også å utvikle modell for dimensionering av biofilter.

Hver belastningseksperimenter ble gjort i løpet av en til to dager. Etter at prøve ble tatt fra biofilteret, ble oppholdstiden redusert og man ventet minst fire oppholdstider før neste prøve ble tatt. Forsøkene ble gjort i biofiltre som hadde KMT(0,95), Filtralite NC med kornstørrelse av 6-8 mm og Filtralite NC med kornstørrelse av 0,5-2,5 mm som biofilm media. Bare ozoneringsbiprodukter ble analysert fordi disse kan analyseres med større nøyaktighet enn TOC. Det ble derfor antatt at fjerning av ozoneringsbiprodukter kunne brukes som indikasjon for fjerning av biodegraderbar stoff fra ozonert vann.

Belastningsforsøkene ble gjort med ozondoser fra 0,5 til 1,2 mgO<sub>3</sub> TOC<sup>-1</sup> for også å studere effekten av innløpskonsentrasjonen på renseseffekten. Figur 8 i innlegget av Melin *et al.* "Dannelse av desinfeksjonsbiprodukter ved klorering og ozonering av humusvann" i dette kurset viser konsentrasjonen av forskjellige ozoneringsbiprodukter i disse eksperimentene.

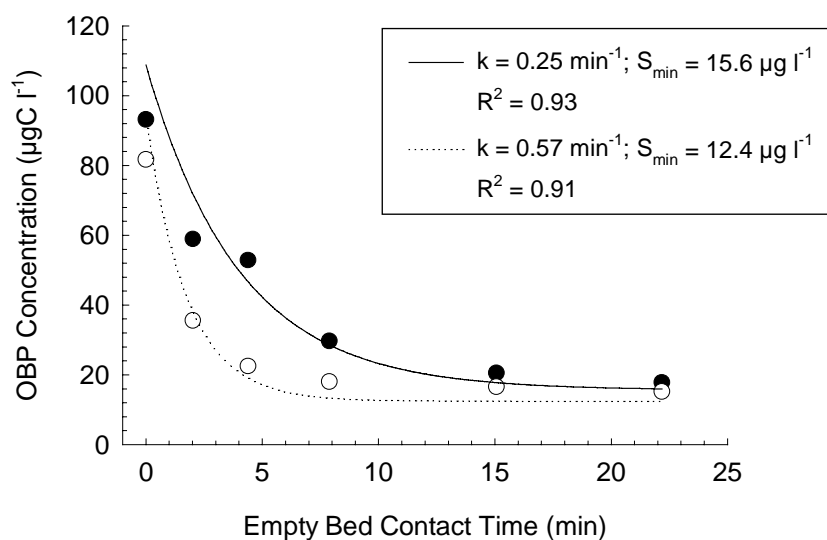
Oppholdstiden varierte fra 6,2 min til 48 min. Acetaldehyd er ikke inkludert i resultatene fordi konsentrasjonen vanligvis var så lav at den ikke var av betydning i denne sammenheng.

Et enkel første-ordens modell ble brukt for å modellere fjerning av ozoneringsprodukter i biofiltre:

$$S_{out} = S_{in}e^{-k\theta} + S_{min}$$

hvor  $S_{out}$  er konsentrasjon i biofilter utløp, ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $S_{in}$  er konsentrasjon i biofilter innløp ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $S_{min}$  er minimum substrat konsentrasjon som opprettholder en steady-state biofilm i biofilteret ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ),  $k$  er første-ordens hastighetskonstant ( $\text{min}^{-1}$ ), og  $\theta$  er oppholdstid (min).

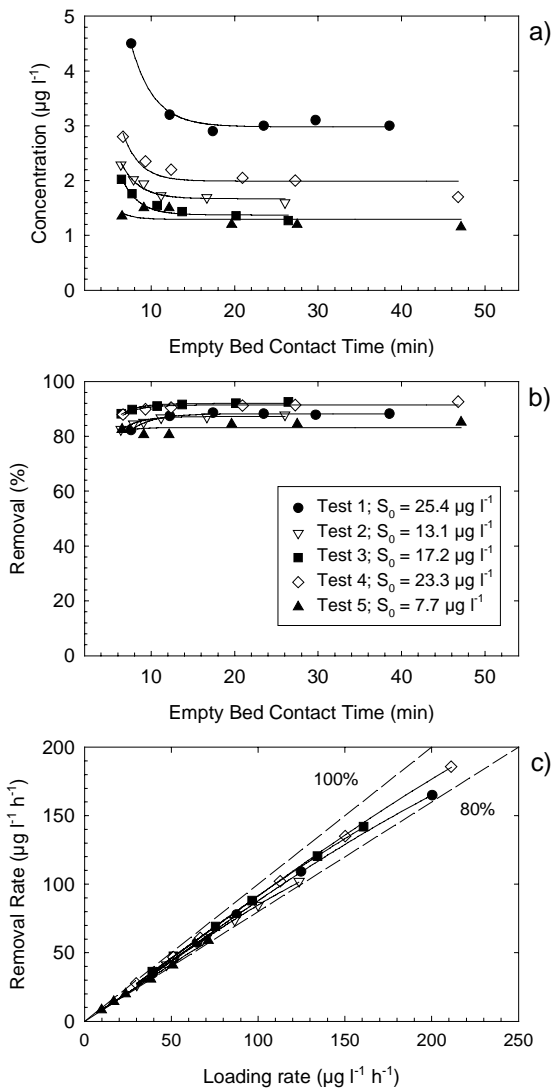
Begrepet begrensende konsentrasjon ( $S_{min}$ ) ble introdusert i biofilmmodeller av Rittmann og McCarty (1980). Det betyr at det finnes en begrensende konsentrasjon av substrat som en steady-state biofilm kan ikke fjerne. Med lavere konsentrasjon enn  $S_{min}$  får bakteriene ikke nok energi til å vokse. Figur 5 illustrerer dette. Figuren viser konsentrasjonen av ozoneringsbiprodukter tatt fra forskjellige prøvepunkter langs biofilter, 1 dag og 21 dager etter tilbakespyling. Konsentrasjon av ozoneringsbiprodukter er kalkulert som summen av organiske karbon. Fjerning av biprodukter langs biofilteret er også tilpasset til modellen. Man kan se at fjerning av biprodukter skjer fortere etter 21 dager, kanskje fordi en del av biomassen blir fjernet under spyling av filter og vokser tilbake etterpå. Selv om fjerningshastigheten doubles i løpet av tre uker, er konsentrasjon av biprodukter i utløpet av biofilter nesten det samme. Dette indikerer at det eksisterer en begrensende konsentrasjon ( $S_{min}$ ). Lavere enn denne kan de organiske ozoneringsproduktene ikke fjernes. Uten  $S_{min}$  kunne man ikke passe modellen til resultater. Andre studier har også vist at det kan finnes begrensende konsentrasjoner for fjerning av BDOC, AOC og karboksylsyrer i biofiltre (Huck *et al.*, 1994; Gagnon *et al.*, 1997).



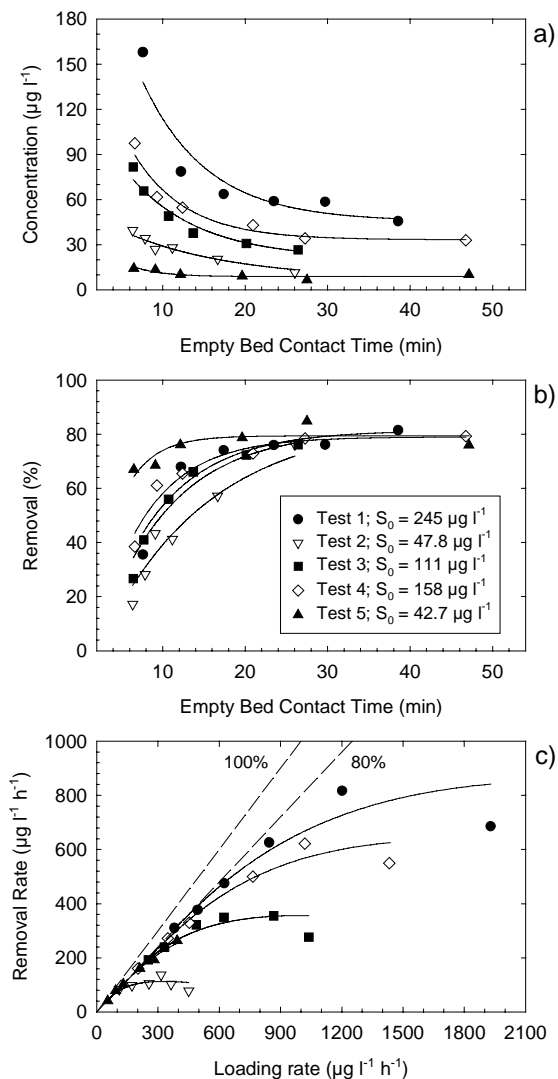
Figur 5. Fjerning av ozoneringsbiprodukter (som summen av organiske karbon) langs Filtralite HC biofilter en dag (●) og 21 dager (○) etter tilbakespyling. Linjer presenterer pasning av modell.



Resultatene fra belastningsforsøkene viste at forskjellige ozoneringsbiprodukter oppførte seg på forskjellige måter når belastningen ble øket. Figurer 6 og 7 viser effekten av oppholdstid og belastning på fjerning av formaldehyd og ketomalonsyre i Filtralite biofilter med forskjellige konsentrasjoner i ozonert vann. Fjerning av formaldehyd var veldig lite influert av forskjellige belastninger. Ketomalonsyre var mest sensitiv overfor økende belastning blant de analyserte ozoneringsbiprodukter. Ved de korteste oppholdstider (høyeste belastningene) så man at fjerningen av ketomalonsyre begynte å avta. Det kan kanskje skyldes til at bakteriene bruker forbindelser som er lettere biodegraderbare ved høyere belastning. Innflytelsen av belastning på de andre ozoneringsbiprodukter var noe i mellom av disse to (formaldehyd og ketomalonsyre).



Figur 6. Fjerning av formaldehyd i belastningsforsøkene i Filtralite biofilter. Linjer viser pasning av modell til resultater.



Figur 7. Fjerning av ketomalonsyre i belastningsforsøkene i Filtralite biofilter. Linjer viser pasning av modell til resultater.

Hvis man kalkulerer den gjennomsnittlige fjerningshastighetene, får man følgende rekkefølge mht fjerning av ozoneringsbiprodukter ( $\text{min}^{-1}$ ): formaldehyd (0.39) > druesyre (0.31) > metylglyoksal (0.22)  $\approx$  glyoksal (0.21)  $\approx$  aceton (0.19)  $\approx$  glyoksylsyre (0.19) > ketomalonsyre (0.10).  $S_{\min}$  varierte også i mellom de forskjellige ozoneringsbiprodukter men, som Figurer 6-8 viser, var de også forskjellig ved de forskjellige innløpskonsentrasjoner. Tabell 4 viser rekken av  $S_{\min}$  konsentrasjoner i de aktuelle eksperimentene og viser hva slags konsentrasjoner man kan vente ut fra biofilteret. Hvorfor  $S_{\min}$  er mindre ved lavere innløpskonsentrasjon, er ikke helt klart, men en årsak til dette kan være at disse biofiltre hadde vært i drift med den høyest utprøvde ozondose og ozoneringsbiproduktkonsentrasjoner. Rittmann and McCarty (1981) og Rittmann and Brunner (1984) har vist at hvis innløpskonsentrasjon til biofilter avtar, kan man se lavere  $S_{\min}$  konsentrasjon fordi biofilmen er ikke i steady-state, men har overskudd av biomass i forhold til substrat.

Tabell 4.  $S_{\min}$  konsentrasjoner for ulike ozoneringsbiprodukter (OBP).

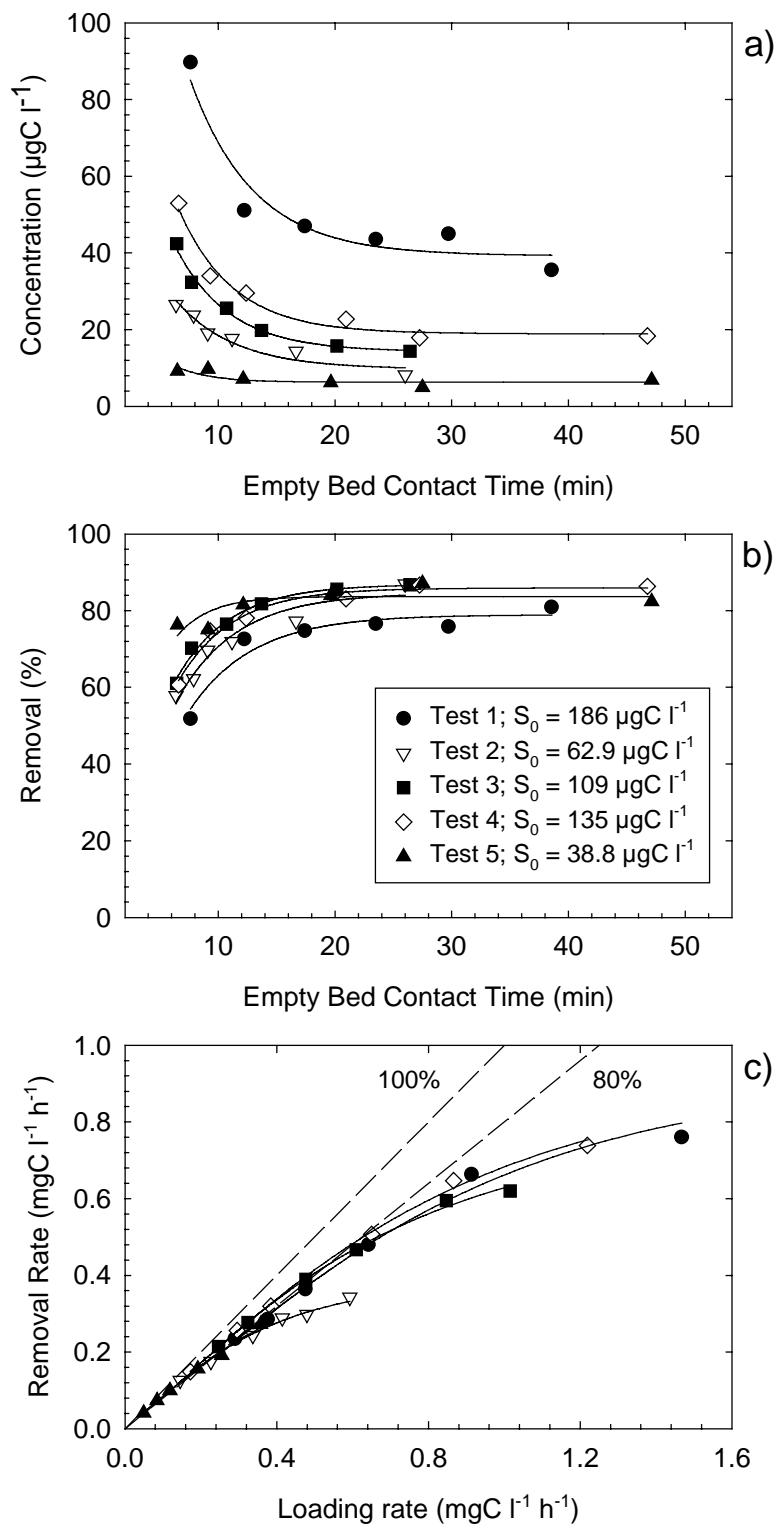
OBP	$S_{\min}$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	OBP	$S_{\min}$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
Formaldehyd	1.0 - 3.0	Glyoksylsyre	4,8 - 30
Glyoksal	<1 - 4,6	Druesyre	2,7 - 27
Metylglyoksal	<1 - 2,2	Ketomalonsyre	7,0 - 45
Aceton	<1 - 1,5		

Man kan anta at ozoneringsbiproduktene som ble analyserte presenterer forskjellige komponenter i biodegraderbar fraksjon av organisk karbon i ozonert vann. Formaldehyd var, for eksempel, lett biodegraderbar mens ketomalonsyre ble fjernet med mye lavere hastighet. Summen av analyserte ozoneringsbiprodukter kan derfor antas å være mest representativ for hele den biodegraderbare fraksjon av organisk karbon i ozonert vann. Figur 8 viser en modell tilpasning for summen av ozoneringsbiprodukter i Filtralite filter og viser at modellen stemmer veldig godt med resultatene, totalt sett. Under en viss oppholdstid begynner renseseffekten å avta kraftig. Den oppholdstid hvor dette skjer varierer med innløpskonsentrasjon og ozoneringsbiprodukt fra ca. 10 min til 20 min. Figurene viser også at lengre oppholdstid ser ikke ut til å gi vesentlig bedre renseseffekt. En oppholdstid på 20 min ser ut å være tilstrekkelig for biofiltre som behandler ozonert humusvann.

I og med at de eksperimentene som er omtalt over, var basert på eksperimenter som ble gjennomført i løpet av en til to dager, ble langtidseksperimentene også gjennomført i et annet pilot anlegg (Melin and Ødegaard, 1999). Filtralite NC ble valgt som filtermateriell med kornstørrelse av 0,5-2,5 mm. I et parallelt biofilter ble en annen type av Filtralite testet (HC). Filtralite HC har høyere tetthet og det var antatt at man etter flere tilbakespyling kunne få en god gradering av partikler slik at de større partikler ville befinne seg i bunnen av filteret og de mindre partikler på toppen. Det skulle gi bedre bedre slamlagringskapasitet og dermed lengre filtergangtid og lengre oppholdstid for biomassen i filteret..

Tabell 5 og 6 viser resultater fra de forsøkene som ble gjort. Vanligvis var forsøksperiodene 2-3 uker og biofiltrene ble tilbakespylt mellom hvert eksperiment. Vannet hadde et meget høy fargetall ( $50 \text{ mgPt l}^{-1}$ ) men en periode ble det kjørt med fargetall  $30 \text{ mgPt l}^{-1}$ . De oppholdstider man analyserte varierte fra 11 til 54 min. Mesteparten av tiden brukte man en ozondose på  $1,1 \text{ mgO}_3 \text{ TOC}^{-1}$  men i noen eksperimenter ble ozondosen økt for å få bedre

fargereduksjon. Ozondoseringen ble da 1,7 mg O<sub>3</sub>/mg TOC, som var litt høyere enn forutsatt.



Figur 8. Fjerning av ozoneringsbiprodukter i belastningsforsøkene i Filtralite biofilter kalkurert som summen av organiske karbon. Linjer viser pasning av modell til resultater.

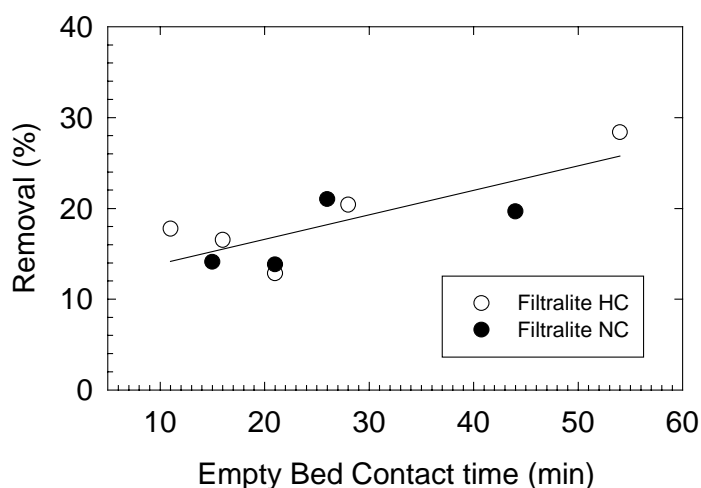
Tabell 5. Forsøksbetingelser og organisk karbon (TOC) fjerning i Filtralite filtre.

	EBCT (min)	Filter velocity (m h <sup>-1</sup> )	Ozone dosage (mgO <sub>3</sub> mgTOC <sup>-1</sup> )	TOC (mg l <sup>-1</sup> )			Change in head loss (cm)	Time (Days)
				Raw water	Ozonated	Biofilter		
Filtralite NC								
	44	2.4	1.1	4.99 ±0.14	4.68 ±0.24	3.76 ±0.13	1	20
	26	4.0	1.7	4.74 ±0.28	4.14 ±0.29	3.27 ±0.11	25	18
	15	6.9	1.1	4.97 ±0.08	4.54 ±0.13	3.90 ±0.16	9	15
	21	5.1	1.0	3.23 ±0.11	3.04 ±0.19	2.62 ±0.03	13 (61)*	21
Filtralite HC								
	54	2.0	1.7	5.01 ±0.39	4.44 ±0.45	3.18 ±0.09	-	2
	28	3.7	1.7	4.64 ±0.18	4.02 ±0.09	3.20 ±0.09	2	15
	16	6.8	1.1	4.97 ±0.08	4.54 ±0.13	3.79 ±0.09	4	15
	11	10	1.1	4.99 ±0.14	4.68 ±0.24	3.85 ±0.17	65	20
	21	5.1	1.0	3.23 ±0.11	3.04 ±0.19	2.65 ±0.08	3 (12)*	21

N = Number of analyses

\* = Change in head loss after 31 days in parenthesis

Figur 9 viser fjerningen av organisk karbon fra ozonert vann i Filtralite forsøkene. Ozon doseringen var høyere i eksperimentene med oppholdstider på 26, 28 og 54 min og de kan vise høyere reduksjon fordi ozoneringen da produserte mer biodegraderbar stoff. Forsøkene med 21 min oppholdstider ble gjort med lavere råvann-TOC og kan ha hatt mindre biodegraderbar stoff. Det er derfor vanskelig å bruke bare TOC fjerning for å vurdere effektiviteten av biofiltre.



Figur 9. Fjerning av TOC fra ozonert vann i Filtralite biofiltre med forskjellige oppholdstider.

Tabell 7 og Figur 10 viser fjerning av ketonsyrer fra ozonert vann. Selv om det ser ut at fjerningen blir mindre med kortere oppholdstid, er forskjellene i fjerning meget små. Det eneste unntak er ketomalonsyre i Filtralite NC filteret med oppholdstid av 15 min. En dag etter tilbakespyling var ketomalonsyre konsentrasjon ca 100 µg l<sup>-1</sup> i vannet fra Filtralite NC filteret og det tok over 7 dager før konsentrasjonen sankt ned til det samme nivået som

Filtralite HC hadde (ca.  $40 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Dette var den største forskjell mellom de ulike Filtralite filter-materialene og betyr at Filtralite HC kan brukes med høyere belastning.

# Optimalisering av vannbehandling basert på ozonering og biofiltrering

(16)

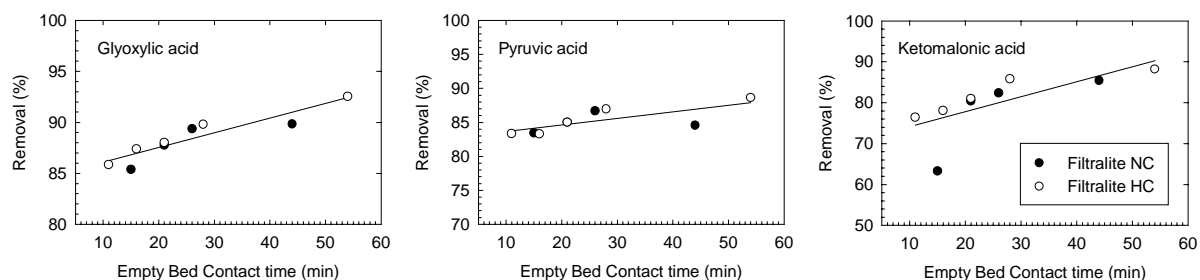
Esa Melin, SINTEF og Hallvard Ødegaard, NTNU

Tabell 6. COD, Farge og UV-absorpsjon i råvann, ozonert vann og biofiltrert vann.

	EBCT min	COD <sub>Mn</sub> mgO l <sup>-1</sup>			Colour mgPt l <sup>-1</sup>			UV-absorbance E m <sup>-1</sup>		
		Raw water	Ozonated	Biofilter	Raw water	Ozonated	Biofilter	Raw water	Ozonated	Biofilter
Filtralite NC	44	6.26 ± 0.36	4.34 ± 0.31	3.81 ± 0.33	50.4 ± 0.7	13.0 ± 0.6	12.5 ± 0.4	NA	NA	NA
	26	5.95 ± 0.22	3.83 ± 0.26	3.15 ± 0.18	51.1 ± 0.8	9.1 ± 1.2	8.9 ± 1.2	23.38 ± 0.24	8.25 ± 0.28	7.09 ± 0.18
	15	6.56 ± 0.26	4.40 ± 0.30	4.11 ± 0.14	50.9 ± 1.0	12.3 ± 0.5	12.1 ± 0.5	NA	NA	NA
	21	4.09 ± 0.43	2.99 ± 0.31	2.76 ± 0.33	30.3 ± 0.6	8.6 ± 0.2	8.3 ± 0.3	15.41 ± 0.44	7.92 ± 0.21	7.21 ± 0.14
Filtralite HC	54	5.91 ± 0.32	3.98 ± 0.31	3.08 ± 0.17	51.9 ± 0.1	8.9 ± 0.1	8.1 ± 0.4	23.62 ± 0.10	8.33 ± 0.03	6.79 ± 0.20
	28	5.97 ± 0.21	3.78 ± 0.24	3.17 ± 0.13	50.8 ± 0.7	9.1 ± 1.4	8.9 ± 1.2	23.27 ± 0.19	8.22 ± 0.35	7.04 ± 0.26
	16	6.56 ± 0.26	4.40 ± 0.30	4.05 ± 0.21	50.9 ± 1.0	12.3 ± 0.5	12.2 ± 0.5	NA	NA	NA
	11	6.26 ± 0.36	4.34 ± 0.31	3.91 ± 0.33	50.4 ± 0.7	13.0 ± 0.6	13.0 ± 0.6	NA	NA	NA
	21	4.09 ± 0.43	2.99 ± 0.31	2.87 ± 0.37	30.3 ± 0.6	8.6 ± 0.2	8.3 ± 0.3	15.41 ± 0.44	7.92 ± 0.21	7.22 ± 0.12

Tabell 7. Konsentrasjoner av ketonsyrer i ozonert og biofiltrert vann.

	EBCT min	Influent Concentration (µg l <sup>-1</sup> )			Effluent Concentration (µg l <sup>-1</sup> )		
		Glyoxylic acid	Pyruvic acid	Ketomalonic acid	Glyoxylic acid	Pyruvic acid	Ketomalonic acid
Filtralite NC	44	85.5 ± 16.6	67.3 ± 6.1	193 ± 26	8.7 ± 2.1	10.4 ± 3.7	28.1 ± 4.1
	26	81.8 ± 10.8	81.1 ± 4.4	254 ± 41	8.7 ± 1.9	10.8 ± 1.2	44.7 ± 11.6
	15	89.6 ± 10.2	71.2 ± 4.0	182 ± 39	13.1 ± 2.9	11.8 ± 2.0	66.8 ± 29.8'
	21	76.8 ± 5.3	48.7 ± 3.6	146 ± 7	9.4 ± 1.7	7.3 ± 1.0	28.6 ± 2.7
Filtralite HC	54	71.0 ± 2.3	79.2 ± 2.4	219 ± 52	5.3 ± 0.2	9.0 ± 1.5	25.8 ± 5.7
	28	87.3 ± 8.6	82.1 ± 5.1	272 ± 24	8.9 ± 1.6	10.7 ± 0.7	38.6 ± 4.5
	16	89.6 ± 10.2	71.2 ± 4.0	182 ± 39	11.3 ± 2.4	11.9 ± 2.3	39.9 ± 7.0
	11	85.5 ± 16.6	67.3 ± 6.1	193 ± 26	12.1 ± 3.2	11.2 ± 2.6	45.5 ± 17.1
	21	76.8 ± 5.3	48.7 ± 3.6	146 ± 7	9.2 ± 1.9	7.2 ± 1.0	27.7 ± 2.8



Figur 10. Fjerning av ketonsyrer i Filtralite biofiltre med forskjellige oppholdstider.

Formaldehyd og glyoksal var de eneste aldehyder i utløpet fra biofiltrert vann med konsentrasjoner som var større enn  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Tabell 8). Formaldehyd-fjerningen var uavhengig av oppholdstid. Vanligvis var konsentrasjonen av glyoksal lavere enn  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  men ved oppholdstider under 16 min økte konsentrasjonen. Resultatene viser likevel at aldehydkonsentrasjoner i biofiltrert vann vil være veldig lave.

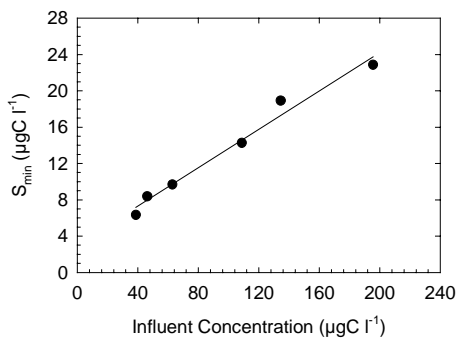
Tabell 8. Formaldehyd og glyoksal konsentrasjoner i ozonert og biofiltrert vann.

	EBCT min	Influent Concentration ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )		Effluent Concentration ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	
		Formaldehyde	Glyoxal	Formaldehyde	Glyoxal
Filtralite NC					
	44	$21.0 \pm 1.4$	$9.5 \pm 0.5$	$1.6 \pm 0.1$	<1
	26	$23.7 \pm 0.9$	$10.1 \pm 0.7$	$1.6 \pm 0.2$	<1
	15	$22.3 \pm 1.3$	$12.6 \pm 0.7$	$1.4 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.7$
	21	$23.4 \pm 0.9$	$10.2 \pm 0.8$	$1.5 \pm 0.2$	<1
Filtralite HC					
	54	$24.4 \pm 0.2$	$9.9 \pm 0.6$	$1.6 \pm 0.0$	<1
	28	$23.4 \pm 0.9$	$10.2 \pm 0.8$	$1.5 \pm 0.1$	<1
	16	$22.3 \pm 1.3$	$12.6 \pm 0.7$	$1.8 \pm 1.1$	$1.9 \pm 0.2$
	11	$21.0 \pm 1.4$	$9.5 \pm 0.5$	$1.8 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.3$
	21	$23.4 \pm 0.9$	$10.2 \pm 0.8$	$1.5 \pm 0.1$	<1

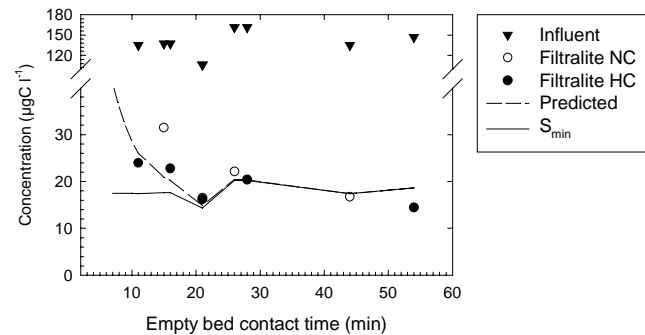
Til slutten ble modellen brukt på de resultatene som var oppnådd med Filtralite NC og HC filtrene. Fordi konsentrasjonene av ozoneringsbiprodukter varierte i ozonert vann, ble  $S_{\min}$  kalkulert for hver oppholdstid fra Figur 11, som viser resultatene fra de tidligere forsøkene. Figur 12 viser hvordan modellen passer til resultatene når man bruker en k-verdi på  $0,25 \text{ min}^{-1}$ . Resultatene er kalkulert som summen av analyserte biprodukter. Modellen passer meget bra til resultatene selv om man gjerne skulle ha hatt resultater med kortere oppholdstider for å se effekten av oppholdstid bedre. Uansett ser man at med oppholdstid over 20 min er utløpskonsentrasjon det samme som  $S_{\min}$ . Med kortere oppholdstid viser modellen at konsentrasjonen av biprodukter blir større enn  $S_{\min}$  i utløpet. Dette betyr at man da begynner å slippe ut biodegraderbar stoff fra biofilteret. Selv om forskjellen er veldig liten

Esa Melin, SINTEF og Hallvard Ødegaard, NTNU

ved oppholdstider mellom 10 og 20 min, bør man dimensionere biofilter for en oppholdstid på 15-20 min for å være sikker på at man produserer biologisk stabil vann.



Figur 11.  $S_{\min}$  som funksjon av innløpskonsentrasjon.



Figur 11. innløps- og utløpskonsentrasjoner i Filtralite biofiltrene med  $S_{\min}$  og kalkulert utløpskonsentrasjon.

## Konklusjoner

1. Prosjektet har vist at ozonering er en meget interessant metode for fjerning av humus i drikkevann både fordi metoden er meget enkel å drive, den bruker ingen eksterne kjemikalier og den er meget kostnadseffektiv. Det er også en betydelig fordel at prosessen ikke produserer noe avfallsprodukt i form av slam eller kjemikalierester.
2. Det primære målet med behandlingen, vil være å fjerne fargen i vannet samtidig med at råvannet desinfiseres, samt å stabilisere vannet biologisk og ikke primært å komme ned til lavest mulig innhold av organisk stoff
3. Prosjektet har frembragt dimensjoneringskriterier som vil kunne brukes til dimensjonering men ytterligere utprøving med ulike konsepter (ozon-kontaktsystemer, biofiltre, separasjonsfiltre etc) er ønskelig for å optimalisere prosessen
4. Forskingen som er presentert i dette foredraget viser at man kan analysere direkte på ozoneringsbiprodukter (aldeyder og ketosyrer etc) når man skal beskrive prosessen og vannets stabilitet.



## Referanser til dette foredraget

1. Coward, J. E. (1996) *Optimization of filter Design for the Filtration of Biofiltered/Ozonated Water*. Hovedoppgave, Institutt for Vassbygging, NTNU, Trondheim.
2. Gagnon, G. A., Booth, S. D. J., Peldszus, S., Mutti, D., Smith, F. and Huck, P. M. (1997) Carboxylic Acids: Formation and Removal in Full-Scale Plants. *J. Am. Wat. Works Assoc.* **89**(8), 88-97.
3. Huck, P. M., Zhang, S. and Price, M. L. (1994) BOM Removal during Biological Treatment: a First Order Model. *J. Am. Wat. Wks Assoc.*, **86**(6), 61-71.
4. Melin, E. S. and Ødegaard, H. (1999) Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. In the proceedings of "The International Workshop on Removal of Humic Substances from Water", June 24-25, 1999, Trondheim, Norway.
5. Melin, E. S. and Ødegaard, H. The Effect of Biofilter Loading Rate on Removal of Organic Ozonation By-Products (submitted for publication in Water Research).
6. Melin, E. S., Bohne, R. A., Sjøvold, F. and Ødegaard, H. (1999) Treatment of Ozonated Water in Biofilters Containing Different Media. In the proceedings of the *IAWQ/IWA Conference on Biofilm Systems*, October 17-20, 1999, New York, USA.
7. Rittmann, B. E. and McCarty P. L. (1980) Model of Steady-State Biofilm Kinetics. *Biotechnol. Bioeng.* **22**, 2343-2357.
8. Rittmann, B. E. and McCarty P. L. (1981) Substrate Flux into Biofilms of Any Thickness. *J. Environ. Eng.* **107**, 831-849.
9. Rittmann, B. E. and Brunner, C. W. (1984) The Nonsteady-State-Biofilm Process for Advanced Organics Removal. *J Wat. Pollut. Control Fed.* **56**, 874-880.

## Referanser til publikasjoner som er resultat av prosjektet

Følgene publikasjoner er/blir publiserte som et resultat av prosjektet :

1. Ødegaard, H.: "The development of an ozonation/biofiltration process for the removal of humic substances". In : *Graham and Collins (eds): Advances in slow sand and alternative biological filtration*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1996.
2. Melin, E.S. and Ødegaard, H.: "Ozonation/biofiltration process for small community treatment plants – Case study in Nes community, Norway". Poster presented at the *19'th Biennial conference of IAWQ*, Vancouver, Juni 21-26, 1998.
3. Melin, E.S. and Ødegaard, H. : "Removal of organic ozonation by-products (OBP's) in biological filters" *VAR-forskningsdagene 98*, NTNU 8.-9. juni 1998, TAPIR Forlag
4. Eikebrokk, B. : "Fjerning av humus ved koagulering-direktefiltrering, og ozonering-biofiltrering" *Den 1. Nordiske Vannforsyningskonferansen*, Kristiansund, 26-28 mai 1998
5. Ødegaard, H.: "Processes and methods for removal of humic substances from water - An overview based on Norwegian experiences". *Proc. Int. Conf. on Removal of Humic Substances from Water*, Norwegian University of Science and Technology, Norway, 24.- 26. June, 1999 (to be published also in *Wat.Sci.Tech.*)

6. Melin, E.S. and Ødegaard, H.: "Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay Aggregates filters". Proc. Int. Conf. on Removal of Humic Substances from Water, Norwegian University of Science and Technology, Norway, 24.- 26. June, 1999 (to be published also in *Wat.Sci.Tech.*)
7. Melin, E.S. and Ødegaard, H.: "The effect of biofilter loading rate on removal of ozonation by-products". Submitted to *Water Research*
8. Melin, E.S. and Ødegaard, H.: "Operation of small full-scale ozonation-biofiltration treatment plant" Submitted to *Ozone Science and Engineering*.
9. Melin, E.S., Bohne, R.A., Sjøvold, F. and Ødegaard, H. "Treatment of Ozonated Water in Biofilters Containing Different Media". Proc. the *IAWQ/IWA Conference on Biofilm Systems*, October 17-20, 1999, New York, USA.

### Referanser til hovedoppgaver som er et resultat av prosjektet

Det er skrevet 9 hovedoppgaver for siv.ing.-studiet i tilknytning til prosjektet:

1. D.O. Vold og R. Rian: "Ozonering av humusvann med etterfølgende biologisk nedbrytning i biofilter" Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1993-23, desember 1993.
2. M. Hammarstrøm: "Endring i biostabilitet i humusvann som følge av foroksidasjon med ozon og etterfølgende biologisk nedbrytning i biofilter" Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1994-26, desember 1994.
3. R.Paulsen: "Driftsoppfølging - Nes Vassverk, Bjugn". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1994-33, desember 1994.
4. E. Rossvoll: "Vurdering av filteroppbygging ved drikkevannsfiltrering etter ozonering/-biofiltrering". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1994-28, desember 1994.
5. L. Benjamin: "Ozonation and biofiltration of humic water". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1995-24, desember 1995.
6. J.E.Coward: "Optimization of filter designs for the filtration of biofiltered/ozonated water" Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1993-33, desember 1996.
7. G.Leseth: "Ozonering av humusvann som forbehandling i en vannbehandlingsmetode basert på ozonering/biofiltrering". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1996-30, desember 1996.
8. F. Sjøvold: "Ozonering/biofiltrering av humusvann. Vurdering av ulike filtermedier basert på metoder for karakterisering av biologisk stabilitet". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1996-37, desember 1996.
9. Ø.Kolstad: "Behandling av humusvann med ozonering/biofiltrering. En analyse av CaCO<sub>3</sub>-filter for pH-korreksjon, og oppstrøms biofilter med Filtralite". Institutt for vassbygging, NTNU, D1-1997-31, desember 1997.