

Råvattenkarakterisering med inriktning på igen- sättningar av membran och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning

*Kristofer Dahlberg, Jesper Knutsson,
Gerald Heinicke*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SV-Utveckling) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet.

SV-Utveckling (fd VA-Forsk) initierades gemensamt av Svenska Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

SV-Utveckling styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anders Lago, ordförande	Södertälje Kommun
Olof Bergstedt	Göteborg Vatten
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Per Fåhraeus	Varbergs Kommun
Carina Färm	Mälarenergi AB
Daniel Hellström	Svenskt Vatten AB
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Marie Nordkvist Persson	Sydvatten AB
Lars-Gunnar Reinius	Stockholm Vatten AB
Bo Rutberg	Sveriges Kommuner och Landsting
Ulf Thysell	VA SYD
Susann Wennmalm	Käppalaförbundet
Fred Ivar Aasand	Norsk Vann, adjungerad

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47 607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Råvattenkarakterisering med inriktning på igensättningar av membran och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning.
Title of the report:	Characterisation of raw water, membrane fouling and separation of natural organic matter in chemical flocculation.
Rapportens beteckning Nr i serien:	2009-10
Författare:	Kristofer Dahlberg, Norrköping Vatten AB, Jesper Knutsson, Chalmers tekniska högskola, Gerald Heinicke, DHI.
Projekt nr:	27-113
Projektets namn:	Råvattenkarakterisering med inriktning på igensättningar av membran och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning.
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling (fd VA-Forsk), Norrköping Vatten AB, Chalmers.
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	37 A4
Sökord:	Membranteknik, råvattenkarakterisering, kemisk fällning
Keywords:	Membrane technology, raw water characterisation, chemical sedimentation
Sammandrag:	Råvatten och vatten med olika förbehandlingsgrad har karakteriserats och igensättningar av membran i labbskala har studerats. Analysmetoderna som använts är BDOC, DOC, mikroalger, SUVA, TOC, UV-absorbans och FFF. Resultaten av 15 veckors analysperiod redovisas i rapporten.
Abstract:	Raw water and water after different pre-treatment processes have been characterised and fouling of nanofiltration membranes has been studied in laboratory set up. Analytical methods used include BDOC, DOC, micro algae, SUVA and FFF. Results from a 15 week sampling period is presented.
Målgrupper:	Forskare, VA-ingenjörer, VA-chefer, konsulter
Omslagsbild:	Borgs vattenverk
Rapporten:	finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2009
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Detta projekt har utförts av Norrköping Vatten i samarbete med Chalmers och Göteborg Vatten, där avsikten har varit att studera igensättningsproblem av membranfilter och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning, kopplat till sammansättningen av råvatten och vatten med olika förbehandling.

Först och främst vill jag tacka Jesper Knutsson på Chalmers och Gerald Heinicke på DHI för utmärkt arbetsinsats och support. Jag vill även tacka Olof Bergstedt och Henrik Rydberg på Göteborg Vatten, samt Thomas Pettersson på Chalmers, som visat intresse och hjälpsamhet under projektets gång. Tack till Ingvar Stening, Mats Kindahl och Bert Åke Törner på Norrköping Vatten för gott samarbete. Slutligen vill jag även rikta ett tack till Bengt Jonsson, som med stort engagemang bidragit till att öka kunskapen om membrantechnik på Norrköping Vatten.

Norrköping 2009

Kristofer Dahlberg

Innehåll

Sammanfattning	6
Summary	7
1. Inledning	8
1.1 Bakgrund	8
1.2 Syfte och avgränsningar.....	9
1.3 Definitioner	10
2. Litteraturstudie	11
2.1 Filtreringsteori.....	11
2.2 Membranfilter och fouling	12
2.3 Samband mellan membranets och råvattnets egenskaper och fouling	14
2.4 Fouling och membranselektivitet	15
2.5 Förbehandling	15
2.6 Regenerering och driftbetingelser	17
2.7 Samverkan organisk fouling och oorganisk fouling.....	17
2.8 Samverkan humus och val av fällningskemikalie	18
3. Metodbeskrivning	19
3.1 Provtagnings- och analyschema	19
3.2 Provberedning.....	19
3.3 Analysmetoder för råvattenkaraktisering	20
3.4 Nanofiltrering i laboratorieskala	21
4. Resultat och diskussion	23
4.1 Analysresultat från råvattenkaraktiseringen	23
4.2 Försök med nanofiltrering i laboratorieskala	25
4.3 Resultat för jämförelse med andra fallstudier	26
5. Slutsatser	29
5.1 Litteraturstudie	29
5.2 Nanofiltrering i laboratorieskala	29
5.3 Andra pilot- och fullskaleförsök	29
6. Referenser.....	31
Appendix	35
1. Processbeskrivning Borgs vattenverk.....	35
2. Diagram.....	36

Sammanfattning

Traditionell dricksvattenförsörjning har de senaste årtiondena visat sig vara sårbar. Klimat- och sårbarhetsutredningen pekar på många negativa effekter som klimatförändringarna medför för svensk dricksvattenförsörjning, till exempel ökad belastning av naturligt organiskt material och mikrobiologiska föroreningar såsom bakterier, virus och parasiter. Membrantechnik är en rimlig förstärkning som effektivt reducerar dessa negativa hälsorisker.

Syftet med projektet är att studera igensättningsproblem av membranfilter och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning kopplat till råvattnets sammansättning. Studien omfattar även vatten med olika förbehandlingsgrad. För att kunna uppnå syftet har projektet bestått av en studie av foulingproblematiken, råvattenkaraktärisering och karaktärisering av vatten med olika förbehandlingsgrad, jämförelser av andra fallstudier och test av membranfilter i laboratorieskala.

Litteraturstudien påvisar att faktorer som membranets struktur, vald förbehandling, vattnets innehåll av organiska, oorganiska och biologiska ämnen, valda kemikalier och dess dosering och driftbetingelser som spol- och tvättintervaller är avgörande för att hålla membranen fria från fouling. För att undvika fouling så är det framförallt viktigt att begränsa nanofiltrens belastning med organiskt material, partiklar och oorganiska ämnen, då dessa föroreningar i kombination kan ge beläggningar som är svåra att tvätta bort.

Den förhållandevis enkla försöksuppställningen för nanofiltreringsförsöken i labskala gjorde det inte möjligt att kontrollera flöden och tryck tillräckligt. För framtida försök bör mera avancerade laboratorieuppställningar användas. Det ger bättre förutsättningar att finna ny kunskap om samband mellan råvattenkaraktärisering och membranförsök. Viktiga funktioner för hur försöksuppställningen kan förbättras rekommenderas i rapporten.

Som utgångspunkt för att planera förstudier och pilotförsök kan erfarenheterna från befintliga anläggningar användas, till exempel angående råvattenkvalitet, förbehandling och tvättstrategier. Efter tolkning av jämförande fallstudier, betyder det att ett nanofiltersteg bör placeras efter långsamfiltret på Borgs vattenverk i Norrköping.

Summary

Traditional drinking water supply has during the last decades been proved to be vulnerable. Climate and vulnerability investigation points to many negative effects of climate change for the Swedish drinking water supply, such as increased burden of natural organic matter and microbiological contaminants such as bacteria, viruses and parasites. Membrane technology is a reasonable enhancement that effectively reduces the negative health risks from these kinds of contaminants.

The project aims to study the clogging problem of membrane filters and separation of organic material in the chemical precipitation linked to raw water composition. The study also includes water with different pretreatment level. In order to achieve the objective, a project proposal has emerged, which consists of raw characterization with comparisons of other case studies and tests of different types of membrane filters in the laboratory scale.

Results from the literature study show that factors such as pretreatment, content of organic, inorganic and biological components, choice of chemicals and dosage, as well as process parameters such as flush and wash intervals all influence the fouling rate. To minimize fouling it is important to limit the load of organic material, particles and inorganic substances, since the combination of these can contribute to fouling that is difficult to wash away.

Due to the relatively simple experimental setup for laboratory tests it was not possible to control the flow and pressure with sufficient precision. For future experiments a more sophisticated set-up should be used. This would make possible better knowledge about the link between raw water characterization and bench scale nano filtration testing. Important observations on improvement of the experimental setup are reported.

Experience from existing installations can be used to plan pre-studies and pilot scale tests in regard to raw water quality, pretreatment and membrane wash strategies. Analysis of case studies and the conditions at Borgs water treatment plant, Norrköping, suggests that the nano filtration barrier should be placed after the slow filter.

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Traditionell dricksvattenförsörjning har de senaste årtiondena visat sig vara sårbar. Höga halter av patogener i ytvatten har påvisats vid kraftiga regn (Kistemann, Classen et al. 2002; Signor, Roser et al. 2005) och ett stort antal utbrott av vattenburen smitta har föregåtts av perioder med kraftig nederbörd (Rose, Eaterling et al. 2000; Curriero, Patz et al. 2001). Klimat- och sårbarhetsutredningen pekar på många negativa effekter som klimatförändringarna medför för svensk dricksvattenförsörjning, till exempel ökad belastning av naturligt organiskt material (NOM) och mikrobiologiska föroreningar såsom bakterier, virus och parasiter (t.ex. *Cryptosporidium* och *Giardia*). I en färsk studie (Åstrom, Petterson et al. 2007) presenteras det att en 4-log_{10} reduktion av patogener i råvattnet inte alltid är tillräckligt för att nå det internationella målet att högst en person på 10 000 och år tillåts insjukna på grund av konsumtion av kommunalt dricksvatten.

Detta visar på behovet av att allmänt stärka upp barriärverkan i konventionella dricksvattenverk. Avloppsvattenutsläpp orsakat av kraftig nederbörd i kombination med bristande beredning resulterade i det största vattenburna utbrottet i Sverige 1988 (Andersson 1992). Största utbrottet i USA orsakat av *Cryptosporidium* (i Milwaukee) berodde också på kraftig nederbörd (Fox and Lytle 1996). Membrantechnik är en rimlig förstärkning som effektivt reducerar dessa negativa hälsorisker.

1.1.1 Membranfiltrering och foulingproblematiken

Med ett decennium av erfarenhet med membranfiltrering som reningsprocess för vattenverk i fullskala finns ännu inga allmänt tillämpliga regler för förbehandling och dimensionering. Membranfouling är en mycket komplicerad process som beror på många faktorer, mekanismerna är inte helt klarlagda (Zularisam, Ismail et al. 2006). Det är ett dynamiskt samspel mellan fysiska, kemiska och mikrobiologiska processer, i nuläget finns ingen snabbmetod för att säkert bedöma att ett membran går att köra med ett visst vatten med en given hydraulisk belastning under ett antal år.

För en ekonomisk hållbar drift av en membranläggning måste membranelementen hålla i flera år med rimliga spol- och tvättintervaller. De etablerade metoderna för att bestämma vattnets foulingpotential i förväg¹ säger ganska lite om hur membranet kommer att fungera i längden. Nya metoder har utvecklats (Khirani, Ben Aim et al. 2006), men är ännu inte etablerade som standardmetod.

I de flesta tillfällen krävs försök med pilotanläggningar där man kan följa utvecklingen av membranets permeabilitet under några månader och kan testa spol- och tvättrutinerna nästan på samma sätt som i en fullskaleanläggning. Även med till synes rutinmässiga råvatten- och

¹ Framförallt *Silt density index* (SDI) och *Modified fouling index* (MFI)

driftbetingelser kan oväntade igensättningar uppstå (Persson, Heinicke et al. 2005). Med tur så kan sådana problem lösas med en anpassad tvättstrategi. Med otur, så krävs en annan typ av membran eller sänkt flux.

Ultrafilter (UF) bildar tillsammans med kemisk fällning en god mikrobiologisk barriär, och nanofilter (NF) fungerar som en god barriär mot både mikrobiologiska risker och förhöjda humushalter. Genomförda pilotförsök inom utvecklingsprojektet Mikrobiologiska barriärer i vattenrening (Persson, Heinicke et al. 2005) bekräftar den goda mikrobiologiska barriärverkan hos NF såväl som UF med föregående kemisk fällning. Samtidigt visar den på problem med irreversibla igensättningar av membran som utsätts för vatten med för svenska förhållanden vanliga egenskaper som t ex humus, alger, låg temperatur och/eller kemikalier för fällning och hårdhetshöjning.

Membranleverantörer anger ofta mått på partikelinnehåll som till exempel siltindex som krav på ingående vatten till sina membran. Den typen av krav är bra för att bedöma ett minimum av förbehandling, men det har visat sig att membranerna ofta sätter igen snabbare än förväntat trots att dessa villkor är uppfyllda. I membranforskningen brukar man skilja på organiska igensättningar och oorganiska. På senare tid är man dock inne på förklaringsmodeller som är kombinationer av dessa. En hypotes är att enbart humus ger tunna beläggningar som är relativt lätta att åtgärda med normala tvättcykler. När man har mikroalger i råvattentäkten producerar de polysackarider som ger kan tjockare och kletigare beläggningar som kräver mer omfattande kemikalietyttar. Om man dessutom har oorganiska komponenter som t ex kalcium eller aluminium kan igensättningarna bli irreversibla. Det kan i sin tur bero på att de inte går att lösa upp med varken sura eller basiska tvättkemikalier och kanske även på att utfällning sker i själva porerna.

Norrköping har tidigare studerat membranförsök vid ett av sina mindre vattenverk. Membranet satte där igen snabbt. Ytvattenverket Borg försörjer Norrköping stad med cirka 92 000 anslutna brukare. Där använder man Motala ström som råvattentäkt. Motala ström har periodvis stora variationer i råvattenkvalitet. Beredningen består av kemisk fällning-sedimentering – snabbfiltrering – långsamfiltrering och klor/kloramin (se Appendix för detaljerad beskrivning). Interesse finns för vidare studier av membrantechnik på Borg, ifall behovet blir tydligt av en extra mikrobiologisk säkerhetsbarriär i framtiden.

1.2 Syfte och avgränsningar

Syftet med projektet är att studera igensättningsproblem av membranfilter och avskiljning av organiskt material i kemisk fällning kopplat till råvattnets sammansättning. Studien omfattar även vatten med olika förbehandlingsgrad.

För att kunna uppnå syftet har projektet bestått av en studie av foulingproblematiken, råvattenkaraktärisering och karakterisering av vatten med olika förbehandlingsgrad, jämförelser av andra fallstudier och test av membranfilter i laboratorieskala.

Litteraturstudien sammanfattar olika membran tekniker och redovisar olika typer av fouling med förklaringar till de mekanismer som bidrar till dess uppkomst.

Råvattenkaraktiseringen genomförs på råvatten, sedimenterat vatten efter kemisk fällning, snabbfiltrerat vatten och långsamfiltrerat vatten. Parametrarna som analyserades är TOC, DOC, BDOC, UV 254, mikroalger och en storleksfraktionering (FFF). Därmed har en god grund skapats till ett underlag som ger information om vattnets beståndsdelar som kan ha betydelse för igensättningsproblem med membran.

En viktig ambition med membranförsöket i labbskala var att hitta samband mellan råvattenkaraktiseringen och membranförsöken. Exempel på samband är att olika renhetsgrad på vatten ger olika tidsåtgång innan fouling och tolkning av resultaten kan ge upplysningar om vilka parametrar från råvattenkaraktiseringen som är viktigast för benägenheten till fouling, exempelvis TOC, storlek på partiklar och mikroalger. Försöken i labbskala avgränsas till att omfatta nanofiltrering inom membran tekniken.

Genom att jämföra resultat från råvattenkaraktiseringen med andra fallstudier så bidrar projektet till att starta upp en kunskapsbank som kan vara till nytta för andra kommuner som vill genomföra liknande studier. Förhoppningen är att denna kunskapsbank efter ett antal projekt kan övergå till en handbok för pilotförsök av membranfilter och förslag på lämpliga förbehandlingar beroende på rådande vattenkvalitet.

1.3 Definitioner

Fouling	En oönskad igensättning på grund av avlagringar på membranet, av partikulär, oorganisk, organisk eller biologisk natur.	Transfil	Fraktion av NOM med lägre molekylvikt och högre laddningsdensitet än den hydrofoba NOM fraktionen.
Flux	Permeatflödet dividerat med membranytan, anges som liter per kvadratmeter och timme (l/m ² ,h)	TPN	Total particle number
Silt-index	Silt density index (SDI). Laboratoriemetod för att testa ett vattens benägenhet att sätta igen ett stycke membran.	THMFP	Trihalomethane formation potential
Permeat	Det renade vattnet efter membransteget	IOCSFP	Iron oxide coated sand with filtration
Hydrofil	Vattenälskande	NOM	Naturligt Organiskt Material
Hydrofob	Vattenavvisande	NF	Nanofilter
UF	Ultrafilter	DOC	Dissolved Organic Carbon
RO	Reverse osmosis (omvänd osmos)	TOC	Total Organic Carbon
		BDOC	Biologically degradable DOC
		SUVA	Specific UV Absorbance
		FFF	Field Flow Fractionation

2. Litteraturstudie

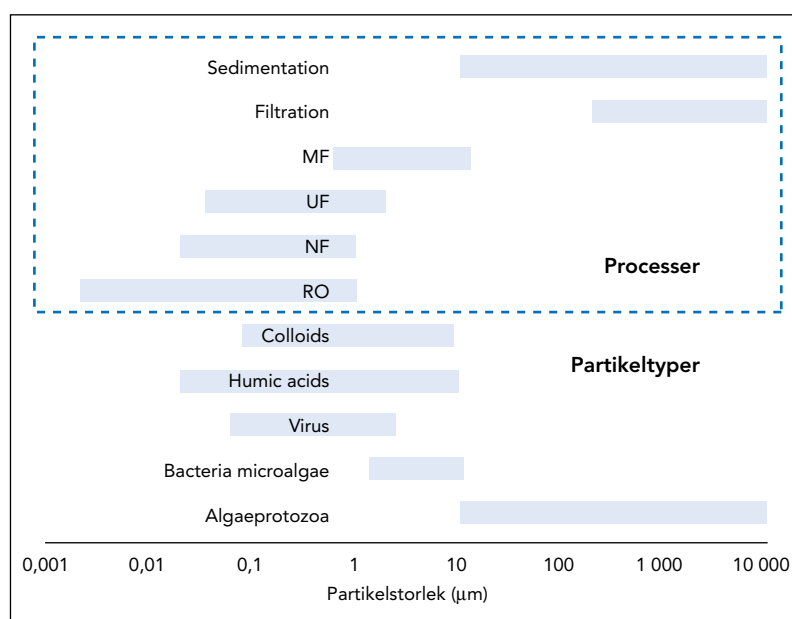
2.1 Filtreringsteori

För dricksvattenproduktion har det blivit allt vanligare med membranfiltrering som enda eller kompletterande barriär i processen. Membranfiltrertyperna kan indelas i fyra olika typer beroende på porstorlek och retention; micro- (MF), ultra- (UF), nanofiltrering (NF) och omvänd osmos (RO) (se Tabell 2-1), ordnade efter minskande porstorlek. Det finns ingen vedertagen definition av hur indelningen sker utan dessa kan närmast sägas representera en överlappande klassifikation av membranfilter med porstorlekar från <1 µm till cirka 1 nm (Schafer, Fane et al. 2000).

Det finns NF, UF och RO-membran som liknar varandra i kemisk sammansättning, och därför finns det många gemensamma karakteristiska dessa membrantyper emellan, såsom transport- och fouling mekanismer. Den viktigaste skillnaden dessa membran emellan är porstorleken. Med hänsyn till detta kan man förvänta sig en viss överlappning av egenskaper, vilket kan exemplifieras med att regenereringen går till på nästan samma sätt för alla tre av dessa membrantyper (Al-Amoudi and Lovitt 2007). En praktisk fördel med så kallade lågtrycksmembranfiltrering (MF & UF) är att de oftast kan drivas som "dead-end" filtrering, där allt matarvatten passerar membranet. För att förhindra snabb fouling av högtrycksmembran (NF, RO) krävs generellt ett flöde parallellt med membranet, samt att en del av vattnet på matarsidan avleds som koncentrat.

Tabell 2-1 Översikt av membrantechniker, deras retention och typiska flöden (Fane, Xi et al. 2006).

Membran	Porstorlek (nm)	Avskiljning	Typiskt flöde (liter/m ² h)
Mikrofiltrering (MF)	100–1000	Bakterier, turbiditet, partiklar	50–200
Ultrafiltrering (UF)	5–50	Virus, kolloider, makromolekyler	50–100
Nanofiltrering (NF)	2–5	NOM, sockerarter, tvåvärda joner	10–50
Omvänd osmos (RO)	< 1	Joner, lågmolekylära organiska ämnen.	10–30



Figur 2-1

Storlek av några viktiga patogener och ämnen i råvatten, samt översikt av möjliga tekniker för att avlägsna dem efter (Ericsson and Tragardh 1997).

2.2 Membranfilter och fouling

Fouling av membranfilter härrör från någon av följande typer:

1. Oorganisk fouling
2. Organisk fouling
3. Biologisk fouling

Dessa skiljer sig åt vad gäller underliggande orsak och verkan, därför är det nödvändigt att behandla dem var för sig när lämpliga strategier för att begränsa fouling skall bestämmas.

För att förstå varför fouling uppstår kan man använda sig av en partikel-ytinteraktionsmodell i vilken man kvantifierar interaktionen genom att summera de van der Waals och elektrostatiska krafter som uppstår mellan membran och partiklar. De elektrostatiska (repellerande) krafterna påverkas i stor utsträckning av pH och elektrolytens styrka (salthalt), till skillnad från van der Waalskrafterna. Vidare så påverkas interaktionen av de hydrodynamiska krafterna (flöde och tryck) som driver partiklarna mot membranet.

Genom att minimera interaktion mellan partikel och membran kan man också minimera foulingen, och detta uppnås då flödet är lika med eller mindre än ett kritiskt värde vid vilket de elektrostatiska krafterna balanserar de hydrodynamiska. I teorin så sker ingen fouling om man opererar under detta kritiska flöde medan vid högre flöden övervinns de elektrostatiska krafterna och partiklarna koagulerar på membran- ytan (Bacchin, Aimar et al. 2006; Al-Amoudi and Lovitt 2007).

Fouling definieras i allmänhet som igensättning av membranet på grund av avlagringar. Denna anrikning sker då avvisade partiklar inte transporteras bort från membran- ytan. Avlagringarna utgörs i allmänhet av kolloidala partiklar som varierar från några nanometer till några mikrometer i storlek, samt salt som kristalliseras då deras polariserade koncentration vid membran- ytan överstiger dess löslighet.

2.2.1 Oorganisk fouling

Oorganisk fouling uppstår till följd av anrikning av ämnen vid membran- ytan så att lokalt överstiger deras koncentration gränsen för löslighet för ett eller flera salter, vilket leder till utfällningar på membranet. För att undvika oorganisk fouling kan man styra processen så att kritiska koncentrationer av berörda salter i koncentratet inte uppnås, alternativt kan de kemiska och fysikaliska förutsättningarna justeras så att utfällning inte sker. I praktiken är det dock på grund av komplexiteten i systemet svårt att med någon tillförlitlighet kunna förutsäga vilka koncentrationer som kan betecknas som säkra för varje given process och behandlat vatten.

Problematisksalter som kan fällas ut på membranfilter är CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ och silikater. Något mindre problem kan väntas från BaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ och järn- och aluminiumhydroxider (Al-Amoudi and Lovitt 2007).

Tabell 2-2 Olika parametrars inverkan på benägenhet för fouling. Efter (Al-Amoudi and Lovitt 2007).

Parameter	Värde	Utfällning	Mekanism
Jonstyrka	Hög	+	Löslighet och övermättnad
pH	Högt pH	+	Minskad löslighet
Ytstruktur	Grov	+	Mekanisk retention i "fickor"
Permeatflöde	Högre	-	
Tryck	Högt	+	Ökat osmotiskt tryck vid membranytan (minskad löslighet)
Temperatur	Hög	+	Minskad löslighet

2.2.2 Organisk fouling

De naturliga organiska ämnen (NOM) som återfinns i vatten kan indelas i tre kategorier baserat på hur de karaktäriseras genom fraktionering, hydrofila, hydrofoba och transfila. Den hydrofoba fraktionen utgör vanligen en större del av den totala NOM-halten uttryckt som DOC, omkring 50% och utgör den humösa fraktionen. Den hydrofila fraktionen, som utgör c:a 25% av DOC i naturliga vatten, består av polysackarider, aminosyror, proteiner etc och utgör den icke-humösa fraktionen.

Tidigare antogs att den hydrofoba (humösa) fraktionen var den dominerande orsaken till uppkomst av fouling från NOM men ett stort antal publikationer har tillbakavisat detta antagande och visat att den hydrofila fraktionen är lika viktig eller viktigare faktor för uppkomst av fouling (Kim, Choi et al. 2007). Flera studier har visat att för ett hydrofobt membran så minskar foulingpotentialen för NOM-fraktionerna enligt följande uppräkningsordning: hydrofil neutral > hydrofob syra > transfil syra > hydrofil laddad (Fan, Harris et al. 2001; Zularisam, Ismail et al. 2007).

Vidare har vissa studier visat att det är de mest UV-absorberande och hydrofobiska organiska fraktionerna som avsätts i störst utsträckning på membranet (Schafer, Fane et al. 1998), medan andra resultat utmanar denna förenklade bild av situationen och istället rapporterar att laddningen på NOM-molekylen tycks vara av större betydelse och att neutrala hydrofila molekyler är mer benägna att bidra till fouling av membran (Fane, Xi et al. 2006).

Organisk fouling uppstår när naturligt förekommande organiskt material (NOM) i vattnet binder till membranet, direkt eller genom en agent. Kalcium är en sådan agent som tillsammans med humusämnen kan bidra till svårlöst fouling av membran genom att bilda komplex som sedan avsätts på membranytan (Schafer, Fane et al. 1998). Tvåvärdade katjoner (Ca^{2+} , Mg^{2+}) har visat en högre affinitet för membranytor med negativ ytladdning vilket medför ökad benägenhet för fouling tillsammans med humusämnen då de tvåvärdade katjonerna agerar som bryggare mellan membranyta (Desal 5 DK/DL) och negativt laddade organiska molekyler (Wang, Zhao et al. 2005).

Tabell 2-3 Olika parametrars inverkan på benägenhet för fouling.
Efter (Fane, Xi et al. 2006; Al-Amoudi and Lovitt 2007).

Parameter	Värde	Benägenhet för fouling	Mekanism
Jonstyrka	Hög	+	Övermättade regioner kan uppstå vid membranytan och utfällning initieras
pH	Högt pH	+	Hydrofobisk interaktion, minskad löslighet
pH	Lågt pH	+	Utvecklad struktur, stora molekyler fastnar i större utsträckning på membranytan.
Divalenta katjoner	Närvaro	+	Komplexbildning och bryggbildning mellan NOM och membranyta
NOM -fraktion	Hydrofobisk	+	Hydrofobisk interaktion med neutral/hydrofob membranyta
NOM -fraktion	Hydrofil neutral	+	Ökad benägenhet till interaktion och adsorption på en hydrofob / neutral membranyta
NOM -fraktion	Hydrofil laddad	-	Minskad benägenhet till interaktion med en hydrofob / neutral membranyta
Molekyl- eller ytladdning	Hög	+	Ökad interaktion med hydrofil / laddad NOM
Ytstruktur	Grov	+	Mekanisk retention i "fickor"
Permeatflöde	Högt	-	"Spoleffekt" vid membranytan minskar interaktion med partiklar och makromolekyler
Tryck	Högt	+	Kompaktering, minskad löslighet

2.2.3 Biologisk fouling

Biologisk fouling skiljer sig från organisk såtillvida att den förorsakas av levande organismer, så som bakterier, alger och mikroorganismer. Biologisk fouling ska inte förväxlas med NOM fouling från organiskt material som kan härledas till levande organismer. Biofouling på membran orsakas i första hand av bakterier, och i någon mån också svampar och andra eukaryota organismer. Biologisk fouling är en dynamisk process som börjar med kolonisering och tillväxt av bakterier på membranet, och en så kallad biofilm bildas. När biofilmen blivit tillräckligt utbredd och tjock för att påverka flödet genom membranet så talar man om biologisk fouling.

Miljön vid membranytan antas vara gynnsam för uppkomsten av biofilm på grund av anrikningen av de spår- och näringsämnen som är nödvändiga för organismernas tillväxt. (Al-Amoudi and Lovitt 2007).

2.3 Samband mellan membranets och råvattnets egenskaper och fouling

Faktorer som påverkar graden av fouling är ytstruktur, omrörning och flöde vid membran ytan. Undersökningar har visat att hydrofila membran uppvisar gynnsamma foulingegenskaper jämfört med hydrofoba, medan humösa kolloider och kalcium i lösningen verkar för bildande av irreversibel fouling (Schafer, Fane et al. 1998).

Det har i studier visats att ytvatten där partikelhalten uttryckt som totalt antal 0,5–25 µm partiklar (TPN) i storleksordningen omkring 7 000–9 000 st/ml medför problem med igensättning och fouling av NF. Dock visade sig NF effektivt reducera DOC och THMFP med 90 respektive 97% (Siddiqui, Amy et al. 2000).

Andra studier har visat att NF reducerar DOC med 70–95% och att främst lågmolekylära syror passerar membranet. Kalcium anrikas vid membranytan tillsammans med de organiska molekyler som inte passerar membranet, och skapar därmed en förhöjd koncentration av dessa ämnen, vilket gynnar bildandet av olösliga organiska kalciumfällningar (Schafer, Fane et al. 1998).

2.4 Fouling och membranselektivitet

Allteftersom membranet sätts igen och fouling uppstår så förändras också egenskaperna för avskiljning. Studier har visat att ytladdningen på den bildade fällningen/foulingen tycks vara avgörande för hur avskiljningen påverkas. En negativt laddad kalcium-NOM deposition ökade avskiljningseffektiviteten av negativt laddade organiska ämnen, medan en beläggning av positivt laddad FeCl_3 minskade avskiljningseffektiviteten av detsamma. Detta kan sannolikt förklaras med elektrostatisk interaktion.

2.5 Förbehandling

Förbehandlingen av råvattnet har som mål att avskilja partiklar och ämnen som kan förorsaka membranfouling. Även i tillämpningar där man främst förväntar sig organisk fouling eller biofouling kan det visa sig att oorganiska ämnen och partiklar spelar roll (Heinicke, Persson et al. 2006). Även om ämnen som järn eller kisel finns i råvattnet i knappt mätbara halter så kan de ansamlas på membranytan.

I Norge har man traditionellt använt relativt foulingresistent celluloseacetat (CA) membran till humusavskiljning med enkel förbehandling och låg flux. När dessa äldre membranelement byttes mot idag vanliga NF-element av "Polyamide thin-film composite" ledde det till ett ökat behov för kemisk tvätt (Majamaa, Lehtinen et al. 2008).

2.5.1 Kemisk fällning

Kemisk fällning är ett effektivt sätt att avskilja partiklar och organiskt material. Vid många tillfällen där membranfiltrering övervägs, finns en konventionell kemisk fällning som kan nyttjas som förbehandling inför ultra- eller nanofiltrering.

Av det naturliga organiska materialet är det framför allt den högmolekylära och hydrofoba fraktionen som avskiljs vid kemisk fällning (Owen 1995). Det är alltså främst humusämnen, vilket medför att de ämnen som ger vattnets färg avskiljs. Hydrofila och mindre molekyler är däremot svåra att avskilja, även vid höga fällningsdoser (Chow, Fabris et al. 2004).

Aluminiumresten från kemiska fällningen kan också ge problem, till exempel. oorganisk fouling i tillämpningar av högtrycksmembran (NF eller RO) (Gabelich, Chen et al. 2005; Rodriguez, Kennedy et al. 2008).

Om fällningens betydelse för foulingen finns motsägelsefulla uppgifter. En membranleverantör kan vara oroad att fällningsreaktionen inte är helt avslutad efter en fullskaleanläggning med flera timmars uppehållstid. Ett annat vattenverk kör direktfällt vatten med endast mikroflock och en flockningstid på cirka 1 minut direkt på ett ultrafiltermembran. Där finns erfarenheten att flocken på membranet motverkar långsiktig fouling. Efter tre års drift har de inte behövt en kemisk tvätt ännu, endast spolningar varje timme och daglig spolning med syra och med lut (Panglisch, Holy et al. 2005; Dautzenberg 2008; Panglisch 2008).

En annan undersökning visade att stora, porösa flockar gav bättre permeabilitet i korttidsförsök (Cho, Lee et al. 2006).

Olika typer av förbehandlingsprocesser för att minska tendensen till fouling på NF-membran har föreslagits i litteraturen, bland annat ozonering (Crozes, Anselme et al. 1993), aktivt kol (Crozes, Anselme et al. 1993). I en omfattande studie har biologisk förbehandling visat sig kunna reducera potentialen för fouling avsevärt. Ett antal olika biologiska förbehandlingsprocesser undersöktes och en samlad bedömning av flera parametrar visade att filtrering genom sand behandlad med järnoxid och efterföljande MF (IOCSPF) var den mest effektiva processen för att reducera tillväxtpotentialen.

Val av förbehandling har en viktig roll för fouling, ibland med svår-förutsägbara resultat. En studie visade att ozonering ökade foulingen på ett låghydrofobt membran (NF 200). Orsaken till detta var att behandlingen förändrade karaktären på NOM till en större hydrofil fraktion. Dessutom minskades ytladdningen på NOM och därigenom främjades koagulering (Her, Amy et al. 2007). En annan studie fann ozoneringens påverkan försumbar (Lee and Lee 2007) och en tredje rapporterade minskad fouling för ett ozonbehandlat vatten i en traditionell process jämfört med icke-ozonbehandlat (Speth, Gusses et al. 2000).

Vid koagulering elimineras den hydrofoba fraktionen av NOM från vattenfasen och lämnar kvar den hydrofila. Denna förbehandling har visat sig ha en gynnsam effekt på fouling av membran, främst på grund av förut nämnda orsak, men en annan mekanism har föreslagits där

Tabell 2-4 Olika förbehandlingsprocesser, deras tillämpningar och resultat på fouling-benägenhet.

Förbehandling	Typ av vatten	Typ av NOM	Typ av filter	Resultat	Ref.
Ozonisering	Syntetiskt	Garvsyra	LDED DNIOO M256 och Romicon XM-50	++	(Crozes, Anselme et al. 1993)
Ozonisering	Råvatten		DOW NF 200	-	Namguk 2007a
Ozonisering	Råvatten		flera	Neutral	(Lee and Lee 2007)
Ozonisering	Råvatten		DOW NF-90	+	(Speth, Gusses et al. 2000)
PAC	Syntetiskt	Garvsyra	LDED DNIOO M256 och Romicon XM-50	-	(Lee and Lee 2007)
Powder activated carbon (PAC)	Råvatten		flera	+	(Lee and Lee 2007)
UF	Råvatten		Flera	+	(Lee and Lee 2007)
Koagulering	Råvatten			+	(Dong, Chen et al. 2007)
Biologisk förbehandling	Syntetiskt	IHHS standard	Polycarbonate	+	(Wend, Stewart et al. 2003)

koagulerade partiklar antas bilda ett skyddande lager på membranytan som förhindrar att irreversibel fouling uppkommer (Dong, Chen et al. 2007).

2.6 Regenerering och driftbetingelser

Utöver förbehandlingen är driftbetingelserna en viktig faktor som går att påverka för att undvika fouling på membranfilter. Den hydrauliska belastningen (flux) spelar stor roll utvecklingen av fouling. En "kritisk flux" har antagits under vilken inga foulingproblem uppstår (Field, Wu et al. 1995). Det kan vara mera ekonomiskt att designa en anläggning med lägre flux (och därmed fler membranelement) än att belasta anläggningen för hårt.

En fungerande rutin för rengöring av membranen är avgörande för membranstillämpningens långsiktiga hållbarhet. Det handlar om en kombination av

1. Regelbunden backspolning med filtrat
2. Regelbunden spolning med kemikalier (chemically enhanced backwash, CEB)
3. Tvätt med kemikalier (cleaning in place, CIP)

Det är önskvärt att endast använda sig av kemikalier som är godkända som tillsatser till dricksvatten (SLV 2001). I praktiken begränsar det urvalet till syra, lut och hypoklorit.

Effekten av olika tvättkemikalier på specifika membran har undersökts. Kombinationen av högt pH och hypoklorit har visat sig vara effektivt i flera studier. Då måste man beakta membranets klortålighet. Citronsyra var speciellt effektivt mot järnhaltiga beläggningar (Strugholtz, Sundaramoorthy et al. 2005).

I ett försök användes en stark komplexbildare (EDTA) för att regenerera membranfunktionen. Kalcium har högre affinitet för EDTA än för humussyror och binder därför in till EDTA-molekylen. Därmed är den inte längre tillgänglig som brygga mellan membran och humusämnet, varvid den svårslösliga Ca-humussyra-fällningen till hög grad elimineras och flödet återställs (Wang, Zhao et al. 2005).

2.7 Samverkan organisk fouling och oorganisk fouling

Samverkans effekter mellan olika typer av fouling har studerats men får anses vara komplexa och resultaten kan tyckas motsägelsefulla. Å ena sidan kan det uppstå synergieffekter där summan av två foulingmekanismer blir större än delarna. Kolloidala partiklar tillsammans med NOM antas samverka på ett sådant vis att tillbakadiffusionen från membran (NF-270) till vattenfas inhiberas (Li and Elimelech 2006) och fouling potentialen ökade. Det motsatta förhållandet, det vill säga en negativ synergistisk effekt och minskad fouling potential, rapporteras av Lee (Lee, Cho et al. 2005) utan att någon tydlig förklaringsgrund presenterades. Sammantaget kan sägas att kunskapsläget inom detta område är bristfälligt.

2.8 Samverkan humus och val av fällningskemikalie

Hur foulingpotentialen påverkas av NOM-innehållet och val av fällningskemikalie är en komplex process där dosering och typ av fällningskemikalie spelar avgörande roller. För låg dosering visade sig förvärra foulingpotentialen, men då tillräcklig dosering uppnåts förbättrades resultaten generellt. Ingen av de undersökta fällningskemikalierna aluminiumsulfat, järnsulfat och polyaluminiumklorid var konsekvent bättre än de andra, utan vilken som gav bäst resultat berodde på vilket vatten som behandlades, och då förmodligen sammansättningen på NOM. Ju bättre DOC-avskiljning, desto mer minskade foulingpotentialen (Howe and Clark 2006).

3. Metodbeskrivning

3.1 Provtagnings- och analysschema

Provtagningsprogrammet på Borgs vattenverk omfattade prover från fyra olika punkter i processen. Dessa var råvatten, efter sedimentering, efter snabbfilter med kol och efter långsamfilter. Prover togs ut varannan vecka. Dessa prover togs i speciellt preparerade glasflaskor som maskindiskats och värmebehandlats i 550° C under 2 timmar för att minimera risken för kontaminering från kolföreningar. Flaskorna skickades därefter till analyslab på Chalmers och Göteborg Vatten där proverna preparerades vidare och förbereddes för analys.

Sammanlagt 6 provomgångar, med prover uttagna varannan vecka mellan den 31 mars och 12 maj 2008 genomfördes.

Följande parametrar mättes eller beräknades i råvattenkaraktiseringen:

- UV-absorption
- SUVA
- TOC, DOC och BDOC
- Partikelstorlek (Field-flow fractionation (FFF))
- Mikroalger

Följande parametrar mättes i försöken med nanofiltrering i labbskala:

- Tryck, flöde

3.2 Provberedning

En delmängd av det ursprungliga provet som avsattes för DOC- och BDOC-bestämning, filtrerades genom ett Whatman GF/F glasfiberfilter (vilka värmebehandlats i 550° C i 2 timmar) och därefter surgjordes provet med 0,1% ultraren salpetersyra (Merk, VWR Sverige) för att konservera provet fram till analystillfället. Provet förvarades i glasflaskor i kylskåp i upp till 2 veckor.

Prov för UV-absorbansmätning och FFF-analys filtrerades genom Millipore cellulosa acetat 0,45µm membranfilter varefter de förvarades i glasflaskor fram till analystillfället i kylskåp i upp till 4 veckor.

Delprov för mikroalger skickades separat direkt från Borgs vattenverk till analyserande laboratorium på Göteborgs vatten.

Övriga analyser (TOC, test med nanofiltrering i labbskala) krävde ingen vidare upparbetning av provet. Denna provmängd förvarades i slutna glasflaskor i kylskåp fram till analystillfället.

3.3 Analysmetoder för råvattenkarakterisering

3.3.1 DOC

(SS-EN 1484) Dissolved Organic Carbon (DOC) anger halten kol ingående i lösta organiska kolföreningar som finns i ett vatten. Resultatet uttrycks i milligram atomärt kol per liter vatten. Bestämning sker på filtrerat prov genom katalytisk omvandling (vid 560° C) av organiskt kol till koldioxid som sedan detekteras med IR-spektroskopi (total kolhalt, TC). Från TC subtraheras sedan den oorganiska kolhalten (IC), vilken bestäms genom våtkemisk omvandling av karbonater till koldioxid genom behandling med fosforsyra. Koldioxiden detekteras genom IR-spektroskopi. $DOC = TC - IC$.

3.3.2 TOC

(SS-EN 1484) TOC står för Total Organic Carbon och bestäms på samma sätt som DOC, fast på ofiltrerat prov.

3.3.3 BDOC

Biologically degradable DOC (BDOC) är en parameter som anger ett mått på hur nedbrytbara de organiska kolföreningarna är i ett vatten för de mikroorganismer som finns närvarande. Praktiskt går bestämningen till så att DOC-halten mäts före och efter en ”inkubering”, där provvattnet är i kontakt med en sand koloniserad av mikroorganismer under 14 dagar i rumstemperatur. Skillnaden mellan DOC-halt före och efter utgör måttet BDOC, det vill säga mängden organiska kolföreningar som brutits ned och avgått eller övergått till koldioxid eller andra oorganiska kolföreningar.

3.3.4 UV-absorbans

Analyserades enligt Standard Method 5910B (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1995).

I denna metod bestäms provets UV absorbans vid 254 nm med hjälp av en spektrofotometer. Bestämningen görs på filtrerat prov för att undvika interferenser från kolloider. UV absorbansen utgör ett mått på mängden UV absorberande ämnen i vattnet. Andra interferenser som kan påverka är ozon, klorater, kloraminer och tiosulfater.

3.3.5 SUVA

SUVA beräknas genom att dividera UV absorbansen vid 254 nm med DOC-halten ($l\ mg^{-1}\ m^{-1}$). Innebörden av detta mått är att ett högre värde betyder ett större innehåll av aromatiska föreningar och vice versa.

Om SUVA är mindre än 3 så indikerar det icke humöst och hydrofilt material med låg molekylvikt, vilket i sin tur kan indikera på ett svårtfällt vatten. En kvot högre än 4 indikerar innehåll av hydrofoba och aromatiska NOM-fraktioner med hög molekylvikt, det vill säga mer lättfällt vatten.

3.3.6 FFF

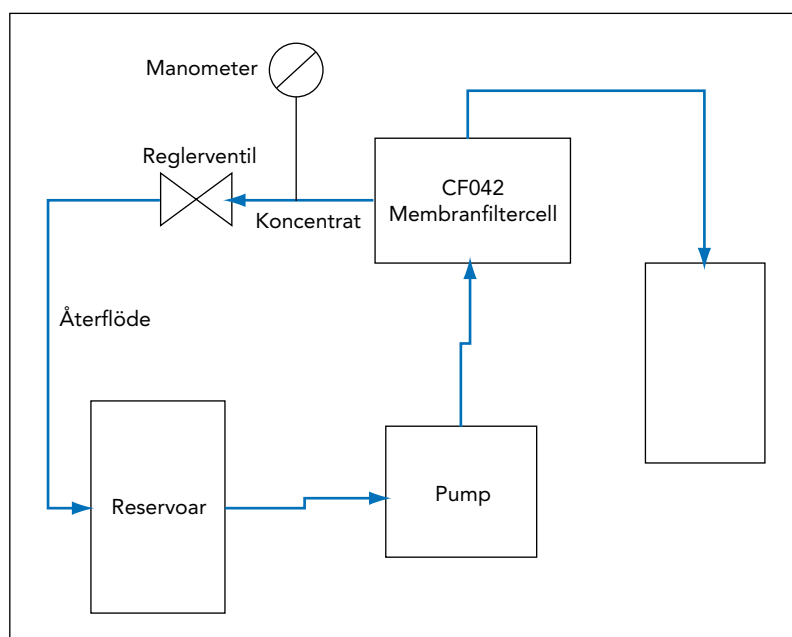
Field Flow Fractionation (FFF) är en relativt ny teknik inom analytisk kemi med få användare. Principen är att spola partiklarna genom en kanal eller spalt där man har ett laminärt flöde genom kanalen och ett perpendikulärt flöde genom kanalens vägg, som består av ett membran. En spatial separation uppstår då partiklarna pressas mot membranet av det perpendikulära flödet. Mindre partiklar diffunderar i högre grad ut från membranet mot kanalens mitt på grund av deras högre diffusionshastighet. Genom att det i kanalen uppstår en flödesgradient där flödeshastigheten är som störst i kanalens mitt och lägst vid membranytan på grund av friktion mot kanalens väggar, så spolas mindre partiklar ut snabbare än stora partiklar.

3.3.7 Mikroalger

Metoden körs med hjälp av en särskild sorts partikelräknare, flödescytometer. Instrumentet storleksbestämmer varje partikel i provet individuellt, i storleksfraktioner mellan 0,4 μm –20 μm . Samtidigt belyses varje partikel individuellt med en diodlaser (635 nm), varvid klorofyll och dess accessoriska pigment exciteras och avger en fluorescens i det röda området. På detta vis kan man skilja ut alger i det aktuella storleksintervallet från andra typer av partiklar. Resultatet presenteras därefter i antal per milliliter.

3.4 Nanofiltrering i laboratorieskala

En försöksupställning för test av membranfilter byggdes enligt beskrivning i Tabell 3-1 och Figur 3-1 och 3-2. Val av lämpligt nanofilter med beteckningen NF 270 genomfördes efter dimensioneringsberäkningar utifrån vattenkvaliteten på Borgs vattenverk.



Figur 3-1 Schematisk bild på försöksupställning för nanofiltrering.

Tabell 3-1 Lista över i försöksuppställningen ingående komponenter med leverantör och modellbeteckning.

Komponent	Leverantör	Modell / beteckning
Manometer	Fischer Scientific	
Pump	Labinett	Reglo Z
Ventiler	Fischer Scientific	
Filterhus	Sterlitech	Sterlitech CF042



Figur 3-2 Fotografi av försöksuppställning för nanofiltrering.

En liter av varje vattenprov, det vill säga råvatten, sedimenterat, snabbfiltrerat och långsamfiltrerat kördes i försöksuppställningen med recirkulation av koncentrat, medan permeat samlades upp och vägdes vid flera tillfällen under varje försök för att bestämma permeatflödet. Vidare noterades tryck på matarsidan, avläst okulärt på manometer och det recirkulerande flödet uppmättes vid minst ett tillfälle per försök.

Under provperioden framkom brister i försöksuppställningen. Främst gällde dessa brister styrningen av tryck och flöde då stabila driftsbetingelser var svåra att uppnå, samma gäller precis reglering av rejekt- och permeatflöde.

4. Resultat och diskussion

4.1 Analysresultat från råvattenkaraktiseringen

4.1.1 TOC, DOC och BDOC

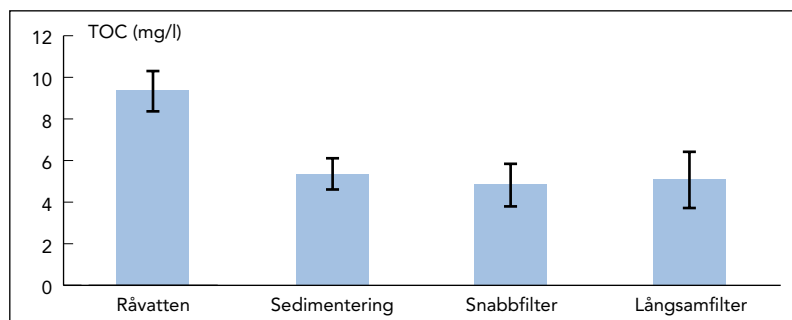
Råvattnet innehöll under försöksperioden en hög halt organiskt material mätt som TOC (9,3 mg/l) och DOC (7,4 mg/l). Skillnaden mellan dessa ger halten av partikulärt organiskt material, vilken med 21 % också var ganska hög för ett svenskt ytvatten.

Mätt som kemisk syreförbrukning (CODMn) är Borgs råvatten med 8 mg/l i toppklassen av svenska ytvattenverk (VAV, 1996).

Resultaten för TOC och DOC visar att den lösta delen av det organiska kolet i ringa, eller ingen utsträckning reduceras vidare efter sedimenteringen. Snabbfilter med kol och långsamfilter med sand har en mindre effekt på TOC- och DOC-halterna (se Figur 4-1 och Figur 4-2). BDOC-fraktionen minskar genom hela processen, och i långsamfiltret är den endast omkring 6,0 % jämfört med råvattnet (se Figur 4-3). Kompletta resultat för TOC, DOC och BDOC redovisas i appendix 2.

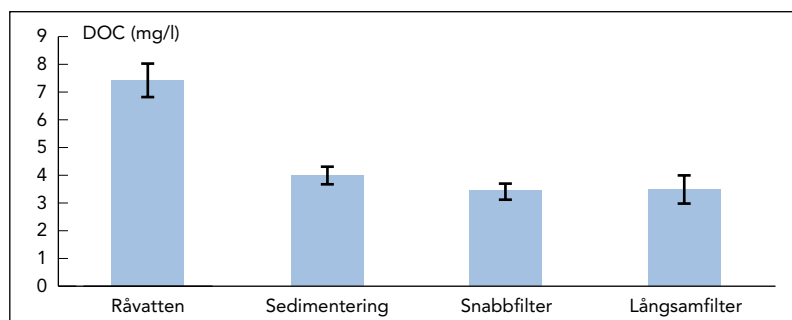
Figur 4-1

Diagram som visar genomsnittlig TOC-halt under provtagningsperioden för fyra olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.



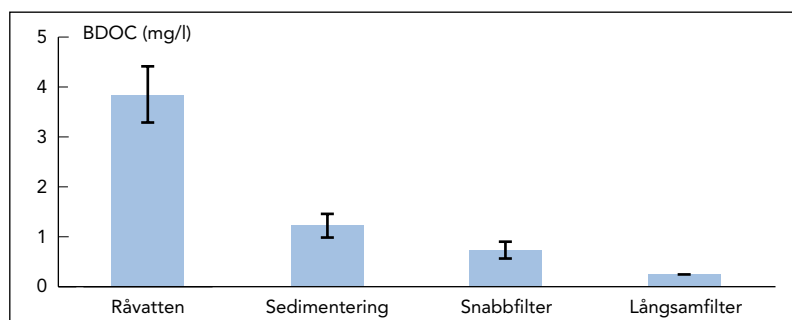
Figur 4-2

Diagram som visar genomsnittlig DOC-halt under provtagningsperioden för fyra olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.



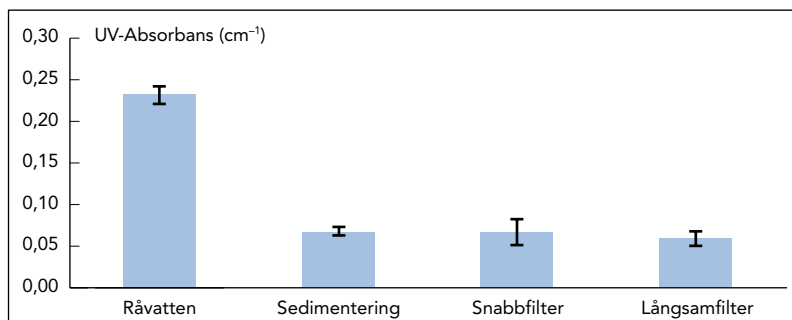
Figur 4-3

Diagram som visar genomsnittlig BDOC under provtagningsperioden för fyra olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.



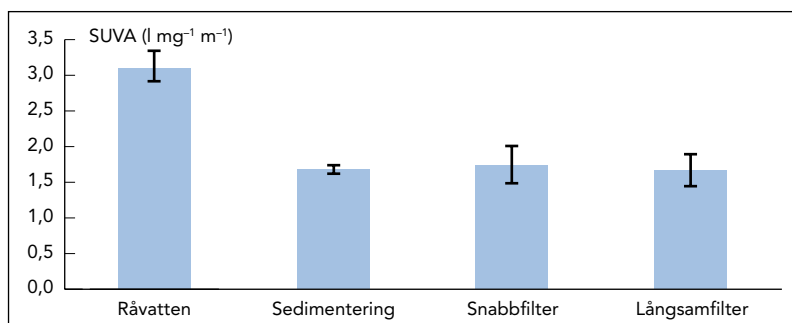
4.1.2 UV och SUVA

Resultaten för UV-absorption (Figur 4-4) och SUVA indikerar att råvattnet i Borgs vattenverk är av relativt svårfälld karaktär (relativt lågt SUVA ~ 3.0 för råvattnet, se Figur 4-5). Efter sedimentering och längre fram i processen är det den svårfällda fraktionen av det lösta organiska materialet som kvarstår (sannolikt lågmolekylära, hydrofila humusämnen). Kompletta resultat för UV och SUVA redovisas i appendix 2.



Figur 4-4

UV-absorbans uppmätt för prover insamlade vid olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.

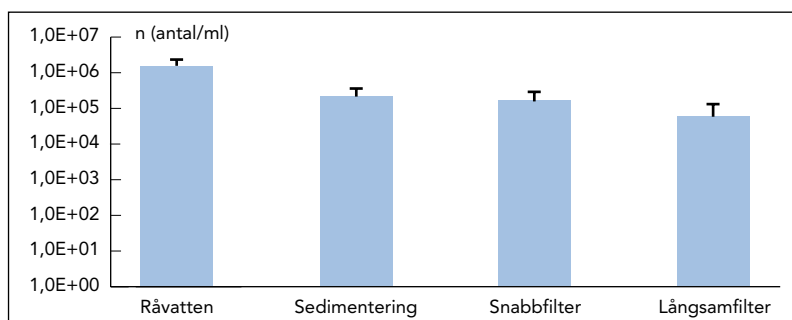


Figur 4-5

Beräknade SUVA-värden för prov uppsamlade vid olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.

4.1.3 Mikroalger

Halten mikroalger i råvatten och efter behandlingsstegen visas i diagrammen nedan. Råvattnet innehöll en mycket hög halt mikroalger. Över den konventionella reningen till och med snabbfiltrering är avskiljningen av mikroalgerna i bakteriestorlek (0,4–1 μm) ca 90 % och i parasitstorlek (1–15 μm) ca 99 %. Dessa värden är i god överensstämmelse med avskiljningen på Lackarebäckverket i Göteborg. Långsamfiltren ger ytterligare en tydlig minskning av dessa partiklar, och är därmed en viktig del av den mikrobiologiska barriären på Borgs vattenverk. Kompletta resultat för mikroalger redovisas i appendix 2.

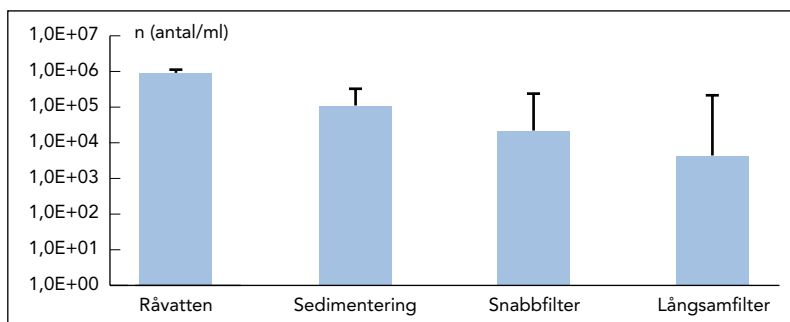


Figur 4-6

Diagram som visar genomsnittlig log-reduktion av antal mikroalger (0,4–1 μm) under provtagningsperioden för olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.

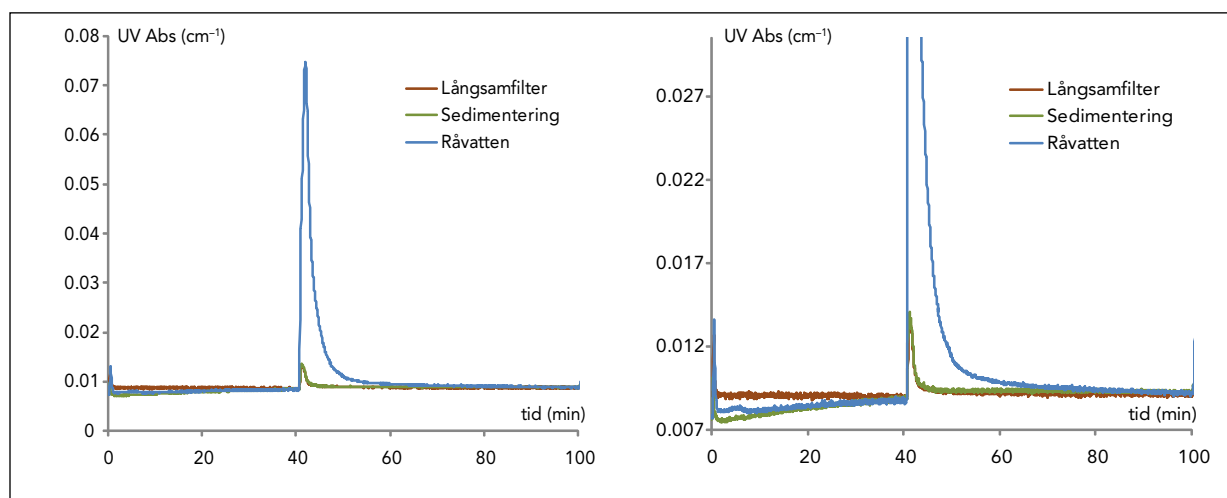
Figur 4-7

Diagram som visar genomsnittlig log-reduktion av antal mikroalger per ml ($1-15\ \mu\text{m}$) under provtagningsperioden för olika processteg. Felstaplarna representerar standardavvikelsen för spridningen av mätvärdena.



4.1.4 FFF

Resultaten från FFF-analyserna indikerar att mängden partiklar reduceras under sedimenteringen, medan den relativt homogena storleksfraktionen är liknande genom hela processen. Detta utläses från fraktioneringsdiagram där UV-absorbansen (topphöjden) är klart lägre för prover efter långsamfiltrering och sedimentering jämfört med råvatten. De likartade retentionstiderna antyder att fraktionerna har samma hydrodynamiska egenskaper och storlek (se Figur 4-8). Ingen detekterbar strukturell omvandling tycks alltså ske. Uppgift om absolut storleksfördelning saknas, då storlekskalibrering av metoden inte kunde genomföras inom ramen för projektet.

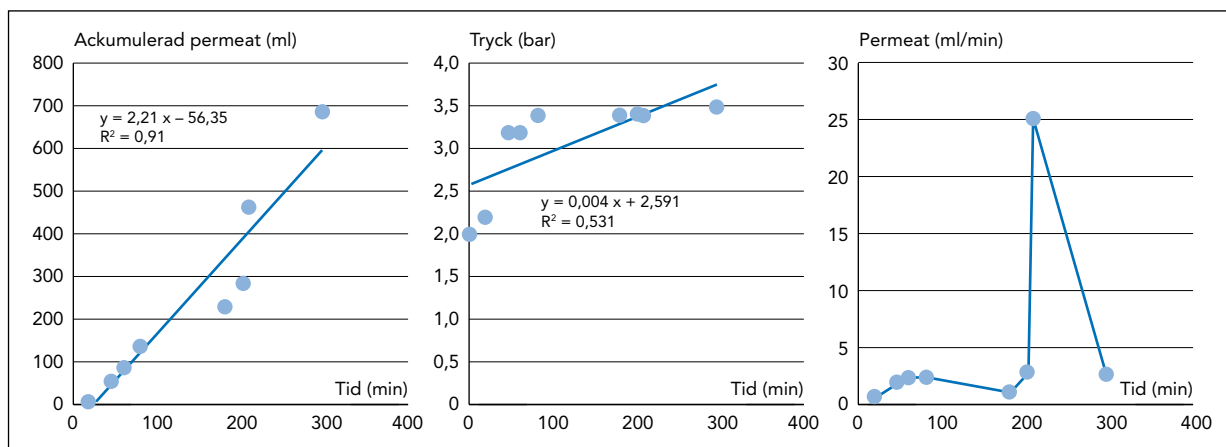


Figur 4-8. Kromatogram som återger typiskt resultat för en FFF-analys av råvatten-, sedimentering- och snabbfilterprover (från provomgång 2) till vänster, och detalj av samma kromatogram (till höger).

4.2 Försök med nanofiltrering i laboratorieskala

För SVU-projektet genomfördes försök i labskala med olika vattenkvalitet från Borgs vattenverk. Resultaten visar en snabb ökning av transmembrantrycket, TMP.

Ingen tydlig igensättning av membran kunde observeras med den instrumentering och processtyrning som fanns tillgänglig. Problemet var att permeatflöde och tryck inte gick att ställa in. Ett exempel på tryckutveckling och permeatflöde kan ses i Figur 4-9.



Figur 4-9. Diagram som visar tryck, ackumulerad permeat och momentant permeatflöde för prov taget efter snabbfilter den 14 april 2008 i Borås vattenverk.

En viktig ambition med membranförsöket i labbskala var att hitta samband mellan råvattenkaraktiseringen och membranförsöken. Exempel på samband är att olika renhetsgrad på vatten ger olika tidsåtgång innan fouling och tolkning av resultaten kan ge upplysningar om vilka parametrar från råvattenkaraktiseringen som är viktigast för benägenheten till fouling, exempelvis TOC, storlek på partiklar, mikroalger. Denna viktiga del av projektet gick tyvärr förlorad.

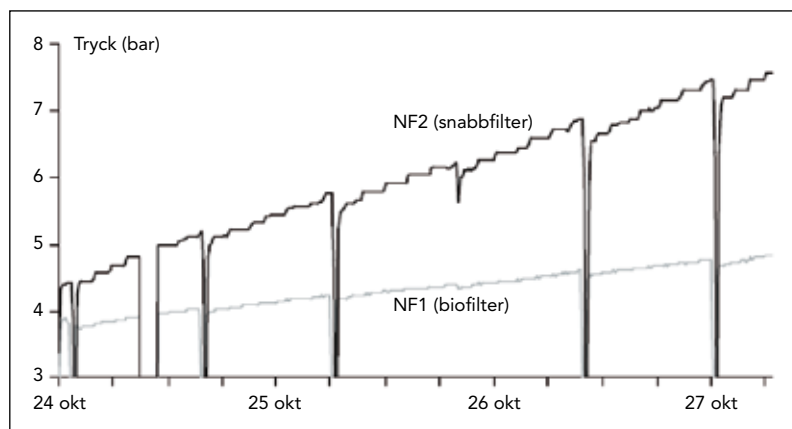
4.3 Resultat för jämförelse med andra fallstudier

I följande avsnitt relateras resultaten från råvattenkaraktiseringen med andra försök med nanofiltrering på svenska och norska vatten. Huvudintresset gäller vattenkvaliteten som nanofiltermembranen matades med. Genom att jämföra resultat från råvattenkaraktiseringen med andra fallstudier, så bidrar projektet till att starta upp en kunskapsbank som kan vara till nytta för andra kommuner som vill genomföra liknande studier.

4.3.1 NF-piloter i Göteborg

Åren 2002 till 2005 utförde Chalmers och Göteborg Vatten försök med två nanofilter-pilotanläggningar på Lackarebäckverket. Den ena matades med råvatten som hade snabbfiltrerats genom ett trycksatt sand-antracit filter. Den andra matades med råvatten som hade passerat ett så kallat biofilter, det vill säga ett ganska långsamt kolfilter (Heinicke 2005; Persson, Heinicke et al. 2005).

NF-piloten, som drevs med snabbfiltrat, uppvisade ett mycket snabbt förlopp till tryckförlust. Vissa tider krävdes en kemisk tvätt med så kallad "soaking" varannan vecka, där kemikalierna fick stå i membranen över natt. NF-piloten, som matades med vatten från biofiltret, krävde betydligt lägre drifttryck (Figur 4-10).



Figur 4-10 Exempel på snabb tryckutveckling över nanofiltermembran då nanofiltren drevs med hög belastning och kallt vatten, för att tydliggöra förbehandlings betydelse för tryckutvecklingen. De regelbundet återkommande tryckfallen är spolning av membranen med permeat, vilket hade nästan ingen effekt på tryckförlusten (Persson, Heinicke et al. 2005).

4.3.2 Fullskaleförsök i Drangedal, Norge

Efter 10 års drift ersattes cellulosaaacetat (CA) membran hos ett av de norska verken för humusavskiljning med moderna polyamidmembran. Där valde man ett vanligt membran för filtrering av humösa ytvatten, samma som testades i Göteborg. Erfarenheten efter några månader var att kemisk tvätt (CIP) behövdes ofta, ungefär efter 40 dagar. Det var även nödvändigt med en intensiv tvätt över natt (Majamaa, Lehtinen et al. 2008).

4.3.3 Jämförelse av vattenkvaliteter

Tabellen nedan sammanställer kvalitetsdata från vattnet som membran matades med på Borgs vattenverk, i Göteborg och i Drangedal. Borgs kemfällda vatten (filtrat) innehåller likande halter organiskt material som matarvattnet till membranen utan kemisk fällning hos de andra verken. Halten små mikroalger var högre efter hela behandlingskedjan än i Göteborgs snabbfiltrerade råvatten. Långsamfiltret på Borg minskar antalet alger betydligt.

Tabell 4-1 Exempel av matarvattenkvalitet till membran i Norrköping (Borg), Göteborg med biofiltrerat respektive snabbfiltrerat råvatten från Delsjön (Heinicke, 2005) och Drangedal vattenverk, Norge (Majamaa m.fl., 2005).

Parameter	Råvatten Borg	Filtrat Borg	LF Borg	Snabb NF Göteborg	Bio NF Göteborg	Matarvatten Norge
TOC (mg/l)	9,3	4,9	5,1	4,7	4,3	5,4
UV254 (1/m)	23	7	6	12	10	
BDOC (mg/l)	3,8	0,2	0,7	1,1	0,9	
Polysackarider (µg C/l)				215	187	
Mikroalger 0,4-1 (1/ml)	1,6 M	170 k	58 k	9 k	4 k	
Mikroalger 1-15 (1/ml)	832 k	19 k	4 k	3 k	1 k	
Turbiditet (FNU)				0,5	0,2	

4.3.4 Övriga studier

Det läggs ofta en stor vikt på att undersöka specifika förutsättningar vid varje tillämpning och pilotförsök på plats. Denna bild bekräftades i Roetgen, Tyskland, där en stor ultrafilteranläggning installerades år 2005 efter nästan 10 år med forskning och pilotförsök (Dautzenberg, personlig kommunikation).

Vikten av pilotförsök bekräftas av utvecklingen både i Sverige och internationellt. Nyligen har omfattande membranförsök startats upp med olika förbehandlingar hos *Syndicat des Eaux du barrage d'Esch-sur-Sûre* i Luxemburg (Panglisch m.fl., 2008b).

5. Slutsatser

5.1 Litteraturstudie

Litteraturen om membrantillämpningar inom vattenförsörjningen är omfattande. Speciellt fouling har undersökts i många studier. Resultaten verkar bero mycket på lokala omständigheter som till exempel råvattenkvalitet och processval.

Litteraturstudien påvisar att faktorer som membranets struktur, vald förbehandling, vattnets innehåll av organiska, oorganiska och biologiska ämnen, valda kemikalier och dess dosering och driftbetingelser som spol- och tvättintervaller är avgörande för att hålla membranen fria från fouling.

För att undvika fouling så är det framförallt viktigt att begränsa nanofiltrens belastning med organiskt material (humus, biopolymerer och bionedbrytbart), partiklar och oorganiska ämnen, då dessa föroreningar i kombination kan ge beläggningar som är svåra att tvätta bort.

5.2 Nanofiltrering i laboratorieskala

Den förhållandevis enkla försöksuppställningen gjorde det inte möjligt att kontrollera flöden och tryck tillräckligt. Den viktiga ambitionen att hitta samband mellan råvattenkaraktiseringen och membranförsöken gick därmed förlorad.

För framtida försök bör mera avancerade laboratorieuppställningar användas. Viktiga funktioner är:

- Separata, tillräckligt fina ventiler för inställning av permeat- och koncentratflöde.
- Separata tryckmätningar på matarsidan och efter membranet för att bestämma transmembrantrycket, TMP.
- En trycksatt recirkulationsslinga som mynnar direkt till matarsidan, utan omväg via matarvattenbehållaren. Det kräver separata matar- och recirkulationspumpar.

Det skulle kräva inköp av mera avancerad laboratorieutrustning, till exempel en Sterlitech SEPA CF II cell.

5.3 Andra pilot- och fullskaleförsök

Försöken i Göteborg visar att en ganska liten förändring i matarvattenkvaliteten kan ha betydande effekter för biofilmstillväxt och för membranens fouling. Men även med biofiltrering som förbehandling så krävdes tvättintervaller på gränsen av vad som kan accepteras för en ekonomisk hållbar drift (Heinicke, 2005). I praktiken ska nanofilter tvättas när deras permeabilitet har minskat med cirka 30 %.

Också i Norge visar erfarenheten att vanliga kommersiella nanofilterelement bör tvättas ofta när de matas med ytvatten rikt på naturligt organiskt material.

Som utgångspunkt för att planera förstudier och pilotförsök kan erfarenheterna från befintliga anläggningar användas, till exempel angående råvattenkvalitet, förbehandling och tvättstrategier.

Råvattnet på Borgs vattenverk är av svårfälld karaktär, (SUVA-3), vilket utesluter nanofiltering på Borgs råvatten.

I Borgs fall är lämplig placering av ett nanofiltersteg efter långsamfiltratet. Det är även möjligt att långsamfiltratet inte är tillräckligt rent för ett nanofilter som ska kunna köras på ett ekonomiskt sätt. Det krävs pilotförsök för att besvara den frågan.

6. Referenser

- Al-Amoudi, A. and R. W. Lovitt (2007). "Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency." *Journal of Membrane Science* 303(1–2): 4.
- Andersson, Y. (1992). Dricksvattenburna sjukdomsutbrott i Sverige – i ett historiskt, hygieniskt och tekniskt perspektiv. *Nordiska hälsovårdshögskolan*. Göteborg.
- Bacchin, P., P. Aimar, et al. (2006). "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications." 281(1–2): 42.
- Cho, M. H., C. H. Lee, et al. (2006). "Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration." *Desalination* 191(1–3): 386–396.
- Chow, C. W. K., R. Fabris, et al. (2004). "A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes." *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 53(2): 85–92.
- Crozes, G., C. Anselme, et al. (1993). "Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes." *Journal of Membrane Science* 84(1–2): 61.
- Curriero, F. C., J. A. Patz, et al. (2001). "The association between extreme precipitation and waterborne disease outbreaks in the United States, 1948-1994." *American Journal of Public Health* 91(8): 1194-1199.
- Dautzenberg, W. (2008). Personlig kommunikation 2008-10-28 Driftchef för Vattenverket i Roetgen, Tyskland. Enwor – Energie & Wasser vor Ort GmbH.
- Dong, B.-z., Y. Chen, et al. (2007). "Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane." 19(3): 278.
- Ericsson, B. and G. Tragardh (1997). "Treatment of surface water rich in humus – Membrane filtration vs. conventional treatment." *Desalination* 108(1-3): 117.
- Fan, L., J. L. Harris, et al. (2001). "Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes." 35(18): 4455.
- Fane, A. G., W. Xi, et al. (2006). Chapter 7: Membrane filtration processes and fouling. *Interface Science and Technology*, Elsevier. Volume 10: 109.
- Field, R. W., D. Wu, et al. (1995). "Critical flux concept for microfiltrationCritical flux concept for microfiltration fouling." *Journal of Membrane Science* 100: 259–272.

- Fox, K. R. and D. A. Lytle (1996). "Milwaukee's crypto outbreak: Investigation and recommendations." *Journal American Water Works Association* 88(9): 87–94.
- Gabelich, C. J., W. R. Chen, et al. (2005). „The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes." *Desalination* 180(1-3): 307–319.
- Heinicke, G. (2005). Biological Pre-filtration and Surface Water Treatment – Microbial barrier function and removal of natural inorganic and organic compounds. *Vatten Miljö Transport*. Göteborg, Chalmers tekniska högskola.
- Heinicke, G., F. Persson, et al. (2006). "The effect of biological pre-filtration on the performance of conventional surface water treatment." *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 55(2): 109–119.
- Her, N., G. Amy, et al. (2007). "Identification of nanofiltration membrane foulants." *Water Research* 41(17): 3936–3947.
- Howe, K. J. and M. M. Clark (2006). "Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance." *American Water Works Association. Journal* 98(4): 133–146.
- Khirani, S., R. Ben Aim, et al. (2006). "Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI)." *Desalination* 191(1-3): 1–7.
- Kim, H.-A., J.-H. Choi, et al. (2007). "Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment." 56(3): 354.
- Kistemann, T., T. Classen, et al. (2002). "Microbial load of drinking water reservoir tributaries during extreme rainfall and runoff." *Applied and Environmental Microbiology* 68(5): 2188–2197.
- Lee, S., J. Cho, et al. (2005). "Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling." 262(1–2): 27.
- Lee, S. and C.-H. Lee (2007). "Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration." *Separation and Purification Technology* 56(1): 1.
- Li, Q. and M. Elimelech (2006). "Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter." 278(1–2): 72.
- Majamaa, K., M. Lehtinen, et al. (2008). *Full scale pilot trial to replace ca membranes with FILMTECTM NF-270 – Four months of field experience at Norwegian color removal plant*. 8th conference on Membranes in Drinking Water Production and Wastewater Treatment (MDIW), Toulouse, France.
- Owen, D. M. (1995). "Nom Characterization and Treatability (Vol 87, Pg 46, 1995)." *Journal American Water Works Association* 87(4): 148–148.

- Panglisch, S., Dautzenberg W., Gimbel, R. (2008). *30 month experience with the largest two stage ultrafiltration plant for drinking water production (7,000 m³/h) of Germany*. 8th conference on Membranes in Drinking Water Production and Wastewater Treatment, Toulouse, France.
- Panglisch, S., A. Holy, et al. (2005). "Transferring pilot experiments into the planning of Germany's largest two-stage ultrafiltration plant." *Desalination* 179(1-3): 225-235.
- Persson, F., G. Heinicke, et al. (2005). Mikrobiologiska barriärer i vattenrening, *VA-forsk.* 17.
- Persson, F., G. Heinicke, et al. (2005). Mikrobiologiska barriärer i vattenrening, *VA-forsk.*
- Rodriguez, S. G. S., M. D. Kennedy, et al. (2008). "PACl: A simulation of the change in Al concentration and Al solubility in RO." *Desalination* 220(1-3): 305-312.
- Rose, J. B., D. R. Eaterling, et al. (2000). "Climate and waterborne disease outbreaks." *Journal / American Water Works Association* 92(9): 77-87.
- Schafer, A. I., A. G. Fane, et al. (1998). "Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions." *Desalination* 118(1-3): 109.
- Schafer, A. I., A. G. Fane, et al. (2000). "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters." *Desalination* 131(1-3): 215.
- Siddiqui, M., G. Amy, et al. (2000). "Membranes for the control of natural organic matter from surface waters." *Water Research* 34(13): 3355.
- Signor, R. S., D. J. Roser, et al. (2005). "Quantifying the impact of runoff events on microbiological contaminant concentrations entering surface drinking source waters." *Journal of water and health.* 3(4): 453-468.
- SLV (2001). Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten SLVFS 2001:30.
- Speth, T. F., A. M. Gusses, et al. (2000). "Evaluation of nanofiltration pretreatments for flux loss control." 130(1): 31.
- Strugholtz, S., K. Sundaramoorthy, et al. (2005). "Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes." *Desalination* 179(1-3): 191-202.
- Wang, Z., Y. Zhao, et al. (2005). "Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids." *Desalination* 178(1-3): 171.
- VAV (1996) Analysdata 1994. VAV AD94. Svenska Vatten- och Avloppsverksföreningen, numera Svenskt Vatten.

Wend, C. F., P. S. Stewart, et al. (2003). "Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study." *Water Research* 37(14): 3367.

Zularisam, A. W., A. F. Ismail, et al. (2007). "Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters." 299(1–2): 97.

Zularisam, A. W., A. F. Ismail, et al. (2006). „Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review." *Desalination* 194(1–3): 211–231.

Åstrom, J., S. Petterson, et al. (2007). "Evaluation of the microbial risk reduction due to selective closure of the raw water intake before drinking water treatment." *Journal of Water and Health* 5: 81–97.

Appendix 1

Processbeskrivning Borgs vattenverk

I råvattenledningen doseras koldioxid 7–15 g/m³ för alkalinitets/hårdhetshöjning. Vid råvattenledningens mynning doseras kalkslamavdrag, strax därefter doseras aluminiumsulfat 40–55 g/m³. Kemikalierna mixas därefter i en turbomixer.

Verket har sex parallella flockningssystem med efterföljande sedimentering. Flockningssystemen består av flockningstankar om 436 m³/system i serie med sedimenteringsbassänger om 696 m³/system. Sedimenteringsbassängerna är av två olika typer, Fischer och Lovö. I system 1–3 har sedimenteringsbassängerna 3 mellanbottnar. Vattnet från flockningen leds in mellan de två understa facken. Dessa två flöden förenar sig vid den borte bassängändan och går gemensamt i det övre facket till utloppet. Den totala sedimenteringsytan är 315 m²/system. Sedimenteringsbassängerna i system 4–6 består av parallellströmningsbassänger med fyra fack, total sedimenteringsyta 420 m²/system. Dekantatet förs genom en rörledning från borte ändan av sedimenteringsbassängen genom flockningstankarna till snabbfiltren.

Den kemiska fällningen utförs med aluminiumsulfat, ca 40–55 g/m³. Ett pH-justerande kalkslamavdrag används för att nå lämpligt fällningspH 6,2–6,4, vilket mäts online. Som hjälpkoagulant doseras aktiverad kiselsyra vid behov under den kalla årstiden, ca 4 g/m³. Aktiveringen sker med aluminiumsulfat.

Snabbfiltren, 12 st, har en totalyta av 360 m² och har som filterbädd granulerat aktivt kol. Efter snabbfiltren alkaliserar vattnet med kalkvatten till pH 7,0. pH mäts online.

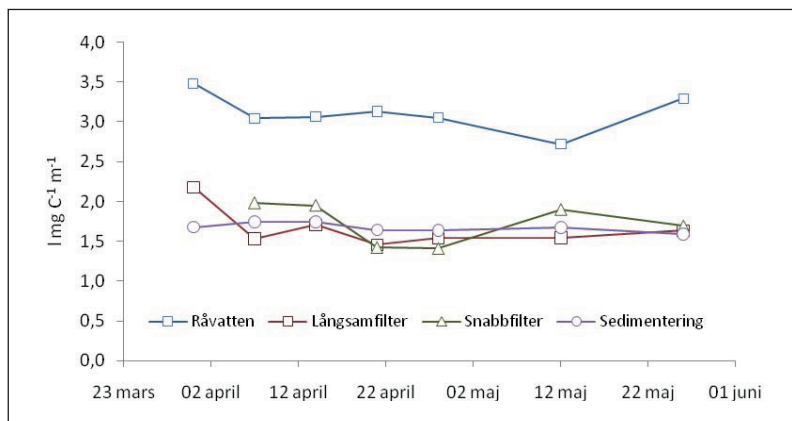
Sedimenteringsbassängerna spolats dagligen, 1 st filter per arbetsdag.

Långsamfiltren, 9 st, har en totalyta av 6 326 m² och har som filterbädd filtersand. Efter långsamfiltren alkaliserar vattnet med kalkvatten till pH 8,5. Turbiditet, pH och ledningsförmåga mäts online. Därefter tillsätts ammoniumsulfat och natriumhypoklorit för kloraminbildning till kloröverskott 0,25–0,35 mg/l, mätt i totalt aktivt klor.

Långsamfiltren skummas 2 gånger per år, år och höst. Djuptvätt sker vart femte år.

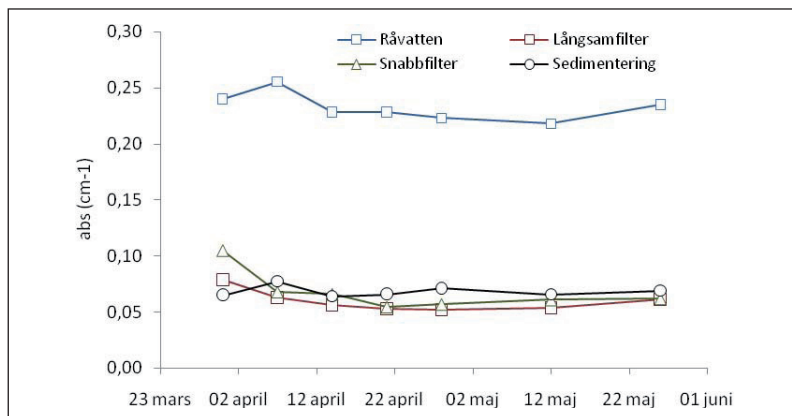
Appendix 2

Diagram



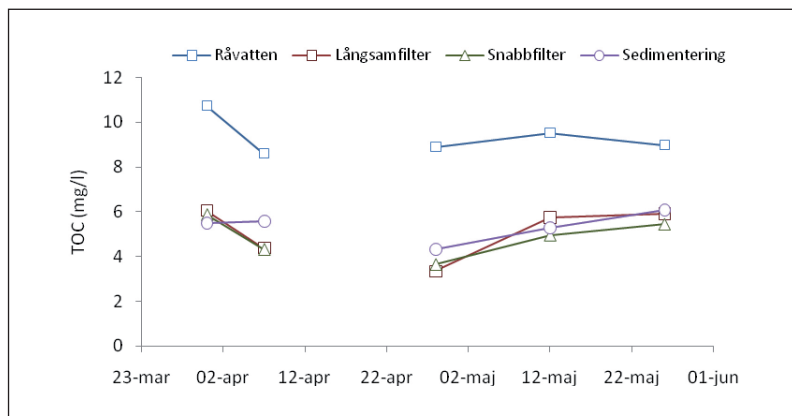
Figur 0-1

Beräknade SUVA-värden för prov uppsamlade vid olika processteg.



Figur 0-2

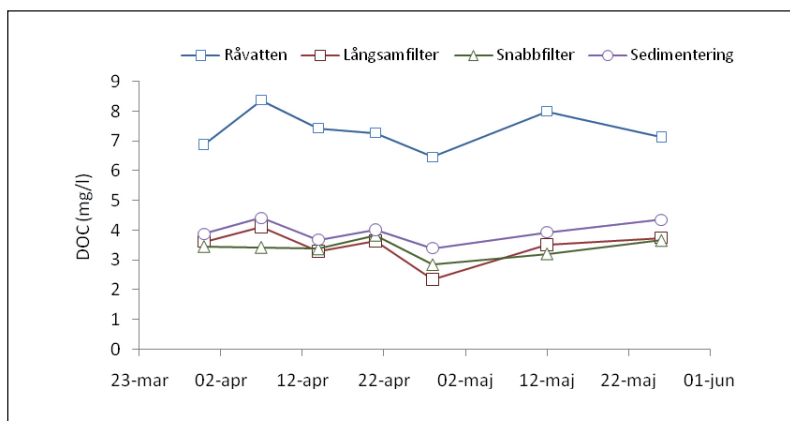
UV-absorbans uppmätt för prover insamlade vid olika processteg.



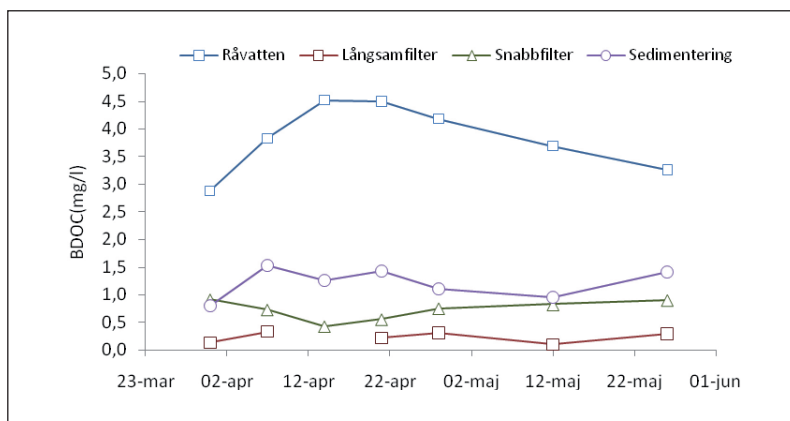
Figur 0-3

Mätvärden för TOC-halt i prover från olika processteg.

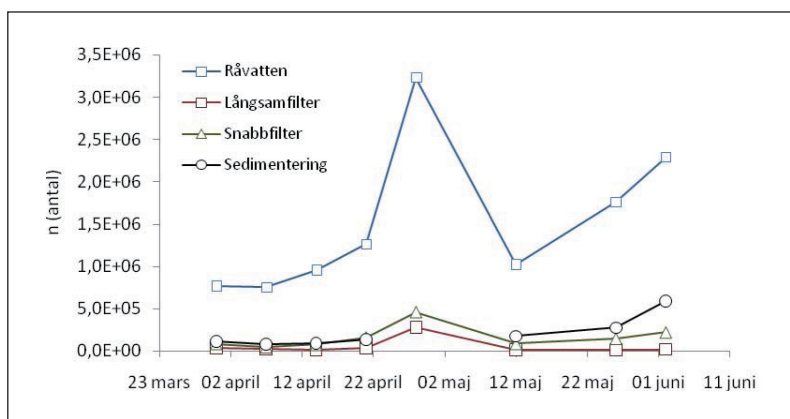
Figur 0-4
Mätvärden för DOC-halt i
prover från olika processteg.



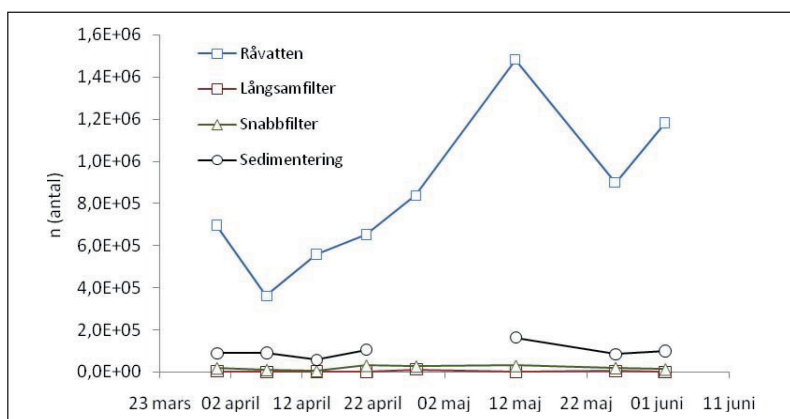
Figur 0-5
Mätvärden för BDOC-halt i
prover från olika processteg.



Figur 0-6
Mikroalger 0,4–1 µm



Figur 0-7
Mikroalger 1–15µm





Box 47607, 117 94 Stockholm

Tel 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se