

Optimalisering av koagulering og keramisk membranfiltrering for NOM-fjerning

Marit Wenseth Kure

Bygg- og miljøteknikk

Innlevert: juni 2013

Hovedveileder: Stein Wold Østerhus, IVM

Medveileder: Thomas Meyn, IVM

Noregs teknisk-naturvitskaplege universitet
Institutt for vann- og miljøteknikk



Oppgavebeskrivelse

MSc – Oppgave

Water and Wastewater Engineering

2013

Stud. techn.: Marit Wenseth Kure

Oppgave tittel: Optimalisering av koagulering og keramisk membranfiltrering for NOM-fjerning

Oppgave tittel (engelsk): Optimization of coagulation and ceramic membrane filtration for NOM-removal

1. ORIENTERING OM OPPGAVEN

Fjerning av humus (NOM-fjerning) er et ofte påkrevd vannbehandlingstiltak ved drikkevannsforsyning i Norge. Flere ulike metoder blir benyttet for NOM-fjerning, men de mest brukte metodene er basert på koagulering etterfulgt av et separasjonstrinn, vanligvis filtrering i et fler-media filter. Normalt er det også behov for å inkludere korrosjonskontroll i vannbehandlingsprosessen.

Etterhvert som membran materialer både blir billigere og bedre, er også koagulering etterfulgt av membranfiltrering blitt en aktuell prosess. Her kan flere membranfiltreringsalternativer være aktuelle. Koagulering og ultrafiltrering er allerede i bruk på Lello Vannverk (Levanger kommune), og anlegg med koagulering og keramisk mikrofiltrering bygges ved Vanvikan vannverk (Leksvik kommune) og vil settes i drift i løpet av 2013. Man har imidlertid fortsatt lite driftserfaringer med disse prosesskombinasjonene.

I denne studentoppgaven skal det benyttes et pilotanlegg basert på koagulering og keramisk mikrofiltrering for NOM-fjerning, etterfulgt av marmorfiltrering for korrosjonskontroll. Pilotanlegget tilrettelegges av Institutt for Vann og miljøteknikk, NTNU, og plasseres i felt på et aktuelt vannverk i Trøndelag (Stjørdal vannverk på Lånke). Studenten skal optimalisere og drifte det aktuelle pilotanlegget. Dette inkluderer optimalisering av koaguleringsbetingelser både med hensyn til rentvannskvalitet og membranfilterdrift, vurdere alternative koagulanter, vurdere driftsbetingelser og resultat, vurdere korrosjonskontroll, osv. Målsetningen med oppgaven er å frembringe konkrete anbefalinger for optimalisering og drift av denne type anlegg under de aktuelle betingelsene.

2. SPESIFISERT OPPGAVE

Kandidaten skal inkludere følgende deler i oppgaven:

1. Litteraturstudie og teori

- Kandidaten skal gi en oversikt over relevant litteratur og teori. Dette inkluderer både relevant litteratur/teori innen koagulering, flokkulering, membranfiltrering og analyse-/karakteriseringsmetodikk. I den grad det er relevant for den praktiske delen av oppgaven, skal også alternative koagulanter og korrosjonskontrollmetoden omtales.

2. Forsøksgjennomføring

- Forsøkene gjennomføres i pilotanlegg plassert ved Stjørdal vannverk, Lånke. Pilotforsøkene suppleres med enkle jartester i laboratorium der dette anses som fordelaktig.
- Før forsøkene igangsettes skal det utarbeides en forsøksplan som skal godkjennes av veileder. Den skal også inneholde plan for målinger og analyser.
- Prosessen skal optimaliseres for den aktuelle råvannskvaliteten og koagulanten, både med hensyn til koaguleringsbetingelser, rentvannskvalitet og øvrige driftsbetingelser.
- Alternative koagulanter skal også undersøkes, i tillegg til effekt av korrosjonskontroll prosessen der dette er relevante i forhold til den totale prosessoptimaliseringen.

3. Diskusjon og rapportering

- Resultatene skal diskuteres og prosessen vurderes både for å bedre forstå hva som skjer, hvilke faktorer og parametere som er viktig, hvordan disse påvirker prosessen, osv, samt gjøre vurderinger med hensyn til prosessens egnethet og anvendelsespotensial. Både driftsmessige forhold og rentvannskvalitet skal vurderes, og det skal foreslås konkrete anbefalinger til drift basert på resultatene, samt behov for ytterligere undersøkelser.

3. ORGANISERING OG VEILEDNING

Hovedveileder er professor Stein W. Østerhus, med bistand fra post doc Thomas Meyn og professor TorOve Leiknes, alle ved Institutt for Vann og miljøteknikk, NTNU. Thomas Meyn vil bistå i forbindelse med feltforsøkene. I tillegg kan selvsagt også andre resurspersoner ved NTNU og SINTEF konsulteres ved behov.

4. INNLEVERING

Masteroppgaven skal leveres i henhold til reglene ved Institutt for Vann og Miljøteknikk, NTNU. Til instituttet skal rapporten også leveres elektronisk (f.eks. på CD) på Word format eller tilsvarende, som inkluderer vedlegg, beregninger, regneark, osv.

Innleveringsfrist: 17.06.2013

INSTITUTT FOR VANN- OG MILJØTEKNIKK

Trondheim 11.01.2013

Stein W. Østerhus
Professor

Forord

Dette er ei masteroppgåve ved institutt for vann- og miljøteknikk på NTNU. Oppgåva er tufta på forsøk gjort på eit pilot- reinseanlegg med vatn frå Stjørdal våren 2013.

Det er fleire utfordringar knytt til å drive eit pilotanlegg så langt borte. Det tok mykje tid å få installert anlegget samt å få alle delane til å verke som dei skulle i innkjøringsfasen, særleg på grunn av transport og opningstider til vassverket i Stjørdal. På grunn av startproblem vart det difor dårlegare tid enn planlagt til å køyre forsøk. Dette førte til at optimaliseringa vart gjort på koagulering-pH og koagulantdose med same fluks og flokkuleringsbetingelsar for alle forsøka. Andre driftsbetingelsar vart det ikkje tid til å teste ut. Det vart heller ikkje tid til å gjere langtidsforsøk. Sidan forsøka kom seint i gong vart det knapt med tid til avanserte analysar. Særleg resultatata for fraksjonering med LC-OCD kom seint inn i biletet, og det vart ikkje tid til å bearbeide resultatata skikkeleg.

Eg rettar ein takk til hovudveileder Stein Wold Østerhus og medveileder Thomas Meyn for god hjelp til forsøk og oppgåva. I tillegg vil eg takke dei tilsette på Analyselaboratoriet for deira hjelp til vassanalysar.

Trondheim, juni 2013

Marit Wenseth Kure

Samandrag

I denne masteroppgåva er det gjort pilotforsøk med eit anlegg satt saman av prosessane koagulering, flokkulering, membranfiltrering og marmorfiltrering med det mål å reinse overflatevatn til drikkevatn. Pilotforsøka vart utført våren 2013 med råvatn frå Lauvvatnet i Stjørdal. Råvatnet har fargetal 49 mg Pt/l, og den største fraksjonen i vatnet er humus-substansar med over 85 prosent. Membranfiltrering er gjort med ein keramisk MF membran med nominell porestorleik 100nm. Filtreringsyklus var på 60 min, og membranen er tilbakespylt med permeatvatn. Marmorfilteret hadde diameter på 20 cm, lengde 1,06 meter og opphaldstida var 30 minutt. Forsøka vart køyrd med ein konstant fluks på 150 LMH (omlag 1l/min). I utgangspunktet skulle alle forsøka vere i 48 timar, men grunna diverse oppstarts-problem varierer forsøkstida frå 7-57 timar.

Målet var å optimalisere anlegget for best mogleg NOM-fjerning (naturleg organisk materiale eller humus) utan å få problem med for mykje restmetall i det reinsa vatnet. Ved å koagulere med ein låg pH aukar vi fargefjerninga, og pH-auka i marmorfilteret vil sørge for korrosjonskontroll og at restmetall fell ut.

Forsøka er gjort med tanke på optimalisering av koagulantdose og -pH. Formålet var å teste ein jernkoagulant sidan den har låg koagulerings-pH. I tillegg vart to alternative koagularantar testa, aluminium og kitosan. Koagulantane brukt i forsøka var jernkoagulanten PIX-318 og aluminiumkoagulanten PAX-18 samt kitosankoagulanten Kitoflokk. Optimale dosar og forhold vart bestemt ved å nytte empiriske likningar for minimumsdose og jartestar gjort med det aktuelle råvatnet. Dei optimale dosane vart for dette vatnet funne til å vere 7,4 mg/l for jern, 3,1mg/l for aluminium og 5 mg/l for kitosan.

Totalt er det gjort ni forsøk på pilotanlegget. Koagulantdosane som vart testa for jern er dosane 3,5 mg Fe/l, 4mg Fe/L, 6 mg Fe/l og 7,4 mg Fe/l utan pH-justering, samt 7,4 mg Fe/l med pH 4,1 og 4,3. For aluminium var den optimale dosen på 3,1 med pH justert til 6,17 testa og for kitosan, dosane 5mg/l og 8mg/l med pH- justering.

Med tanke på fouling av membranen gav jern og aluminium lågast reversibel fouling, medan aluminium og kitosan hadde minst irreversibel fouling. Vasskvaliteten viste at metallkoagulantane med optimal koagulerings-pH og -dose gav god vasskvalitet med eit fargetal under 5 mg Pt/l og DOC-verdiar under 3 mg C/l. Av jernforsøka utan pH-justering fekk vi best resultat med dose 4 mg Fe/l, med ein pH i nedre grense av det optimale området. Dei andre forsøka med jern gav dårlegare resultat på grunn av sub-optimale forhold. Kitosandosane greidde minstekravet til vasskvalitet både for fargetal og DOC, og den høgaste dosen fekk eit fargetal på under 10 mg pt/l.

Forsøka viste at det er avgjerande å optimalisere prosessen. Når ein har optimale forhold fungerer denne prosessen bra.

Abstract

This master thesis is based on experiments with a pilot plant for drinking water treatment. The pilot consists of the processes coagulation, flocculation, membrane filtration and marble filtration. The experiments were done during the spring of 2013 with raw water from Lauvvatnet in Stjørdal, Norway. The characteristic of the raw water was colour of 49 mg Pt/l, where the largest fraction was humus substances with 85%. The membrane filtration was done with a ceramic microfiltration membrane with a nominal pore size of 100nm. Filtration cycles were 60 min with a flux of 150 LMH (1 l/min), and backwash was done with permeate. The dimension of the marble filter was 20 cm in diameter, 1,06 m in length, and the retention time 30 minutes. Initially, the time lengths of the experiments were 48 hours, but due to problems installing the pilot, there were some complications that made them shorter. Therefore the length of the experiments varies from 7 to 57 hours.

The intention of the experiments was to optimize the pilot plant for NOM-removal (natural organic matter) without getting too much residual metal in the permeate. If coagulation is done with a low pH, the colour removal will increase, but there will be residual metal in the permeate. The marble filter will remove this by increasing the pH and make the metal precipitate. It will also serve as corrosion control.

The experiments were done to optimize the pH and the coagulant dose. The intent was to test an iron coagulant since they have low coagulation pH. In addition two alternative coagulants were tested, aluminium and chitosan. The coagulants used were PIX-318, PAX-18 and Kitoflokk. Optimal doses were found by using empirical equations and Jar-testing with the raw water. The optimal doses for water from this source were found to be 7,4 mg/l for iron, 3,1 mg/l for aluminium and 5 mg/l for chitosan (minimum requirements for the chitosan).

In total, 9 experiments were done with this pilot plant. The iron doses tested were 3,5 mg Fe/l, 4mg Fe/L, 6 mg Fe/l and 7,4 mg Fe/l without pH adjustment, and 7,4 mg Fe/l with pH 4,1 and 4,3. For aluminium the optimal dose was 3,1mg Al/l with pH adjusted to 6,17. For chitosan the doses tested were 5mg/l and 8mg/l with pH adjustment.

When it comes to fouling of the membrane, it was found that iron and aluminium had the lowest reversible fouling, while aluminium and chitosan had the lowest irreversible fouling. The water quality shows that the metal coagulants with optimum doses and pH achieved best colour removal. The iron doses without pH-adjustment showed that 4 mg Fe/l might be a solution to avoid pH-adjustment because of low irreversible fouling and colour. The remaining tests with iron were sub-optimal due to low pH, which caused high fouling rate. Chitosan showed water quality that met minimum requirements of both colour and organic carbon. A higher chitosan dose had higher colour removal.

The experiments clarified that it is important to optimize the process, and with optimal conditions, the pilot plant worked well for all the coagulants tested.

Innhald

1 Innleiing	1
2 Litteraturstudie og teori	3
2.1 NOM- eigenskapar	3
2.1.1 Korleis ein kan fjerne NOM	4
2.2 Koagulering	5
2.2.1 Metallkoagulantar	7
2.2.2 Kitosan	9
2.3 Flokkulering	10
2.4 Optimalisering av koagulering	10
2.5 Membranfiltrering	13
2.5.1 Klassifisering	13
2.5.2 Membranfouling	15
2.5.3 Erfaring ved bruk av membranar for NOM-fjerning	17
2.6 Marmorfilter og korrosjonskontroll	19
2.7 Analyse- og karakteriseringsmetodikk	20
2.7.1 Vasskvalitetskrav	20
2.7.2 NOM-karakterisering	22
3 Metode og forsøkgjennomføring	25
3.1 Pilotanlegget	25
3.1.2 Råvatn	27
3.2 Analysar	28
3.2.1 Metode for å finne optimal dose	28
3.2.2 Fouling	29
3.2.3 Fargetal	29
3.2.4 TOC og DOC	31
3.2.5 Restmetall	31
3.2.6 Fraksjonering	31
4 Diskusjon og resultat	32
4.1 Forprosjekt med jartestar	32
4.1.1 Jartest med jern	32
4.1.2 Jartest med aluminium	33

4.1.3 Jartest med kitosan.....	34
4.2 Pilotforsøka.....	36
4.2.1 Jernforsøk.....	37
4.2.2 Aluminium og kitosan	41
4.3 Samanlikning av koagulantar.....	45
4.4 Fraksjoneringsmetodar	47
4.5 Effekten av marmorfilteret.....	48
4.6 Oppsummering.....	51
5 Konklusjon	53
6 Veggen vidare.....	54
7 Kjelder.....	55

Figurar

Figur 1: Fraksjonar av NOM i overflatevatn, basert på DOC, (Thurman, 1985, Zularisam et al., 2006).	3
Figur 2: Illustrasjon av koagulering, (Ødegaard et al., 2012).....	5
Figur 3: Elektrisk dobbeltlag, (Crittenden, 2012).	6
Figur 4: Løselegheitsdiagram for jern og aluminium, (Bratby, 2006).	8
Figur 5: Auking i koagulantdose aukar gunstig pH-område (Eikebrokk et al., 2006).	11
Figur 6: Inndeling av membranar etter porestorleik,(Crittenden, 2012).	13
Figur 7: Døme på membrankonfigurasjon for ein hulfibermembran, (Crittenden et al. 2005) henta frå (Meyn, 2011).....	14
Figur 8: Ulike fouling- mekanisamar: a) Poreblokkering, b)pore innsnevring, c) kakelag (Crittenden, 2012).	15
Figur 9: Trykkoppbygging på ein membran, med konstant fluks og med operasjon i dead-end, med ulike tilbakespylingar. (Davis, 2010)	16
Figur 10: Prosess-samansetning av koagulering/ UF-anlegget i Levanger,(Sandvik and Ødegaard, 2010).	18
Figur 11: Moldeprosessen,(Ødegaard et al., 2012).	19
Figur 12: Døme på kromatogram for tre ulike vatn, (Huber, 1998).....	24
Figur 13: Prosessutforming for pilotanlegget. pH-justering vart tilsett i råvatnet der dette vart brukt.	25
Figur 14: Membranen. (Foto: T. Meyn).....	26
Figur 15: Fraksjonering av råvatnet Lauvvatnet.....	27
Figur 16: Korreksjonsfaktor for fargetalskorrigering på bakgrunn av pH.	30
Figur 17: Fargetal og pH for jartest med jernkoagulant utan pH-justering.	32
Figur 18: Fargetal for jartest med jernkoagulant med pH justert til $4,3 \pm 0,02$	33
Figur 19: Fargetal for jartest med aluminium utan pH-justering.	34

Figur 20: Fargetal og pH frå jartest med kitosan, utan pH-justering.	35
Figur 21: Total TMP og pH for jernforsøka med og utan pH-justering.	37
Figur 22: TMP per syklus og total TMP (begge bar/time) for alle jernforsøka.....	39
Figur 23: Fargetal og DOC for jernforsøka.	40
Figur 24: Restmetall før og etter membranen for jernforsøk. Forsøk merka med * er usikre som omtalt i kapittel 4.2.	41
Figur 25: Rapid fraksjonering av kitosankoagulanten.	43
Figur 26: Aluminiumskonsentrasjon i råvatnet, etter membranen og etter marmorfilteret i mg Al/l.	44
Figur 27: Total TMP og TMP per syklus for alle koagulantane.	45
Figur 28: Fargetal i mg Pt/l og DOC i mg C/l for alle koagulantane.	46
Figur 29: a) og b) Samanlikning av fraksjoneringsresultat i mg C/l og relativ prosent	47
Figur 30: Fraksjonering med LC-OCD av råvatn og koagulantar før og etter marmorfilteret. ...	48
Figur 31: Fargetal før og etter marmorfilteret basert på vassprøvar, usikre målingar er merka med *, som omtalt i kapittel 4.2.....	49
Figur 32: DOC før og etter marmorfilteret, basert på vassprøvar, usikre målingar er merka med *, som omtalt i kapittel 4.2.	50

Tabellar

Tabell 1: Anbefalt minimumsdose for koagulantane ALG, JKL, PAX og CHI for ulikt råvatn, (Eikebrokk, 2001) henta frå (Eikebrokk et al., 2006).	12
Tabell 2: Krav til vasskvalitet (Folkehelseavdelingen, 2001, Folkehelseinstituttet, 2004, Mattilsynet, 2011).	21
Tabell 3: Storleik og samansetning av NOM-fraksjonar med LC-OCD, (Villacorte, 2013).	23
Tabell 4: Forsøksvilkår	26
Tabell 5: Råvasskvalitet i Lauvvatnet	27
Tabell 6: Minimumsdose og praktisk dose for koagulantane jern, aluminium og kitosan med fargetal 50 mg Pt/l.....	28
Tabell 7: Oversikt over alle pilotforsøka.....	36
Tabell 8: Resultat frå pilotforsøk med aluminium og kitosan	42
Tabell 9: pH-auking i marmorfilterert.....	51

Ord og uttrykk

NOM	Naturleg organisk materiale, Natural Organic Matter
TMP	Trans Membrane Pressure
TOC	Total Organic Carbon
DOC	Dissolved Organic Carbon
LMH	Eining for fluks: liter per kvadratmeter og time
Fouling	tilskitning/tetting av membranen
VHA	Very Hydrophobic Acid
SHA	Slightley Hydrophobic Acid
CHA	Hydrophilic Charged
NEU	Hydrophilic Neutral

1 Innleiing

I Noreg får om lag 90% av befolkninga drikkevatt frå overflatekjelder. Eit typisk norsk overflatevatn er bløtt, surt, har høgt humusinnhald, låg turbiditet og låg alkalinitet. Reinseprossar for dette krev ofte humusfjerning for å betre drikkevasskvaliteten, og korrosjonskontroll for at det ikkje skal gje for store skadar på leidningsnettet.

Høgt humusinnhald er ikkje ønskeleg fordi det gjev vatnet farge, og i nokre tilfelle lukt og smak. Humus kan reagere med desinfeksjonsprodukta og redusere effekten av desse, danne skadelege desinfeksjonsbiprodukt, auke koagulantbehovet, gjere vatnet meir korrosivt og skape meir fouling på membranar, slik at dei må vaskast oftare og ein får høgare energiforbruk, (Eikebrokk et al., 2006). NOM kan òg auke mobiliteten til miljøgifter og tungmetall sidan storleiken og ladning gjer at dei lett binder seg til andre komponentar i vatnet.

Det er gjort studium som har vist at NOM-innhaldet (naturleg organisk materiale, eller humus) i norske innsjøar har auka dei siste tretti åra på grunn av auka nedbør årsaka av endring av klima, (Hongve et al., 2004). Høgt humusinnhald er difor eit problem som aukar og ein treng gode metodar for å fjerne det.

Ein av dei vanlegaste måtane å fjerne humus i Noreg er ved bruk av koagulering og separering med filtrering i eit fleir-media filter. NOM-fjerning blir best når ein koagulerer med ein låg pH. Men ein låg pH aukar løselegheita til metall i vatn og ein kan ende opp med eit restmetallinnhald høgare enn det som er helsemessig forsvarleg, fastsett med krav i drikkevassforskrifta. For slike anlegg nyttar ein difor ein høgare pH enn den som gjev best humusfjerning.

Eit alternativt separasjonssteg er ultra- og mikrofiltreringsmembranar. Desse har fått aukande popularitet innan drikkevassreinsing fordi dei utgjer ei fysisk barriere mot mikroorganismar, og fordi dei tek mindre plass. Dei har òg vist seg gode til å fjerne humus. Den største utfordringa med membranar er tilskitning av membranen. For å reinse membranane er det gunstig å tilsetje kjemikaliar. I ein slik samanheng er keramiske membranar meir robuste og har høgare motstand mot kjemisk reinsing enn polymeriske membranar.

Denne oppgåva tek for seg ein prosess med samansetning koagulering, flokkulering, membranfiltrering og marmorfiltrering. Koagulering skjer med låg pH for å sikre god humusfjerning og god oppløysning av marmor i marmorfilteret. Marmorfilteret aukar pH slik at eventuelt restmetall fell ut og restmetallkravet oppretthaldas. Filtrering skjer med ein keramisk mikrofiltreringsmembran. Det finnes allereie ein reinseprosess som går ut på det same, men den nyttar eit konvensjonelt granulært filter i staden for membran. Målet i denne oppgåva er å ta det som eksisterer og kombinere det med

fordelane membranfiltrering gjev, med auka hygienisk barriere og meir automatisk drift, og dermed ha ein betre reinseprosess.

Dette anlegget er kompakt sidan membranar ikkje tek så stor plass og fordi marmorfilteret, som tener som korrosjonskontroll, er integrert. Men det er ikkje eit fullt reinseanlegg sidan ein vil trenge desinfisering etterpå.

Målet med oppgåva er å finne meir ut om denne prosessen. Fokus har vore på optimalisering av ein jernkoagulant med tanke på koagulantdose og pH. Det har og vore sett litt på alternative koagulantar. Kvaliteten på reinsinga er vurdert med omsyn til fargetal, innhald av organisk karbon (DOC) og restmetall. Sentrale spørsmål har vore:

A. Er det mogleg å få til ein god prosess utan ekstra pH-justering?

Ein optimal koagulantdose tilsett i råvatnet utan ekstra pH-justering kan gje ein uoptimal koagulerings-pH. For sandfiltreringsanlegg fungerer det i praksis å oppnå reinsing utan å ha optimale forhold for koagulering. Men vil dette gå an med ein membran? Ein prosess utan pH-justering er ønskjeleg fordi den har eit lågare forbruk av kjemikalier og er enklare å drifte.

B. Viss dette verker for jern, korleis verker det då med andre koagulantar?

Proessen er designa for jern som koagulant fordi ein då kan koagulere med låge pH-verdiar. Men er det den beste måten å drive dette anlegget på? Er det betre å nytte ein aluminiumkoagulant som er meir vanleg i drikkevassreinsing i Noreg?

Metallkoagulantar er godt etablert i drikkevassreinsing, men alternativet er å nytte naturelge koagulantar, som til dømes kitosan, som har den fordel at ein ikkje treng slambehandling. Kan den brukast her?

C. Kva er effekten av marmorfilteret?

Fjernar marmorfilteret alt restmetallet som vi forventar? Vil vi få ei endring i restfargen etter marmorfilteret? Og korleis blir dette for andre koagulantar enn jern?

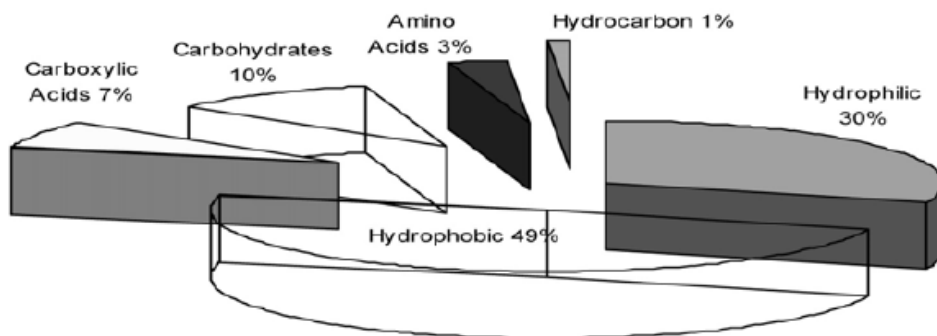
2 Litteraturstudie og teori

2.1 NOM- eigenskapar

NOM er ei forkorting av naturleg organisk materiale, eller Natural Organic Matter på engelsk. NOM er makromolekyl som stammer frå mikrobiell nedbryting av planterestar. Deira førekomst i vatn kjem av tilrenning frå landområde (særleg myr) rundt innsjøar eller biologisk aktivitet i vatnet. Samansetninga av NOM er kompleks og vil variere frå vatn til vatn avhengig av klima, vegetasjon, jordforhold og menneskeleg aktivitet, (Crittenden, 2012). NOM har stor variasjon i molekylvekt, MW frå 1000-100 000 Da, og funksjonsgrupper. Dei viktigaste funksjonsgruppene er karboksyl-, hydroksyl- og fenolgrupper, (Zularisam et al., 2006).

Ein delar stort sett NOM opp i to deler, humus-substansar som er hydrofobt og ikkje-humus- substansar som er hydrofilt. Ikkje-humussubstansane inkluderer også karbohydrat, lipid og aminosyrer, (Eikebrokk et al., 2006).

Den hydrofobe fraksjonen, altså humussubstansar, er størst og representerer nesten 50% av løyst organisk karbon (DOC) i overflatevatn (figur 1). Dette er molekyl med høg molekylvekt og det er denne gruppa som set farge på vatnet. Den hydrofile delen har lågare molekylvekt og bidrar med om lag 25-40 % av DOC (Zularisam et al., 2006).



Figur 1: Fraksjonar av NOM i overflatevatn, basert på DOC, (Thurman, 1985, Zularisam et al., 2006).

Humus-substansar er hovudkomponenten av NOM i norsk drikkevatt (Ødegaard et al., 2010). Dei deles inn i to grupper basert på om dei er løyseleg i syrer og baser: Humussyre, som ikkje er løyseleg i syrer og fulvussyre som er løyseleg i syrer og basar (Crittenden, 2012).

Sjølv om samansetninga av NOM er kompleks og svært ulik er det og ein del fellestrekk som gjer NOM mogeleg å fjerna frå vatn. Dette er:

- Humusmolekyl er store slik at dei kan fjernast med nanofiltrering
- Dei har ei negativ ladning, slik at dei kan fjernast med ein koagulant eller med ionebytting
- Fargen til humus ligg i dobbeltbindinga. Ein sterk oksidant kan bryte desse.
- Ein sterk oksidant som ozon kan bryte ned humussubstansane til enda mindre bitar som kan fjernast ved biofiltrering, (Ødegaard et al., 2010).

For å kartleggje kor mykje humus det er i vatnet, er vanlege metodar å måle fargetal, med eininga mg Pt/l, og karboninnhald enten som TOC, totalt organisk karbon, eller DOC, løyst organisk karbon, med eining mg C/l.

2.1.1 Korleis ein kan fjerne NOM

Metodar som er vanleg i NOM fjerning er:

- Nanofiltrering

Nanofiltrering utnyttar storleiken til humusmolekyla. Porane i nanomembranen har ein storleik på 1-5 nm, og er så små at dei held igjen store NOM-molekyl. Membranane køyraast med tverrstraum, høgt trykk på 4-8 bar og med fluks på 12-17 LMH. Dei må reinsast ofte for å hindre tilskitning, (Ødegaard et al., 2010). Nanofiltrering nyttast for NOM-fjerning når fargetalet er høgt og turbiditeten låg.

- Ozonering/biofiltering

Ozon er eit kraftig oksideringsmiddel. Det er effektivt til fargefjerning sidan det bryter ned humusmolekyl til mindre delar som er biologisk nedbrytbare. Omsetjinga av desse delane skjer i eit biologisk filter etter ozoneringssteget. Denne prosessen gjev høg fargefjerning, men fjernar ikkje så mykje TOC, og er difor ikkje egna til behandling av vatn med eit fargetal over 30 mg Pt/l, (Ødegaard et al., 2010).

- Koagulering/filtrering

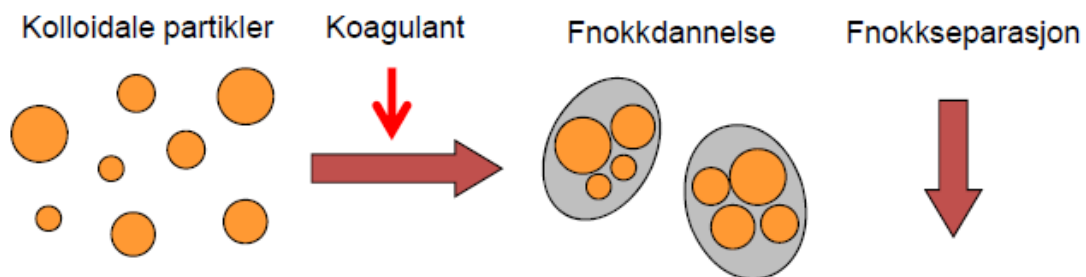
Dette er den vanlegaste prosessen for å fjerne NOM i drikkevatnet. Ved hjelp av ein koagulant destabiliserast humusmolekyl slik at dei kan reagere og danne fnokkar, som så filtrerast i eit sandfilter eller eit filter med fleire medium.

- Ionebytting

Eit ionebytteanlegg utnyttar den negative ladninga til humusmolekylet. Humusmolekylet byttes ut med ion med same ladning i eit ionebytte-medium. Denne metoden brukast berre for små anlegg i Noreg.

2.2 Koagulering

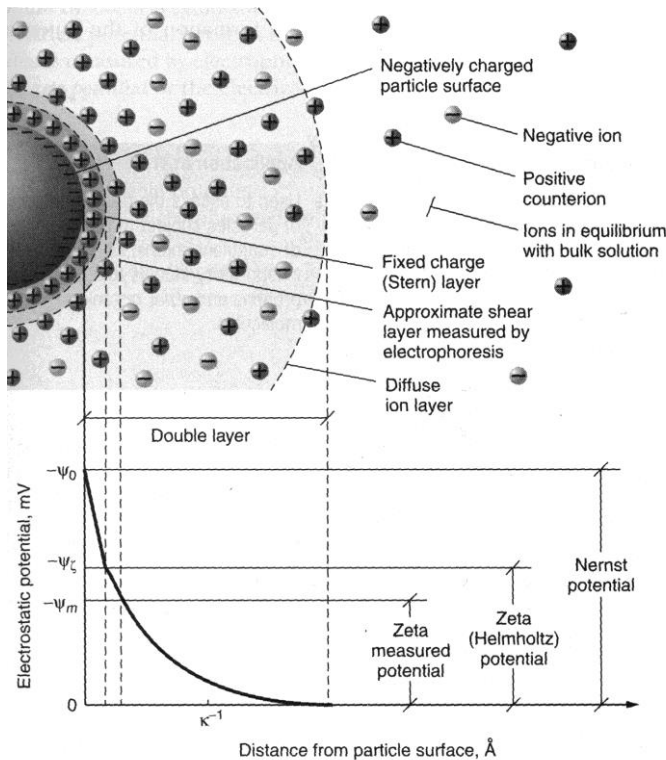
Koagulering (figur 2) definerast som ein prosess der ein tilset kjemikaliar med den hensikt å destabilisere partiklane i løysninga, slik at dei seinare kan klumpe seg saman til større fnokkar i flokkuleringsprosessen, (Bratby, 2006). Dette er ein prosess som skjer svært fort og krev hurtig innblanding av koagulant for å sikre maksimum kontakt mellom koagulanten og dei løyste partiklane. Elles vil koagulanten reagere med vatn og miste litt av krafta.



Figur 2: Illustrasjon av koagulering, (Ødegaard et al., 2012).

Partiklar i vatn har ulik storleik. Dei minste er kolloid. Kolloid held seg flytande i vatn sidan dei har stort overflateareal i forhold til molekylvekt. Då får overflateeigenskapane, som til dømes ladning og grad av hydratisering, større betydning enn gravitasjonen og dei vil halde seg flytande i væska, (Bratby, 2006). Den negative ladningen til NOM gjer at det oppfører seg som kolloid i vatn.

Overflateladninga tiltrekk seg ion av motsett ladning som igjen tiltrekker seg nye ion. Dette blir til ein ionesky rundt kolloidet, med nøytral ladning yttarst, og kallast eit elektrisk dobbeltlag (figur 3).



Figur 3: Elektrisk dobbeltlag, (Crittenden, 2012).

Det innerste laget med positive mot-ion har fått namnet Stern-lag. Det elektriske potensialet utanfor Sternlaget kallast "zeta-potential", og blir brukt som eit mål på stabiliteten til partiklane i ei løysning.

I ei stabil løysning vil fråstøytande krefter hindre at kolloida flokkulerar. For å få dei til å reagere må ein difor destabilisere dei. Dette gjerast ved å tilsetje ion med motsett ladning, slik at ladninga til kolloidet nøytraliserast og ein overkommer dei elektrostatiske hindringene. Ved å overkomme denne hindringa, kan molekyla binde seg til kvarandre med van der Waalske krefter. For stor overvekt av ion med motsett ladning vil forskyve likevekta og gje stabile forhold igjen med ladningsreversering. Ein anna måte å destabilisere kolloid, er å auke ionestyrken i løysninga. Dobbeltlaget blir då komprimert og dei elektrostatiske spenningane reduserast.

Destabiliseringsreaksjonar av kolloid i vann er kompleks og kjem av fleire mekanismar. Den dominante mekanismen er avhengig av faktorar som påverkar kolloideløysninga (hydrofil, hydrofob, overflatenatur, ladning, funksjonsgrupper), og faktorar som påverkar koagulantane (ladning, adsorpsjonskapasitet, brubyggingskapasitet), (Bratby, 2006).

Dei ulike koaguleringsmekanismane er:

- Ladningsnøytralisering

Partiklar blir destabilisert av adsorpsjon av motsett ladde ion eller polymerar. Dei fleste partiklane i vatn er negativt ladd i eit nøytral pH-område (6-8). Polymerar med høg ladningsdensitet og låg molekylvekt adsorberast på negativt ladde partiklar. Dette reduserer tjukkeleiken på det elektriske dobbeltlaget og minkar dermed dei fråstøytande kreftene. Når nok polymerar har adsorbirt, er ladningen nøytralisert og partikkelen vil flokkulere.

- Brubygging mellom partiklar

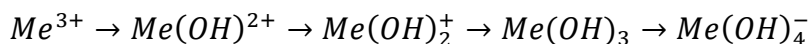
Polymerkjeder adsorberast på partikkeloverflater på grunn av ladning-ladning reaksjonar, dipol-reaksjonar, hydrogenbindingar og van der Waalske tiltrekningskrefter. Resten av polymerkjeden blir i løysninga og kan adsorberast på overflata til andre partiklar slik at det skapast eit band mellom partiklene. Dette er vanleg for polymerar med høg molekylvekt og låg overflateladning.

- Innvikling i eit fellingsprodukt (Sweep coagulation)

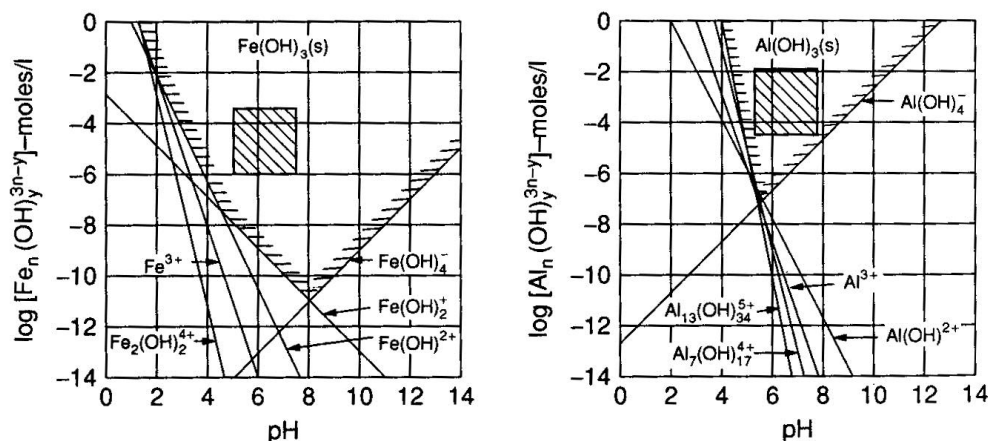
Ved høge dosar med metallkoagulant dannar aluminium og jern uløselege fellingskjemikaliar. Når desse felles ut kan partikulært materiale og NOM fangast i strukturen og bli ein del av fellingsproduktet. Denne mekanismen er dominerande for pH mellom 6 og 8, (Crittenden, 2012).

2.2.1 Metallkoagulantar

Uorganiske koagulantar er dominerande i drikkevassreinsing sidan dei er lett tilgjengeleg og ikkje kostar så mykje. Det finnast ulike typar koagulantar, dei mest vanlege er basert på jern- og aluminiumssalt. Når metall løysast i vatn gjennomgår dei hydrolysereaksjonar og dannar ulike hydratiserte kompleks:



Ein slik reaksjon forbruker alkaliniteten i vatnet. pH og dose er avgjerande for kva form metallet vil vere i og kor mykje som er løyst i vatnet. Løyselegheita til metalla avgjerast av pH, som ein ser i figur 4.



Figur 4: Løselegheitsdiagram for jern og aluminium, (Bratby, 2006).

Figur 4 viser løselegheitsområda til jern og aluminium etter at likevekt er innstilt. Dei skraverte firkantane er omtrentleg område brukt i tradisjonell vassreinsing. I dette området ser det ut som det er innvikling i fellingsprodukt som er den viktigaste koaguleringsmekanismen. Men dette stemmer ikkje heilt sidan destabilisering av kolloid i vatn går raskare enn det tek løysninga å kome i total likevekt, (Bratby, 2006). Det er difor viktig med god innblanding av koagulant. For NOM-fjerning nyttast lågare koagulerings-pH enn figuren visar.

Både aluminium- og jernkoagulantar blir brukt til NOM-fjerning. I Noreg, kor vi har bløtt vatn med låg alkalinitet, har prepolymerisert aluminiumklorid blitt populært sidan den ikkje forbrukar så mykje alkalinitet, (Ødegaard et al., 2010). Prepolymeriserte koagulantar er hydrolysert til riktig metallkompleks som gjer at ein treng lågare dosar, men likevel får god reinseffekt. Dei verker òg betre over eit større pH-område og er mindre sensitiv for temperaturvariasjonar i råvatnet, (Bratby, 2006).

Til NOM-fjerning er det vanleg å nytte ein lågare pH enn for fjerning av turbiditet. Typiske verdiar for jernkoagulantar er mellom 4,0 og 5,5 og for aluminium 5,8-6,6. Meyn (2011) fant høgast fargefjerning med pH 4,5 for jernklorid, og pH 5,5 for polyaluminiumklorid (PACL), på eit kunstig råvatn med fargetal 50 mg Pt/l.

Koaguleringsmekanismer for metallfjerning er laddingsnøytralisering, simultanfelling og adsorpsjon av humussubstansar på metallhydroksid. Ved pH 4-6 er laddingsnøytralisering den dominante mekanismen, (Bratby, 2006).

2.2.2 Kitosan

Kitosan er ein naturleg kationisk biopolymer som lagas ved deacetylering av kitin. Kitin er ein struktur som finnast i det ytre skallet hos insekt og krepsdyr. Kitin er omtalt som ein lineær amino-polysakkarrid-polymer med høgt nitrogeninnhald. Dette er den nest mest brukte biopolymeren etter cellulose, (Bratby, 2006). Eigenskapane til kitin gjer at kitosan har fått mange bruksområde. Dette er område som kosmetikk, biomedisin, jordbruk, tekstilindustri, ønologi, næringsmiddel framstilling og helsekost, (Renault et al., 2009).

Kitosan lagas av reke- og krabbeskall. Skalla må mellom anna deacetyleres, tørkast og malast opp til pulver, (Eikebrokk and Saltnes, 2002). Parametrar som påverkar eigenskapane til kitosan er i hovudsak molekylvekt og grad av deacetylering, (Li et al., 2011). Kitosan har høg molekylvekt (om lag 10^6) og viskositet, og er positivt ladd under pH 7. Kitosan er uløyselig i vatn, men let seg løyse opp i syrar. Vanlege syrar til dette er eddiksyre, sitronsyre og saltsyre, (Li et al., 2011, Bratby, 2006).

I drikkevassamanheng har kitosan fått aukande popularitet som ein naturleg koagulant til drikkevassreinsing. Årsaka til dette er basert på miljøomsyn sidan kitosan både gjev lågare slamproduksjon, ein unngår restmetall i drikkevattet og slammet er organisk slik at det kan sendes tilbake ut i naturen, (Eikebrokk, 1999). Kitosan kan òg brukast over eit større pH-område enn metallkoagulantar sidan ein ikkje har noko restmetall og det dermed ikkje er bunde av kravet til restmetall. For NOM-fjerning har kitosan vist fargefjerning på rundt 80%, og fjerning av organisk karbon (TOC) på 40%. Årsaka til den låge TOC-fjerninga er at kitosan i seg sjølv inneheld om lag 60 vektprosent TOC, (Saltnes et al., 2002). I denne oppgåva vart det teoretiske karboninnhaldet funnet til å vere 44% det faktiske karboninnhaldet om lag 35%.

Ulemper med kitosan i ein brukssituasjon er at den må løysast opp før den kan brukast som koagulant. Viss restar av koagulanten unnslepp separeringsprosessen, kan den bidra til å auke veksten på leidningsnettets sidan det er biologisk materiale.

Koaguleringsmekanismer som skjer med kitosan er ladningsnøytralisering sidan kitosan har ei kationisk ladning og brubygging på grunn av eigenskapane til polymeren, (Bratby, 2006).

2.3 Flokkulering

Flokkulering er definert som prosessen der dei destabiliserte partiklane blir ført saman slik at dei klumpar seg saman til større fnokkar, (Bratby, 2006). Det heng dermed sterkt saman med koagulering.

Ein har to typar flokkulering; perikinetisk og orthokinetisk. Perikinetisk flokkulering er den naturlege bevegelsen ein har i væska på grunn av Brownske bevegelsar. Dette tek lang tid, difor nyttar ein ikkje denne typen flokkulering til drikkevassreinsing. Ved orthokinetisk flokkulering tilset ein energi ved omrøring. Ein har ein miksar i væska slik at kollisjonshastigheita til kolloida aukar. Det går dermed raskare å danne fnokkar. Omrøringshastigheita er definert som hastigheitsgradienten G :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad [T^{-1}]$$

Her er P netto energi spredt i væska (net power dissipated in the element), μ er dynamisk viskositet i væska og V er volumet, (Crittenden, 2012).

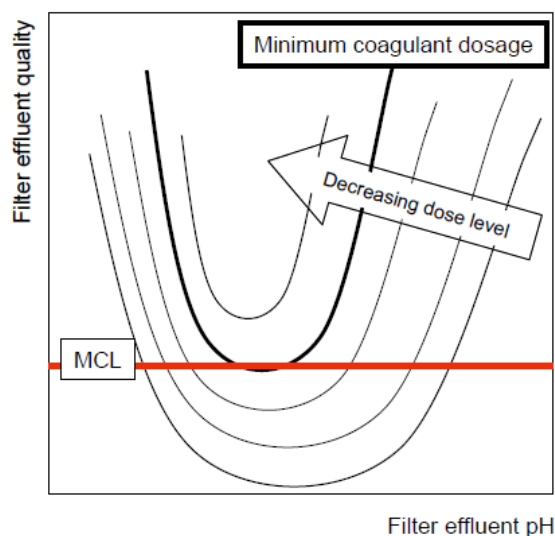
Ein høg G -verdi gjev hurtig omrøring, medan ein låg G -verdi gjev saktare omrøring. Typisk vil ein i ein koaguleringsprosess ha svært hurtig omrøring for å sikre god innblanding av koagulant, medan G -verdien i flokkulering er lågare fordi ein vil skape kontakt mellom partiklane, men ikkje bryte opp fnokkar som allereie er danna.

Ein kan ha ulike flokkuleringsoppsett, til dømes tankflokkulering eller rørflokkulering. Ved tankflokkulering har ein gjerne fleire kammer for å minke G -verdien og dermed auke fnokkstorleiken frå kammer til kammer. Dette skaper eit strømningsbilete nærmare stempelstrømning og ein får betre innblanding, (Crittenden, 2012).

Vanlege G -verdiar for flokkulering er i storleiken 10 til 60 s^{-1} , og vanleg opphaldstid varierer frå 15 til 45 minutt, (Droste, 1997).

2.4 Optimalisering av koagulering

Tradisjonelle koaguleringsanlegg tok i utgangspunktet sikte på å fjerne turbiditet. Skilnaden på koagulering for NOM-fjerning i forhold til koagulering for turbiditet er at ein må nytte høgare koagulantdosar, velje riktig koagulant og ha streng kontroll på å holde pH optimal for å få gode reinseresultat, (Eikebrokk et al., 2006). Denne type koagulering har difor fått namnet "enhanced coagulation". Fordelen med å auke koagulantdosen er at ein får eit større optimalt pH-område, som vist på figur 5, og det blir lettare å drifte anlegget.



Figur 5: Auking i koagulantdose aukar gunstig pH-område (Eikebrokk et al., 2006).

Figuren viser korleis pH området blir større med aukande dose. Dette er eit døme frå eit koaguleringsanlegg med eit fleir-media filter som separasjonsprosess, der kvaliteten på det filtrerte vatnet, målt med turbiditet, er på y-aksen. Ein liten koagulantdose greier berre så vidt kravet til vasskvalitet på eit lite pH område, medan ein større koagulantdose gjev eit større pH-område der kvaliteten blir bra. Eit større pH-område vil gje fordelar reint praktisk ved at det er lettare å drifte.

NOM-fjerning krev ein lågare pH enn fjerning av turbiditet, sidan låge pH-verdiar påverkar kva for metallkompleks som dannas og reduserer ladningen til humus- og fulvussyre. Dette gjer dei meir hydrofobe og dermed lettare å adsorbere, (Bratby, 2006). Ein optimal NOM-fjerningsprosess burde difor ha låg pH. Men ein låg pH aukar også løselegheita til metallkoagulantane og vil føre til høge restmetallkonsentrasjoner etter filtreringa, (Eikebrokk, 2000, Gregor et al., 1997). Til dømes konkluderte Gregor et al. (1997) med at pH for optimal NOM-fjerning for aluminiumskoagulant var mellom 5,0 og 7,0, medan den optimale pH når ein tok omsyn til restmetall var 6,0-7,0. Det er dermed restmetall som er avgjerande for endeleg val av pH og dose og ikkje kor mykje humusfjerning ein kan oppnå, (Meyn et al., 2011).

For å finne ut kva for ein dose og pH ein treng for det aktuelle vatnet ein skal reinse er det vanleg å nytte jartestar og tidlegare erfaring.

Jartestar er nyttige sidan ein kan få informasjon om effekten av ulike typar koagulantar, optimal dose for koagulanten og pH som gjev best flokkulering. Jartesting blir av mange prisa som det ideelle reiskap for å finne optimale koaguleringsbetingelsar, men

det er og dei som er ueinige og meiner at resultatata ikkje let seg overføre til den aktuelle reinseprosessen,(Bratby, 2006).

Eikebrokk har gjort ein serie med forsøk på eit koagulerings- direktefiltreringsanlegg med eit to-media filter. Desse forsøka vart gjort med (kunstig) norsk humusvatn med låg turbiditet og aukande fargetal. Resultatet vart ein tabell (Tabell 1) og empiriske likningar med anbefalt minimumsdose og praktisk dose, basert på fargetal og TOC i råvatnet, for jern, aluminium og kitosan.

Tabell 1: Anbefalt minimumsdose for koagulantane ALG, JKL, PAX og CHI for ulikt råvatn, (Eikebrokk, 2001) henta frå (Eikebrokk et al., 2006).

Raw water colour	Raw water SUVA L/mgC-m	Minimum specific coagulant dosage mmol Me or Chi/gTOC; (µgMe or Chi/mgPt)			
		ALG pH 5.8-6.6	JKL pH 4.0-5.5	PAX pH 5.7-6.7	CHI pH 5.0-6.0
RW15	3.8	16 (78)	16 (162)	14 (67)	0.6 (110)
RW30	4.3	20 (63)	20 (128)	17 (54)	0.7 (80)
RW50	4.8	26 (61)	26 (100)	20 (49)	0.8 (70)

ALG-aluminium sulphate, JKL-ferric chloride; PAX-poly aluminium chloride; Chi-Chitosan
 For Me-coagulants: Dose levels needed to obtain < 0.1 mg residual Me/L, > 90% and 50-60% colour and TOC reduction, resp. Absolute minimum doses are 25% lower than the given practical minimum doses.
 For Chitosan: Dose levels needed to obtain > 60 % and 20-35% colour and TOC reduction, resp.

Likningane for minimumsdose for metallkoagulantar er:

$$\text{Minimumsdose} \left(\frac{\text{mgMe}}{\text{l}} \right) = A \times \text{farge råvann} \left(\frac{\text{mgPt}}{\text{l}} \right) + B$$

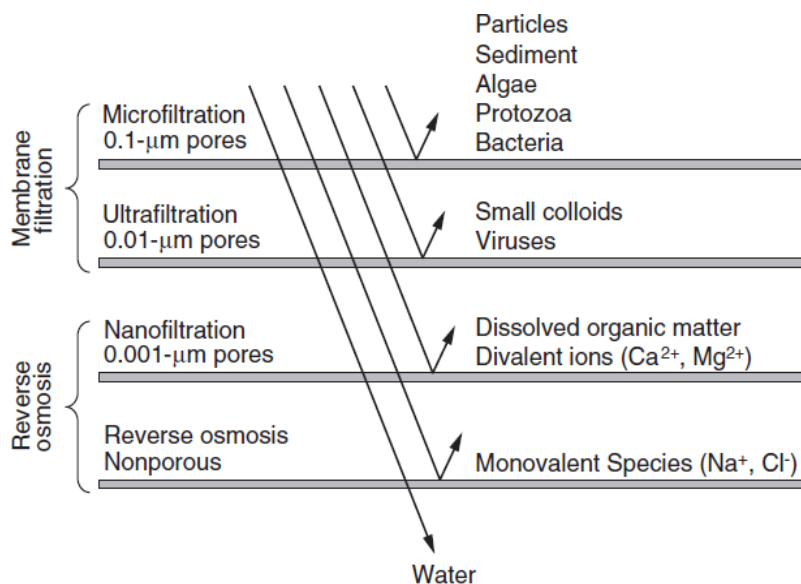
For jern er A = 0,107, B = 0,58, og for aluminium er A = 0,043 og B = 0,30.

Tabellen gjev minimumsdosar for å greie reinsekrav og sikre ein restmetallkonsentrasjon på under 0,15 mg Me/l med eit veldig lite pH-område. For å auke pH-området og gjere det lettare å få til ein optimal reinseprosess som tilfredsstillar krava, er den praktiske dosen satt til å vere 25 prosent høgare, (Eikebrokk et al., 2006).

2.5 Membranfiltrering

2.5.1 Klassifisering

Membranar klassifiserast etter porestorleik og materialeegenskapar. Storleiken på porene er avgjerande for kva type stoff som holdast tilbake av membranen (figur 6). Dei ulike porestorleiksområda er mikroporer, ultraporer, nanoporer og omvendt osmose (reverse osmosis). Membranfiltrering kallast difor MF, UF, NF og RO etter tur.



Figur 6: Inndeling av membranar etter porestorleik, (Crittenden, 2012).

Drivkrafta for membranane er vanlegvis trykkforskjell. Jo mindre porar, jo meir trykk treng ein for å filtrere. Ein skil difor mellom høgtrykks- og lågtrykksmembranar. RO og NF membranar er høgtrykksmembranar med eit typisk trykk på 5-85 bar, medan MF og UF er lågtrykksmembranar med trykk på 0,2-5 bar, (Crittenden, 2012).

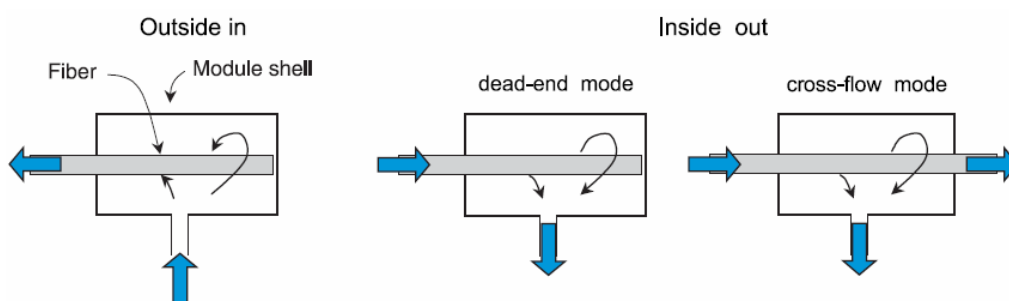
Kor bra membranfiltreringa verkar, er avhengig av fysiske og kjemiske eigenskapar til membranen. Ulike typar material som nyttast til membranar er polymeriske, keramiske og metalliske membranar. Ein anna viktig eigenskap er grad av hydrofobi. Eit hydrofilt materiale liker kontakt med vann, og vil gje mindre motstand mot vatn som filtrerast gjennom membranen enn eit hydrofobt materiale. Eit hydrofilt materiale vil difor gje mindre fouling og er ein ønskjeleg eigenskap hos membranar. Eigenskapar som aukar hydrofili minskar stabiliteten til materialet og gjer det difor vanskeleg å få til eit perfekt materiale.

Polymeriske membranar er vanlegast i drikkevassreinsing sidan dei er finnast i mange porestorleiker, er rimelege, og er lett å få tak i. Men ei ulempe er at dei har dårleg motstand mot kjemikaliar og høge temperaturar. Til samanlikning er keramiske

membranar svært robuste og tåler variasjon i pH, kjemikaliar og temperaturar, og har difor lengre levetid enn polymeriske membranar. Men kostnaden er mykje høgare, (Crittenden, 2012).

MF og UF membranar blir meir vanleg i drikkevassreinsing på grunn av aukande krav til hygienisk trygt drikkevatt. Koagulering kombinert med MF-filtrering har vist god fjerning av mikroorganismar, virus og bakteriar (Lerch et al., 2005, Bottino et al., 2001), samanlikna med filtrering med granulære medium. I tillegg tar membranar mindre plass enn tradisjonelle separasjonssteg som sedimentering og sandfilter.

Det finnst fleire ulike oppsett for membranfiltrering. Ein skil mellom operasjonane ”dead-end” og ”crossflow”(tverrstraum) og strømningsretningane outside-in (utsida-inn) og inside-out (innsida-ut), som vist i figur 7.



Figur 7: Døme på membrankonfigurasjon for ein hulfibermembran, (Crittenden et al. 2005) henta frå (Meyn, 2011).

Skilnaden mellom dead-end og tverrstraum er vist i dei to figurane til høgre. I dead-end går vatnet inn i membranen frå ei side og alt må filtrerast ut gjennom membranen. I tverrstraum har ein ei gjennomstrømming gjennom membranen slik at ein del av tilskitninga av membranen vaskast bort undervegs. Dette vil gje ein lågare vassgjenvinning og meir utvatna slam. Ofte resirkulerast ein del av dette slammet for å få betre gjenvinning, men dette gjev høgare energiforbruk. Nanofiltrering er eit døme på tverrstraums-oppsett. Innsida-ut og utsida-inn beskriv kva for ein veg vatnet filtrerast. I utsida-inn membranar påførast vatnet frå utsida og permeatvatnet (det reinsa vatnet) ledast ut gjennom membranen. Innsida-ut er motsett.

Ved tilbakespyling (reinsing) av membranen går vatnet motsett veg for å vaske vekk det som har festa seg på membranen. Det er ikkje alle membranar som kan tilbakespylast, som til dømes spiralmodular med NF og RO. Desse må reinsast med kjemikaliar.

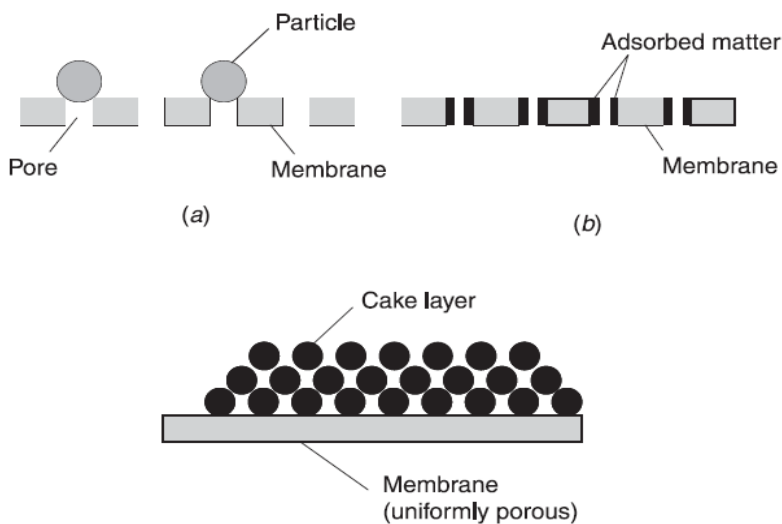
I dette forsøket er konfigurasjonen dead-end og innsida-ut brukt.

2.5.2 Membranfouling

Største utfordringa for god drift av eit membranfiltreringsanlegg er tilskitning av membranen. Rask tilskitning vil føre til kortare filtreringssyklusar og høgare energiforbruk.

Tilskitning av membranen er den mest kritiske driftsparameteren for ein god prosess i membranfiltrering. På engelsk kallast tilskitning for "fouling". Dette er eit ord som godt beskriv alle tilskitningsmekanismane, og vil bli brukt vidare i oppgåva. Fouling karakteriserast etter mekanisme, om det kan fjernast eller ikkje, og kva for eit materiale som skapar fouling.

På ei membranoverflate er det ulike typar fouling-mekanismer som skjer, som vist i figur 8. Små partiklar kan gå ned i porene og gradvis tette dei til. Løyst materiale kan adsorberast på membranen. Større partiklar vil kunne blokkere poreopninga heilt. Partiklane kan og påverkast av kvarandre og danne eit lag oppå membranoverflata. Dette kallast kakelag. Kakelaget vil verke som eit ekstra filtreringslag og bidra til å holde igjen andre partiklar. Kakelaget er som regel ein ønskjeleg tilskitningmekanisme sidan det lettare let seg fjerne av tilbakespyling. Kvaliteten på kakelaget, som komprimering og porøsitet, er avgjerande for kor mykje fouling ein får.

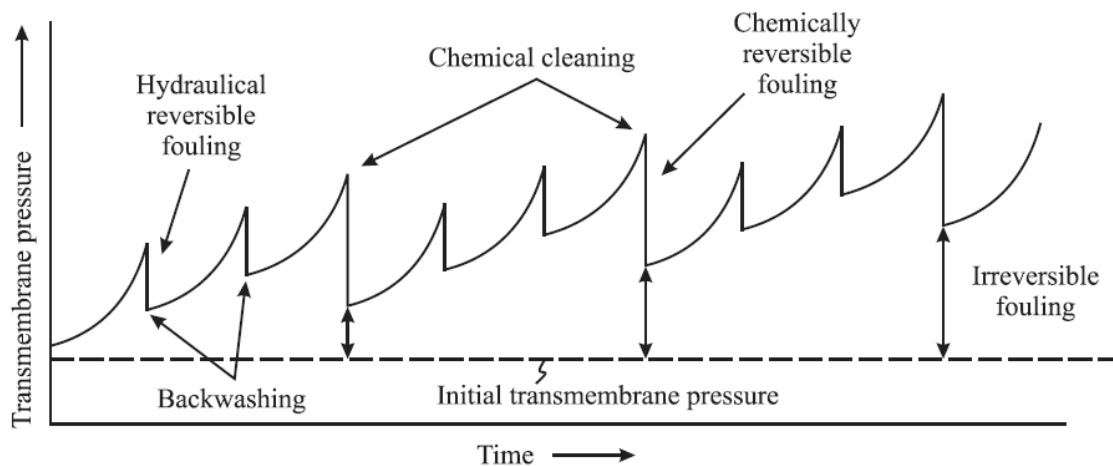


Figur 8: Ulike fouling- mekanisamar: a) Poreblokkering, b)pore innsnevring, c) kakelag (Crittenden, 2012).

Kva for mekanisamar som tettar igjen membranen er avhengig av karakteren på vatnet og faktorar som parikkelstorleik, stabilitet, porøsitet og evne til å komprimerast. Ein kan ikkje med sikkerheit seie kva slags fouling ein får sidan fleire prosessar skjer samstundes, (Crittenden, 2012).

For å reinse membranen må den tilbakespylast med trykksett luft og vatn som pressast gjennom membranen motsett veg. Ei tilbakespyling tek vanlegvis frå eit til tre minutt og målet er å fjerne kakelaget på membranoverflata. Intervallet mellom kvar tilbakespyling kallast filtreringssyklus. Denne er vanlegvis på mellom 30 min og 90 min, (Crittenden, 2012). Den tilskitninga som let seg fjerne med ein vanleg tilbakespyling er reversibel, som vist på figur 9. Det er ønskjeleg at mesteparten av foulinga er reversibel sidan det vil minke tid og kostnader til reinsing av membranen.

Den delen som ikkje let seg fjerne av vanleg tilbakespyling kallast irreversibel fouling. Denne vil fortsette å auke heilt til ein reinsar membranen med kjemikaliar. Dette blir kalla CEB (chemically enhanced backwash). Kjemikaliar brukt til CEB er til dømes syrer for å fjerne uorganisk materiale og baser for å fjerne organisk materiale, (Lerch et al., 2005). Kor ofte og kor lenge det er nødvendig å reinse med kjemikaliar kjem an på kor mykje fouling ein har. Det er vanleg med CEB etter 8-12 filtreringssyklusar. For å få membranen heilt rein må den reinsast meir omfattande med kjemikaliar med ein CIP-prosess (cleaning in place). Dette skjer gjerne 1 til 4 gonger i året, (Crittenden, 2012). Figur 9 illustrerer korleis trykket endrar seg med dei ulike reinsingane av membranen.



Figur 9: Trykkoppbygging på ein membran, med konstant fluks og med operasjon i dead-end, med ulike tilbakespylingar. (Davis, 2010)

Eit mål på kor mykje fouling ein har i membranen er å måle trykktapet over membranen, TMP (trans membrane pressure). Ein måler då trykket på vatnet før og etter membranen for å sjå kor mykje trykk som påførast for å presse vatnet igjennom. Ved starten av ein filtreringssyklus vil trykket vere lågt. Etter kvart som foulinga aukar vil ein trenge meir trykk for å oppretthalde same vassmengd gjennom membranen, og trykket aukar over tid.

I ein driftssituasjon er det og viktig å sjå på trykkoppbygginga per syklus. Denne fortel kor mykje reversibel fouling vi har. Reversibel fouling er bra sidan det indikerer kakeoppbygging. Men om den reversible foulinga er svært høg vil det kunne føre til kortare filtreringssyklusar sidan trykket vil nå grenseverdien for kor høg TMP ein kan ha under drift.

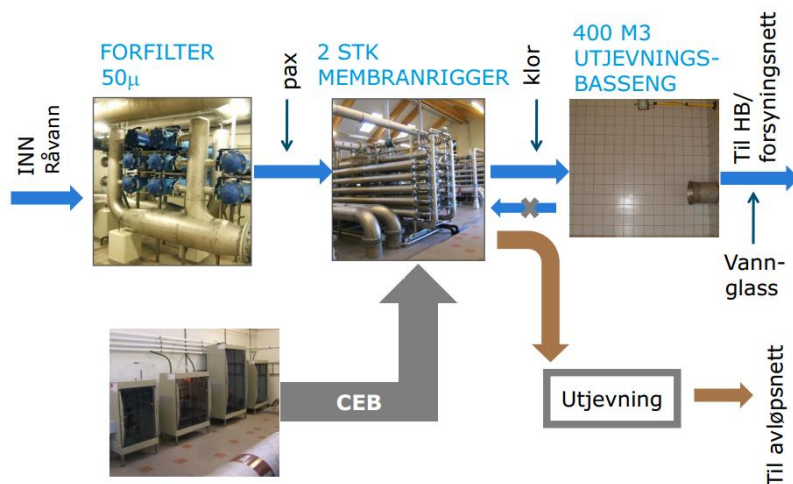
I Noreg, med låg turbiditet i vatna, er det som regel NOM som skal fjernast. Den største komponenten av NOM er hydrofobe fraksjonar. Det er her ein finn humus som gjev farge til vatnet så det er særleg denne fraksjonen vi vil fjerne. Det er også den som er lettast å fjerne sidan den har negativ ladning. Ladninga gjer at humus kan angripast med ein kationisk koagulant, og danne fnokkar som blir til kakelag på membranoverflata. Humus bidrar difor til den reversible foulinga. Medan dei nøytrale og hydrofile substansane av NOM, som polysakkarid, protein og aminosyrer, skaper mest irreversibel fouling. (Fan et al., 2002, Fabris et al., 2007, Carroll et al., 2000). Den nøytrale fraksjonen er vanskeleg å fjerne sidan den ikkje har ladning og ikkje kan koagulerast av ladingnøytralisering. Fan et al. (2002) fann ut at NOM-fraksjonane hadde denne rekkefølga for fouling på ein polymerisk MF-membran: hydrophilic neutral > hydrophobic acids > transphilic acids > hydrophilic charged.

2.5.3 Erfaring ved bruk av membranar for NOM-fjerning

Membranfiltrering har generelt vist seg å vere ein god metode for å fjerne humus. I Noreg er nanofiltrering vanlegaste, men det har vore forska på både UF og MF-membranar for NOM- fjerning.

Polymeriske membranar er dei mest vanlege brukt i drikkevassreinsing. og forsøk på koagulering/ UF med ein neddykka polymerisk hulfibermembran på eit humusholdig vatn, viste gode reinseresultat med fluks frå 50-70 LMH (med aluminiumskoagulant). Kitosan som koagulant på same membranen gav høg fouling, (Machenbach, 2007).

Det finnst eit fullskala polymerisk UF-anlegg i Levanger som har vore i drift sidan 2010. Dette er eit anlegg med ein hulfibermembran, og prosessar som er skjematiskert i figur 10. Råvatnet som behandlast har fargetal på 28-32 mg Pt/l. Fluksen er på rundt 80 LMH og filtreringssyklus på to timar. Anlegget har kjemisk tilbakereinsing (CEB) med klorin kvar åttande tilbakespyling.



Figur 10: Prosess-samansetning av koagulering/ UF-anlegget i Levanger, (Sandvik and Ødegaard, 2010).

Konklusjonar frå UF-anlegget er at prosessen kan konkurrere med tradisjonelle direktefiltrering- og nanofiltreringsanlegg. Lågare energiforbruk gjer driftskostnadane lågare for dette anlegget samanlikna med eit NF-anlegg. I tillegg tar det mindre plass og kan vere eit godt alternativ til oppgradering av gamle anlegg, (Sandvik and Ødegaard, 2010).

Forsøk med koagulering/MF filtrering med ein metallmembran viser at metallmembranar er svært robuste og kan drivast med fluksar opp mot 200 LMH over lengre tid og likevel gje god og stabil permeatkvalitet, (Leiknes et al., 2004).

Keramiske membranar er vanlege i membran-marknaden for olje- og matindustri på grunn av deira sterke motstand mot kjemisk nedbryting og høge temperaturar. I dei siste åra har dei og kome inn i marknaden for drikkevassreinsing og er særleg stor i Japan. Keramiske MF membranar kombinert med koagulering gjev og veldig bra NOM-fjerning. Dei kan drivast med ein fluks på 250 LMH og har god motstand mot kjemisk reinsing, (Meyn, 2011).

Fordel med koagulering/MF filtrering i forhold til et konvensjonelt filter er: auka hygienisk barriere, konstant permeat-samansetning, membranar tek mindre plass, dei er lettare og mindre tidkrevjande å tilbakespyle, og det er ein meir automatisk prosess.

Fordel med koagulering/MF i forhold til nanofiltrering er: høgare flux gjer at ein kan ha lågare membranareal, det er ein mindre energikrevjande prosess, ein bruker mindre vatn og kjemikaliar i spyleprosessen, og det er mindre fouling, (Meyn, 2011).

2.6 Marmorfilter og korrosjonskontroll

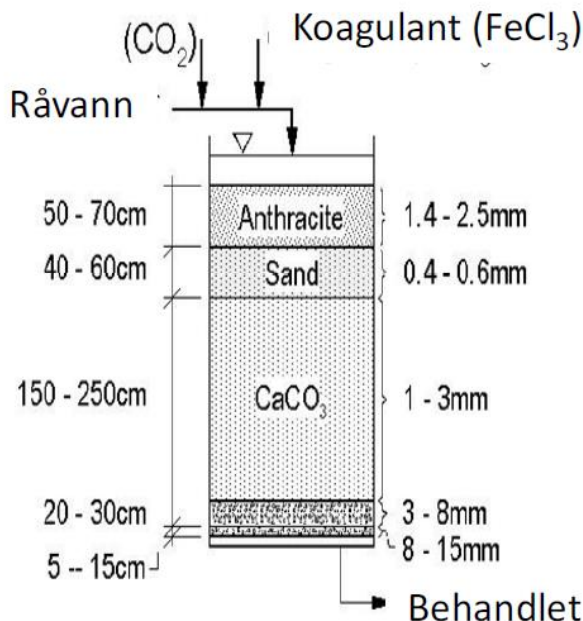
Norsk overflatevatn er ofte bløtt, surt og har låg alkalinitet og kalsiuminnhald. Det blir difor ofte korrosivt for leidningsnett. Dei fleste vassverk treng difor eit korrosjonkontrollsteg som eit ledd i vassbehandlinga, (Ødegaard et al., 2012). Eit av måla med oppgåva er å sjå korleis marmorfilteret i prosessen verker. Marmorfilteret vil i denne samanhengen også verke som korrosjonskontroll.

For å hindre at vatnet som sendes ut på leidningsnett gjer skade på leidningsmateriala anbefalast det at det har verdiane: (Mattilsynet, 2011)

- -pH: 8,0-9,0
- -alkalinitet: 0,6-1,0 mmol/l
- -Kalsiumkonsentrasjon: 15-25 mg Ca/l

Vanlege metodar for korrosjonskontroll er karbonatisering, eller tilsetjing av ein korrosjonsinhibitor. Ved karbonatisering aukar ein pH, alkalinitet og kalsiumkonsentrasjon ved å tilsetje CO_2 , kalk eller marmor og auke pH med lut, (Ødegaard et al., 2012). Kravet til kalsium er satt for å mette vatnet slik at det ikkje gjer skade på rør føra med sement.

Spesielt for NOM-fjerning er ein det blitt utvikla ein prosess kalt Moldeprosessen, som kombinerer NOM-fjerning med korrosjonskontroll vist i figur 11.



Figur 11: Moldeprosessen, (Ødegaard et al., 2012).

Dette er eit tre-media-filter der dei øvarste laga med antrasitt og sand fjernar fnokkane, medan det tredje laget, marmor, karboniserar. For å få til dette treng ein låg pH og CO₂ for å løyse opp nok marmor. Som regel er det jernklorid som nyttast til koagulant sidan den gjev gode resultat med ein låg koagulerings-pH. Typiske dosar er 3,3-3,5 mg Fe/l med pH på 3,5-4,0. Oppholdstida i marmorfilteret er på minst 15-25 min, (Ødegaard et al., 2010).

I tillegg til å vere eit svært kompakt anlegg inkludert korrosjonskontroll, vil ein slik praksis hindre at restmetallkonsentrasjonen blir for stor sidan pH-aukinga gjer at jern fell ut i marmorfilteret. Det vil gje betre NOM-fjerning sidan ein kan nytte optimal pH i koaguleringa. Ulempa med dette systemet er at ein treng høgt trykk på tilbakespylingsvatnet på grunn av marmorfilteret. Dette gjev høgt marmortap (10-15%) sidan finfraksjonane blir spylt ut. Ei anna ulempe er at dei ulike filtermedia har ulike eigenskapar som gjer det vanskeleg å optimalisere prosessen, (Meyn, 2011).

2.7 Analyse- og karakteriseringsmetodikk

2.7.1 Vasskvalitetskrav

For å avgjere kvaliteten på vatnet settast det krav til fleire vasskvalitetsparametrar. I Noreg er desse krava diktert i drikkevassforskrifta utforma av Folkehelseavdelingen, og skildra meir utfyllig i "Veiledning til drikkevassforskrifta" av Mattilsynet og "Vannforsyningens ABC" av Folkehelseinstituttet. I drikkevassforskrifta står det:

"Drikkevann skal, når det leveres til mottakeren, jf. § 5, være hygienisk betryggende, klart og uten framtrødende lukt, smak eller farge. Det skal ikke inneholde fysiske, kjemiske eller biologiske komponenter som kan medføre fare for helseskade i vanlig bruk." (Folkehelseavdelingen, 2001)

For eit reinseanlegg mot humus er det særleg krava til farge, organisk karboninnhald og restmetall som er viktige. Desse verdiane har ei maksgrense fastsett ved lov, og anbefalte verdier i forskrifter. Verdiane er vist i tabell 2.

Tabell 2: Krav til vasskvalitet (Folkehelseavdelingen, 2001, Folkehelseinstituttet, 2004, Mattilsynet, 2011).

Parameter	Krav i drikkevassforskrifta	Anbefalt verdi for koaguleringsanlegg (god hygienisk barriere)	Anbefalt verdi med jern eller aluminiumsbaserte koaguleringsmidlar
Farge	20 mg Pt/l	10 mg Pt/l	<5 mg Pt/l
TOC	5 mg/l C	3 mg C/l	
Restmetall: jern og aluminium	0,2 mg/l Fe		0,15 mg/l

Kravet til farge er satt for å unngå smak- og luktproblem, og dei problema humus skapar for desinfisering og korrosjon. Den høgste fargeverdien er satt til 20 mg Pt/l, men er anbefalt å vere lågare. For at eit drikkevatt skal vere karakteriserast som ”godt” må fargetalet, når fargen skyldast humus, vere under 15 mg Pt/l. For å verke som ei hygienisk barriere må fargetalet ut frå eit koaguleringsanlegg vere under 10 mg Pt/l. Gode reinseresultat med metallkoagulantar gjer at kravet for desse er ein farge på <5 mg Pt/l sidan dette indikerer at ein ikkje har problem med koaguleringsanlegget, (Folkehelseinstituttet, 2004). Fargetalet er avhengig av pH. Ein høg pH aukar fargetalet fordi molekyla blir større, (Halle, 1983). For å rapportere fargetal er det difor vanleg å oppgje verdien ved pH 7.

Totalt organisk karbon, TOC, er eit mål på kor mykje karbon det er i vatnet. Kravet til TOC er 5 mg C/l, men eit høgt karboninnhald vil kunne skape problem med begroing i leidningsnett og er difor ikkje ønskjeleg. Ein TOC-verdi på under 3mg/l vil difor gje ei betre hygienisk barriere. Eit anna mål på organisk karbon i vatnet er DOC (dissolved organic carbon). Skilnaden mellom desse er at TOC er alt karbonet i vatnet, også det som er partikulært bunde, medan DOC berre er karbon som er løyst i vatnet. For å måle DOC må ein difor filtrere vekk partiklane i vassprøven. Dette gjerast med eit 0,45µm filter.

Restmetallkravet til drikkevatt er satt både for bruksmessige og helsemessige årsaker. For forbrukarane kan høgt jerninnhald gje problem som misfarging av klesvask og belegg på utstyr. Helsemessig vil høgt jerninnhald redusere effekten av UV-stråling og gje vekstvilkår for jernbakteriar som så dannar slam i leidningsnett. Det vil og kunne redusere effekten av desinfisering. Høgt innhald av aluminium vil kunne føre til meir slam i leidningsnett som gjev grobunn til mikroorganismar. For høgt innhald av

aluminium i drikkevandet kan gi skader på sentralnervesystemet, særlig hos nyresjuka pasientar. Det har òg blitt forska på om det er ein samanheng mellom aluminium i drikkevandet og Alzheimers sjukdom, men dette er ikkje heilt avklart, (Folkehelseinstituttet, 2004).

2.7.2 NOM-karakterisering

Det er viktig å forstå karakteren til NOM for å vite korleis ein kan fjerne den. For å forstå betre kva for komponentar vi har i vatnet (før og etter reinseprosessen), og kva vi fjernar, er det utvikla teknikkar for å analysere dette. To metodar for fraksjonering av NOM har etablert seg i praksis. Dette er metodane Rapid fraksjonering og LC-OCD, Liquid Chromatography- Organic Carbon Detection.

Rapid fraksjonering

Dette er ein forenkla og raskare fraksjoneringsmetode basert på fullskala metode av Croué et al (1994) og Bolto et al. (1999).

Rapid fraksjonering er ein metode for å karakterisere samansetninga av NOM, både i råvatn og reinsa vatn. Metoden går ut på å sjå på konsentrasjonen av organisk karbon for fire NOM fraksjoner: VHA (very hydrophobic acid), SHA (slightly hydrophobic acid), CHA (hydrophilic charged) og NEU (hydrophilic neutral), (Chow et al., 2004).

Fraksjonane bestemast ved å køyre ein filtrert prøve gjennom kolonner med ionebytte-mediene DAX-8, XAD-4 og IRA-958 som absorberer VHA, SHA og CHA etter tur. Konsentrasjonen av DOC målast mellom kvar kolonne. Utrekninga av DOC-konsentrasjonen for kvar fraksjon blir då:

$$\text{VHA} = \text{Råvatn} - \text{DAX-8}$$

$$\text{SHA} = \text{DAX-8} - \text{XAD-4}$$

$$\text{CHA} = \text{XAD-4} - \text{IRA-958}$$

$$\text{NEU} = \text{IRA-958}$$

Fjerning av dei ulike fraksjonane er svært avhengig av dose og pH. Chow et al (2004) gjorde forsøk på med aluminiumskoagulant for å sjå kva som skjedde med fraksjonane med ulike koagulantdosar frå underdosering til overdosering. Dei fant ut at VHA og SHA fraksjonane lettast let seg fjerne, og at fjerninga vert betre med aukande koagulantdose. Konklusjonen vart at denne delen truleg vart fjerna av "sweep" koagulering på grunn av den høge molekylvekta. CHA-fraksjonen, som består av løyste komponentar vart truleg fjerna av ladningsnøytralisering og let seg fjerne med

underdosering og ekstrem overdosering. NEU fraksjonen let seg ikkje fjerne med ein aluminiumskoagulant.

VHA og SHA fraksjonane består av humus- og fulvussyre med høg molekylvekt. Det er her vi finn mest NOM som gjev farge til vatnet, og dermed dette vi er mest interessert i å fjerne. CHA-fraksjonen inneheld protein, aminosyrer og anioniske polysakkarid. NEU er satt saman av karbohydrat, aldehyder, keton og alkohol,(Eikebrokk et al., 2006). Sidan kolonna IRA-958 er eit sterk anionisk byttemedium vil NEU også innehalde hydrofile kationiske forbindelsar.

LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection)

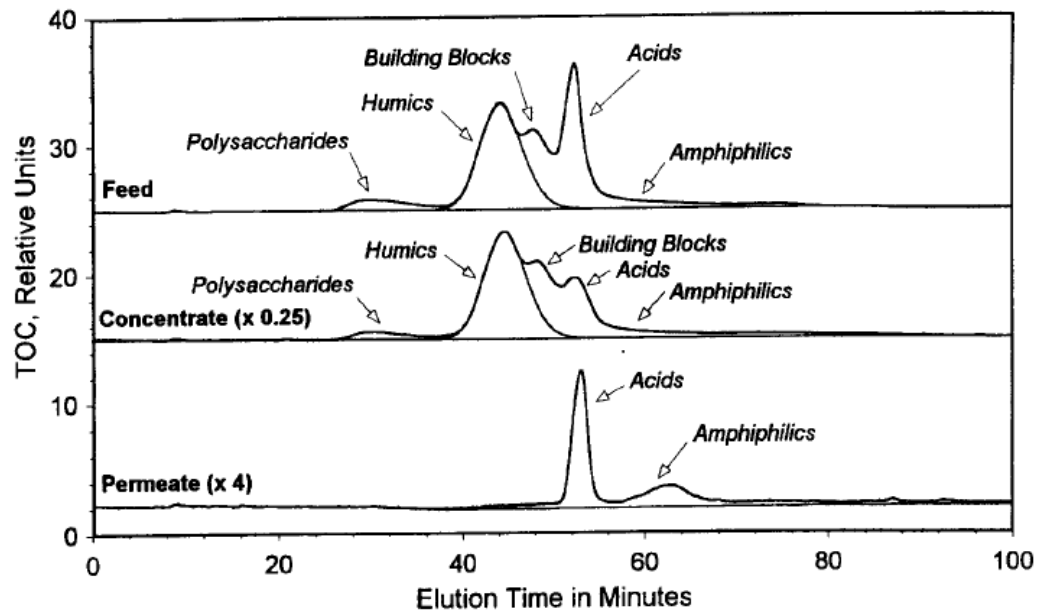
Ein anna metode for å karakterisere NOM er ved bruk av LC-OCD. Dette er ein metode som karakteriserer NOM ved å dele inn i fraksjoner basert på ulik storleik og kjemiske funksjonar. Metoden er skildra i (Huber et al., 2011).

Fraksjonane kvantifiserast på bakgrunn av organisk karbon. Prinsippet er at ein har ein vassprøve som pumpes inn i ei kromatografisk kolonne med eit porøst medium, og molekylstorleiken bestemast etter kor raskt molekyla renn gjennom kolumna. Etter kolumna er det to detektorar; organisk karbon og UV-detektor. Basert på dette delast innhaldet av organisk materiale i fem fraksjonar etter storleik: biopolymerar, humus-substansar, byggjesteiner, låg molekylvekt-syrer og låg molekylvekt-nøytrale. Kva dei ulike fraksjonane inneheld er vist i tabell 3.

Tabell 3: Storleik og samansetning av NOM-fraksjonar med LC-OCD, (Villacorte, 2013).

NOM fraction	Typical size (Da)	Typical composition
Biopolymers	> 20,000	polysaccharides, proteins, amino sugars, polypeptides, TEPs, EPS
Aquatic humics	~ 1000	humic and fulvic acids
Building blocks	300 - 450	weathering and oxidation products of humics
LMW Neutrals	< 350	mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones, amino acids
LMW acids	< 350	all monoprotic organic acids

Eit døme på korleis dei ulike fraksjonane fordelar seg over tid er vist i figur 12.



Figur 12: Døme på kromatogram for tre ulike vatn, (Huber, 1998).

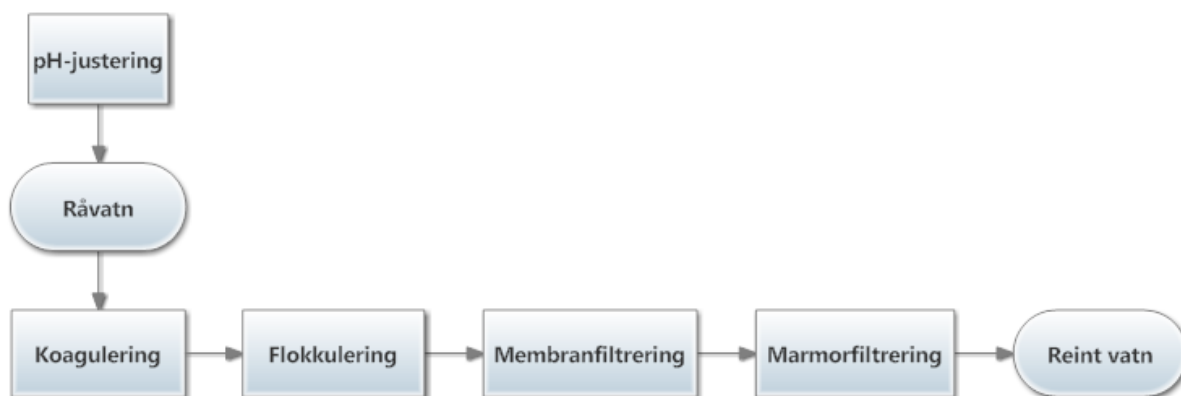
Dette viser korleis fraksjonane opptrer i tre ulike vatn. X-aksa er tida, og ein ser då at dei største fraksjonane kjem først ut av kolonna og dei små til slutt.

3 Metode og forsøksgjennomføring

Målet er å få til ein god prosess for NOM-fjerning med ein keramisk MF-membran med koagulering som forbehandling, og eit marmorfilter for å auke alkalinitet og få utfelling av restmetall.

3.1 Pilotanlegget

Anlegget er satt saman av prosessane vist i figur 13.

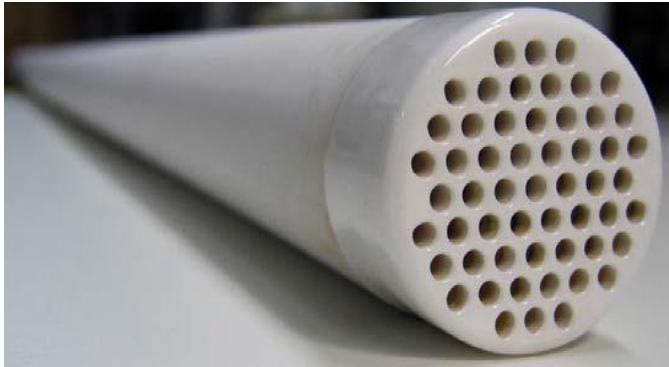


Figur 13: Prosessutforming for pilotanlegget. pH-justering vart tilsett i råvatnet der dette vart brukt.

Råvatnet kjem inn i ein stor råvasstank. Ved pH-justering tilsetjast dette i råvasstanken. Frå råvasstanken går vatnet inn i ein koaguleringsstank kor det tilsetjast koagulant, før det går vidare til flokkuleringsstanken. Koagulering og flokkulering er gjort i tankar med dimensjonane $0,25\text{m} \times 0,25\text{m} \times 0,25\text{m}$ (volum $0,0156\text{m}^3$). G-verdien er 382 s^{-1} i koaguleringsstanken og i 79 s^{-1} i flokkuleringsstanken. Opphaldstida er om lag 15 minutt i begge tankane.

Frå flokkuleringsstanken pumpes vatnet inn i membranen med konstant fluks på 150 LMH (ca 1 l/min), kontrollert med ein mengdemålar. Før og etter membranen er det trykkmålare som måler trykket over membranen (TMP). Vatnet frå membranen går så gjennom eit marmorfilter med opphaldstid på 30 min (empty bed), før det kjem ut av anlegget som permeat. Marmorfilteret har ein diameter på 20 cm og lengde 1,06m. Det er pH-målare som målar pH i råvatnet, etter membranen og etter marmorfilteret.

Membranen (figur 14) er ein keramisk mikrofiltreringsmembran med nominell porestorleik på 100nm. Lengda på membranen er 1 m og diameteren 3 cm. Det er 55 kanalar på membranen med diameter 2,5mm, og overflatearealet er $0,43\text{ m}^2$. Oppsettet har vore dead-end og innside-ut.



Figur 14: Membranen. (Foto: T. Meyn)

Membranen tilbakespyllest med trykkluft og permeat kvar time. Marmorfilteret må tilbakespyllest manuelt med kranvatn. Når det spylast med kranvatn tilset vi ikkje noko ekstra trykk. Ein kan difor anta at vi ikkje har brytt opp bindingane som dannar seg mellom marmorkorna.

Koagulantane som vart brukt i forsøket var jernkloriden PIX-318 frå Kemira Chemicals AS, pre-polymerisert aluminium PAX-18 frå Kemira Chemicals AS og kitosankoagulanten Kitoflokk frå VA-support. Kitosan vart blanda ut som skildra av Kure (2012). Vidare i oppgåva vil desse bli referert til som jern, aluminium og kitosan.

Vilkåra til pilotforsøka er oppsummert i tabell 4.

Tabell 4: Forsøksvilkår

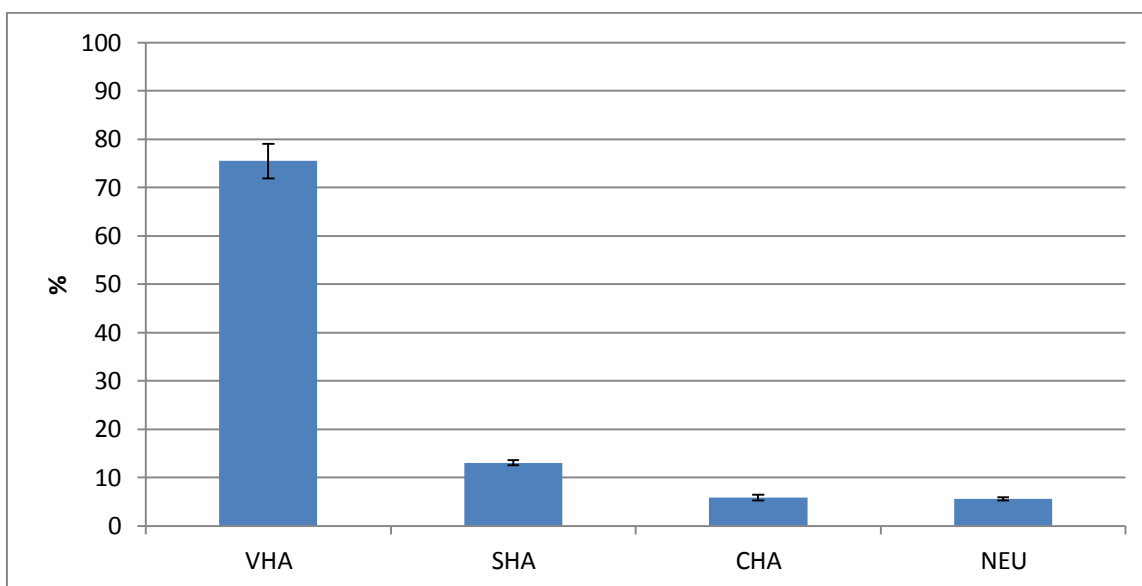
Total forsøksstid	Frå 7-57 timar
Fluks	150 LMH
Flokkuleringstid	30 min(15min G-verdi $382s^{-1}$ og 15min G-verdi $79s^{-1}$)
Temperatur	6,4 gradar \pm 2 gradar
pH	
- Jern	Frå 3,74 til 4,45
- Aluminium	6,17
- Kitosan	Frå 4,90 til 5,82
Filtrering med membran	60 min
Tilbakespyling av membran	Med permeatvatn
Tilbakespyling av marmorfilter	Med kranvatn
Oppholdstid i marmorfilter	30 min

3.1.2 Råvatn

Råvatet brukt i oppgåva er Lauvvatnet i Stjørdal. Dette er eit typisk norsk overflatevatn med høgt innhald av humus. Råvatnet har vore stabilt gjennom forsøksperioden. Kvaliteten på vatnet er oppsummert i tabell 5 og samansetninga i fraksjonar, med rapid fraksjonering, er vist i figur 15.

Tabell 5: Råvasskvalitet i Lauvvatnet

Temperatur	på rundt 6 grader (6,2-6,6)
Turbiditet	< 0,33 NTU
pH	6,43± 0,027
TOC	6,497 ± 0,058 mg C/l
DOC	6,032 ± 0,197 mg C/l
Fargetal	48,953 ± 0.584 mg Pt/l
Jern	0,063 ± 0,0023 mg Fe/l
Aluminium	0,073 ± 0,0032 mg Al/l



Figur 15: Fraksjonering av råvatnet Lauvvatnet

Prosentvis er dei ulike fraksjonane :VHA 75,5%, SHA 13,1%, CHA 5,9% og NEU 5,5%. Altså er 88,6 prosent hydrofobt ladd (VHA+SHA). Det er i desse fraksjonane ein finn humus og det er her fargen er, så dette stemmer overeins med det høge fargetalet på 49mg Pt/l. Samansetninga viser at humus er den største delen av råvatnet.

3.2 Analysar

3.2.1 Metode for å finne optimal dose

Alle forsøka i denne oppgåva er gjort med tanke på optimalisering av anlegget for det aktuelle råvatnet for å finne ut kva som fungerer og kva som ikkje fungerer. Optimaliseringa har i hovudsak vore på optimal pH og dose. Som utgangspunkt for pilot-testane har vi brukt empiriske likningar og jartestar.

Dei empiriske likningane er henta frå forskning gjort av Eikebrokk på eit koagulering/direktefiltreringsanlegg med to-media-filter med antrasitt og sand som omtalt i kapittel 2.4. Råvatnet var (kunstig) norsk humusvatn med låg turbiditet og aukande fargetal. I denne samanhengen har vi eit direktefiltreringsanlegg med membranfiltrering i staden for eit granulært filter som ligningane var utforma for. Men sidan membranfiltrering tidlegare har vist at det verker best for dei same koaguleringsvilkåra som eit granulært filter, (Meyn, 2011), kan ein anta at dei anbefalte dosane gjelder for eit membranfiltreringsanlegg. Det er difor desse likningane som vart brukt som utgangspunkt for kva vi skulle teste.

Med ein antakelse om at fargetalet i Lauvvatnet i Stjørdal er på 50 mg Pt/l, gjev likningane og tabellen til Eikebrokk (2001) minimums- og praktiske dosar som vist i tabell 6.

Tabell 6: Minimumsdose og praktisk dose for koagulantane jern, aluminium og kitosan med fargetal 50 mg Pt/l.

Koagulant	Minimumsdose	Praktisk dose
Jern	5,93 mg/l	7,4 mg/l
Aluminium	2,45 mg/l	3,1 mg/l
Kitosan	3,5 mg/l	

For kitosan er kravet til fargetal lågare enn for metallkoagulantane. Fargefjeninga er for å greie kravet til fargetal under 20 mg Pt/l (men helst under 15mg Pt/l), og ikkje same som metallkoagulantane som må greie under 5mg Pt/l. Minimumsdosen til kitosan i tabellen er satt for å sikre over 60% fargefjerning og 20-35% fjerning av TOC, og har difor ikkje noko praktisk dose.

Jartestane var gjort med hovudvekt på å sjå kva pH dei ulike koagulantdosane gav i det aktuelle råvatnet. Det vart og gjort fargemålingar etter jartestane, men desse er berre veiledane sidan det ikkje kan representere sjølve reinseprosessen på anlegget. Målet med jartestane var å sjå kva dose vi måtte nytte for å nå det optimale pH-området. Dei praktiske dosane var utgangspunktet for jartestforsøka. Det vart i tillegg valt eit par

fleire dosar over og under den optimale for å sjå spreinga. Testane vart utført med det ekte råvatnet.

Sjølve oppsettet i jartestane var

- Tilsats av koagulant og hurtig omrøring i 1 min
- Sakte omrøring i 20 min og pH-måling
- Sedimentering i 20 min
- Filtrering med eit 0,45µm filter og fargemåling

Resultata frå dei ulike jartestane kjem i kapittel 4.1.

3.2.2 Fouling

Fouling, eller tilskitning av membranen, er målt av trykkmålare før og etter membranen som så bereknar skilnaden på trykket over membranen. Denne trykkforskjellen (TMP eller Trans Membrane Pressure) er målt og loggført online av pilotanlegget. Sidan er dataa behandla i Matlab og Excel for å finne TMP per filtreringssyklus og den totale stigninga av TMP (etter tilbakespyling) for heile forsøket. TMP-data er oppgitt i bar/time. Vidare i oppgåva vil eg nytte omgrepa total TMP og TMP per syklus. Total TMP er stigningstalet til TMP- målingane etter tilbakespyling, altså irreversibel fouling. Total TMP er funne ved å ta utgangspunkt i TMP-verdien etter kvar tilbakespyling og lage ei lineær regresjonslinje i excel. Total TMP er så oppgitt som stigningstalet til denne linja.

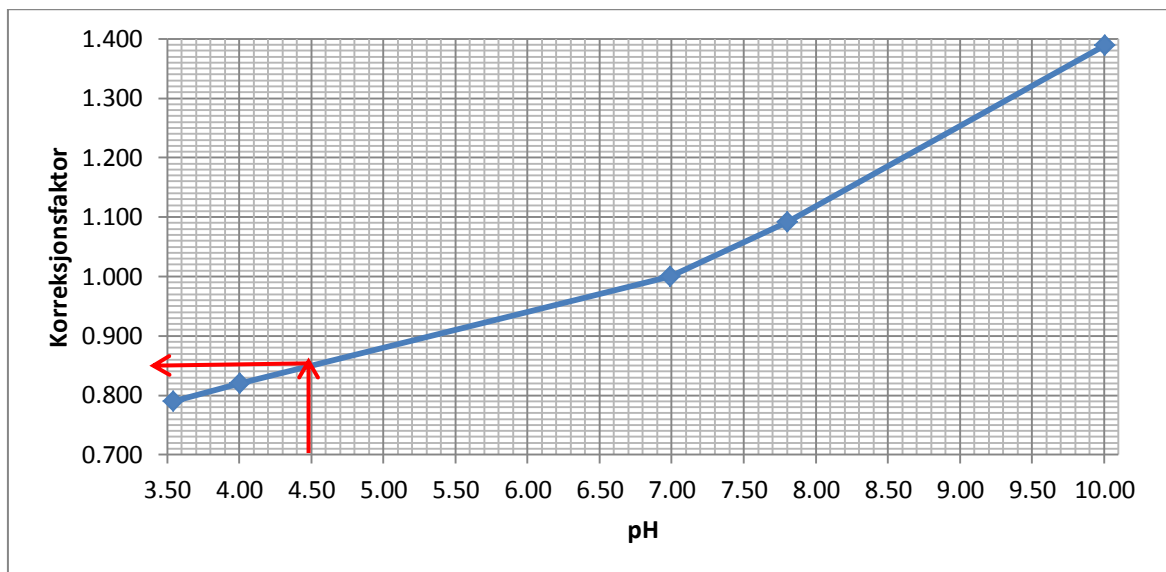
TMP per syklus er gjennomsnittsverdien til alle stigningstala per syklus, og har betydning for reversibel fouling. TMP per syklus hadde ikkje store variasjonar gjennom forsøket og vi såg ingen klar trend til at den endra seg, difor er berre gjennomsnittsverdien oppgitt.

3.2.3 Fargetal

Fargetal er målt med eit fotospektrometer av typen U-3000 Spectrophotometer. Prøvane er målt i ei 5cm stor kyvette ved bølgelengde 410 nm. Formelen som er brukt for fargetal er: $369,14 \cdot \text{Absorpsjon ved } 410\text{nm}$. Alle prøvane er først filtrert med eit cellulosenitratfilter med porestorleik 0,45µm.

Sidan fargetalet er avhengig av pH, vart vassprøvane pH- justert manuelt til pH $7 \pm 0,2$ før fargemålinga. Dette viste seg å vere eit problem for vassprøvane tatt etter membranen. For jernforsøka var pH i vassprøvane så låg at ein fekk utfelling av jern ved å justere pH opp til pH 7, og fargetalet vart difor unaturleg høgt. Det vart difor laga ei kalibreringskurve for å justere pH til pH 7. Dette vart gjort ved å ta utgangspunkt i to permeatprøvar frå same forsøk (med om lag same pH og fargetal) og justere desse

vassprøvane til pH 3,5, 4, 7 og 10, for så å måle farge. Dei to vassprøvane viste same fargeauking ved dei målte pH-verdiane, så det vart laga gjennomsnittsverdiar av dei. pH 7 fekk verdien 1, og dei andre pH-verdiane fekk tildelt faktorar for avvik frå denne verdien. Dette vart plotta, og vi fekk ein korrigeringskurve for pH (figur 16). Dette vart gjort på permeat-vatn sidan det ikkje inneheld jern som kan forstyrre fargemålinga. Alternativet var å nytte korreksjonskurver henta frå litteratur, men desse går ofte opp til høge fargetal (200-300), medan vi her ser på korreksjonar for fargetal rundt 2- 16 mg Pt/l.



Figur 16: Korreksjonsfaktor for fargetalskorrigering på bakgrunn av pH.

Sjølv korrigeringa vart gjort ved å nytte den målte fargen og pH frå vassprøvane. For kvar pH vart det lest av ein faktor på korrigeringskurva, som så vart brukt til å dividere fargetalet med. Resultatet vart såleis ei auking i fargetal for dei låge pH-verdiane, og eit lågare fargetal for dei høge pH-verdiane. Eit døme er at ein vassprøve med målt pH på 4,56 og fargetal 2,290 mg Pt /l får ein faktor på 0,85 som vist på figur 16. Det nye fargetalet blir då $2,290/0,85=2,694$ [mg Pt/l]. Fleire faktorar og omtale av metoden finnast i vedlegg 1.

I tillegg til vassprøvar hadde vi online-målingar av farge og DOC i råvatnet og etter marmorfilteret, gjort med apparatet spectro::lyser™ UV- Vis med lengde 3,5 og 10 cm etter tur. Dette var i bruk for alle forsøka utanom dose 6 mg Fe/l. For å få eit meir riktig bilete av fargetal og DOC under forsøka, vart det valt ut 5-6 verdiar frå online-målingane per forsøk. Metoden er omtalt i vedlegg 2. For å få ein verdi per forsøk er det tatt gjennomsnittet av verdiane frå onlinemålingar og vassprøvar.

Vassprøvane vart tatt både etter membran og marmorfilter, medan online-måling berre er på permeatvatn.

3.2.4 TOC og DOC

TOC og DOC er målt med Tekmar Dohrmann Apollo 9000. DOC prøvane er filtrert med eit 0,45µm filter før måling. I tillegg er DOC-verdien i permeatvatnet målt online med spectro::lyser™ UV- Vis med lengde 10 cm.

3.2.5 Restmetall

Restmetallkonsentrasjonen er målt med metallanalysar frå LANGE. Til jernanalysane er analysekyvettene LCK521(for konsentrasjon 0,01-1,00 mg Fe/l) og LCK321(for konsentrasjon 0,2-6 mg Fe/l) nytta. Til aluminiumsprøvene er det nytta LCK 301 med bruksområde 0,02-0,50mg Al /l. Kyvettene vart målt i eit DR 3900 apparat. Til jernanalysen finnes det eit ”crack-set” for å løyse opp alle jernforbindelsar slik at alt jernet er oppløyst til analysen.

Alle prøvene er målt utan å nytte eit ”crack-set” sidan vi berre er interessert i det oppløyte metallet og ikkje det som er i partikkelform. Bakgrunnen for dette var at metallforbindelsane ikkje er partikulære etter koagulering sidan partiklane fjernast ved koagulering og filtrering. Jernanalysar viste og at vi ikkje hadde stor skilnad mellom prøvar med ”crack-set” og utan. Til dømes inneheldt same vassprøven 0,028mg Fe/l utan ”crack-set” og 0,033mg Fe/l med ”crack-set”.

Alle vassprøvar er målt 2 gonger og det er danna eit gjennomsnitt av desse med eit feilestimat.

3.2.6 Fraksjonering

Det er gjennomført to typar fraksjonering. Ein rapid fraksjonering med apparatet Tekmar Dohrmann Apollo 9000. Den andre fraksjoneringa er LC-OCD med som er Metodane for fraksjonering er omtalt i kapittel 2.7.2.

For LC-OCD er det valt ut verdier frå ein vassprøve for dei forsøka som vart analysert. Resten av verdiane er i vedlegg 4.

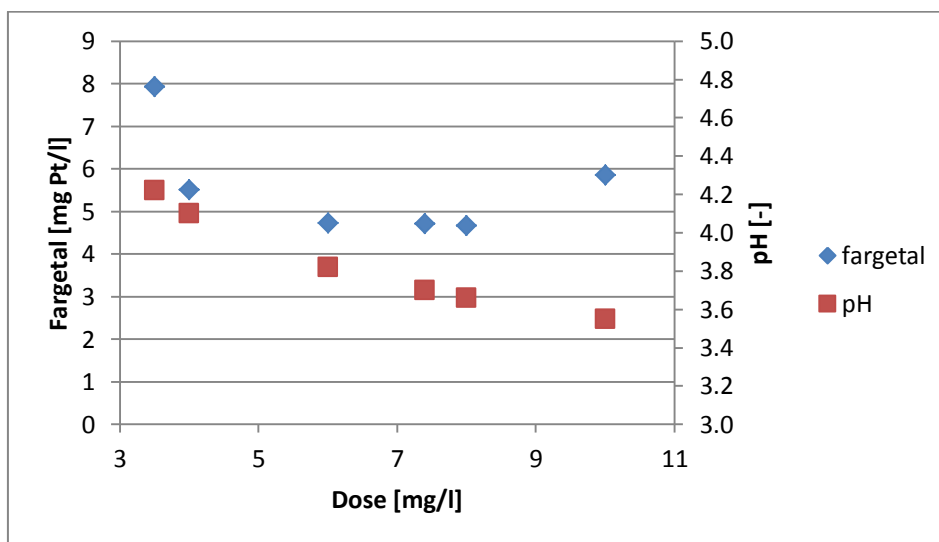
4 Diskusjon og resultat

4.1 Forprosjekt med jartestar

Jartestane vart nytta til å finne kva dosar vi skulle prøve ut på anlegget.

4.1.1 Jartest med jern

Koagulanten som vart nytta til jernforsøka var som tidlegare nemnt PIX-318 frå Kemira Chemicals AS. For jern var dosane som vart testa: 3,5 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l, 7,4 mg/l, 8 mg/l og 10 mg/l, der dosen 7,4 mg/l er den berekna optimale dosen nemnt i kapittel 3.2.1. Den første jartesten var å tilsetje dei ulike dosane og sjå kva pH dette gav. Resultatet er oppsummert i figur 17.

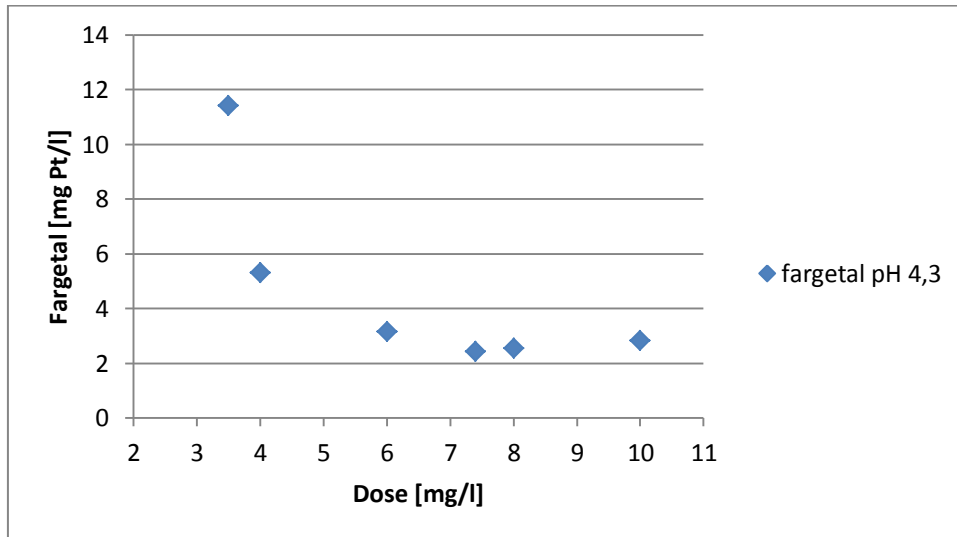


Figur 17: Fargetal og pH for jartest med jernkoagulant utan pH-justering.

Után noko pH-justering var det berre dose 3,5 mg/l og 4 mg/l som oppnådde god destabilisering og fekk synleg fnokkdanning. Sidan den optimale dosen er berekna til å vere 7,4 mg Fe/l, skulle ein høgare dose gje betre destabilisering og grunnlag for fnokkdanning. At dette ikkje skjedde tyder på at pH er for låg for dei høge dosane, og at ein pH under 4 er for låg for god koagulering. Med ein låg pH vil meir av jernet vere i to-verdig hydroksidform. Den positive ladninga i blandinga blir då høg slik at destabiliseringa reverserast og humusmolekyla blir stabile igjen og ikkje klumpar seg saman.

Koagulantdosen er viktig for kor bra destabilisering vi får, medan koagulerings-pH avgjer kva for forbindelsar metallkompleksa har i løysninga. Fargetalet er difor høgast for dosen 3,5 mg/l fordi dosen ikkje er høg nok til at ein oppnår destabilisering, sjølv om pH er optimal for denne dosen.

Med ein antatt optimal pH på 4,3 (Meyn, 2011), må alle dosane frå 4mg/l og høgare pH-justerast. Difor vart det gjort ein ny jartest med dei same dosane der pH var justert til 4,3 ($\pm 0,02$), som vist i figur 18.



Figur 18: Fargetal for jartest med jernkoagulant med pH justert til $4,3 \pm 0,02$.

Med ein optimal pH på 4,3 blir fargetalet generelt lågare enn i figur 17. pH gjer at vi får dei ønskelege jernforbindelsane, og ein ser effekten av betre destabilisering for dei høge dosane ved at fargefjernainga blir betre.

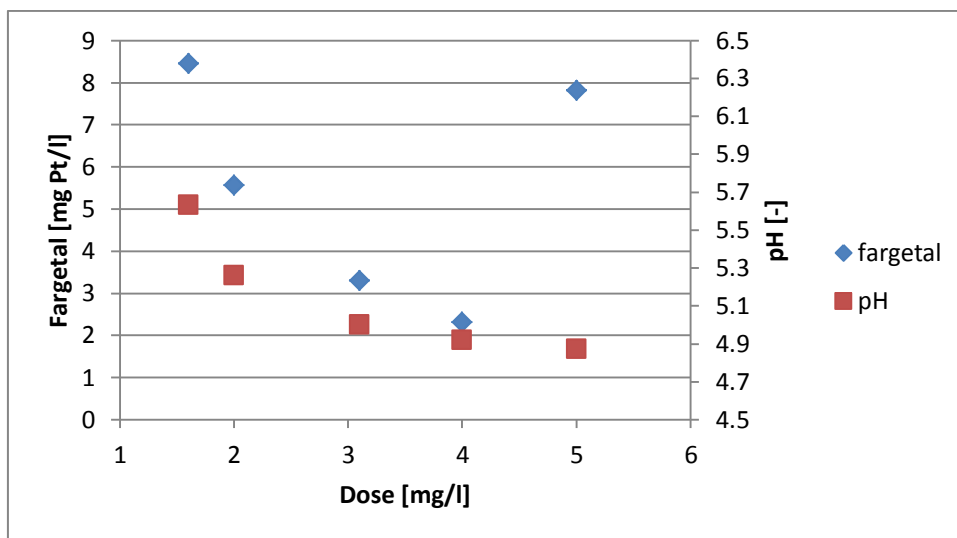
For membranfiltrering er fouling det mest kritiske. Difor er god destabilisering og god fnokkdanning viktig for å hindre for rask tilskitning av membranen. Ut frå desse resultatane ser det ut til at ein vil oppnå best resultat med ein høg dose med justert pH til 4,3.

Sidan eit av måla med forsøka på pilotanlegget var å teste ein dose ein kunne nytte utan ekstra pH-justering, var jerndosane som vart testa på anlegget 3,5mg/l, 4mg/l, 6mg/l og 7,4 mg/l. Dosane 3,5mg/l og 4mg/l var dei som hadde mest optimal pH utan noko ekstra justering av pH. Dose 6 mg/l er med fordi den gav betre fargefjernainga enn dei låge dosane, og dose 7,4 mg/l er den optimale dosen. Den optimale dosen blir testa både med og utan pH-justering.

4.1.2 Jartest med aluminium

Koagulering med aluminium vart gjort med den prepolymeriserte koagulantane PAX-18 frå Kemira Chemicals AS. Utgangspunktet for jartestane med aluminium var den berekna optimale dosen 3,1mg/l. Også her vart det valt dosar rundt denne verdien. Desse var: 1.6mg/l, 2mg/l, 3.1mg/l, 4mg/l og 5mg/l, og er vist med fargetal og pH i

figur 19. Antatt beste pH for optimal fargefjerning med membran er på 5,8-6, (Meyn and Leiknes, 2010).



Figur 19: Fargetal for jartest med aluminium utan pH-justering.

Figuren viser at fargetalet blir lågare med aukande koagulantdose opp til dose 4 mg /l før fargetalet blir høgare med dose 5 mg/l. pH blir lågare jo meir koagulant ein tilset, og i forhold til optimal pH for NOM-fjerning på 5,8-6, var pH for låg for alle dosane. Dette resulterte i at aluminiumsforbindelsane var i uønskja form og vi fekk ladningreversering, og dermed dårleg destabilisering. Årsaka til at fargetalet gjekk opp med dosen 5mg/l er truleg enda meir ladningsreversering.

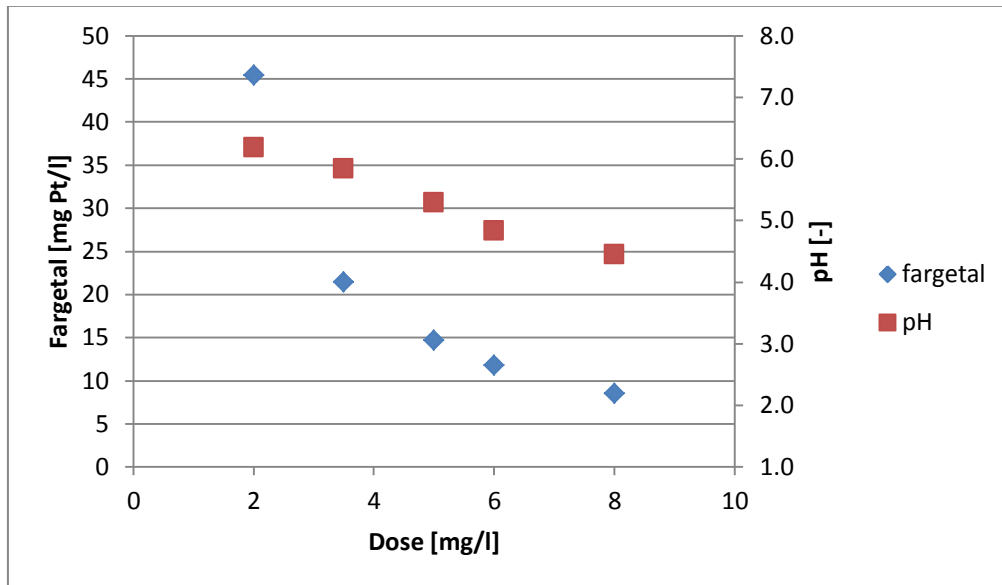
Den beste fargefjerninga vart oppnådd med dosane 3,1 mg/l og 4 mg/l. Men sidan fargefjerninga er svært bra for begge to, veljast dosen 3,1 mg/l som optimal dose for å ha mindre kjemikalieforbruk. Sidan pH er for låg for alle dosane, må ein ha pH-justering for å oppnå eit godt resultat.

4.1.3 Jartest med kitosan

Kitosanen brukt i dette forsøket er Kitoflokk frå VA-support. Denne hadde molekylvekt 161 u, kjemisk formel $C_6H_{11}NO_4$ og ein deacetylering på over 80%.

Tidlegare forsking (Kure, 2012, Eikebrokk, 2000, Eikebrokk and Saltnes, 2002) har vist at fargefjerninga vert betre med høgare dose kitosan ein tilset. Men ved å tilsetje kitosan, tilset ein organisk materiale i råvatnet og dermed også meir TOC. Dette kan føre til for høge TOC-verdiar i permeatvatnet. Optimal pH for koagulering med kitosan er mellom pH 5 og 6.

Utgangspunktet for jartesten var minimumsdosen med kitosan på 3,5 mg/l. Men sidan høgare dosar gjev betre reinseresultat, var det interessant å teste betydeleg høgare dosar. Difor vart dosane 2 mg/l, 3,5 mg/l, 5 mg/l, 6 mg/l og 8 mg/l valt. Resultata utan pH-justering vises i figur 20.



Figur 20: Fargetal og pH frå jartest med kitosan, utan pH-justering.

Jartesten viser at aukande dose med kitosan fjernar meir farge. pH-verdiane blir òg lågare med aukande dose, men fell ikkje like fort som for metallkoagulantane. Kravet til fargetal for kitosan er 20mg Pt/l, men helst under 15 mg Pt/l. Dette er det berre dosane frå 5mg/l og opp som greier. Utan å justere pH er det berre tre dosar som har god destabilisering og synleg fnokkdanning. Det er dosane 3,5 mg/l, 5 mg/l og 6 mg/l. Det ser ut til at dette er pH-avhengig, og at pH blir for låg for god destabilisering med dose 8mg/l, sjølv om denne dosen likevel fjernar mest farge. Dose 2 mg/l er for låg til å gje koagulering sidan fargetalet er 45 mg Pt/l etter jartesten.

Jartesten viser at den berekna optimale dosen på 3,5 mg/l ikkje er den optimale dosen for dette vatnet sidan fargefjerna blir for dårleg. Om ein skal greie kravet til eit fargetal under 20 mg Pt/l må ein nytte dose 5 mg/l eller høgare. Dose 8mg/l er den dosen som gjev best fargefjerna, og fargefjerna er mest lik den vi fekk med jern- og aluminiumsforsøka. Dosar som vart valt til å teste i pilotanlegget var difor dose 5 mg/l utan pH-justering, og dose 8 mg/l med pH-justering, sidan denne dosen gav best fargefjerna.

4.2 Pilotforsøka

Det vart totalt gjort 9 forsøk, 6 med jernkoagulant, 1 med aluminium og 2 med kitosan. Det var planlagt å køyre alle forsøka i 48 timar, men vi fekk mykje problem med anlegget i starten slik at forsøka stoppa av seg sjølv. På grunn av dette har difor forsøka ulik lengde som avviker frå 48 timar. Problema var størst i starten så det er særleg dei forsøka vi køyrde først som er korte. Unntaket er jernforsøk med dose 7,4mg/l utan pH-justering, der skyldas den korte varigheita så ugunstige forhold at membranen gjekk tett og forsøket stoppa. Meir detaljert om dei ulike forsøka og kvifor lengda vart så forskjellig kjem i vedlegg 3.

Problema førte òg til at vi har eit forsøk utan gode vassprøvar (4mg Fe/l) sidan desse var tatt når anlegget ikkje var stabilt. Sjølv om ein skal vere forsiktig med å stole på denne verdien kan den gje eit anslag om kor forsøket plasserer seg i forhold til dei andre forsøka slik at tendensen blir riktig. Verdiane er difor tatt med der det er naturleg å ta dei med, men vil bli merka med symbolet *.

Tabell 7 viser oversikt over alle forsøka som vart køyrd. For nokre av dosane gjorde vi fleire like repetisjonar, men av ulik årsak vart ikkje alle repetisjonane like bra. Det er difor gjort eit utval blant dei forsøka som var gjort fleire gongar, slik at dei verdiane som presenterast her berre er basert på eit forsøk. Ein kan av den grunn ikkje stole for mykje på dei absolutte verdiane presentert her, men forsøka gjev likevel ein god indikasjon på korleis anlegget verker for dei ulike koagulantane.

Tabell 7: Oversikt over alle pilotforsøka

Koagulant	Dose [mg/l]	pH justering?	Koagulerings-pH	Lengde forsøk [timer]
Jern	3,5	Nei	4,45	30
Jern	4	Nei	4,15	27
Jern	6	Nei	3,91	18
Jern	7,4	Nei	3,74	7
Jern	7,4	Ja	4,10	41
Jern	7,4	Ja	4,30	41
Aluminium	3,1	Ja	6,17	48
Kitosan	5	Nei	4,90	57
Kitosan	8	Ja	5,82	15

Optimaliseringa som er gjort har kun hatt fokus på dose og pH. Det har ikkje vore tid til å sjå på utforming av flokkulering eller endring i fluks. I tillegg er det berre tilbakespylt med permeatvatn og luft. I ein driftssituasjon ville ein nok hatt nokre tilbakespylingar

med kjemikaliar (CEB) for å få bort litt av den irreversible foulinga. For jernforsøka kunne dette ført til store forbetringar i TMP-auking.

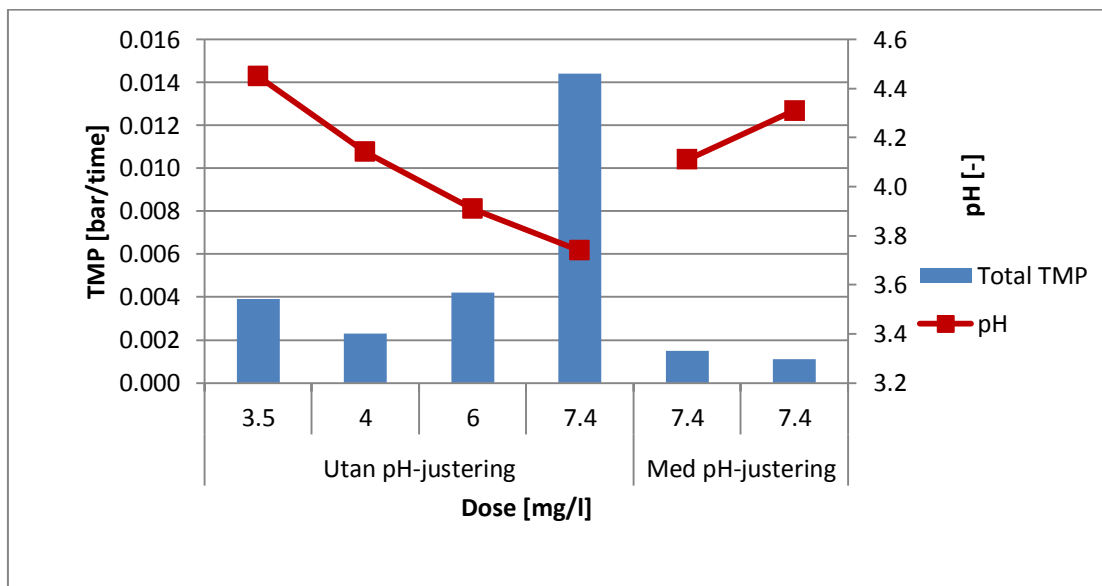
Under følgjer resultatata frå forsøka først per koagulant, deretter ei samanlikning av koagulantar og ei oppsummering.

4.2.1 Jernforsøk

Hovudvekta har vore på jernforsøka. Optimal dose vart berekna til å vere 7,4mg/l. Optimal pH ligg på rundt 4,3. I forhold til dette har vi gjort fire forsøk med sub - optimale forhold, det vil seie enten for låg pH eller for låg dose til å få god destabilisering. Vi har og gjort to forsøk med optimal dose og pH-verdiar på 4,1 og 4,3.

Total TMP/ Irreversibel fouling

Trans membrane pressure, TMP, viser trykkskilnaden over membranen. Ved å sjå på stigningstalet til TMP-verdiane etter tilbakespyling får ein den totale aukinga i trykk, som skyldes irreversibel fouling, for heile forsøket. Eg har valt å kalle dette total TMP. Figur 21 viser den totale TMP-verdien saman med koagulerings-pH for alle forsøka.



Figur 21: Total TMP og pH for jernforsøka med og utan pH-justering.

Figuren viser kor viktig pH og dose er for å få til ein god prosess utan fouling. Den optimale dosen med optimal pH gjev lågast total TMP. Her ser ein at den totale TMP'en blir litt lågare for pH 4,3 enn for pH 4,1, men skilnaden er ikkje stor. Det er derimot ein stor skilnad på den optimale dosen med og utan pH-justering. Her blir pH så låg at løyselegheita til jern aukar, og vi får dermed dårleg destabilisering av NOM på grunn av ladingreversering. Resultatet er at vi får dårleg fnokkdanning og høg irreversibel

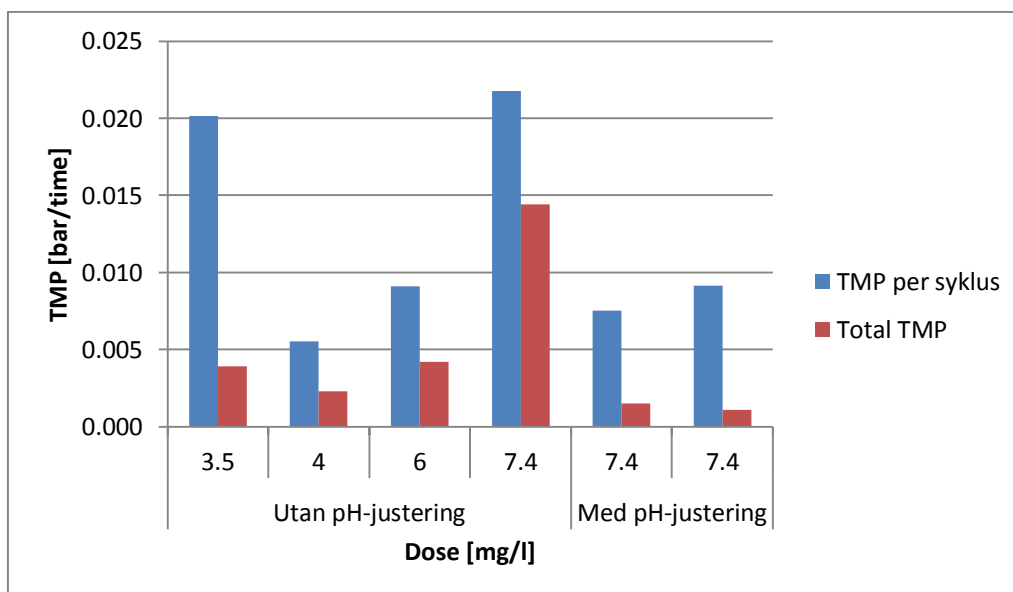
fouling. Som vi ser av skilnaden på dose 6 mg/l og 7,4 mg/l vert den irreversible foulinga mykje høgare når vi held fram med å auke koagulantdosen med uoptimale forhold.

Dose 3,5 mg/l har ein meir optimal pH, men den totale TMP-verdien er likevel høgare enn for den optimale dosen med pH-justering. Så her er det truleg koagulantdosen som er for liten til å sikre nok destabilisering

Av dosane utan pH-justering er det dose 4 mg/l som gjev lågast total TMP. Denne dosen er i nedre grense for det optimale pH-området. Ut frå likningane til Eikebrokk var minimumsdosen 5,93 mg/l for eit råvatn med fargetal 50 mg Pt/l. I denne samanhengen blir difor 4mg/l underdosering av koagulant. Men sidan den ikkje gjev så mykje meir auking i TMP ser det ut til at membranen, med dette råvatnet, kan drivast med underdosering av koagulant (låg-dose-koagulering). Om det er eit alternativ eller ikkje kjem an på korleis vasskvaliteten er, for ein høgare dose med koagulant vil også gje betre NOM-fjerning.

TMP per syklus

TMP per syklus er gjennomsnittleg trykkoppbygging per filtreringssyklus på 60 min, det vil seie mellom to tilbakespylingar. Her er det brukt ein gjennomsnittleg verdi sidan trykkoppbygginga per syklus er jamn og ikkje aukar i forsøket. Ein høg TMP per syklus indikerer høg trykkoppbygging på ein time. Om den totale TMP er låg i forhold til TMP per syklus, er mesteparten av foulinga reversibel. Det er ønskjeleg med reversibel fouling, men ein vil ikkje ha for høg TMP per syklus sidan det vil føre til høgare energiforbruk. Figur 22 viser den totale TMP og TMP per syklus for alle jernforsøka.

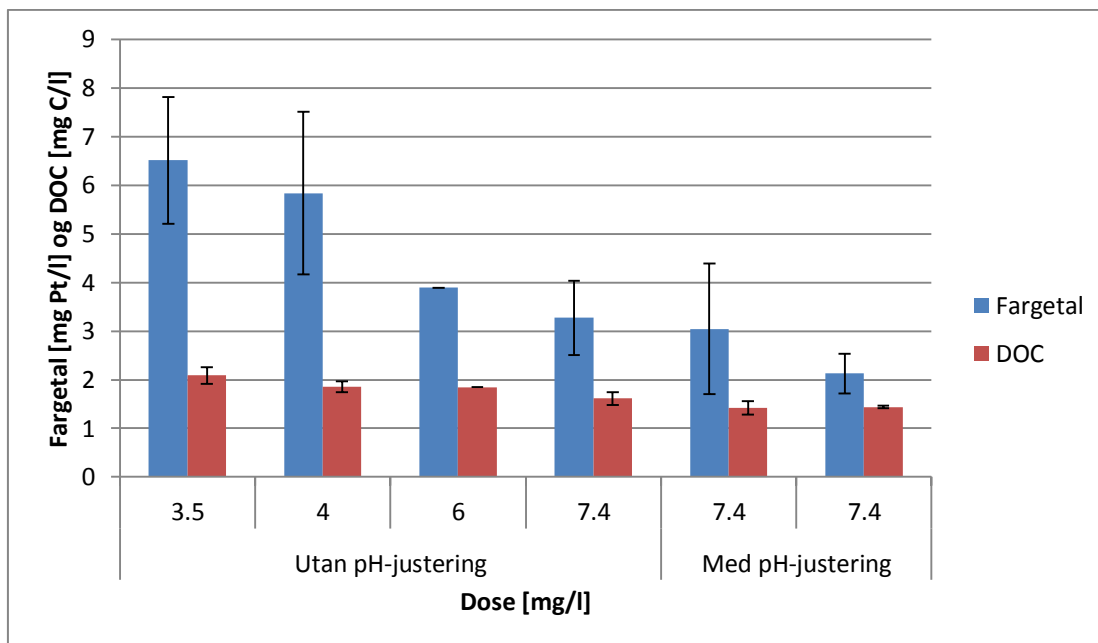


Figur 22: TMP per syklus og total TMP (begge bar/time) for alle jernforsøka

For dosen 3,5 mg/l er TMP per syklus høg i forhold til TMP for heile forsøket, altså er mykje av foulinga reversibel og let seg fjerne med tilbakespyling. Dosen 7,4 mg/l utan pH-justering har høg TMP per syklus, men har også høg TMP, så for denne dosen er ikkje foulinga like reversibel. Dette er fordi pH er så låg at vi ikkje får bra destabilisering. Det er filtrering i membranen, men desse partiklane er så små at dei er vanskelege å fjerne med tilbakespyling. For dei pH-justerte dosane ser vi at ein litt meir gunstig pH gjev god kakeoppbygging. Dose 7,4 mg/l gjev meir reversibel fouling enn dose 4mg/l sidan ein tilset meir koagulant og dermed får meir slam på grunn av høgare belastning på membranen.

Vasskvalitet

Dei vasskvalitetskrava det har vore fokusert på er fargetal og DOC (med mest vekt på fargetal). Tabellen under viser fargetal og DOC etter marmorfilteret for jernforsøka. Resultata frå fargemåling etter membranen kjem i samanlikninga i kapittel 4.3. Desse verdiane er gjennomsnittsverdiar frå online-målingar og vassprøvar. Alle fargetala er justert til fargetal ved pH 7. (Sjå meir utfyllande forklåring i vedlegg 1.) For dosen 6 mg/l er det berre ein vassprøve som gjev grunnlag for verdien, sidan dette var det første forsøket vi køyrde og online-målinga ikkje var klar til bruk enda. Resultata er vist i figur 23. Skalaen på y-aksa viser fargetal i mg Pt/l for fargemålingane og mg C/l for DOC-målingane.



Figur 23: Fargetal og DOC for jernforsøka.

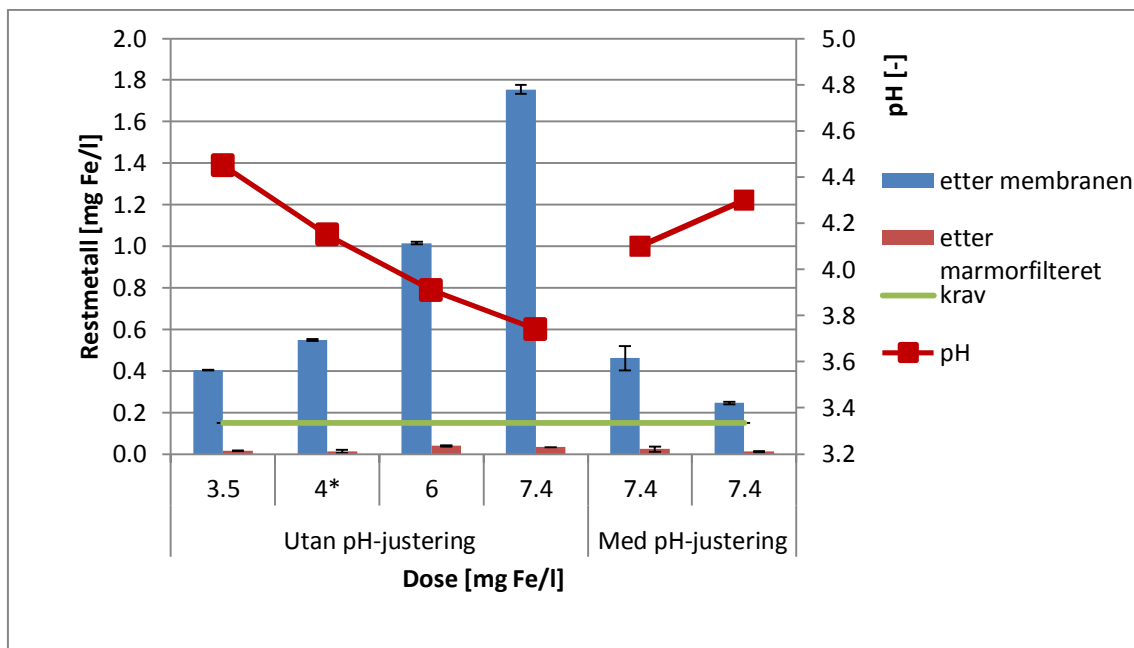
Kravet til fargetal for ein prosess med koagulering med metallkoagulant er at det skal vere under 5mg Pt/l. Dette greier ikkje dei lågaste dosane. For dei ujusterte forsøka minkar fargetalet med aukande koagulantdose, noko som tyder på at dei høgaste dosane fjernar mest NOM. 7,4 utan pH-justering gjer det bra her, men som vist på figur 21, fekk vi alt for rask TMP-auking til at dette var eit godt alternativ. Dei pH-justerte forsøka med optimal dose fjernar mest NOM, og her ser vi at den mest optimale pH'en på 4,3 gjev lågast fargetal. Dette tyder på både optimal dose og pH er viktig for eit godt resultat.

Alle dosane held seg under både krav og anbefaling til DOC-innhald der kravet er under 5mg C/l og anbefalt verdi under 3mg C/l. Vi ser same trend til at høgare koagulantdose gjev meir DOC-fjerning, men skilnaden er ikkje like stor som for farge. Her er det ikkje skilnad mellom dei to pH-justerte dosane.

Restmetall

Poenget med marmorfilteret er at ein kan nytte ein optimal koagulantdose og -pH for membranfiltreringa, for så å fjerne restmetallet i marmorfilteret ved utfelling som følgje av auka pH, slik at ein overheld kravet til restmetall. I tillegg verker marmorfilteret som korrosjonskontroll ved at ein aukar pH, alkalinitet og kalsiuminnhald.

For å finne ut av effekten til marmorfilteret, vart det gjennomført metallmålingar både i råvatnet, vatnet etter membranen og vatnet etter marmorfilteret. Desse målingane vart gjort på vassprøvar frå anlegget.



Figur 24: Restmetall før og etter membranen for jernforsøk. Forsøk merka med * er usikre som omtalt i kapittel 4.2.

Verdien av jern i råvatnet var låg ($0,063 \pm 0,0023$ mg Fe/l). Kravet til restmetall er 0,15mg/l. Figuren viser tydeleg at med så låg koagulerings-pH vert restmetallet etter membranen mykje høgare enn kravet for alle dosane, særleg på dei høge dosane. Utan pH-justering gjev aukande dose høgare metallverdier, både fordi vi tilsett meir jern og fordi løyselegheita til jern aukar med låg pH. Ein høgare pH reduserer metallkonsentrasjonen svært mykje, noko ein kan sjå på skilnaden mellom 7,4 utan pH-justering og 7,4 med pH-justering. Dette tydar på at utan marmorfilteret kunne vi ikkje hatt så låg koagulerings-pH sidan permeatet inneheld for mykje restmetall. Ein måtte òg brukt ein høgare pH for å overhalde kravet til restmetall som nemnt i Meyn (2011).

Restmetallverdiane etter marmorfilteret er alle under kravet. Dette tydar på at vi har fått utfelling i marmorfilteret som følgje av pH-auking. Og marmorfilteret verker som forventa for jern. Meir om pH-verdier etter marmorfilteret kjem i kapittel 4.5.

4.2.2 Aluminium og kitosan

Pilotanlegget er utforma for jern som koagulant fordi vi antar god fjerning av restmetall ved utfelling i marmorfilteret. Sidan dette ei ny samansetning av prosessar var det også interessant å teste eit par andre koagulantar. Aluminium (PAX) har vist seg å vere svært godt egna som koagulant til keramisk membranfiltrering (Meyn, 2011). Kitosan fungerte og godt med keramisk membran (Kure, 2012), så det ville vere interessant å sjå korleis desse koagulantane ville oppføre seg samanlikna med jern. I dette kapitlet er

berre verdiane for aluminium og kitosan presentert (tabell 8), medan sammenlikninga av verdiane mot jernkoagulanten kjem seinare i kapittel 4.3.

Forsøka med aluminium og kitosan 5mg/l var lange forsøk på 48 og 57 timar etter tur (lengre enn dei fleste jernforsøka). Kitosanforsøket med 8mg/l var berre 15 timar på grunn av problem med anlegget.

Tabell 8: Resultat frå pilotforsøk med aluminium og kitosan

Koagulant	Dose [mg/l]	TMP [bar/time]	TMP per syklus [bar/time]	Fargetal [mg Pt/l]	DOC [mg C/l]
Aluminium	3.1	≈ 0	0,008	3,880 ± 1,122	1,841 ± 0,111
Kitosan	5	≈ 0	0,018	16,048 ± 1,678	4,351 ± 0,660
Kitosan	8	≈ 0	0,046	7,952 ± 0,672	2,893 ± 0,086

Både aluminium og kitosan gjer det veldig bra med tanke på irreversibel fouling. Vi fekk ingen auiking i total TMP over dei timane forsøka pågjekk, berre auiking i TMP per syklus. Dette tydar på at all foulinga vi fekk var reversibel. Dette er interessant sidan forsøk med ein polymerisk membran viser at kitosan gir altfor høg irreversibel fouling (Machenbach, 2007), og vi her ikkje får noko. Dette tyder på at ein keramisk membran verkar betre for polymeren kitosan enn ein polymerisk membran.

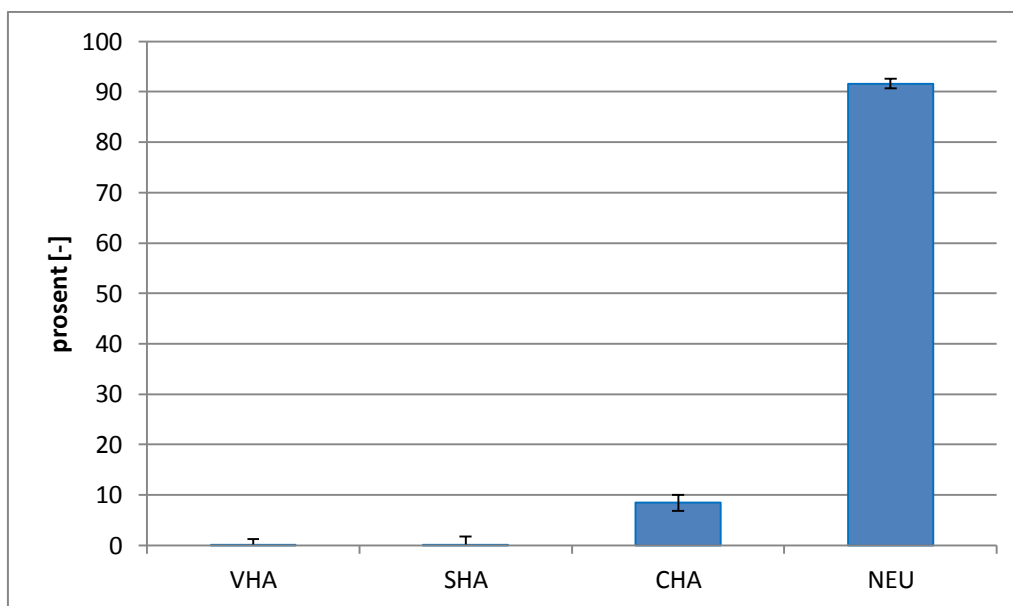
Når vi ser på trykkoppbygging per syklus ser vi at kitosan har betydeleg høgare verdiar enn aluminium. Aukinga mellom dei to kitosandosane er også stor. Dette er truleg fordi vi tilsett meir stoff og vil da få meir slam. Trykkoppbygginga per syklus er avhengig av karakteren på fnokkane, som storleik, stivhet og samantrykkingsevne. Høg TMP per syklus kan kome av koaguleringsforhold som gjer fnokkane tette og lette å presse saman, og resulterer i eit kompakt kakelag som ikkje slepp noko igjennom, men berre byggjer opp trykk. Eigenskapar som gjer at fnokkane dannar eit meir permeabelt kakelag gjev derimot ikkje like stor trykkauiking. Dette kan vere noko av årsaka til skilnaden mellom 5 mg/l og 8 mg/l.

Aluminium greier både kravet til fargefjerning (under 5 mg Pt/l) og DOC-fjerning (anbefalt under 3 mg C/l) med god margin. Kitosandosane har berre krav på seg til å ha eit fargetal under 20 mg Pt/l og DOC under 5 mg C/l. Likevel anbefalast det for eit anlegg med koagulering, eit fargetal på under 10 mg Pt/l og DOC på under 3 mg C/l for å kunne vere ei hygienisk barriere. Dosen med 5 mg/l held seg under minstekrava, medan dosen 8 mg/l held seg under anbefalt verdi. Den høge kitosandosoen hadde ein del høgare TMP per syklus og vil ha høgare energiforbruk. I ein driftsituasjon kan for høg

TMP per syklus bli eit problem viss ein har satt ei øvre grense på når tilbakespyling skal skje. Sjølv om foulinga er reversibel kan kapasiteten til membranen vere bergensande. Kva som er best av desse to kjem då an på kva krav ein har til drikkevasskvalitet og økonomi.

Rapid fraksjonering av kitosan

Vi var særleg interessert i korleis kitosan verker. For å finne meir ut av kva komponentar vi tilset med kitosan, vart det gjort ein rapid fraksjonering av koagulanten. Rapid fraksjonering er laga for å identifisere NOM-komponentar i vatn, så metoden er såleis ikkje tilpassa denne bruken. Blandinga som vart fraksjonert hadde eit innhald av kitosan på 10 mg/l. Av dette var 3,52 mg karbon. Det vil seie at ein tilset om lag 35% karbon ved å nytte denne koagulanten. I forhold til den oppgitte molekylvekta på 161 u, og formelen for kitosan som er $C_6H_{11}NO_4$, skulle ein i teorien få 44% karbon. Skilnaden mellom den teoretiske verdien og den målte verdien kan skyldas forureiningar eller forhold ved produksjonen som tilset noko ekstra. Den prosentvise fordelinga av fraksjonar er vist i figur 25.



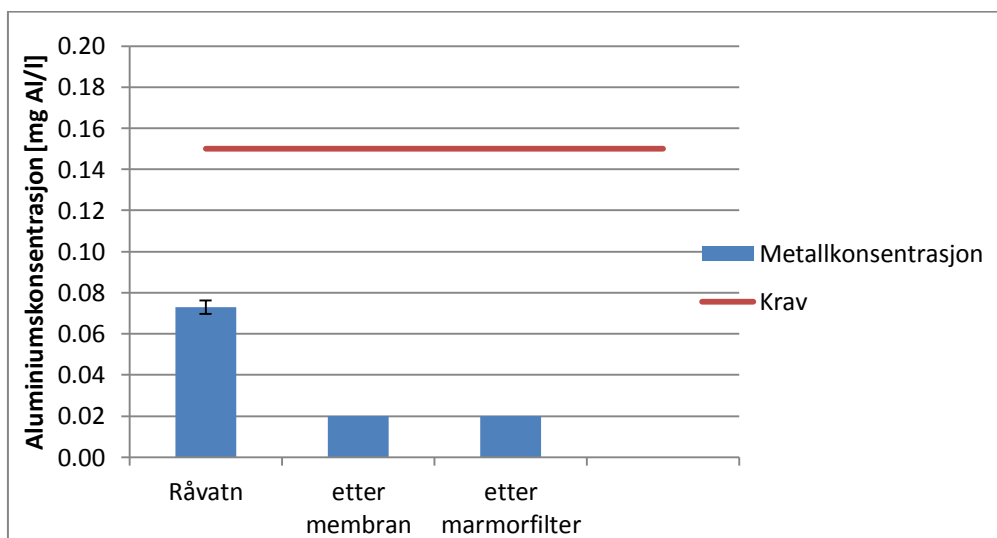
Figur 25: Rapid fraksjonering av kitosankoagulanten.

I følgje denne metoden er over 90 % av kitosankoagulanten hydrofile nøytrale komponentar og resten ladde hydrofile. Fraksjonane som fanges opp av kolonnane i metoden er laga slik at alt hydrofobt materiale, uansett ladning, havnar i fraksjonane VHA og SHA. Kollonna IRA, som gjev CHA-fraksjonen, er ein sterk anionisk ionebytter (Bolto et al., 1999), og fangar dermed opp det med anionisk ladning. Det som då havnar i NEU-fraksjonen er hydrofilt materiale med nøytral og kationisk ladning.

Utan ein kationisk ionebytter er det vanskeleg å seie meir om kva fraksjonar kitosan består av.

Restmetall

For aluminium vart det òg sett på restmetallkonsentrasjonen. Kravet til restmetall er 0,15 mg Al/l. Målingane av råvatn og verdiar etter membranen og etter marmorfilteret er vist i figur 26. Konsentrasjonen av restmetall etter membranen og etter marmorfilteret var under måle-området for metoden på 0,02 mg Al/l, men er her oppgitt som grenseverdien for metoden.



Figur 26: Aluminiumkonsentrasjon i råvatnet, etter membranen og etter marmorfilteret i mg Al/l.

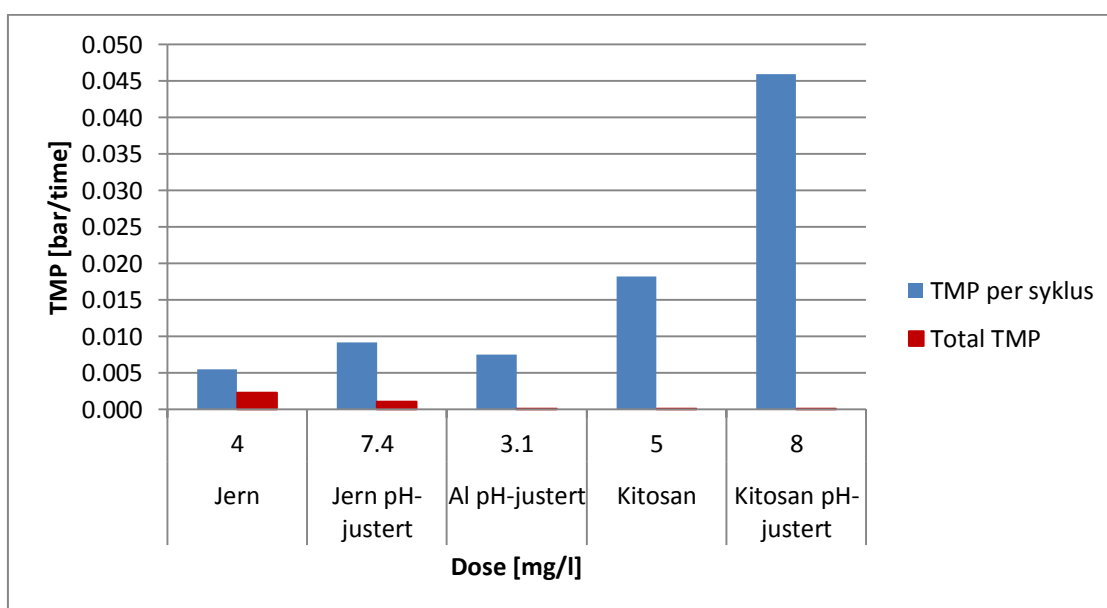
Innhaldet av aluminium er høgare i råvatnet enn etter membranen og etter marmorfilteret. Ut frå dette kan ein trekke konklusjonen at membranen fjernar all aluminiumen, og det er difor, i dette tilfellet, ikkje naudsynt å ha eit marmorfilter for å fange opp restmetall. Aluminiumsforsøket vart køyrd med pH 6,17. I følgje Meyn (2010) får ein ikkje restmetall med pH på 6 eller høgare. Det er heller ikkje ønskjeleg sidan ei auking av pH vil auke løyselegheita til aluminium som ein ser på figur 4.

4.3 Samanlikning av koagulantar

For samanlikninga av koagulantar har eg valt å sjå på aluminiumsforsøket, begge dei to kitosanfosøka og to jernforsøk. Det beste jernforsøket var på alle områdar dose 7,4 mg Fe/l justert til pH 4,3. Utan pH-justering var dose 4mg Fe/l klart best. Desse er difor valt ut til å representere jernfosøka. Begge kitosandosane er med sidan den eine dosen greier absoluttkravet medan det andre også er innanfor anbefalt verdi.

TMP og TMP per syklus

Samanlikninga av total TMP (irreversibel fouling) og TMP per syklus (reversibel fouling) for dei tre koagulantane er vist i figur 27.

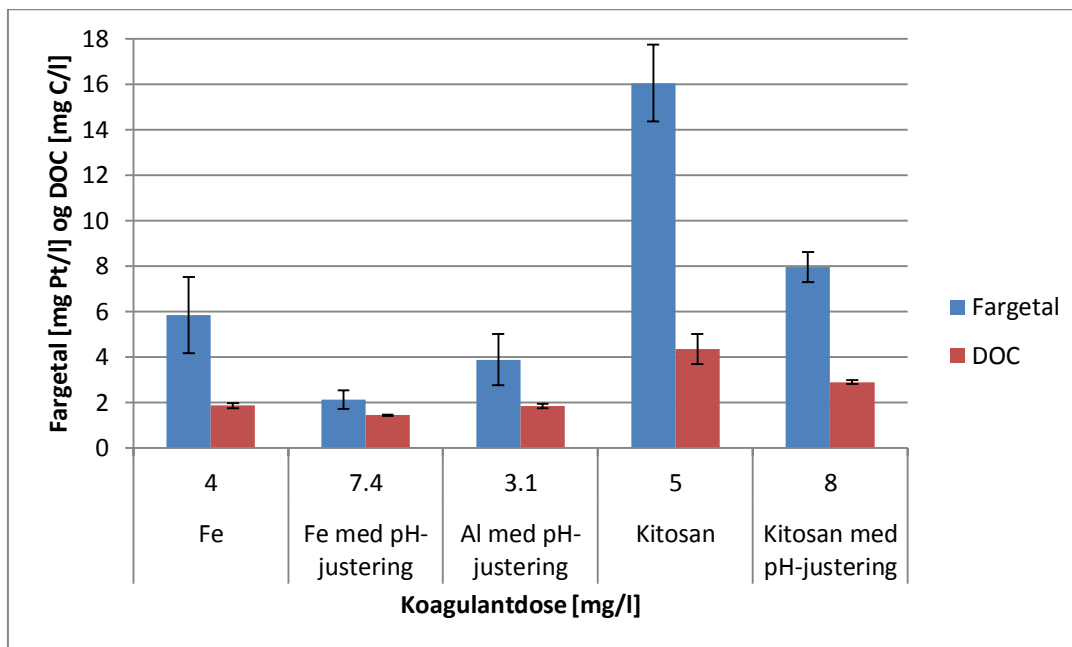


Figur 27: Total TMP og TMP per syklus for alle koagulantane.

Som tidligare nemnt, var trykkoppbyggingane til aluminium og kitosanfosøka så låge at dei er tilnærma lik null. Det vil seie at all fouling er reversibel og kan fjernast med tilbakespyling. I ein driftssituasjon er dette svært bra sidan det tyder på at ein kan drive anlegget utan kjemisk tilbakespyling. TMP per syklus er om lag i same storleik for jernfosøka og aluminiumsforsøket. Kitosandosane skil seg ut frå dei andre ved at dei har betydeleg høgare TMP per syklus. For høg TMP per syklus vil kunne gjere at filtersyklusane blir kortare sidan trykket når grenseverdien for membranen, og energiforbruket blir høgare. For ein slik membran oppgjev produsenten grenseverdier på 0,1 bar. Alle koagulantane er godt under denne verdien.

Vasskvalitet

Vasskvaliteten representert med fargetal og DOC-verdiar er vist i figur 28.



Figur 28: Fargetal i mg Pt/l og DOC i mg C/l for alle koagulantane.

Kravet til fargetal for metallkoagulantane er 5 mg Pt/l. Her er det berre jerdosen 4mg Fe/l som ikkje når kravet, men den er på grensa sidan standardavviket er stort. For kitosandosane er det minste fargekravet 20 mg Pt/l. Eit fargetal på under 10 mg Pt/l er ei god hygienisk barriere. Av kitosandosane greier dosen 5mg/l minstekravet, medan 8mg/l kan reknast som ei hygienisk barriere.

Alle dosane utanom kitosan 5 mg/l greier kravet til anbefalt DOC-verdi på 3 mg C/l, medan kitosandosene greier minstekravet på 5 mg C/l.

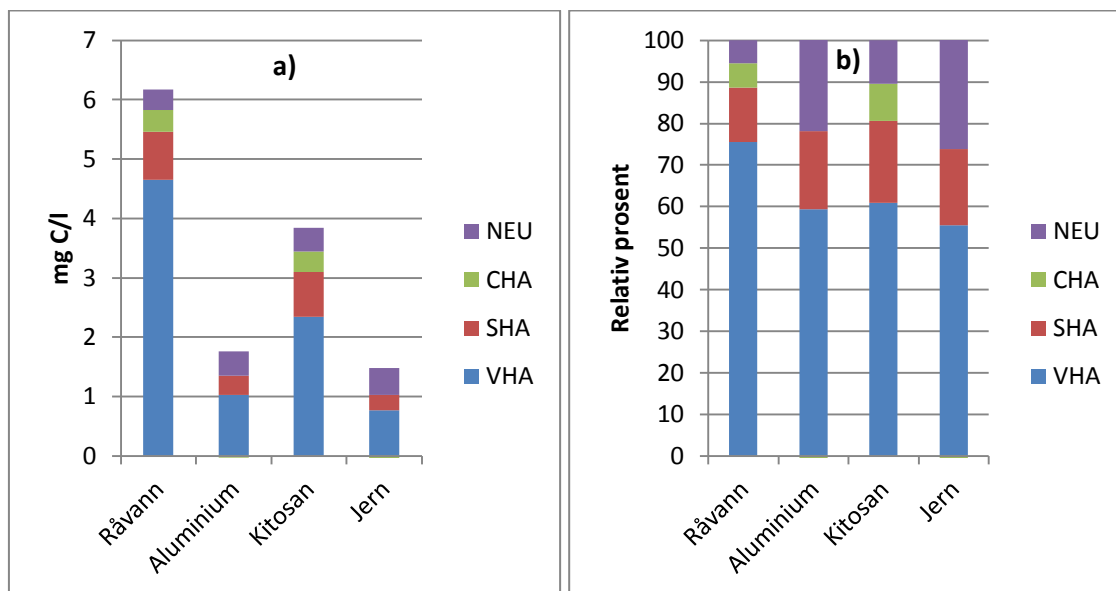
Alt i alt gjev optimal dose med jern lågast fargetal og DOC-innhald, men har høgare irreversibel fouling enn aluminium og kitosan. Jern, dose 4 mg/l, er i grenseland med tanke på fargetal, og har høgast irreversibel fouling av desse som blir omtalt her, men er enklare å drive sidan det kan drivast utan pH-justering, og ein får mindre slam enn jern 7,4 mg/l sidan dosen er mindre. Aluminium greier seg godt, med lågt fargetal og innhald av DOC og låg fouling, men ein er usikker på om aluminium er helseskadeleg. Av kitosandosane har 5 mg/l litt for høgt fargetal og DOC-innhald, og kan gje problem med desinfisering og begroing på nettet, medan 8 mg/l har litt vel høg TMP per syklus som kan gje driftsproblem.

4.4 Fraksjoneringsmetodar

Det er brukt to fraksjoneringsmetodar, rapid fraksjonering og LC-OCD.

Rapid fraksjonering vart gjort for råvatnet og alle koagulantane. For koagulantane er fraksjoneringa gjort på vassprøvar med optimal dose. Dette var 7,4 mg Fe/l med pH 4,3, 3,1 mg Al/l med pH 6,2 og 5 mg kitosan/l utan pH-justering. For kitosan var det ikkje denne dosen som gav best vasskvalitet med tanke på farge- og DOC-fjerning, men denne dosen som greidde kravet til reinsresultat. Samanlikninga av resultatata i mg karbon per liter, og relativ prosent er vist i figur 29 a) og b).

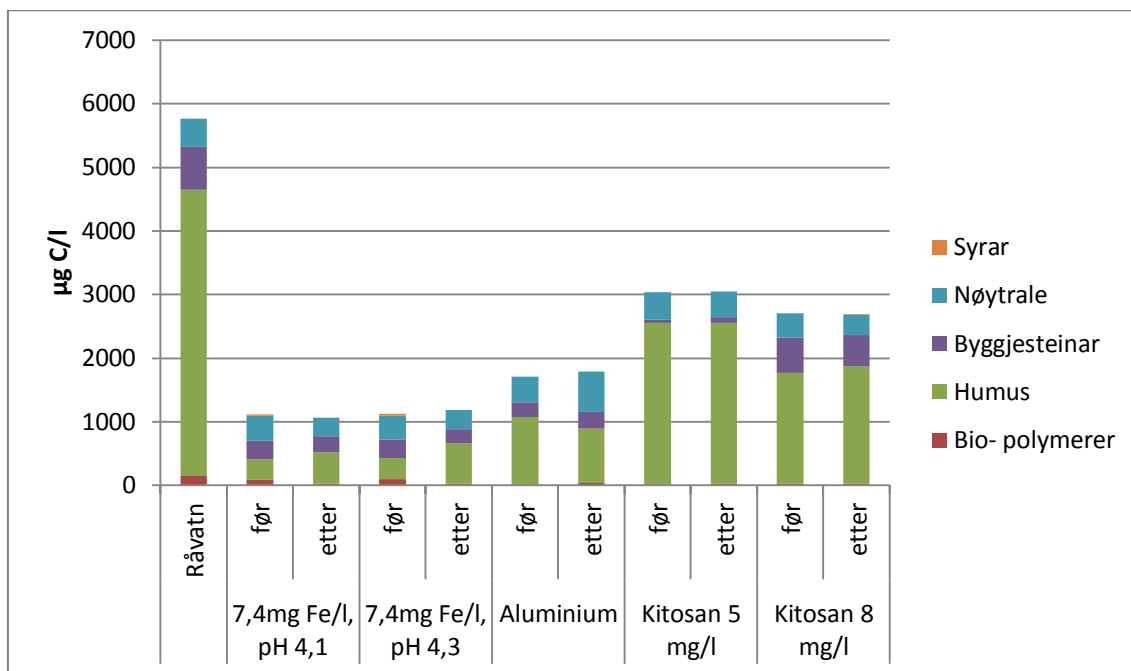
Fraksjonering med metoden LC – OCD er gjort for begge jernforsøka med pH-justering, optimal aluminiumsdose og begge kitosandosane. For denne metoden er det to fraksjonsmålingar ein før og ein etter marmorfilteret. Dette er vist i figur 30.



Figur 29: a) og b) Samanlikning av fraksjoneringsresultat i mg C/l og relativ prosent

På figur 29 a) og figur 30 ser ein at kitosan er den av koagulantane som fjernar minst organisk karbon, medan jern og aluminium fjernar om lag like mykje. Figur 29 a) viser at den største fraksjonen i råvatnet er veldig hydrofobt (VHA). Humus er i denne gruppa, så høg fjerning av VHA gjev høg fargefjerning. Det er også denne delen kor ein ser mest fargefjerning. Kitosan fjernar mindre hydrofobt materiale enn metallkoagulantane, og konsekvensen blir høgare fargetal som vist tidlegare. Fraksjoneringa av kitosankoagulantane (figur 25) viste at kitosan inneheld over 90% hydrofile nøytrale forbindelsar. Truleg er mykje av dette hydrofile kationiske forbindelsar, sidan NEU-fraksjonen ikkje er særleg større hos kitosan enn hos dei andre koagulantane. Samanlikna med råvatnet ser det ut som VHA er den einaste fraksjonen

som vert fjerna med kitosan, sidan dei andre tre fraksjonane er om lag like store som fraksjonane i råvatnet. NEU-delen er den vanskelegaste fraksjonen å fjerne, og er nesten ikkje fjerna for nokon av koagulantane. Dette visast på figur 29 b) ved at NEU delen blir ein større del i permeatet enn i råvatnet. Jern fjernar litt meir VHA enn aluminium, noko ein og kan sjå på fargetalet som er litt lågare.



Figur 30: Fraksjonering med LC-OCD av råvatn og koagulantar før og etter marmorfilteret.

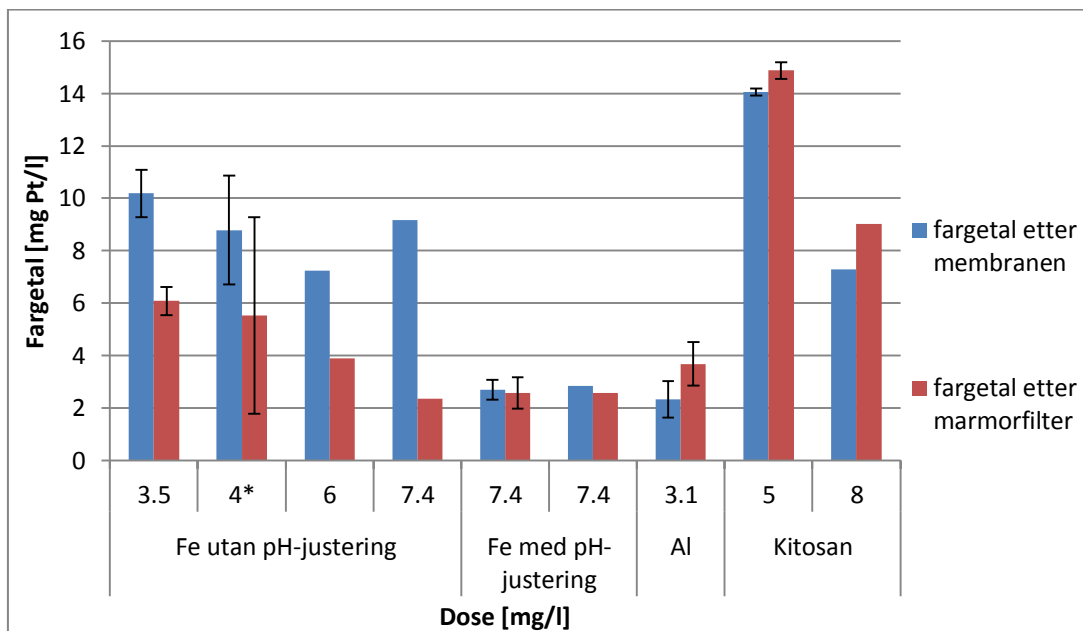
Figur 30 viser same tendensar som figur 29 a). Humus er den fraksjonen som er størst i drikkevattnet og den delen som koagulantane fjernar. Jern fjernar litt meir humus enn aluminium. Av kitosandosane fjernar den høge dosen mest humus, men har ein større del byggjesteinar enn den låge dosen. Fargen var også betre for den høge dosen så det kan sjå ut som om humus er omdanna til byggjesteinar. Tendensen til at den nøytrale delen ikkje fjernast vises også her.

Skilnaden på fraksjonering før og etter marmorfilteret er ikkje stor. Det ser ut som det er litt bio-polymer og syrer som fjernast i marmorfilteret, men dette er ikkje ein stor fraksjon så det er vanskeleg å seie noko sikkert. For jern ser det ut til at den nøytrale delen blir mindre i marmorfilteret, medan det for aluminium ser ut som den aukar.

4.5 Effekten av marmorfilteret

Fargefjerning og DOC-fjerning

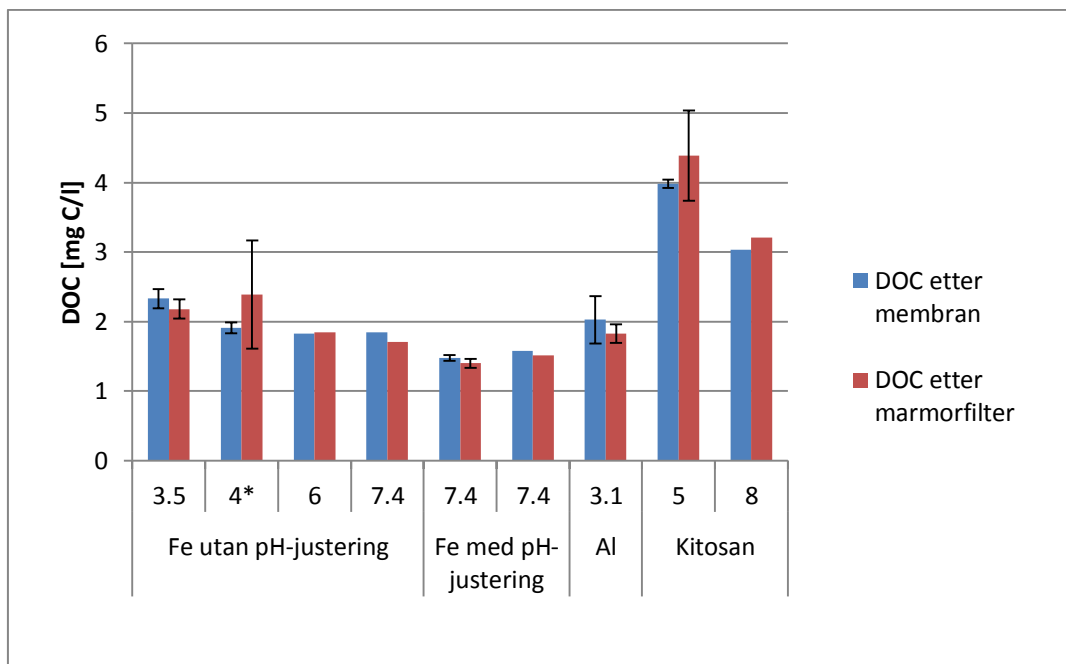
Marmorfilteret er ein del av pilotanlegget for å fjerne restmetall. Som vist i figur 24 verka dette bra for jernforsøka. Vi var òg interessert i å sjå om vi fekk meir NOM-fjerning i marmorfiltert. Difor er det det gjort farge- og DOC-målingar av vasskvaliteten etter membranen og etter marmorfilteret. Dette er vist på figur 31 og 32.



Figur 31: Fargetal før og etter marmorfilteret basert på vassprøvar, usikre målingar er merka med *, som omtalt i kapittel 4.2.

For jernforsøka er det skilnad på fargetal før og etter membranen for forsøka utan pH-justering. Dette kan henge saman med at vi òg hadde høge restmetallkonsentrasjonar for dei ujusterte forsøka (figur 24). For dosane med pH justering er det liten forskjell i fargetal.

For aluminium og kitosan ser ein ei lita aukeing i fargetal etter marmorfilteret i forhold til etter membranen. For aluminium kan dette skyldas auka løyselegheit ved høgare pH som ein ser i figur 4. Ei forklaring for kitosan kunne vere at aluminiums- og kitosanforsøka vart køyrd etter jernforsøka. Kanskje kunne det vere litt jernrestar i marmorfilteret, og at restar av kitosankoagulanten fanga opp dette. Av den grunn målte eg jerninnhaldet i kitosanprøvane, men teorien vart avkrefta sidan jerninnhaldet var 65% lågare enn i råvatnet.



Figur 32: DOC før og etter marmorfilteret, basert på vassprøvar, usikre målingar er merka med *, som omtalt i kapittel 4.2.

Av figur 32 ser ein at det ikkje er stor skilnad på DOC-innhald etter membranen og etter marmorfilteret. Trenden her er at det vert fjerna litt DOC i marmorfilteret for metallkoagulantane medan det aukar litt for kitosan. Men med så liten skilnad er det vanskeleg å trekke konklusjonar om dette.

pH

Ei av årsakene til å ha med marmorfilteret var at det skulle verke som korrosjonskontroll. Vi har ikkje gjort nøye målingar av parametrar for dette (skildra i kapittel 2.6), men har hatt online pH-måling for alle forsøka. Eit av krava til korrosjonskontroll er at pH skal vere mellom 8 og 9. Tabell 9 viser pH-verdiane for koagulering og etter marmorfilteret for alle forsøka.

Tabell 9: pH-auking i marmorfilterert.

Koagulant	PH-justering?	Dose [mg/l]	Koagulerings-pH	pH etter marmorfilter
Jern	Nei	3.5	4.45	9.23
Jern	Nei	4	4.15	9.05
Jern	Nei	6	3.91	8.91
Jern	Nei	7.4	3.74	8.76
Jern	Ja	7.4	4.1	9.03
Jern	Ja	7.4	4.3	9.1
Aluminium	Ja	3.1	6.17	9.36
Kitosan	Nei	5	4.9	9.23
Kitosan	Ja	8	5.82	9.32

Tabell 9 viser at marmorfilteret aukar pH-verdien. Høgare koagulerings-pH gjev høgare pH etter marmorfilteret. Dosane med optimal pH får høgare pH enn anbefalt verdi, men dette kan justerast ved å endre opphaldstida i marmorfilteret, så marmorfilteret verker som det skal for pH-auking.

4.6 Oppsummering

A. Er det mogleg å få til ein god prosess utan ekstra pH-justering?

Eit av måla var å finne ein måte å drive pilotanlegget på utan å tilsetje noko ekstra for å justere pH. Det vart testa fire ulike jerndosar utan pH-justering; 3,5 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l og 7,4 mg/l. Av desse fire var det dosen 4 mg/l som gjer det best med låg auking i total TMP. For drift av anlegget er dette den viktigaste faktoren. Denne dosen greidde og kravet til DOC og restmetall i permeatet, men med eit fargetal på 5,8 mg Pt/l, er det litt for høgt til å greie anbefalt verdi på under 5 mg Pt/l. Sidan vi berre har eit forsøk er det vanskeleg å seie sikkert at det ikkje går. Med tanke på kravet er ikkje fargetalet så mykje høgare, så med grundigare undersøking av dette, og optimalisering av fleire driftsparametrar, kan det vere mogleg å drive anlegget med denne dosen utan pH-justering.

Det vart ikkje gjennomført systematisk testing av kitosan og aluminium utan pH-justering. Men av dei kitosandosane vi testa, er dose 5 mg/l mogleg å drive utan pH-justering. Denne dosen gav ingen irreversibel fouling, slik at ein kan greie seg utan kjemisk tilbakespyling. Aukinga i TMP per syklus var høgare enn for jern dosen, men ikkje så høg at det skapar driftsproblem. Både fargetal og DOC kom under grensa til minimumskrav, men er for høgt til at det kan kallast ei hygienisk barriere. Høgt innhald av organisk stoff kan gje problem med effekten av desinfisering og auke begroing i

leidningsnett. Men viss einaste krav er å holde seg innanfor minimumskrava til vasskvalitet i drikkevassfoskrifta, er det mogleg å nytte denne dosen utan pH-justering.

Aluminium vart ikkje testa utan pH-justering sidan jartestane viste at sjølv ein låg dose aluminium gav for låg pH for koagulering. Eit alternativ kunne sjølvsagt ha vore og prøvd ein anna aluminiumskoagulant som ikkje gav like låg pH.

Alt dette gjeld for råvatnet brukt i desse forsøka. For eit anna råvatn, med anna samansetning og fargetal kan det godt vere at ein kan nytte ein optimal dose utan å nytte ekstra pH-justering.

B. Viss dette verker for jern, korleis verker det då med andre koagulantar?

Proessen verka godt med koagulantane PAX- 18 og Kitoflokk. Ingen av desse gav irreversibel fouling på membranen i motsetning til jernkoagulanten, men kitosan gav betydeleg høgare reversibel fouling. Denne auka var større med den høge koagulantdosen, men ikkje stor nok til å skape driftsproblem. Både aluminium og kitosan greidde krava til vasskvalitet. Marmorfilteret hadde liten effekt for ytterligare reinsing med desse koagulantane bortsett frå å tene som korrosjonskontroll. Dette tyder på et ein keramisk MF-membran er godt egna for aluminium og kitosan, men marmorfilteret kan byttas ut med ein anna type korrosjonskontroll. Kitosan kan vere eit alternativ til metallkoagulantar sidan det er eit miljøvennleg produkt, og ein får mindre slam og ikkje treng like omfattande slamreinsing som for metallkoagulantar.

C. Kva er effekten av marmorfilteret?

Som forventa var marmorfilteret svært verkningsfullt for fjerning av restmetall med jernforsøka. Vi såg også at det gav ein ytterlegare reduksjon i fargetal. For dei andre koagulantane hadde vi ingen slik effekt. Marmorfilteret bidro til pH-auking for alle koagulantane.

5 Konklusjon

Optimal koagulerings-pH og -dose er avgjerande for å få til god drift av pilotanlegget. Prosessen fungerer bra når dette stemmer. Når ein har optimale forhold fungerer prosessen bra med tanke på fouling, fargetal og restmetall. Hovudkonklusjonane er:

Generelt:

- Alle koagulantane er brukbare for anlegget sidan alle gjev generelt låg irreversibel fouling. Aluminium og kitosan hadde lågast irreversibel fouling (total TMP).
- Kitosan hadde høgare reversibel fouling enn metallkoagulantane, men ikkje så høgt at det skapar eit problem i ein driftsituasjon. Den høgaste kitosandosen gav mest reversibel fouling.
- Metallkoagulantane er best på fargefjerning, men kitosan oppfyller minstekrava, og ein høg dose kitosan kan og reknast som ei hygienisk barriere. Kitosan kan difor vere eit miljøvennleg alternativ til metallkoagulantar.
- Marmorfilteret fjerna restmetallkonsentrasjonen for jern, men hadde liten betydning bortsett frå korrosjonskontroll for aluminium og kitosan.

Jernforsøk:

- Den optimale dosen med optimal pH gjev best vasskvalitet og lågast irreversibel fouling. Men vi får og låg fouling med ein lågare dose utan pH-justering. Denne dosen greier nesten kravet til vasskvalitet. Dette tyder på at anlegget kanskje kan drivast utan pH-justering.
- Marmorfilteret fungerte som forventa for jern, både med tanke på korrosjonskontroll og fjerning av restmetall.

6 Vegem vidare

Denne oppgåva har kun tatt for seg optimalisering avkoaguleringsdose og -pH for eit type råvatn. Og alle forsøka har vore korttidsforsøk med konstant fluks og like flokkuleringsforhold. Ved vidare arbeid med dette vil det då bli naturleg å sjå på optimalisering av andre driftsparametre som:

- Flokkuleringsoppsett, til dømes ulike opphaldstider i koagulerings- og flokkuleringsstank eller rørflokkulering.
- Variere fluksen.
- Sjå på ulike filtreringscyklar, og teste tilbakespyling med CEB.

Det vil og vere interessant å sjå nøyare på dei forsøka som er gjort her ved å:

- køyre fleire forsøk for å få sikrere data, og finne ut om ein kan få bra nok vasskvalitet til å drivet anlegget for jern utan pH-justering.
- Køyre langtidsforsøk
- Fraksjonere kitosan med ei kationisk ionebrytting for å sjå kva fraksjonar den inneheld.

7 Kjelder

- BOLTO, B., ABBT-BRAUN, G., DIXON, D., ELDRIDGE, R., FRIMMEL, F., HESSE, S., KING, S. & TOIFL, M. 1999. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. *Water Science and Technology*, 40, 71-79.
- BOTTINO, A., CAPANNELLI, C., DEL BORGHI, A., COLOMBINO, M. & CONIO, O. 2001. Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application. *Desalination*, 141, 75-79.
- BRATBY, J. 2006. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*, London, IWA Publ.
- CARROLL, T., KING, S., GRAY, S., BOLTO, B. A. & BOOKER, N. 2000. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research*, 34, 2861-2868.
- CHOW, C., FABRIS, R. & DRIKAS, M. 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Aqua*, 53, 85-92.
- CRITTENDEN, J. C. 2012. *MWH's water treatment: principles and design*, Hoboken, N.J., Wiley.
- DAVIS, M. 2010. *Water and wastewater engineering*, McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- DROSTE, R. L. 1997. *Theory and practice of water and wastewater treatment*, New York, Wiley.
- EIKEBROKK, B. 2000. Effects of coagulant type and coagulation conditions on NOM removal from drinking water. *Chemical Water and Wastewater Treatment VI*. Springer.
- EIKEBROKK, B. Aspects of enhanced coagulation-contact filtration process optimisation. 2001.
- EIKEBROKK, B., JUHNA, T. & OSTERHUS, S. 2006. Water treatment by enhanced coagulation—Operational status and optimization issues. *TECHNEAU, Deliverable Number D*, 5.
- EIKEBROKK, B. & SALTNES, T. 2002. NOM removal from drinking water by chitosan coagulation and filtration through lightweight expanded clay aggregate filters. *Aqua*, 51, 323-332.
- FABRIS, R., LEE, E. K., CHOW, C. W., CHEN, V. & DRIKAS, M. 2007. Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes. *Journal of Membrane Science*, 289, 231-240.
- FAN, L., HARRIS, J., RODDICK, F. & BOOKER, N. 2002. Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water. *Water science and technology: water supply*, 313-320.
- FOLKEHELSEAVDELINGEN. 2001. *Forskrift om vannforsyning og drikkevann (Drikkevannsforskriften)* [Online]. Lovdata. Available: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20011204-1372.html>.
- FOLKEHELSEINSTITUTTET. 2004. *Vannforsyningens ABC* [Online]. Nasjonalt folkehelseinstitutt. Available: <http://www.fhi.no/artikler/?id=46542>.
- GREGOR, J., NOKES, C. & FENTON, E. 1997. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research*, 31, 2949-2958.
- HALLE, O. 1983. *Fjerning av humus i drikkevann ved ionebytting*, Trondheim, NTH.
- HONGVE, D., RIISE, G. & KRISTIANSEN, J. F. 2004. Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water—a result of increased precipitation? *Aquatic Sciences*, 66, 231-238.
- HUBER, S. A. 1998. Evidence for membrane fouling by specific TOC constituents. *Desalination*, 119, 229-234.
- HUBER, S. A., BALZ, A., ABERT, M. & PRONK, W. 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography—organic carbon detection—organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research*, 45, 879-885.

- KURE, M. W. 2012. Drikkevassreinsing - Koagulering med kitosan og keramisk membranfiltrering. . Prosjektoppgåve, NTNU.
- LEIKNES, T., ØDEGAARD, H. & MYKLEBUST, H. 2004. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation–microfiltration using metal membranes. *Journal of membrane science*, 242, 47-55.
- LERCH, A., PANGLISCH, S., BUCHTA, P., TOMITA, Y., YONEKAWA, H., HATTORI, K. & GIMBEL, R. 2005. Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration. *Desalination*, 179, 41-50.
- LI, S. X., HU, S. J., LI, D. M., DUAN, W. W., XIA, W. Q. & ZHENG, Z. J. 2011. The Characteristics of Chitosan Applied in Drinking Water Treatment. *Advanced Materials Research*, 233, 638-643.
- MACHENBACH, I. 2007. *Drinking water production by coagulation and membrane filtration*, Trondheim, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- MATTILSYNET. 2011. *Veiledning til Drikkevannsforskriften* [Online]. Available: http://www.mattilsynet.no/om_mattilsynet/gjeldende_regelverk/veiledere/veileder_til_drikkevannsforskriften-3/BINARY/Veileder%20til%20drikkevannsforskriften.
- MEYN, T. 2011. *NOM removal in drinking water treatment using dead-end ceramic microfiltration : assessment of coagulation/flocculation pretreatment*, Trondheim, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- MEYN, T., ALTMANN, J. & LEIKNES, T. O. 2011. Direct surface water treatment with coagulation/ceramic microfiltration-Minimisation of flocculation pre-treatment. *Desalination and Water Treatment*.
- MEYN, T. & LEIKNES, T. 2010. Comparison of optional process configurations and operating conditions for ceramic membrane MF coupled with coagulation/flocculation pre-treatment for the removal of NOM in drinking water production. *Journal of water supply: research and technology. AQUA*, 59, 81-91.
- RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P.-M. & CRINI, G. 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes–An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45, 1337-1348.
- SALTNES, T., ODEGAARD, H. & EIKEBROKK, B. 2002. Coagulation optimisation for NOM removal by direct filtration in clay aggregate filters. *Aqua*, 51, 125-134.
- SANDVIK, B. & ØDEGAARD, T. P. 2010. PRAKTISK ERFARING MED KOAGULERING/MEMBRANFILTRERING VED LELLO VANNBEHANDLINGSANLEGG I LEVANGER KOMMUNE. Tekna kursdagene, NTNU, Trondheim.
- THURMAN, E. M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*, Kluwer Academic Pub.
- VILLACORTE, L. 2013. *Liquid Chromatography- Organic Carbon detection (LC-OCD)* [Online]. SpringerReference. Available: <http://www.springerreference.com/docs/biophage/71703.html>.
- ZULARISAM, A., ISMAIL, A. & SALIM, R. 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review. *Desalination*, 194, 211-231.
- ØDEGAARD, H., SÆGROV, S., LINDHOLM, O., THOROLFSSON, S., MOSEVOLL, G., HEISTAD, A. & ØSTERHUS, S. 2012. *Vann- og Avløpsteknikk*, Norsk Vann.
- ØDEGAARD, H., ØSTERHUS, S., MELIN, E. & EIKEBROKK, B. 2010. NOM removal technologies–Norwegian experiences. *Drink Water Engineering and Science*, 3, 1-9.

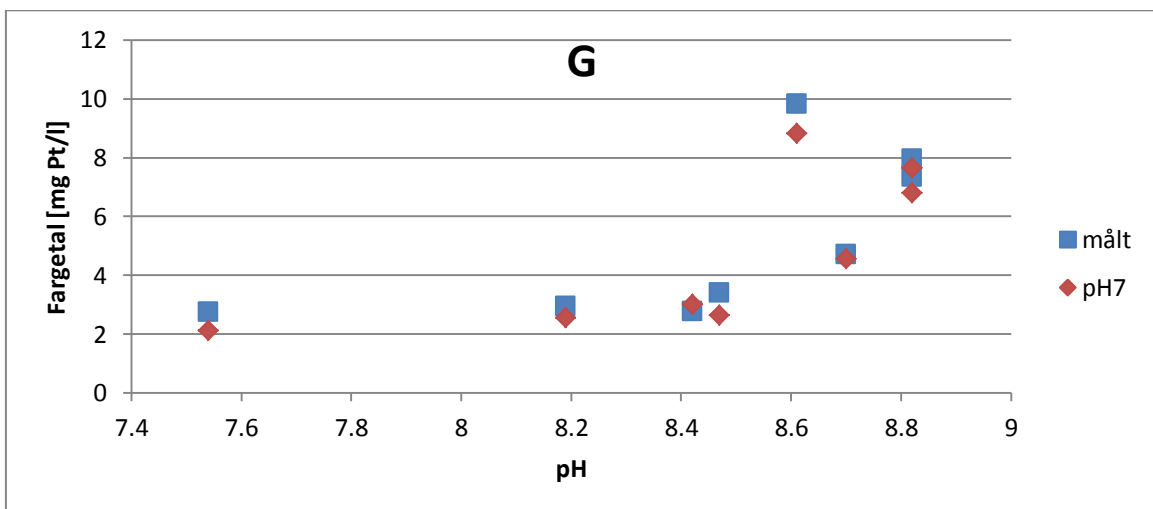
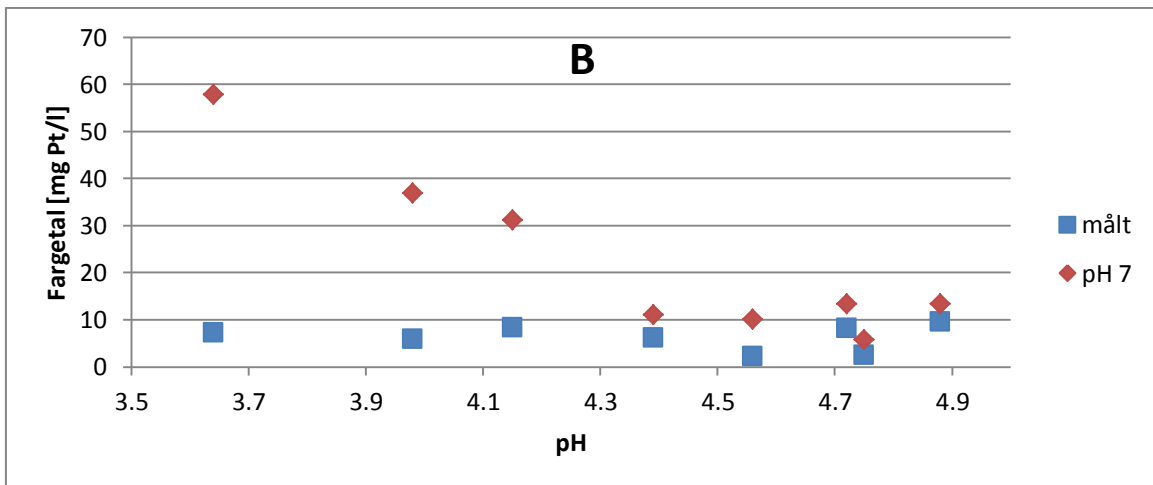
Vedlegg 1- Justering av fargetal

Vassprøver blei tatt av råvatnet, etter membranen og etter marmorfilteret. Prøvepunkt A, B og G etter tur. Prøvepunkt C-F er langs marmorfilteret, men det blei ikkje gjennomført målingar frå disse punkta i denne oppgåva.

Vassprøvane blei filtrert med eit 0,45µm cellulosenitratfilter før eg målte fargetalet. Sidan fargetalet skulle oppgis ved pH 7, blei alle vassprøvane justert manuelt til pH 7 ± 0,2 med HCl og NaOH. Det blei måla farge både av den filtrerte prøven og den filtrerte pH-justerte prøven. Vidare nyttast omgrepa:

- Målt verdi : målt fargetal utan noko pH-justering, men filtrert prøve.
- pH-justert verdi: målt fargetal på filtrert vassprøve etter manuell pH-justering til pH 7 ± 0,2.
- Korrigert verdi: fargetal korrigert til fargetal ved pH 7 basert på pH og målt verdi.

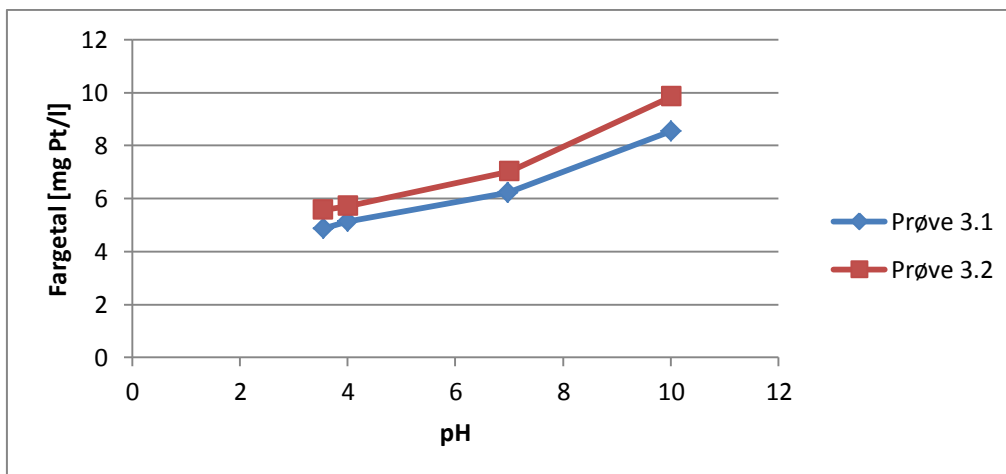
Fekk då desse verdiane for B- og G-prøvane på jernforsøka:



For G-prøvene stemmer justeringa nokså bra, men den stemmer ikkje for B-prøvene. Årsaka til dette var at vi fekk utfelling av jernhydroksid når pH vart justert opp. Utfellinga var mest for dei lågaste pH-verdiane. Eit forsøk på å pH-justere prøven først og så filtrere gav lågare fargetal, men spranget mellom målt verdi og pH-justert verdi var framleis unaturleg stort.

For å kunne oppgje fargetalet ved pH 7 måtte vi finne ein anna metode. I litteraturen finnes det kurver ein kan nytte for å justere fargetalet. Men disse kurvane var ganske grove, og gjeld for store variasjonar i fargetal. Sidan vi her har svært låge fargetal kan det lett bli unøyaktig å justere etter ei sånn kurve. Eg har difor laga ei eiga justeringskurve basert på det aktuelle råvatnet.

Eg tok utgangspunkt i G- vassprøvene frå forsøk 3, med var dose 3,5 mg Fe/l . Disse vassprøvene hadde fargetal på rundt 8 etter marmorfilteret. Det måtte veljast ein vassprøve frå permeatvatnet sidan denne er behandla/reinsa vatn som ikkje inneheld jern. Dei to vassprøvene blei pH-justert til pH 3,5, 4, 7 og 10. Fargetalet blei målt ved alle pH-verdiane. Resultatet vart:



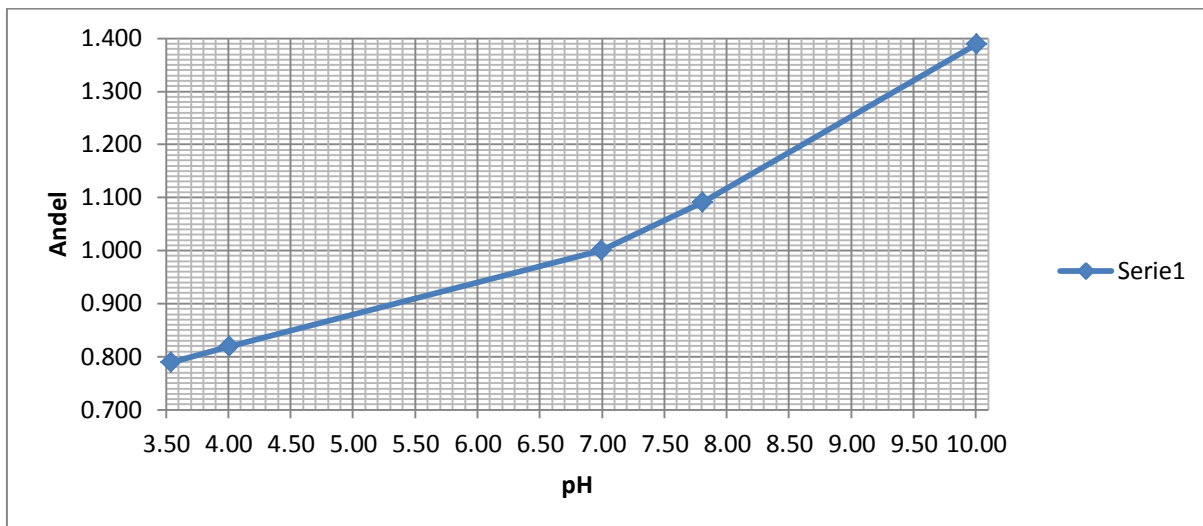
Sidan kurvane viser same forløp har eg valt å ta gjennomsnittet av disse målingane for å få ei meir nøyaktig kalibreringskurve.

Kurva blei laga ved at pH 7 fekk verdi 1 og dei andre fekk verdi etter kor langt dei var frå verdien ved pH 7. Fekk då ein andelsendring.

pH	Fargetal	andelsendring
3.54	5.225	0.789
4.005	5.426	0.820
6.99	6.620	1.000
7.8025	7.224	1.091

10.005	9.192	1.389
--------	-------	-------

Andelsendringa vart så plotta mot pH.



Eg brukar så dei målte pH-verdiane for å velje ein faktor som dividerast med det målte fargetalet ved same pH. Testar dette ut på G-prøven og får:

pH	G-fargetal, målt verdi	G-fargetal, pH-justert verdi	Faktor	G-fargetal, korrigert verdi	Differanse mellom pH-justert og korrigert verdi
7.54	2.739	2.113	1,06	2.584	-0.471
8.19	2.937	2.551	1,14	2.576	-0.025
8.42	2.771	3.015	1,17	2.368	0.647
8.47	3.403	2.645	1,18	2.884	-0.239
8.61	9.829	8.821	1,20	8.191	0.630
8.7	4.709	4.559	1,21	3.892	0.667
8.82	7.342	6.786	1,23	5.969	0.817
8.82	7.956	7.637	1,23	6.468	1.169

Det er ikkje store avvik frå den pH-justerte verdien til den korrigerde verdien for fargetal. Eg vel difor å nytte kalibreringskurva til å justere fargetalet.

Fargetalet for B-prøvene vert då:

pH	B-fargetal, målt verdi	B-fargetal, pH-justert verdi	Faktor	B-fargetal, korrigert verdi
3.64	7.296	57.875	0,795	9.177
3.98	5.919	36.963	0,818	7.236
4.15	8.404	31.255	0,820	10.249
4.39	6.173	11.023	0,843	7.323
4.56	2.29	10.168	0,850	2.694
4.72	8.207	13.378	0,860	9.543
4.75	2.455	5.798	0,865	2.838
4.88	9.53	13.408	0,880	10.830

For gjere det likt med alle resultatane vart korrigeringa brukt på aluminium- og kitosanprøvene også. Differansen mellom målt fargetal ved pH 7 og korrigert fargetal til pH 7 er liten for alle pH-verdiane. Så dei korrigerte verdiane stemmer bra.

Aluminium

pH	Fargetal, målt verdi	Fargetal, pH-justert verdi	Faktor	Fargetal, korrigert verdi	Differanse mellom pH-justert og korrigert verdi
6.59	2.755	3.549	0,975	2.826	0.723
8.94	4.059	3.96	1,242	4.273	-0.313
6.18	2.294	2.685	0,95	1.847	0.838
9.16	3.95	3.518	1,275	3.098	0.420

Kitosan

pH	Fargetal, målt verdi	Fargetal, pH-justert verdi	Faktor	Fargetal, korrigert verdi	Differanse mellom pH-justert og korrigert verdi
5.37	12.736	14.526	0,9	14.151	0.375
8.09	16.408	14.861	1,12	14.650	0.211
5.48	12.704	14.578	0,94	13.960	0.618
8.7	18.261	15.398	1,22	15.092	0.306
6.5	6.855	6.924	0,91	7.293	-0.369
8.76	10.993	8.959	1,21	9.011	-0.052

For råvatnet blei dei målte verdiane ved pH 7 brukt. Dette fordi fargetalet i råvatet er mykje høgare enn fargetalet brukt til kalibrering, og samensetninga av råvatnet er annleis.

Vedlegg 2 - Vasskvalitetsdata

Dei vasskvalitetsdata som er målt er farge, DOC og restmetall. I oppgåva presenterast det ein verdi for kvart forsøk. Dette vedlegget forklårar korleis eg har kome fram til denne verdien.

Farge og DOC

Farge og DOC målingar er basert på vassprøvar og online-målingar. Justering av fargetal for vassprøvar er skildra i vedlegg 2. For vassprøvane har vi målingar både av råvatn, etter membranen og etter marmorfilteret. Online-målingane er berre på råvatnet og permeatvatnet, altså etter marmorfilteret. Sidan vi har så mange verdier for råvasskvalitet frå vassprøvar har vi berre nytta online-målingane for permeatvatnet.

Sidan vi har så få vassprøvar (1-3 for kvart forsøk på lengde opp til 57 timar) har vi brukt online-målingane til skaffe fleire målepunkt i løpet av forsøksstida. Målepunkta er valt ut ved å ta utgangspunkt i data frå midt i filtreringssyklusen. Dette sidan verdiane rett før og etter tilbakespyling blir for høge og for låge til å vere representative for forsøket. Målepunkta som er valt ut er eit gjennomsnitt av verdiane for farge og DOC i permeatvatnet over 10 min midt i syklusen.

For kvart forsøk er det valt ut 2 til 5 målepunkt, avhengig av lengda på forsøket. Satt saman med vassprøvane har vi då 3 til 8 målepunkt for kvart forsøk.

Før disse målepunkta vart valt ut måtte online-målingane kalibrerast. Dette blei gjort med vassprøvane (korrigert verdi) der vi hadde notert tidspunkt for prøvetaking. Sidan online- målinga trengte litt tid på å bli innkjørt har eg for jernforsøka skilt mellom en kalibrert faktor for dei første forsøka utan pH- justering, og ein faktor for dei neste med pH-justering. Dette fordi forskjellen var større for dei første forsøka. For aluminium og kitosan er det brukt eigene faktorar basert på vassprøvane for disse forsøka.

Spesielt for jernforsøk 6mg/l:

Dette var det første forsøket vi gjorde og online-målinga var ikkje komet i gong enda. Difor er verdien for dette forsøket kun basert på vassprøvar.

Spesielt for jernforsøk 4mg/l:

Dette forsøket her vi køyrd to gonger, og har difor to vassprøvar, men ingen av disse vassprøvane gir riktige verdier. Det første forsøket blei starta på kvelden 14.mars. Da vassprøvane blei tatt 15.mars kl 10.30 rant det ikkje vatn gjennom marmorfilteret. (dette fordi det gjekk for mykje vatn til den første pH-målinga) Det vil seie at vatnet sto stille i marmorfilteret og hadde alt for høy opphaldstid. For det andre forsøket blei vassprøvane tatt på slutten av første filtreringssyklus. Da var det endå ikkje blitt likevekt i systemet

så fargetala blei for høge. For forsøk 4mg/l er det difor kun online- målingar om er grunnlaget for fargetal og DOC.

Restmetall

Restmetallverdiane er basert på vassprøvane. Her er same problemet med jernforsøk 4mg/l sidan vassprøvane ikkje kunne nyttast.

Vedlegg 3- Samandrag av total TMP for forsøka

For nokre koaguleringsdosar er det kjørt fleire forsøk. Men sidan ikkje alle forsøka fungerte som dei skulle er det gjort eit val på kva for forsøk som er tatt med. Dette vedlegget grunngjer disse vala.

For alle forsøka er regresjonslinjene til total TMP (eller irreversibel fouling) valt ut på bakgrunn av online- måling av pH, fluks, TMP og TMP før og etter tilbakespyling. Ut frå disse dataa er det sett kor forsøket starta og kor det slutta/noko gjekk galt. I starten fekk vi ein del problem med koagulantpumpa og for lågt trykk i trykktanken som gjorde at alarmen gjekk på anlegget, og forsøka stoppa av seg sjølv. Difor er det mest problem i starten. Forsøka er gjengitt under i den rekkefølgja dei vart utført.

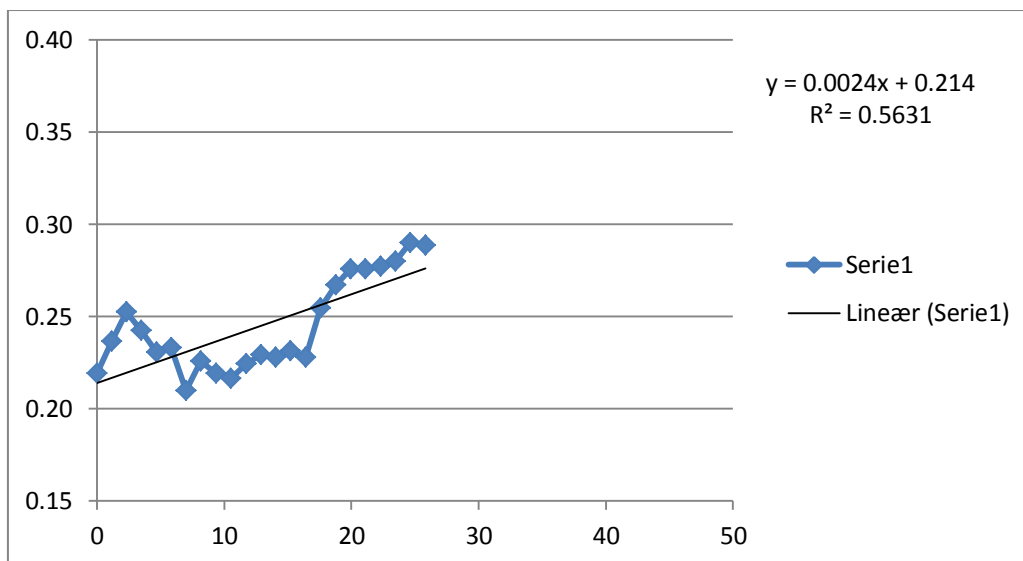
Figurane under viser TMP på y-aksen og timar på x-aksen. Der det ikkje er nemnt i teksten har alle figurane same skala. Generelt for forsøka starta vi på ein TMP på under 0,2.

JERNFORSØK

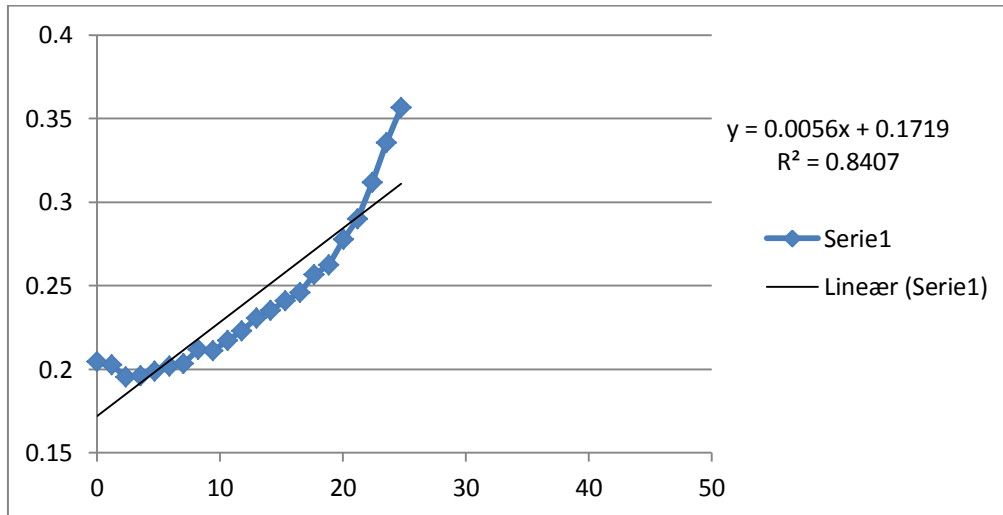
Forsøk 1- 6 mg/l

Forsøka for denne dosen var generelt problematiske. Vi prøvde fire repetisjonar, der vi berre fekk brukbare resultat for to av dei. Dette var repetisjon 1 og repetisjon 2.

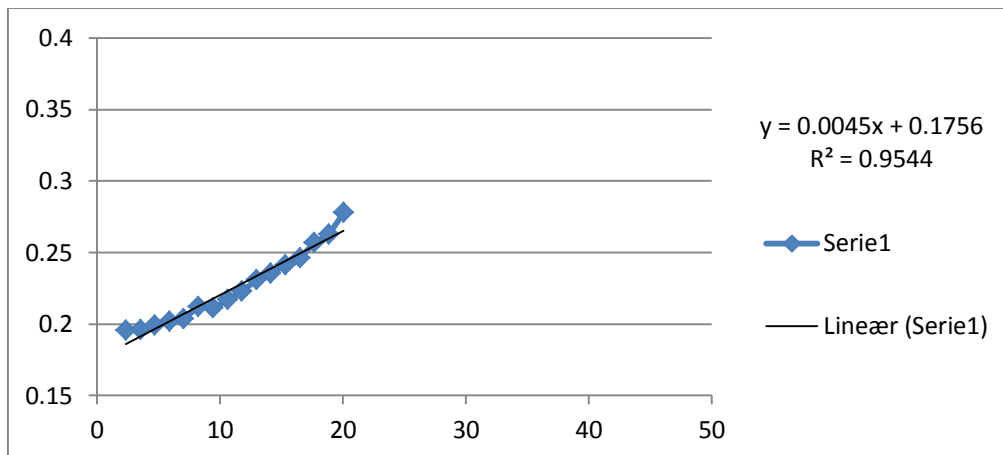
Repetisjon 1: Dette var eit av dei første forsøka. Det startar høgare på ein høg TMP-verdi sidan vi hadde testa litt først. Lengda blei på 19 timar, men vi får dårleg tilpassing av regresjonslinja. Sidan dette var eit første-test forsøk og det er dårleg tilpassning av regresjonslinja vel eg å ikkje bruke dette sidan repetisjon 2 er betre.



Repetisjon 2: Dette forsøket gikk bedre, og er det beste resultat frå denne dosen. Forsøket blei ikkje så langt på grunn av problem med trykktanken. Heile forsøket hadde denne TMP-kurva:



Når ein tilpassar kurva til der forsøket gjekk bra får vi om lag 18 timar:



Med online-pH-verdiar:

	pH (snitt)
A	6.44
B	3.91
G	8.91

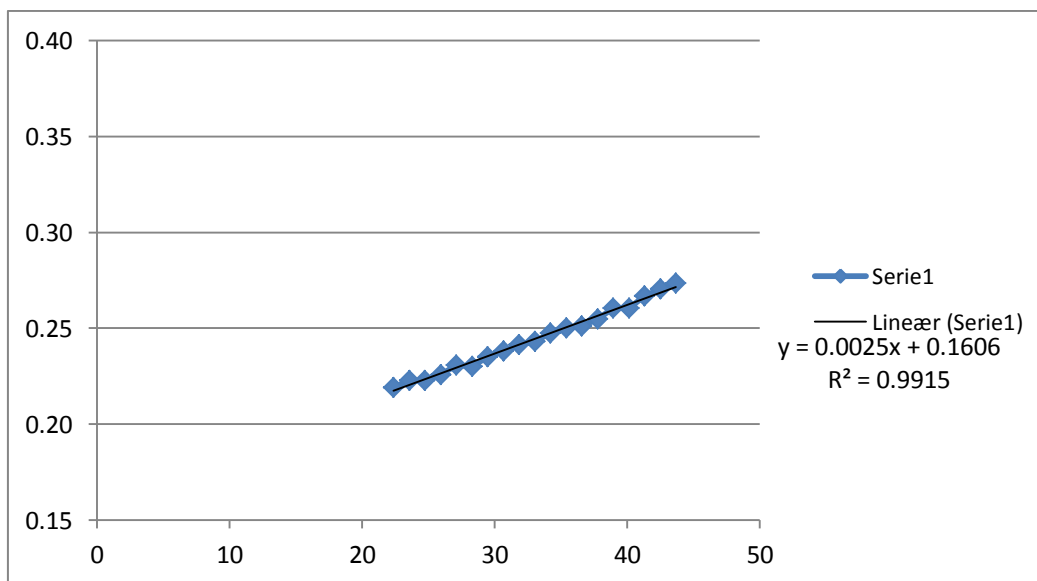
Rep 3= ingenting

Rep 4= ingenting

Forsøk 2- 4mg/l

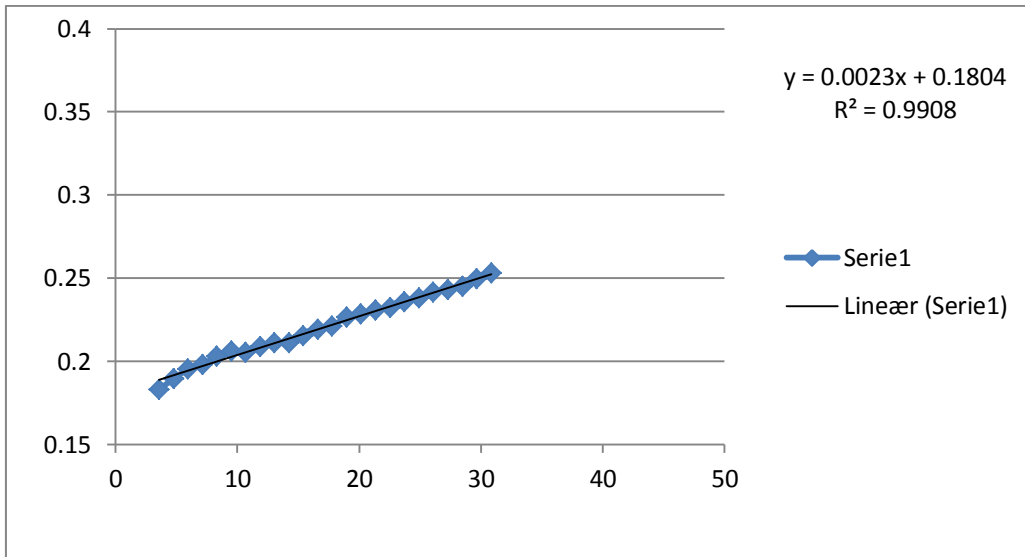
Her har vi to repetisjoner.

Repetisjon 1: Det første forsøket blei starta på kvelden 14.mars. Da vassprøvene blei tatt 15.mars kl 10.30 rant det ikkje vatn gjennom marmorfilteret, fordi det gjekk for mykje vatn til den første pH-målinga. Det vil seie at vatnet sto stille i marmorfilteret og hadde alt for lang opphaldstid. Når forsøket starta igjen tok det tid før pH-verdiane i marmorfilteret blei stabile. Vassprøven frå dette forsøket gir difor ikkje heilt riktige verdiar. Sidan forsøket berre fekk ein varigheit på 20 timar (og ustabile online målingar ei stund), har eg valt å nytte repetisjon 2 sidan det har lengre varigheit.



	pH (snitt)
A	6.41
B	4.07
G	9.03

Repetisjon 2: Dette forsøket hadde ein varigheit på 27 timar. Det var problem med koagulantpumpa som stoppa forsøket for tidleg. Sidan forsøket er lengre enn repetisjon 1 ogvi har greie pH-verdiar for heile forsøket er dette valt ut til å representere dose 4mg/l.

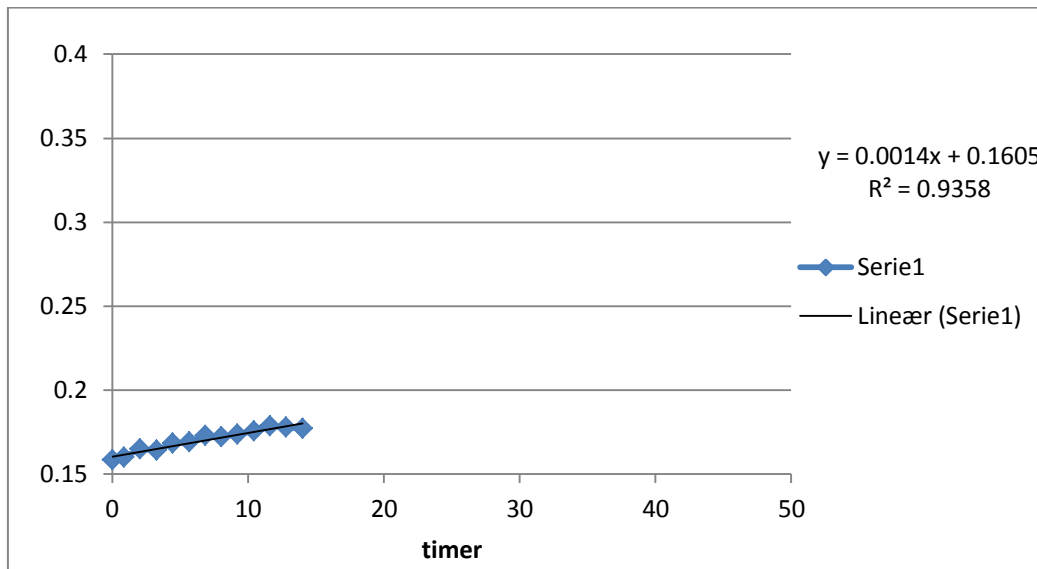


pH snitt		
A	B	G
6.41	4.14	9.07

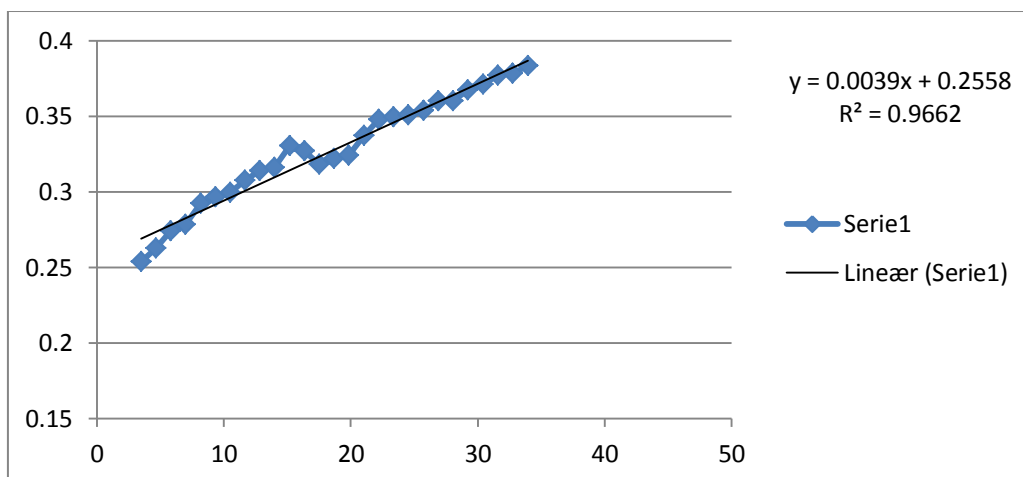
Forsøk 3 - 3,5mg/l

Her har vi også to repetisjonar, der repetisjon 2 er betre enn repetisjon 1.

Repetisjon 1: Her fekk vi problem med innstillingane på pumpa som styrar fluksen sånn at fluksen blei ujamn. Pumpa måtte justerast manuelt på anlegget difor tok det tid å justere fluksen tilbake. Repetisjon 1 blei av den grunn berre 14 timar.



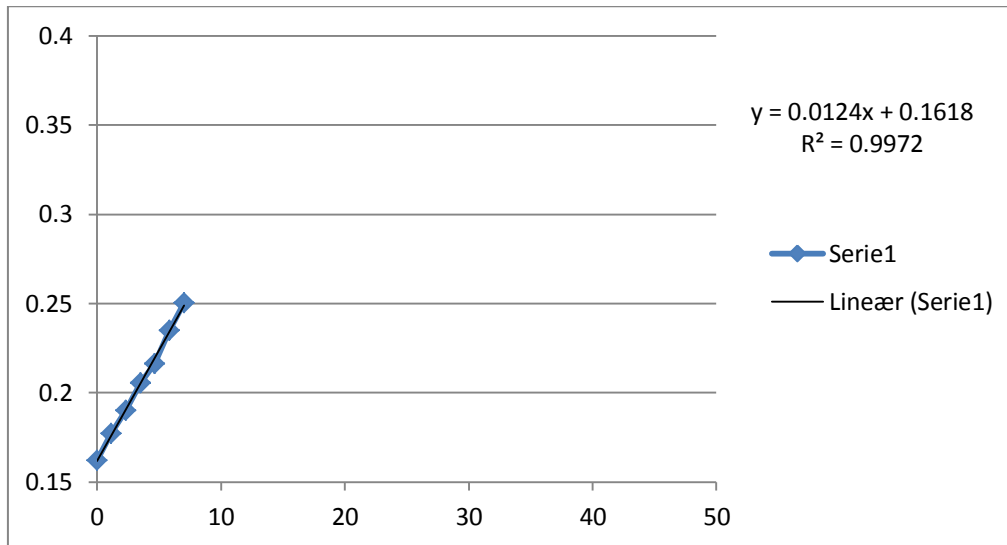
Repetisjon 2: Dette er ein lengre serie så det er lettare å sjå korleis foulinga blir. Dette forsøket blei starta etter repetisjon 1 utan å reinse membranen først, difor startar det på TMP 0,25. Sidan denne serien er lengre enn den førre er denne repetisjonen valt ut som den beste av desse to.



pH snitt		
A	B	G
6.42	4.45	9.23

Forsøk 4- 7,4mg/l utan pH justering

Her er det berre ein repetisjon. Med denne dosen blei pH så låg at membranen tetta seg fort og forsøket stoppa. Har difor berre om lag 7 timar med forsøk.

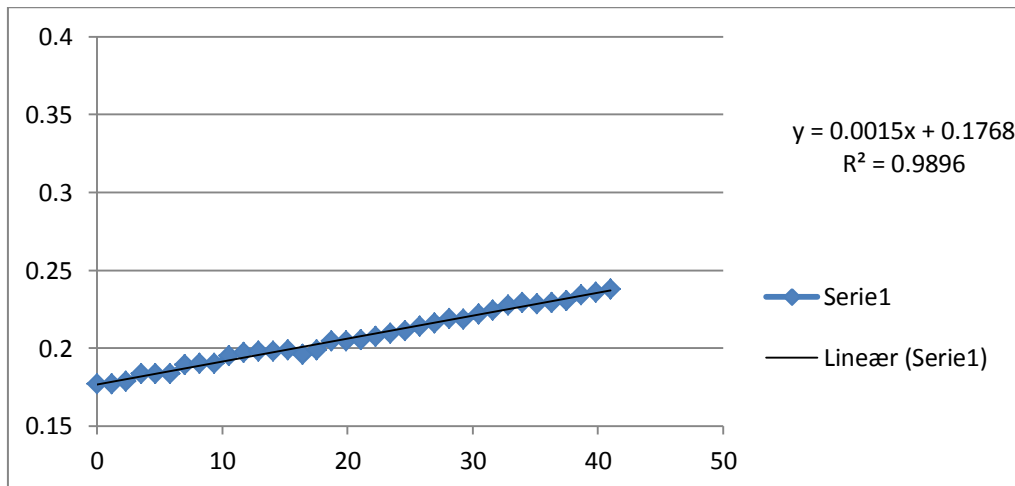


pH snitt		
A	B	G
6.42	3.74	8.76

Forsøk 5- 7,4mg/l med pH justering

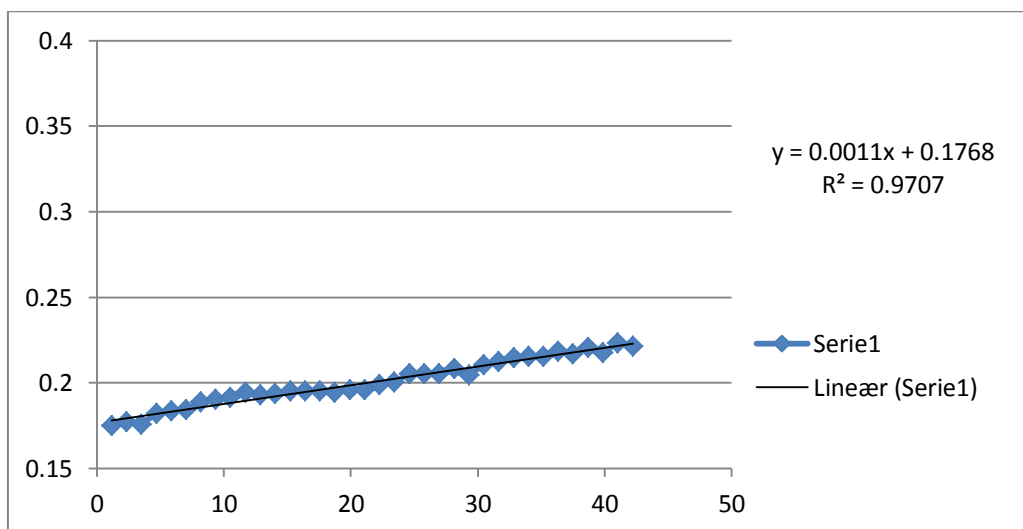
Her har vi to repetisjonar med ulik pH. Den første med pH 4,1 og den andre med pH 4,3. Det første forsøket hadde litt for låg pH i forhold til optimal difor blei det gjort eit forsøk til. Sidan pH var litt forskjellig, og vassprøvane viste ulike verdiar, var det dumt å slå saman forsøka til eit resultat. Difor er det valt å ta med begge to for at ein kan sjå forskjellen pH gir.

Repetisjon 1: heile serien på 41 timar er fin og er nytta i oppgåva.



	pH (snitt)
A	10.00
B	4.11
G	9.03

Repetisjon 2: Også eit godt forsøk. pH i råvatnet gikk ned på slutten på grunn av for lite lut i tanken, difor er forsøket på 41 timar i staden for 48 timar.

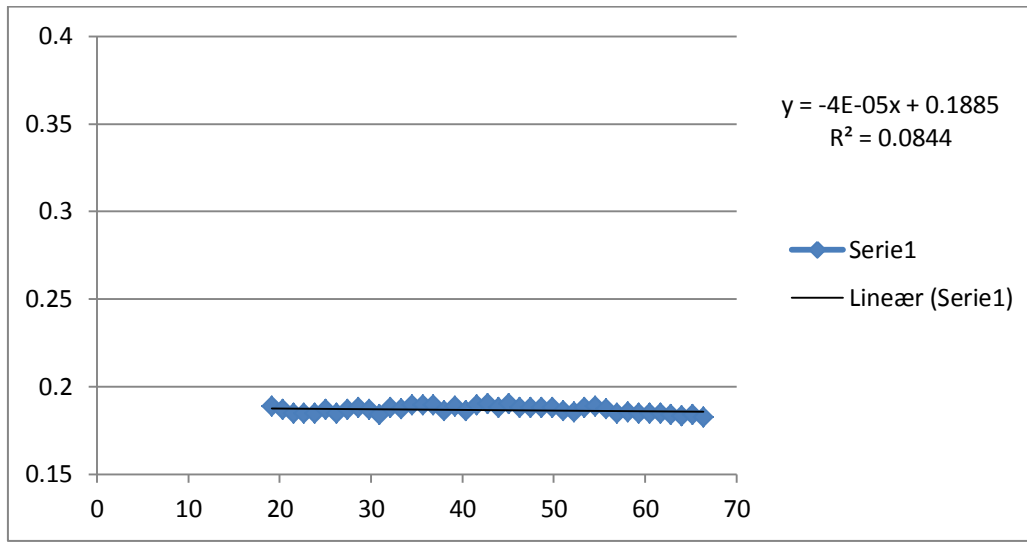


	pH (snitt)
A	10.20
B	4.31
G	9.10

ALUMINIUM

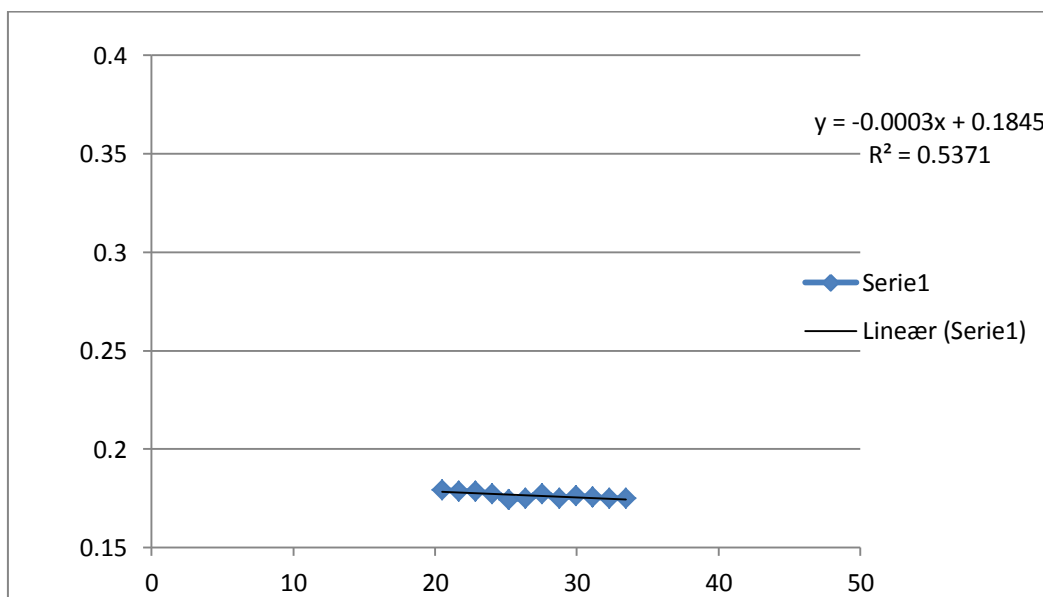
Forsøk 6- 3,1mg Al/l med pH justering

Repetisjon 1: Dette forsøket kjøyrte heilt etter klokka i 48 timar. Det gjekk overmåte godt med ingen TMP- auking. Regresjonslinja har dårleg tilpassing sidan det ikkje er noko auking. Med ein så liten verdi har eg satt TMP aukinga til å vere tilnærma lik null.



pH		
A	B	G
9.71	6.17	9.36

Repetisjon 2: Dette forsøket vart starta for å ta ein fraksjoneringsprøve av permeatet. Difor er den så kort, på berre 13 timar. Det gav oss også ein vassprøve ekstra. pH er lik for begge repetisjonane så vassprøven er nytta i vasskvalitetsdataa.

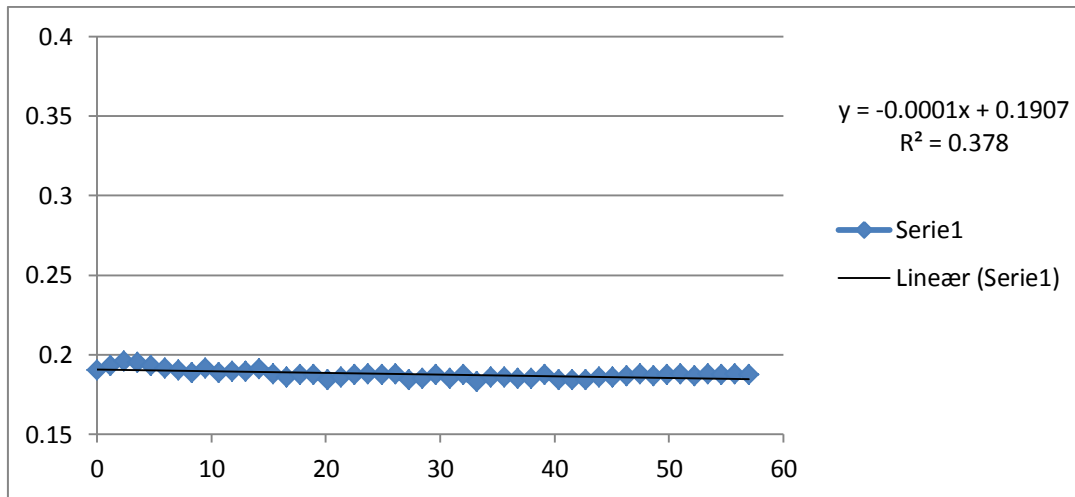


pH		
A	B	G
9.71	6.17	9.37

KITOSAN

Forsøk 7-5mg/l utan pH-justering

Dette forsøket gikk svært bra. Vi gløymte å stoppe det så forsøket kjørte i 57 timar. Sidan det gikk så greitt har eg valt å ta med heile forsøket. Som for aluminium er aukinga i TMP er så lite at den er lik null. X-aksa på figuren er lengre enn dei andre forsøka.

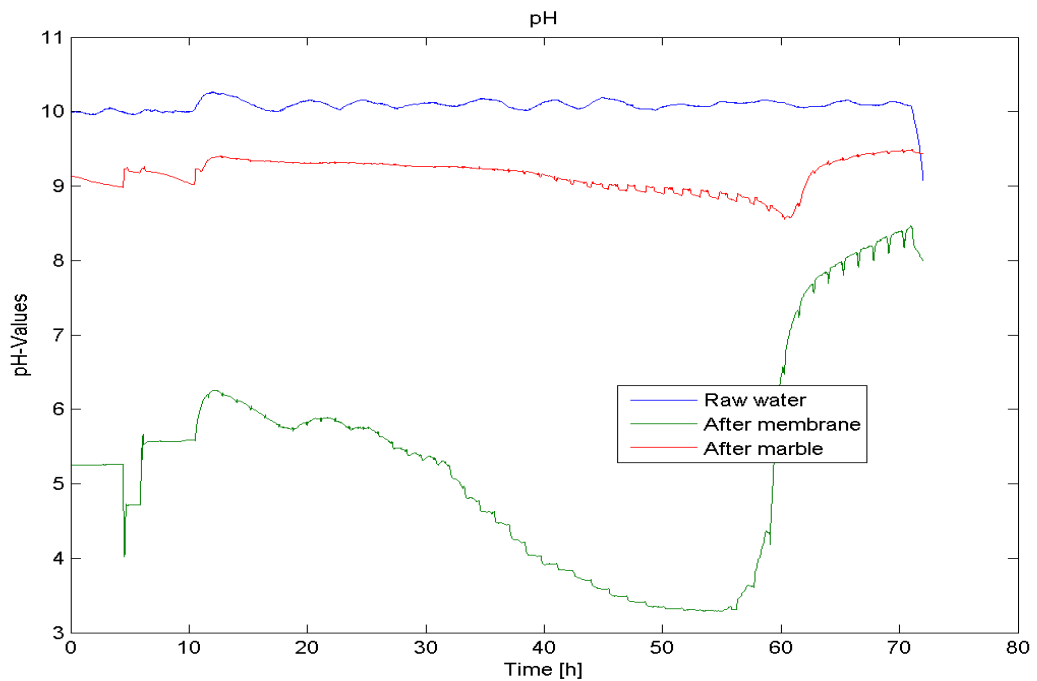


pH		
A	B	C
6.48	4.90	9.23

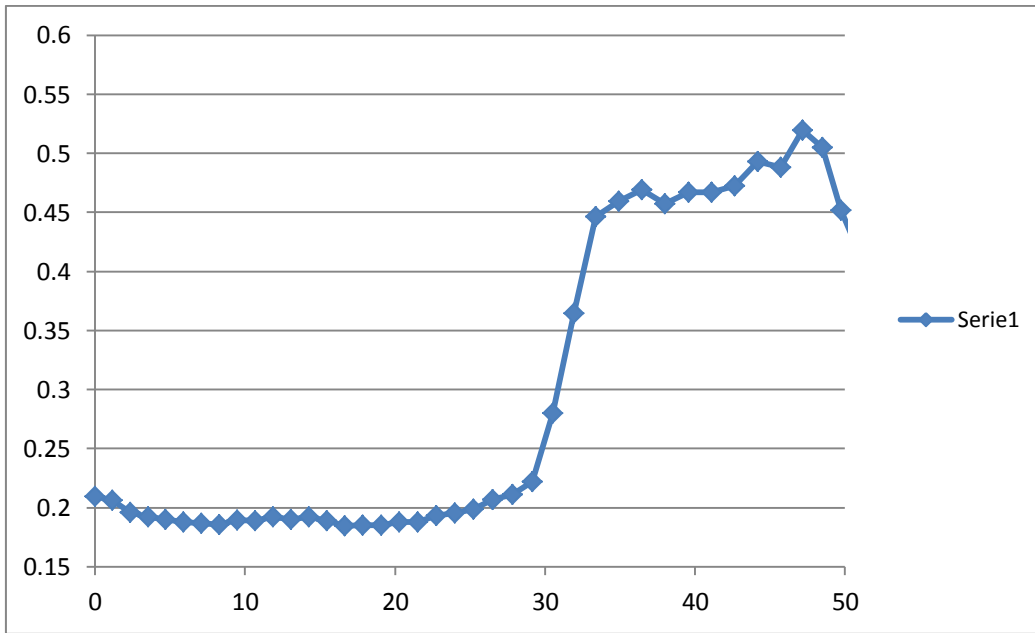
8mg/l- med pH justering

Her fikk vi problem med doseringspumpa. Mogleg at det var lekkasje av syre i systemet for pH etter membranen blei ikkje stabil, men haldt fram med å synkje vært sakte. På grunn av tidsnød kunne vi ikkje køyre fleire repetisjonar av dette forsøket, så vi måtte bruke det vi hadde, eller ikkje ta dette med i oppgåva. Eg meiner forsøket er særst interessant sidan ein heller ikkje her får noko irreversibel fouling og vasskvaliteten er god, så eg vel å ta med starten av forsøket der pH er ok. Gjennomsnittleg pH-verdi er her det pH skulle vere. Men ein skal vere klar over at pH her var litt høgare i starten og litt lågare etter kvart, så heilt rett blir det ikkje. Men det kan gje ein peikepinn på korleis dette ville blitt.

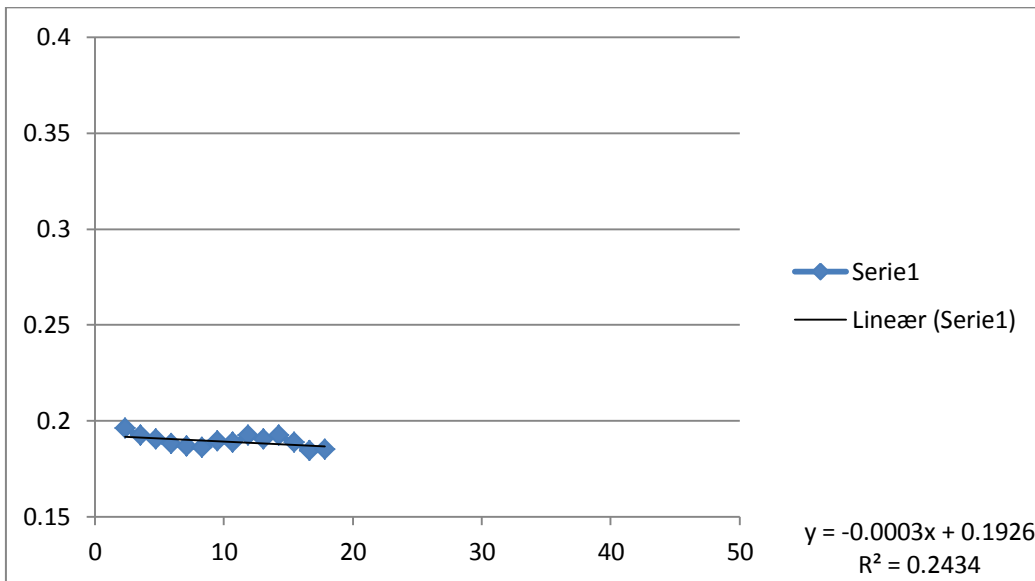
pH-verdiane for forøket såg slik ut:



Og TMP- kurva såg slik ut: NB! Y-aksa går høgare opp enn dei andre figurane.



Den delen som er tatt med er starten på 15 timar med den beste pH-verdien:



pH		
A	B	G
10.10	5.82	9.32

Vedlegg 4 - Fraksjonering med LC-OCD

Experiment	Sample	Sample	C-DOC	Bio-Polymers	Humics	Building Blocks	Neutrals	Acids
	ID	Name	µg C/L	µg C/L	µg C/L	µg C/L	µg C/L	µg C/L
2	134	A21	5763	149	4502	674	439	0
(4mg/l)*	135	B21	1250	103	373	290	436	47
	136	G21	295	2	158	30	99	6
	137	A22	4984	182	3735	664	403	0
	138	B22	1651	16	1040	242	353	0
	139	G22	2434	111	1830	181	312	0
	142	G21	1505	30	896	217	361	0
5	230	A52						
(7,4 med pH-j)	231	A54						
(1-2-3 er med pH 4.1)	220	B51	1173	103	326	295	420	29
	221	B52	1031	78	285	274	345	50
	222	B53	1119	90	317	296	397	20
(5.4 er med pH 4,3)	223	B54	1126	103	329	291	376	28
	224	G51	1153	28	603	230	293	0
	225	G52	1177	40	574	249	314	0
	226	G53	1069	25	496	252	296	0
	227	G54	1183	31	633	225	295	0
6	261	A62	6071	176	4754	619	521	0
(Aluminium)	277	B61	1701	19	1054	239	395	0
	278	G61	1787	38	255	861	633	0
	262	B62	doesn't work					
	263	G62	1517	30	993	195	299	0
	264	B62 pH-justert	1524	27	978	188	331	0
	265	G62 pH-justert	1463	26	945	172	319	0
7	279	B71	3803	32	2698	628	445	0
(Kitosan)	280	G71	4176	70	2827	856	423	0
(1 og 2 er 5mg/l)	281	B72	3737	24	2536	43	434	0
	282	G72	3763	34	2524	92	395	0
(3 er 8mg/l)	283	B73	2705	34	1734	553	384	0
	284	G73	2692	28	1838	500	320	5