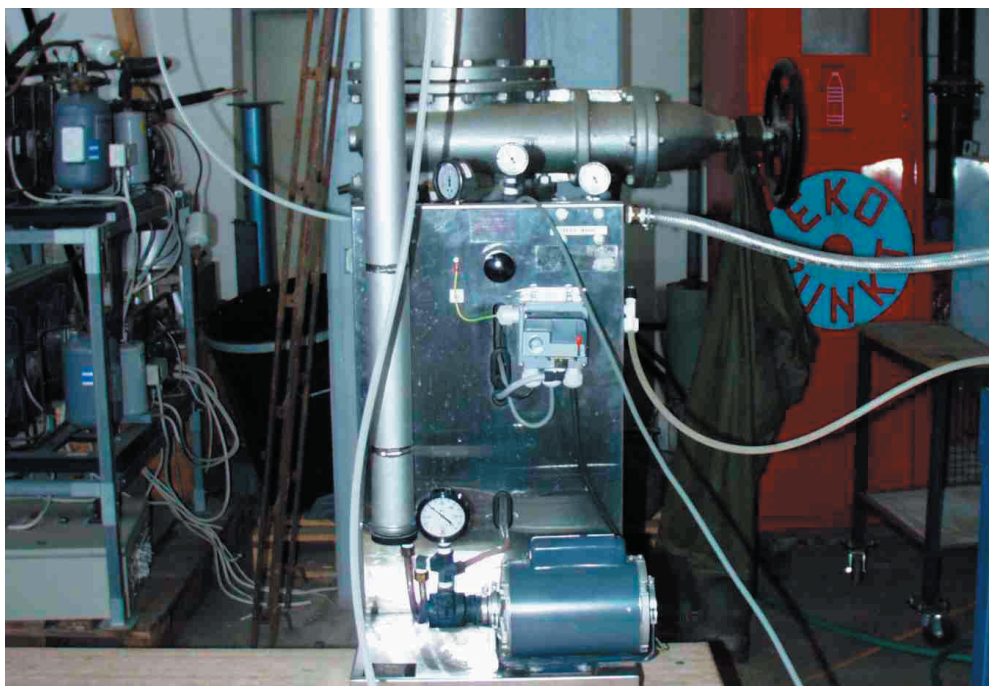


Pilotförsök med **nano-filtrering** av fluoridhaltigt dricksvatten

*Kenneth M Persson
Stefan Billqvist*



VA-Forsk

VA-Forsk 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. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är obligatorisk. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

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
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

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

Anders Lago, ordförande	Södertälje
Olof Bergstedt	Göteborgs VA-verk
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Daniel Hellström	Stockholm Vatten AB
Stefan Marklund	Luleå
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Anders Moritz	Linköping
Peter Stahre	VA-verket Malmö
Jan Söderström	Sv Kommunförbundet
Göran Tägtström	Borlänge
Agneta Åkerberg	Falkenberg
Steinar Nybruket, adjungerad	NORVAR, Norge
Thomas Hellström, sekreterare	Svenskt Vatten AB

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

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Rapportens titel:	Pilotförsök med nanofiltrering av fluoridhaltigt dricksvatten
Title of the report:	Pilot studies with nanofiltration of drinking water containing fluoride
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2004-13
Författare:	Kenneth M Persson, SWECO VIAK AB, Malmö, Stefan Billqvist, Avdelningen för teknisk vattenresurslära, LTH, Lund
VA-Forsk-projektnr:	23-112
Projektets namn:	Membranteknik för fluoridrening
Projektets finansiering:	VA-Forsk och SWECO VIAK AB
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	41 A4
Sökord:	Dricksvatten, fluorid, nanofiltrering, membranteknik, omvänd osmos
Keywords:	Drinking water, fluoride, nanofiltration, membrane technology, reverse osmosis
Sammandrag:	Rapporten redovisar försök med två kommersiella nanofiltermembran för att avskilja fluorid från dricksvatten. Försöken visar att en avskiljning på minst 40 % var möjlig med de studerade membranen.
Abstract:	The report presents pilot-plant studies using two commercial nanofilter membranes in order to remove fluoride from drinking water. The results indicate a possible fluoride removal of at least 40 %.
Målgrupper:	Dricksvattentekniker, driftansvariga, konsulter, miljö- och hälskyddsinspektörer, maskinentreprenörer i VA-branschen
Omslagsbild:	Liten men naggande god. Pilotanläggning för nanofiltermembran. Foto Stefan Billqvist
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som pdf-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2004
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

När Livsmedelsverket år 2002 tydliggjorde att det inte skulle beviljas några fluoriddispenser till svenska vattenverk, oavsett storlek eller litenhet, utan att alla verk måste uppfylla gränsvärdet på <1,5 mg/l fluorid i dricksvattnet, initierade VA-Forsk en studie kring sätt att reducera fluoridhalten i vatten.

Den första delstudien redovisades i VA-Forskrapporten 2003-15. Denna är i huvudsak en litteraturstudie av kända och beprövade metoder att avskilja fluorid från vatten. Studien följdes upp med en experimentell undersökning av nanofiltrering för fluoridavskiljning. Resultaten från denna senare undersökning är nu klara och redovisas i föreliggande rapport.

Upplysningar och värdefulla kommentarer har lämnats av Jes la Cour Jansen (avdelningen för VA-teknik, LTH), Eddy Sandgren (SWECO VIAK AB, Jönköping), Ulf Jysky (Luleå kommun, tekniska förvaltningen), Christina Jönsson (SWECO VIAK AB, Malmö), Staffan Östman (Kramfors kommun), Kristian Eklund, (ENWA AB, Göteborg) och Martin Lundgren (Sollefteå kommun). Till dessa riktas ett hjärtligt tack.

Projektet har finansierats av VA-Forsk och SWECO VIAK AB.

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	7
Summary	8
1 Inledning	9
2 Dricksvattenproblematik	9
3 Membranteknik	9
3.1 Historia	10
3.2 Membranfiltreringsprocesser	10
3.2.1 Separationsprincip	10
3.2.2 Omvänd osmos	10
3.2.3 Nanofiltrering	11
3.3 Driftsparametrar	11
3.3.1 Flux	11
3.3.2 Retention	12
3.3.3 Tryck	12
3.3.4 Temperatur	12
3.3.5 Utbyte	12
3.3.6 Koncentration	13
3.3.7 Beläggningar – fluxreduktion	13
3.3.8 Transportegenskaper	14
3.3.9 Komplexkemi	15
4 Membranstrategier	15
4.1 Membranval	15
4.2 Dimensionering	16
4.3 Design	16
4.4 Pumpar	17
4.5 Instrumentering	17
4.5.1 Tryck	17
4.5.2 Flöde	17
4.6 Material	17
4.7 Utrymme	17
4.8 Underhåll	17
4.9 Livslängd	18
5 Simulering av nanofiltermembran och omvänd osmosmembran	18
6 Drifterfarenheter	19
6.1 Sverige	19
6.2 Finland	21

7	Pilotförsök	21
7.1	Försök med nanofiltermembran	21
7.1.1	Beskrivning av anläggningen	21
7.1.2	Mätutrustning	22
7.1.3	Utförande	22
7.1.4	Felkällor	23
7.2	Resultat från pilotförsöket	24
7.2.1	Retention av fluorid i nanofiltermembran	24
7.2.2	Retention och tryck	27
7.2.3	Retention och koncentration	27
7.2.4	Retention och initial konduktivitet	28
7.2.5	Permeatkoncentration	29
7.2.6	Permeatflux	31
7.2.7	Inverkan av kalcium och magnesium på fluoridretentionen	31
7.2.8	Drift av membranläggning	33
7.2.9	Diskussion	34
8	Utvärdering	37
9	Kostnader	38
10	Exempel	38
11	Slutsatser	40
	Referenser	41

Sammanfattning

För att åtgärda förhöjda fluoridhalter i dricksvatten kan omvänd osmostekniken användas. Erfarenheter i Sverige med omvänd osmos för fluoridreduktion under längre tid finns från tre mindre vattenverk. En annan membranmetod är nanofilter. Internationellt så har nanofiltermembran provats och används i fluoridsammanhang, bland annat i Finland och i Senegal. Metoden är i princip oprövad i Sverige och drifterfarenheter saknas i stort. Med hjälp av simuleringar kan en membranläggning dimensioneras översiktligt. Resultatet ger en uppfattning om storleken på anläggningen, dimensionerande flöden, antal membranelement, avskiljningsgrad, tryckstegringsbehov samt om för- och/eller efterbehandling krävs. Simuleringar kan också användas för att genomföra pilotförsök med lämpliga membran i passande konfigurationer.

Pilotförsöken med nanofiltrering har genomförts under vinter och våren 2004. De har bestått i att fraktionering av dricksvatten vid olika koncentrationer, tryck och temperaturer har gjorts. Två olika nanofiltermembran har prövats: dels för att studera deras avskiljningsförmåga, dels för att kunna jämföra olika membran.

Resultaten från pilotförsöket med nanofiltermembran visar på en sammanlagd avskiljningsgrad för fluorid som varierar mellan 47 och 71 % för det ena av de testade membranelementen, DESAL HL 2540FF samt mellan 40 och 63 % för det andra, DESAL Duraslick NF2540F. Skillnaderna i avskiljningsgrad beror av initial fluoridkoncentration, vätsketemperatur och anläggningstryck men framför allt av membranens materialegenskaper.

Om pilotförsöken simuleras med hjälp av dator blir den beräknade fluoridavskiljningen betydligt högre, 84–87 %. Med hjälp av datorsimuleringar har också ett vattenverk för en produktion av 1 000 m³ dricksvatten per dygn dimensionerats. Värdena redovisas i rapporten. Fluoridavskiljningsgraden varierar enligt dessa simuleringar mellan 83 och 87 % beroende av vilket membran som simuleras. Drifterfarenheterna från vattenverk som använder omvänd osmos visar på betydligt högre avskiljningsgrad, minst 95 %. När nanofilter skall användas som reningsmetod för att minska fluoridhalten i dricksvattnet så är det viktigt att känna till de skillnader som finns mellan resultatet från en datorsimulering och verkliga driftserfarenheter. Jämförelsen av resultatet mellan simulerade och verkliga förhållanden visar en påtaglig skillnad, där alltså den simulerade avskiljningsgraden är högre än den uppmätta. Utfällningar av kalciumfluorid eller magnesiumfluorid kan begränsa membranens användbarhet eller fordra särskilda försiktighetsåtgärder genom tillsats av komplexbildande beläggningshämmare eller, eventuellt, avhärdning. En vattenkemisk bedömning måste göras i varje enskilt fall när en membranläggning planeras.

Membranteknik är helt klart en fullgod reningsmetod för att behandla höga fluoridhalter i dricksvattnet. För att få ner fluoridhalten till under gränsvärdet om 1,5 mg/l indikerar resultaten från pilotförsöken att nanofiltermembran kan användas vid halter upp till 3,5 mg/l. Erfarenheter från fullskaledrift tyder på att omvänd osmos kan användas vid ännu högre halter.

Summary

In order to reduce fluoride levels in drinking water, reverse osmosis can be used. Experience from three Swedish WTP's using RO is positive. Another method is nanofiltration membranes. The method has been tested internationally and is in use to some extent, for example in Finland and Senegal. In Sweden, the method is not tested, however. The first step in designing a membrane facility is to simulate with a computer program. The obtained results picture the size of the facility, the dimensioning flow, the number of elements needed, degree of retention, feed pressure and if pre- and/or post treatment is necessary.

Results from a pilot study, where two nanofiltration membranes have been tested with regard to separation capacity are presented in this report in terms of retention rate and separation performances of the membranes. During the study, potable water with different concentrations, pressure and temperature has been tested.

A comparison between results obtained from computer simulations, the pilot-study and some operational experiences from reverse osmosis plants has been performed. This comparison can then be used as a base for the decisions that has to be taken concerning fluoride reduction methods. The results from the pilot-study are promising. The results from the pilot-study show a retention rate of fluoride between 47–71 % for one of the tested membranes, Desal HL 2540FF, and between 40–63 % for the second membrane, Desal Duraslick NF 2540F. The difference is due to variations in concentration, temperature, pressure and properties of the membranes. According to the computer simulation with the same conditions as for the pilot-plant test, the fluoride retention varies between 84–87 %.

A production plant for 1 000 m³ drinking water per day has also been simulated. The simulation shows a retention rate of 83 to 87 %, depending on different membranes simulated.

Operational experiences with water treatment plants utilizing reverse osmosis indicate a retention rate higher than 95 %. The simulation of reverse osmosis membranes gives a retention rate of 99 %. When membrane technology is an option for fluoride removal, it is important to know the differences that exist between simulations and real experiences. The comparison between simulated and experimentally obtained retention values show a difference that has to be considered when designing a membrane plant. Normally, the simulations should be confirmed with pilot-plant tests.

Membrane technology is a method for removal of fluoride in drinking water. The results in this report indicate that nanofiltration can be used to remove fluoride to a level below the limit of 1.5 mg/l if initial concentration is up to 3.5 mg/l. Reverse osmosis is the option for waters with higher initial fluoride levels.

1 Inledning

Med anledning av EU:s dricksvattendirektiv, 98/83/EG, och livsmedelsverkets föreskrifter avseende dricksvatten, SLVFS 2001:30, har fluoridproblematiken uppmärksamats. Knappt 100 svenska dricksvattenverk klarar inte det nya gränsvärdet om 1,5 mg F⁻/l och Livsmedelsverket ger inga dispenser utan vattenverken har tre år på sig att åtgärda problemet. En tidigare VA-Forskrappport (Persson *et al.* 2003) omfattar en sammanställning av fluoridproblematiken och alternativ till möjliga åtgärder. Ett flertal alternativ redovisas varav ett är membrantechnik. De membranmetoder som är användbara i fluoridsammanhang är antingen omvänd osmos eller nanofiltrering. Nanofiltrering behöver eventuellt en tillsats av kalcium, magnesium eller aluminium som kan komplexbinda fluoriden och åstadkomma tillräcklig avskiljning.

Föreliggande rapport inleds med en kort genomgång av fluoridproblematiken följt av grundläggande membranteori. Efter teorin följer ett praktiskt avsnitt som tar upp hur en anläggning skall dimensioneras, design, m.m. Därefter kommer en genomgång av hur en membranläggning kan simuleras med hjälp av membranleverantörers program. Simuleringen följs av drifterfarenheter från Sverige och Finland. Erfarenheterna byggs på med resultaten från ett pilotförsök med nanofiltermembran som genomförts på Lunds Tekniska Högskola under vintern och våren 2004. Avslutande avsnitt innehåller en utvärdering som baseras på simulering och erfarenheter, följt av kostnader, ett exempel med dimensionering och kostnader och till sist slutsats. Avslutningsvis så finns en referensförteckning samt länkar till WHO, kemisor med mera.

2 Dricksvattenproblematik

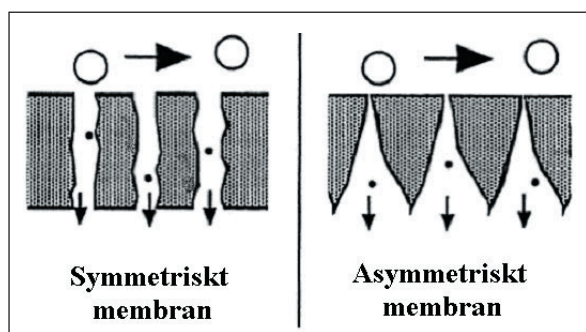
EU-direktivet om dricksvattenkvalitet, 98/83/EG, inlemmades i svensk lagstiftning via Livsmedelsverkets författningssamling SLVFS 2001:30. Bland annat innebär att det svenska gränsvärdet för fluorid i dricksvatten sänktes från <6 mg/l till <1,5 mg/l. Anledningen är hälsomässig (WHO 1996). Genom att sänka fluoridhalten blir dricksvattnet tillgängligt för fler, dvs. äldre, barn och fluoridkänsliga. Just för barn diskuteras behovet av att sänka gränsvärdet ytterligare, till 1 mg/l, men det får framtiden utvisa. Fluoridjonens kemiska och hälsomässiga effekter redovisas mera utförligt i VA-Forskrappport 2003:15 och i Fluoridrening av dricksvatten –en studie av nanofiltermembran (Billqvist 2004).

3 Membrantechnik

Membranprocesser var fram till början på 1960-talet av främst analytiskt-kemiskt intresse. När membranprocesserna började användas också preparativt, blev läkemedels- och livsmedelsindustrin en viktig målgrupp. I början av 1970-talet ledde det ökade ekonomiska välbefindandet i de oljeproducerande länderna i Mellanöstern till en betydande utbyggnad av avsaltningskapaciteten för dricksvattenproduktion, bland annat med omvänd osmos. I dessa avsaltningsanläggningar används ofta membranprocesser både för avsaltning och för förbehandling. Detta har inneburit en kraftigt ökad marknad för och en allt intensivare utveckling av olika membranprocesser. Membrantechnik har också blivit en etablerad renings- teknik i samband med att miljöfrågorna uppmärksammas, bl.a. för kondensatvatten- och lakvattenrening.

3.1 Historia

Den moderna membrantechniken föddes 1959 då Loeb & Sourirajan framställde en helt ny typ av membran med en kapacitet som var 10 gånger högre än tidigare membran. De framställda membranerna var asymmetriska (figur 3-1) i porerna, det vill säga att porerna vidgade sig från ytan och inåt i membranet, till skillnad från tidigare framställda symmetriska membran (Exempel på symmetriska membran är kaffefilter). De asymmetriska membranerna kombinerar egenskaperna hög kapacitet och god separationsförmåga. I och med denna utveckling tog membranprocesserna steget in bland de kommersiella separationsprocesserna (LTH 2002).



Figur 3-1. Jämförelse mellan membranporer.

3.2 Membranfiltreringsprocesser

3.2.1 Separationsprincip

Separationen sker i det semipermeabla membranet. Med semipermeabelt avses förmågan att separera olika komponenter. Membranet består av en tunn hinna som har egenskapen att vissa komponenter släpps igenom, men inte andra. Förenklat kan man säga att membranet fungerar som ett filter. Arbets sättet för en membranprocess bygger på att en matar-lösning passerar förbi ett membran som tillåter vissa molekyler att passera. Lösningen består därefter av en permeatström, de molekyler som trängt igenom

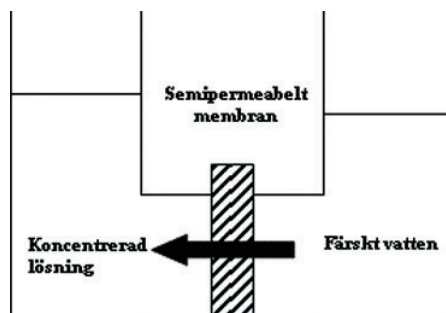
membranet, och en rejekt-, retentat- eller koncentratström, innehållande de molekyler som inte trängt igenom membranet.

Vid membranytan ackumuleras material med stigande koncentration som följd, uppemot 5–10 ggr för joner. Denna koncentrationsgradient benämns också koncentrationspolarisation. Ansamling vid membranytan bör undvikas då membranets förmåga påverkas och därför tillämpas i de flesta membranprocesser ett tvärströmsflöde (eng. Crossflow). Det innebär att både permeat- och rejektflödet flyter parallellt med membranytan och en kontinuerlig borttagning av kontaminanter upprätthålls.

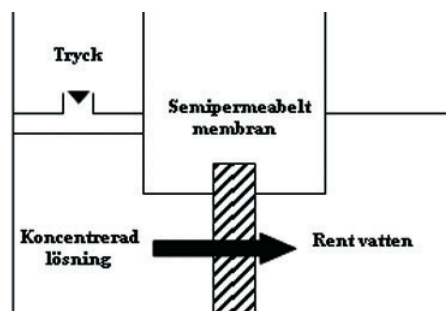
Beroende på porstorleken i membranet och på storleken på de partiklar och molekyler som skall avskiljas så indelas filtermembranerna i olika klasser (LTH 2002).

3.2.2 Omvänd osmos

Omvänd osmosmembran (eng. reverse osmosis, RO) avskiljer ett ämne, som via diffusion förflyttas från hög till låg koncentration (figur 3-2 och 3-3). Osmos är när vatten diffunderar genom ett membran från en låg till en hög saltkoncentration (figur 3-2). Ett osmotiskt tryck utvecklas över membranet. Omvänd osmos åstadkoms genom trycksättning med ett mekaniskt tryck som är högre än lösningens osmotiska tryck. (figur 3-3).



Figur 3-2. Osmos.



Figur 3-3. Omvänd osmos.

Separationsmekanismen baseras på lösningsteorin. De lösta ämnenas löslighet och diffusivitet i membranet är avgörande för separationsresultatet. Avsaltningen av havsvatten och bräckt vatten för dricksvattenbruk är idag det största tillämpningsområdet för omvänd osmosmembran. Nackdelen, ur hälsosynpunkt, med omvänd osmosmembran är att vattnet blir närmast totalt avsaltat varför en del av vattnet som skall behandlas leds förbi membranläggningen, om ursprunglig salthalt är måttlig.

3.2.3 Nanofiltrering

Nanofiltrering, NF, kan dateras tillbaka till 70-talet då det blev känt som omvänd osmos vid lågt tryck. NF-membran har en högre permeabilitet och en lägre avskiljning av lösta komponenter än omvänd osmosmembran. Nanofiltrering används när lågmolekylära föreningar och joner skall separeras från ett lösningsmedel. Jämfört med RO så har NF dock en sämre retention av monovalenta joner. NF används vid framställning av dricksvatten och framförallt som mjukgörare. (Diawara 2003). Nanofiltrering kan användas för selektiv avsaltning, en fördel gentemot omvänd osmos, och generellt användningsområde är avskiljning av divalenta joner som sulfat och kalcium. (Lhassani *et al.* 2001).

Ett nanofiltermembrans separationsförmåga anges som dess NaCl- eller MgSO₄-retention. Det som är karakteristiskt för just NF-membran är att retentionen påverkas av närvaron och koncentrationen av andra lösta salter. Avskiljning vid nanofiltrering sker enligt två principer: dels att oladdade föreningar hålls tillbaka beroende på storleken, dels att joner hålls tillbaka beroende av den elektrostatiska interaktionen mellan jon och membran. De flesta nanofiltermembran är tillverkade av kompositmaterial, vanligast polyamid, som oftast består av polymerer med negativt laddade grupper inbakade i materialet. Just denna negativa laddning gör att det är repulsionen av negativt laddade joner (anjoner, till exempel klorid Cl⁻ eller sulfat SO₄²⁻) som bestämmer ett NF-membrans retentionsförmåga. Ökande laddning, valens, hos anjonen ökar repulsionen vilket återspeglas i retentionen, t.ex. hålls sulfatjoner bättre tillbaka än kloridjoner. Elektroneutralitetsvillkoret gör nu att lika många positiva laddningar hålls tillbaka som negativa. Därför hålls också positivt laddade joner (katjoner, t.ex. natrium Na⁺ eller kalcium Ca²⁺) hålls tillbaka med

anjonerna. Retentionsmekanismen för saltlösningar i NF-sammanhang är alltså mycket komplex.

3.3 Driftsparametrar

3.3.1 Flux

Ett membrans flux, J , är ett mått på membranets kapacitet. Fluxet är volymflödet genom membranet per yt- och tidsenhet. Enhet är l/m² h eller m³/m² d. Renvattenflux beskrivs, fenomenologiskt, med:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{Darcy's ekvation})$$

ΔP är transmembrantrycket, μ är den dynamiska viskositeten och R_m membranets transportmotstånd. Darcy's ekvation förutsätter ett flöde av rent vatten genom membranet och att inget material i lösningsmedlet avskiljs. Nu är membran till för att avskilja föreningar i lösningar, eller uppkoncentrera ett ämne, så det innebär att den drivande kraften i Darcy's ekvation behöver korrigeras.

Flux kan då beskrivas med hjälp av den osmotiska tryckmodellen. Denna används när koncentrationen av ett ämne är lägre än ämnets mättnadskoncentration. En annan modell, kakfiltreringsmodellen, används då utfällning av material på membranytan skett. I kakfiltreringsmodellen adderas filterkakans transportmotstånd till membranets transportmotstånd, dvs. $R_{tot} = R_m + R_{kaka}$.

Fluxet kan ställas upp som en funktion av transmembrantrycket, ΔP , det osmotiska trycket, $\Delta \Pi$, och viskositeten, μ , hos vätskan som passerar genom membranet. R_m är membranets transportmotstånd.

$$J = \frac{(\Delta P - \Delta \Pi)}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{Darcy's ekvation med koncentrationshänsyn}).$$

Enligt den osmotiska tryckmodellen reduceras den drivande kraften av att det bildas en osmotisk tryckdifferens över membranet:

$$\Delta \Pi = \Pi_m - \Pi_p \quad (\text{m står för membransida och p för permeatsida}).$$

När $\Delta \Pi$ ökar så innebär det att fluxet minskar. Ju högre koncentration, desto högre osmotiskt tryck och därmed lägre flux.

Permeatfluxet påverkas av flera faktorer såsom tryck, temperatur, tvärströmsflöde, fidskomposition och närvaron av partikulärt material i lösningen.

3.3.2 Retention

En viktig parameter i membransammanhang är tillbakahållningen eller retentionen. Retentionen baseras på två begrepp, verklig och observerad retention. Den verkliga retentionen, R_s , beror på förhållandet mellan koncentrationen i permeatet, C_p , och koncentrationen vid membranytan, C_m . Att mäta koncentrationen vid membranytan är svårt och därför används istället den observerade retentionen, R_{obs} . R_{obs} beror av förhållandet mellan koncentrationen i permeatet och koncentrationen i bulklösningen, C_b .

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b}$$

Faktorer som påverkar ett membrans observerade retention är:

- Egenskaper hos membranet
 - Porstorlek
 - Membranmaterial
 - Laddning
- Egenskaper hos det lösta ämnet
 - Storleken på det lösta ämnets molmassa eller dess hydrauliska radie
 - Form, t.ex. globulära eller raka molekyler
 - Laddning
- Driftsbetingelser
 - Flödet längs membranytan
 - Transmembrantrycket

En viktig faktor är också att närvaron av andra ämnen i lösningen kan förändra retentionen. En ökad jonkoncentration ökar interaktionen. Förbättrad retention kan fås genom att öka trycket eller att minska temperaturen. För joner ökar retentionen med laddningstalet. Den observerade retentionen minskar när fluxet ökar. En del av de molekyler som transporteras med vätskeflödet kan inte passera igenom utan ansamlas vid membranytan. Koncentrationen vid membranytan ökar och en koncentrationsgradient uppstår. Ju högre flux, desto större vätsketransport och därmed en högre koncentration vid membranytan. Den verkliga retentionen, R_s , är konstant vid en given temperatur. Den baseras på förhållandet

mellan permeatkoncentrationen och koncentrationen vid membranet. Koncentrationen i permeatet ökar då fluxet ökar eftersom C_m är högre till följd av fluxökningen. Då koncentrationen i fiden inte påverkas av fluxökningen utan är konstant medför detta att den observerade retentionen minskar.

3.3.3 Tryck

En viktig parameter i membransammanhang är transmembrantrycket. Transmembrantrycket, TMP, definieras enligt följande:

$$TMP = \frac{P_f + P_c}{2} - P_p \quad ; P_p \text{ motsvarar atmosfärstrycket i försöksanläggningen.}$$

P_f är trycket på fidsidan (eng. feed) och P_c är trycket på koncentrationsidan (eng. concentrate). TMP anger alltså det genomsnittliga trycket över membranet.

3.3.4 Temperatur

Vid drift av membran är viskositeten hos den vätska som passerar genom membranet av stor betydelse. Dels beror det på att fluxet ökar då viskositeten minskar, Darcy's ekvation, och dels för att cirkulationsflödet i anläggningen påverkas av viskositeten.

Tumregler för temperatur:

- Ju högre temperatur, desto lägre viskositet och därmed högre flux
- Ju högre temperatur desto lägre retention. P.g.a. ökad diffusiv transport
- De flesta ämnens löslighet ökar som funktion av temperaturen. För ämnen med minskad löslighet, särskilt kalciumkarbonat, kan fluxet minska då temperaturen ökar beroende av utfällningar på membranet
- De polymera material som används i membran har begränsad temperaturstabilitet. Blir temperaturen för hög kan membranet gå sönder vilket givetvis försämrar retentionen. Temperaturgränsen för polymera membran ligger kring 45–80 °C

3.3.5 Utbyte

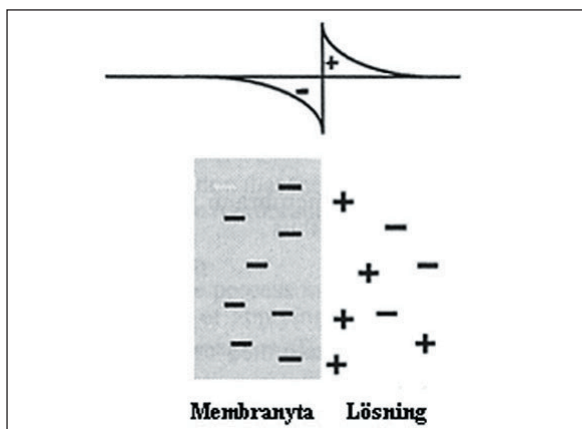
Utbytet är ett mått på hur stor andel av fidsvattnet som tas ut som produkt.

3.3.6 Koncentration

För nanofiltermembran är koncentrationen av ingående ämnen viktig. Vid låga koncentrationer dominerar interaktionen mellan löst ämne och membran. Vid höga koncentrationer kan interaktionen påverkas av s.k. laddningsskärning. Laddningsskärning (figur 3-4) innebär att katjoner interagerar med membranmaterialets laddning. Därvid avskärmas den negativa laddningen vilket gör att anjoner kan passera förbi. Retentionen är lägre för divalenta metalljoner än för monovalenta vid låga koncentrationer. Tvärtom gäller vid högre koncentrationer (Choi 2001).

Några tumregler för koncentration:

- När koncentrationen på fidsidan ökar, minskar fluxet och koncentrationen i permeatet blir högre.
- Hur långt det går att koncentrera, dvs. vid vilken koncentration fluxet blir noll, beror av lösningens osmotiska tryck och vilket transmembrantryck som används.



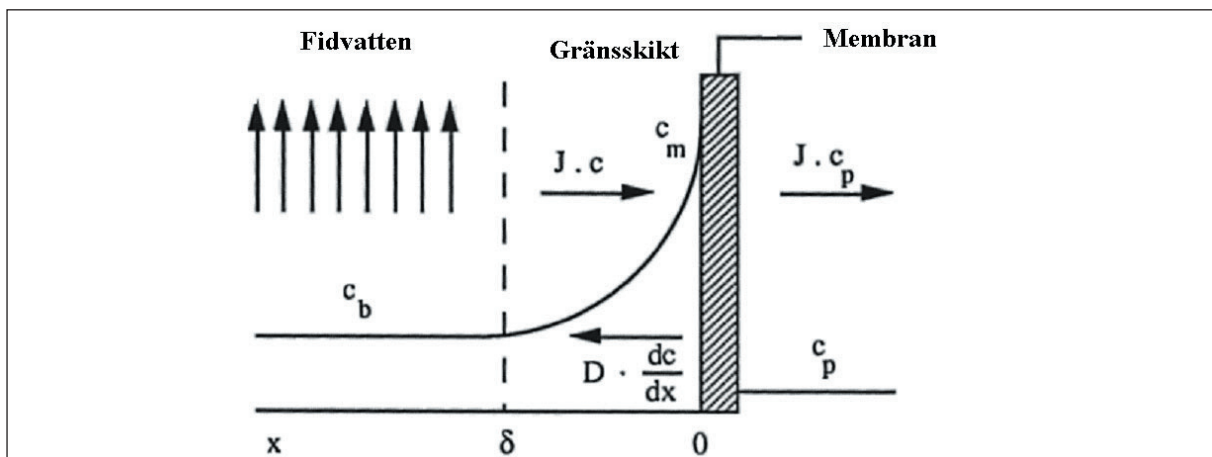
Figur 3-4. Jondistribution vid ett negativt laddat membran. Källa: Mulder 1991.

3.3.7 Beläggningar – fluxreduktion

I princip finns det tre orsaker till att ett membrans flux är lägre än renvattenfluxet. Beroende av vilken av dessa orsaksmekanismer som dominerar transportförhållandena så kommer koncentrationsprofilen invid membranet att se olika ut. Mekanismerna är:

1. **Koncentrationspolarisation.** Koncentrationspolarisation uppkommer alltid till följd av att ämnen konvektivt transporteras fram till membranet snabbare än de diffunderar tillbaka. Membranet släpper igenom en komponent lättare än andra komponenter. Därav ackumuleras de tillbakahållna molekylerna nära membranytan. Koncentrationspolarisationen är dock reversibel vilket innebär att det ursprungliga renvattenfluxet återfås då lösningen sköljs ur systemet. Koncentrationen vid membranytan bestäms av förhållandet mellan den konvektiva transporten av löst material ($J \cdot c$) fram till membranet och av tillbakadiffusionen ($D \cdot dc/dx$) av material till fidsströmmen (figur 3-5). Vid jämvikt är den konvektiva transporten till membranet lika med den diffusiva transporten från membranet.

Alltså, när transmembrantrycket ökar så ökar fluxet och därigenom transporten av material till membranytan. Motdiffusionen påverkas ej. Koncentrationen invid membranet, C_m , ökar med fluxet. Med högre koncentration ökar det osmotiska trycket och den drivande kraften minskar och därmed reduceras fluxökningen. En temperaturhöjning minskar vätskans viskositet vilket leder till ökat flux. Men denna fluxökning reduceras på grund av den med fluxökningen tillhörande koncentrationsökningen i gränsskiktet invid membranet.



Figur 3-5: Koncentrationspolarisation; koncentrationsprofil vid jämviktsförhållande. Källa: Mulder 1991.

2. **Kakbildning.** Med tiden bildas en filterkaka av avskilda partiklar, oftast med låg diffusivitet, på membranet. Denna filterkaka, om den leder till irreversibel fluxminskning, motsvarar definitionen av beläggning (eng. fouling). Fluxminskningen kan återställas endast genom rengöring av membranet.

Filterkakan minskar det osmotiska trycket, varför den osmotiska tryckdifferensens inverkan på den drivande kraften vanligen kan försummas. I denna kakfiltreringsmodell, se ovan, adderas istället filterkakans hydrauliska resistans, R_c , till transportmotståndet i membranet. Darcy's ekvation får då följande utseende:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_c)}$$

3. **Adsorption.** Molekyler adsorberas på membran-
ytan och inne i membranporerna i de fall sådana finns. Adsorptionen leder till minskad porradie och därigenom minskat flux.

3.3.8 Transportegenskaper

Vid nanofiltrering transporteras joner genom tre mekanismer:

1. **Konvektion.** Joner transporteras med lösningsmedlet som en funktion av massöverföringskoefficienten, k . Större joner hålls tillbaka mer (fysikalisk parameter).
2. **Diffusion.** En funktion av koncentrationsskillnaden över membranet. Ju större jon, desto sämre hålls den tillbaka (kemisk parameter). Diffusionen strävar efter att minska retentionen, för att därmed utjämna koncentrationsskillnaden.
3. **Elektrostatisk interaktion.** En mekanism som tillkommer då jonföreningar finns i lösningen. Den elektrostatiska interaktionen sker mellan dels joner och lösningsmedlet, dels olika joner, dels jonerna och membranmaterialet. En viktig faktor då flödet av joner påverkar flödet av andra joner. Till följd av jontransporten så byggs det upp ett elektriskt fält över membranet. Initialt rör sig jonerna olika fort i membranporen, vilket medför en laddningsseparering över membranet. Laddningsseparationen ger upphov till ett elektriskt fält som bromsar de snabba jonerna och ökar hastigheten på de långsamma. När det elektriska fältet nått en viss storlek så erhålls ett jämviktsförhållande där flödet av positiva, respektive negativa, är lika stort.

Då fluxet är lågt är den diffusiva transporten i samma storleksordning som det konvektiva flödet. Diffusionen minskar i betydelse vid höga flux. När fluxet ökar, ökar framförallt transporten av vatten, lösningsmedel, genom membranet. Kvoten mellan löst ämne och lösningsmedel i permeatet minskar som funktion av fluxökningen, vilket medför att retentionen ökar. Vid konstant flux ökar den diffusiva transporten med stigande temperatur. Då blir retention lägre. Diffusionskonstantens värde vid aktuell temperatur i förhållande till tabellvärde kan skrivas som:

$$D_s(T) = D_s(T_0) \cdot \frac{T \cdot \eta(T_0)}{T_0 \cdot \eta(T)}$$

D_s är diffusionskonstanten för ämne s , T är aktuell temperatur, T_0 är tabelltemperatur och η är lösningens viskositet.

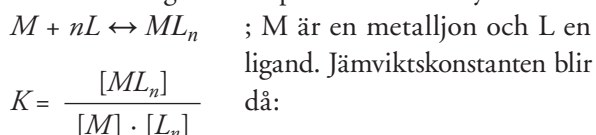
Transportmekanismen vid konvektion modifieras genom att ändra fysiska parametrar, som tryck och återkoppling av koncentratflöde, utan att ändra diffusionen vilken i sin tur påverkas endast av kemiska parametrar, koncentration och pH, och vice versa. Konvektionen inverkar mindre vid lågt tryck så det innebär att fysiska parametrar dominerar vid högt tryck. Det innebär också att större joner hålls tillbaka i ökad utsträckning vid högre tryck.

Den kemiska selektiviteten är viktigare än den fysiska selektiviteten då joner skall separeras. Vid lägre tryck dominerar alltså kemiska parametrar så selektiviteten är då högre. Det skulle innebära att små joner hålls bättre tillbaka om trycken är låga. (Lhassani *et al.* 2001).

I en blandning av monovalenta och divalenta joner så är retentionen bäst för de divalenta. Att joners retention ökar med laddningstalet gäller för de flesta membran. Orsaken till detta är den elektrostatiska interaktionen mellan joner och omgivande medium. Interaktionen gör att en jon vill omge sig med ett så högt dielektriskt medium som möjligt. Följden blir att en jon i närheten av en dielektrisk gränsyta påverkas av en kraft som försöker föra bort jonen från området med den lägre dielektricitetskonstanten, membran-
ytan. Kraften gör att koncentrationen av joner är mycket mindre i en liten membranpor än i fdlösningen. På grund av interaktionen så kommer joner med motsatt laddning att attrahera varandra medan joner med lika laddning repelleras. Positiva joner omges av flera negativa och vice versa. På grund av att en jon omger sig med motjoner så minskar retentionen av joner när jonkoncentrationen ökar.

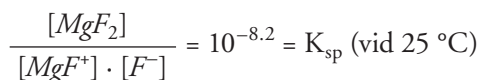
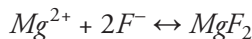
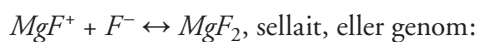
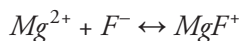
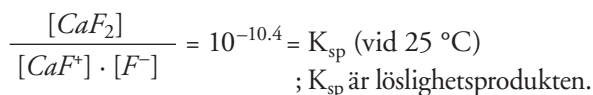
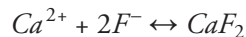
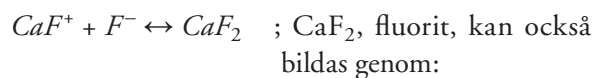
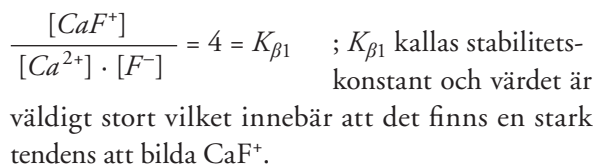
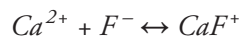
3.3.9 Komplexkemi

Tillsatts av Ca^{2+} och Mg^{2+} , i form av kloridsalter, skulle teoretiskt kunna bidra till en ökad avskiljning av fluorid genom komplexbildning med fluorid. En komplex jon har en metalljon i mitten och ett antal molekyler eller joner, ligander, som binder till metalljonen. Istället för kovalent bindning, där de två atomerna normalt bidrar med varsin elektron till elektronparet, så bildas en s.k. koordinerad kovalent bindning. Det innebär att elektronparet kommer från samma atom. Koordinerade kovalenta bindningar kan bildas med ett elektronpar från liganden eller med flera elektronpar, i fall med långa molekyler, som t.ex. hemoglobin. Den komplexa reaktionsmekanismen kan inte beskrivas i ett steg utan innehåller flera steg. En komplex reaktion uttrycks som:



Exempel på ligander är H_2O , NH_3 , Cl^- och F^- . Gemensamt för ligander är att de har ett elektronpar över. Detta elektronpar binder med metalljonen. Alla ligander fungerar som Lewisbaser, dvs. donerar ett elektronpar (Chemguide 2004).

För kalcium och magnesium finns följande jämviktsreaktioner:

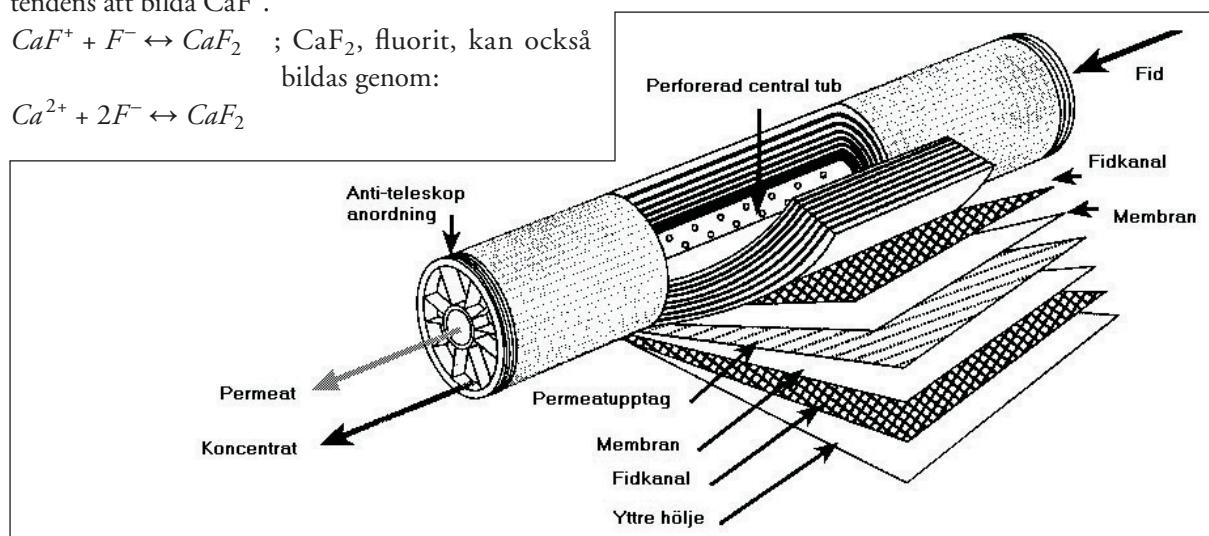


Jonkomplex av kalcium och magnesium i förening med fluorid får andra egenskaper än jonerna var för sig. Framförallt minskar jonernas reaktivitet i lösningen i närvaron av komplexa molekyler. Nackdelen med CaF_2 är att det är svårlösligt och det kan i överskott bilda en filterkaka på membranytan, vilket därigenom påverkar membranets egenskaper och separationsförmåga samt försvårar rengöring. För att undvika beläggning krävs förbehandling.

4 Membranstrategier

4.1 Membranval

Det vanligaste membranelement i vattenrenings-sammanhang är det spirallindade (figur 4-1 och 4-2).



Figur 4-1. Spirallindat element. Källa: Wagner 2001.



Figur 4-2. Spirallindat nanofiltermembran. Foto: Stefan Billqvist.

Spirallindade membranelement har fördelen av att vara kompakta, tämligen lätta att rengöra samt ekonomiska sett till antalet kvadratmeter membranyta.

koncentreras vid membranytan. En metod för att mäta färdvattnets beläggningstendens är att först göra ett s.k. silt density indextest, SDI. Med utgångspunkt från SDI-värdet fås en uppfattning om vilket membran som bör väljas med avseende på flux och utbyte i systemet.

Steg:

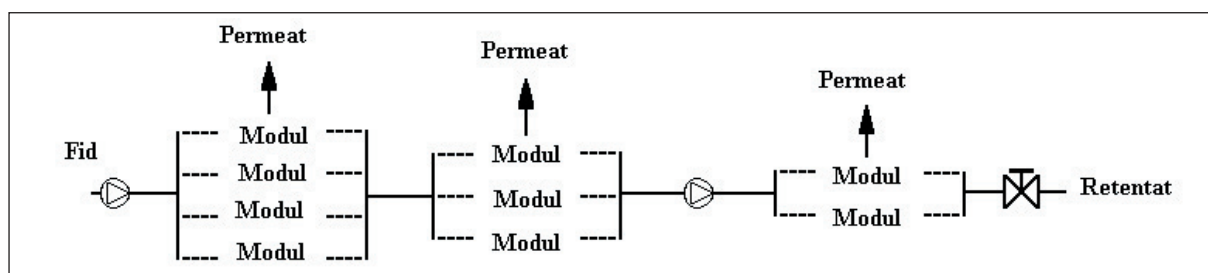
1. Med utgångspunkt från färdvattnet, gör en vattenanalys. Bestäm inflödet av vatten och hur mycket filtrerat vatten som skall produceras samt vilken kvalitet detta skall hålla.
2. Välj membran och element med hänsyn tagen till önskad kvalitet.
3. Bestäm vilket flux anläggningen skall designas för.
4. Beräkna hur många element som behövs.
5. Beräkna hur många husmoduler som behövs.
6. Välj lämplig uppställningsanordning för modulerna.

4.2 Dimensionering

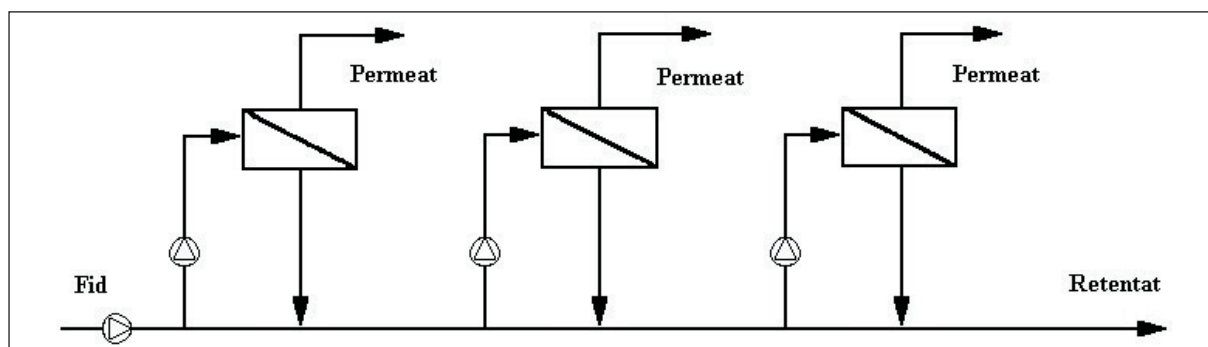
Den faktor som främst påverkar designen av ett membransystem är färdvattnets tendenser till att orsaka beläggningar i membranen. Beläggningar (eng. fouling) orsakas av partiklar och kolloidala material som följer med färdvattnet och som under processen

4.3 Design

Beroende av ursprungligt problem väljs olika uppställningsanordning och struktur för modulerna. Om flödet är stort väljs en genomströmningsanläggning (figur 4-3) och för små anläggningar med små flöden väljs en recirkulationsdesign (figur 4-4).



Figur 4-3. Genomströmningsanläggning.



Figur 4-4. Recirkulationsanläggning.

4.4 Pumpar

Pumpar bidrar med den tryckstegring och det flöde som behövs för att membranet skall fungera. De bör dimensioneras så att membranet arbetar under så optimala förhållanden som möjligt. En membran-anläggning skall kunna fungera 24 timmar om dygnet, 365 dagar om året. Det finns flera typer av pumpar på marknaden. Den vanligaste är enstegs- eller flerstegs centrifugalpumpar (Wagner 2001). Det gäller både fdpump och recirkulationspump. För att reglera pumpen rekommenderas frekvens-omvandlare.

4.5 Instrumentering

Nödvändig instrumentering utgörs av konduktivitets- eller TDS-mätning (Totally Dissolved Solids), temperatur, tryck och flöde för fid, permeat och rejekt. Med hjälp av mätdata kan anläggningens prestanda övervakas. Eventuella problem kan upptäckas. Mätdata från anläggningen bör normaliseras, se kapitel 5, för att få en uppfattning om dagliga variationer och jämföras med ett referensförhållande, t.ex. vid igångsättning. Det smidigaste är om övervakningen kan ske online med kontinuerlig anslutning till normaliseringsprogram.

4.5.1 Tryck

Trycket utgör den drivande kraften i en membranfiltreringsanläggning och det är viktigt att mätningen är tillfredsställande. Enligt Wagner (Wagner 2001) så bör endast manometrar med diafragma användas. Alternativet är tryckgivare då dessa ger en bättre avläsning och är lättare att kalibrera. Tryckgivare ger också möjligt till dataloggning och elektronisk styrning av anläggningen. Manometrar bör finnas på fid-, rejekt- respektive på permeatsidan av modulerna.

4.5.2 Flöde

En magnetisk flödesmätare ger tillförlitliga data i en membran-anläggning, men den induktiva mätmetoden fungerar inte för ultrarent vatten. I andra tillämpningar har induktiva flödesmätare många fördelar: fri flödeskanalen, nästan inget tryckfall, samma diameter som flödeskanalen och ett brett mätområde.

4.6 Material

Rekommendationen avseende val av material, till pump, ledningar, ventiler m.m., är rostfritt stål av god kvalitet. Det gäller all material i membran-systemet som kommer i kontakt med vätskor. På så sätt kan flera framtida problem undvikas.

4.7 Utrymme

En membranfiltreringsanläggning är kompakt och tar generellt inte upp mycket golvyta. 1 000 m² membranyta kan användas för att producera 25 m³/h renvatten, eller ca 600 m³/d. En sådan anläggning fordrar ungefär 30 m² golvyta och 2 m fri takhöjd.

4.8 Underhåll

Ett membranelement behöver rengöras då permeatflödet minskat med 5–15 % efter att initialt stabiliserats, då saltpassagen ökar med 30–40 % eller om tryckfallet över anläggningen visar på en ihållande trend. Varje membranleverantör har instruktioner för hur deras membran bör underhållas och rengöras. Smidigast är om elementen kan rengöras på plats utan att demonteras. Metoder finns för CIP, cleaning in place, vilket bör eftersträvas, särskilt i större anläggningar.

4.9 Livslängd

Membranelement har en begränsad livslängd. Livslängden är beroende av miljön i den applikation de används till, förekomst av tryckslag, antalet tvättcykler och vätsketemperatur. För dricksvatten kan nanofiltermembran och omvänd osmosmembran bedömas hålla 3–10 år medan motsvarande inom läkemedel är ett halvt till ett och ett halvt år.

5 Simulering av nanofiltermembran och omvänd osmosmembran

Simuleringsprogram från två olika membranleverantörer, ROSA 5.4 från Filmtec respektive Winflows 2003 från Osmonics, har använts för att dimensionera en membranläggning. Resultaten redovisas i kapitel 10. Anläggningen skall kunna leverera 1 000 m³/d filtrerat vatten. Olika membran har simulerats för att se hur de skiljer sig åt. Simuleringarna ger en uppfattning om storlek på anläggningen, avskiljningsgrad på ingående föreningar samt varnar för eventuella utfällningar och beläggningar. Det finns också möjlighet att variera utbytet samt att lägga till för- och efterbehandling. Simuleringsprogrammen ger därför en god överblick i hur en membranläggning kan dimensioneras och vilka membran som kan vara aktuella. Tilläggas bör att

samtliga membranleverantörer idag tillhandahåller simuleringsprogram. Utöver simuleringsprogram finns normaliseringsprogram. Vid driften av en anläggning varierar systemförhållandena för tryck, temperatur, utbyte, fidvattnets sammansättning m.fl. varvid permeatflöde och saltpassage förändras. För att effektivt kunna utvärdera systemet krävs att en jämförelse sker under samma förhållande, vilket innebär att mätdata vid ett aktuellt förhållande standardiseras, normaliseras, gentemot ett standardförhållande. De flesta leverantörerna tillhandahåller normaliseringsprogram.

Följande formler är användbara för att studera membranets kapacitet avseende saltpassage vid standardförhållanden;

$$\mu S_{genomsnitt} = \frac{(\mu S_{fid} + \mu S_{koncentrat})}{2}$$

$$\text{Saltpassage (\%)} = \frac{\mu S_{permeat}}{\mu S_{genomsnitt}} \cdot 100$$

Eller om TDS mäts;

$$TDS_{genomsnitt} = \frac{(TDS_{fid} + TDS_{koncentrat})}{2}$$

$$\text{Saltpassage (\%)} = \frac{TDS_{permeat}}{TDS_{genomsnitt}} \cdot 100$$

Simuleringarna kan också användas för att prognostisera vattenkvalitet efter membranbehandling. Vi har simulerat motsvarande de pilotförsök som redovisas i kapitel 7 med ett av de nanofiltermembran som använts, Desal's HL 2540FF. För simuleringen används Winflows 2003. I simuleringen har eftersträvat att, i så stor utsträckning som möjligt, efterlikna de förhållanden som rådde under pilotförsöket. I tabell 5-1 och 5-2 redovisas resultatet från simulering med en fluoridhalt om 3 mg/l och vid två olika temperaturer.

Tabell 5-1. Simulering av nanofiltermembran HL 2540FF vid 8,5 °C och med 3 mg F⁻/l.

Membran	HL 2540FF	pH _{permeat} (fid)	6,5 (8)
Antal	1	Flux (lmh)	19,9
Husmoduler	1	Utbyte (%)	31
Produktflöde (m ³ /d)	1,2	R _{obs} , fluorid (%)	87
Matarflöde (m ³ /d)	3,8	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	8,5	[Ca] _p (mg/l)	0,8 (97 % retention)
P _{fid} (bar)	5,3	TDS _f (TDS _p)	165 (9)

Tabell 5-2. Simulering av nanofiltermembran HL 2540FF vid 21 °C och med 3 mg F⁻/l.

Membran	HL 2540FF	pH _{permeat} (fid)	6,6 (8)
Antal	1	Flux (lmh)	19,9
Husmoduler	1	Utbyte (%)	23
Produktflöde (m ³ /d)	1,2	R _{obs} , fluorid (%)	84
Matarflöde (m ³ /d)	5,3	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	21	[Ca] _p (mg/l)	1,1 (96 % retention)
P _{fid} (bar)	3,5	TDS _f (TDS _p)	165 (11)

I tabell 5-1 och 5-2 redovisas de resultat från simuleringen som är mest intressanta för en jämförelse med pilotförsöket. Enligt simuleringsresultatet ligger retentionen av fluorid på en hög nivå, 87 %, vid 8,5 °C och minskar med 3 % till 84 då temperaturen ökar till 21 °C. Produktvattnets pH är i storleksordningen 6,5–6,7 då fidvattnets pH är 8. Retentionen av kalcium är hög, 96–97 %.

6 Drifterfarenheter

6.1 Sverige

Drifterfarenheter med omvänd osmos för avskiljning av fluorid i dricksvatten finns från tre mindre vattenverk. Samtliga visar på ett gott resultat avseende fluoridretention samt att driftspersonalen är nöjda med membranläggningarna.

Luleå: Nordväst om Luleå ligger Ängesbyns vattenverk som levererar 55–60 m³ dricksvatten om dagen. I anläggningen behandlas vattnet sedan slutet av 80-talet med omvänd osmos, RO (Reverse Osmosis) för avskiljning av fluorid. Dagens membran installerades i slutet på 90-talet och är tillverkade av Filmtec. Membranen är fyra st uppdelade på två membranmoduler. Ett membran är ca 1 000 mm (40") långt och har dimensionen 8" (200 mm). Varje membran har en yta på 32,5 m², vilket ger en total membranyta på 130 m² eller 65 m² per modul. Mellan 65 och 70 %, eller 38–42 m³/d av vattnet som verket levererar behandlas i membranläggningen. Före steget med omvänd osmos passerar vattnet ett sandfilter för reduktion av järn och mangan och ett zeolitfilter för

avskiljning av ammonium. Ett salt tillsätts för regenerering av zeolitmassan och en polymer av typen Ameroyal tillsätts som beläggningshämmare i RO-membranen. Före cirkulationspumpen passerar vattnet ett patronfilter för avskiljning av partiklar. Arbetstrycket i membranen ligger på 17–18 bar. RO-anläggningen ger ett utbyte på 70 %, dvs. av de 38–42 m³/d som skickas genom membranen utvinns 28–30 m³/d som permeat. Denna mängd utgör ca 50 % av den totala mängden vatten som verket levererar. Recirkulationsflödet av retentat uppgår till ca 2,5–3,0 m³/h. Efter membranen avskiljs radon från vattnet och kalciumklorid tillsätts för smakens skull.

Vattenprover tas en gång om året för kontroll enligt vattenverkets egenkontrollprogram. Fluoridhalterna i råvattnet uppmättes 2002 till 2,4 mg/l och 2003 till 2,9 mg/l. Motsvarande halt i utgående dricksvatten uppgick till 0,3 resp. 0,9 mg/l. Det ska då påpekas att man haft vissa andra driftproblem under våren 2003. Retentionen över membranen är därför hög, minst 95 %. Ungefär en gång i månaden rengörs membranen med saltsyra och lut. Tvättproceduren består av flera steg och tar i stort sett en hel dag i anspråk. I övrigt kräver anläggningen inte speciellt stor tillsyn; det normala är att driftspersonalen tittar till verket en gång i veckan. Personalen anger också att de, förutom den tidsödande rengöringen, på det stora hela är nöjda med anläggningen. På frågan hur ofta membranen bör bytas ut svarade personalen att det i alla fall inte bör gå 10 år mellan bytena som det gjorde i Ängesbyn innan de befintliga membranen installerades. Problemen som då uppstod var dock inte igensättning av membranen utan mera läckande plaströr, brustna packningar och dylikt.

Kramfors: På vattenverket Hol i Kramfors kommun körs sedan mitten av september 2003 en provanläggning med två RO-membran för avskiljning av fluorid. I en första omgång, mellan januari och maj 2003, användes en anläggning med fyra membran i två moduler, men membranen satte igen beroende

på det hårda vattnet. Efter det gjordes nya beräkningar och nya membran installerades. Avhärdning sker idag som förbehandling genom att tillsätta beläggningshämmare till vattnet. Dagens membran är av märket Hydranautics med en diameter om 4" (250 mm) och en längd om 40" (ca 1 000 mm). Den totala membranytan uppgår till ca 50 m². Arbetsstrycket ligger på ca 11 bar nu när membranen är nya. Förutom tillsatsen av beläggningshämmare förbehandlas vattnet i patronfilter för partikelavskiljning. Vattenverket levererar totalt ca 24 m³/d, varav drygt hälften behandlas med RO-teknik. Mängden renvatten som fås ut som permeat i anläggningen uppgår till 10 m³/d, vilket betyder ett utbyte på ca 70 %. Recirkulationsflödet av retentat är ca 18 m³/d. Fluoridhalten i råvattnet ligger på 2,2–2,6 mg/l och genom behandlingen med omvänd osmos reduceras halten till 0,8–1,2 mg/l i det blandade utgående dricksvattnet. Också här är fluoridretentionen bättre än 95 %. Efterbehandlingen består i radonavskiljning. Eftersom de nya membranen varit igång under endast kort tid har personalen inte hunnit samla så mycket driftfarenheter. De ansvarigas förhoppning är att få en driftsäker metod som kräver lite tillsyn då de berörda verken är små

och daglig tillsyn ej är möjlig. Rengöring planeras genomföras endast vid behov.

Västervik: Loftahammar vattenverk i Västerviks kommun använder sig sedan sommaren 2003 av omvänd osmos för avskiljning av fluorid. Verket är dimensionerat för ett medelflöde på ca 300 m³/d, varav ca 30 %, dvs. ca 90 m³, passerar membranläggningen varje dag. På grund av att behovet av dricksvatten varierar stort över året (hög belastning under sommarmånaderna) har membranläggningen byggts flexibelt med två parallella moduler om vardera två rör, där varje modul har en kapacitet på 8 m³/h. Membranen är av typen Filmtec RO-2320 Special och har dimensionen 4". Arbetsstrycket ligger på 20 bar. Vattnet förbehandlas i sandfilter och före membranen finns partikelavskiljare (patronfilter). Där tillsätts också beläggningshämmare. Recirkulationsflödet är 4 m³/h och permeatflödet 8 m³/h. Utbytet blir 80 %. Fluoridhalten reduceras från 1,8–1,9 mg/l till 1,0–1,1 mg/l i utgående dricksvatten. Retentionen över membranen är 95–97 %. Efter membranen justeras pH med NaOH. Rengöring av membranen är planerat till tre gånger per år och sköts genom serviceavtal med leverantören. Hittills är man nöjd med anläggningen.

Tabell 6-1. Sammanställning av resultat från tre befintliga omvänd osmos-anläggningar.

	Luleå (Ängesbyn)	Kramfors (Hol)	Västervik (Loftahammar)
Startår	Slutet 90-tal	2003	2003
Antal membran (storlek)	4 (8040)	2 (4040)	(4040)
Antal husmoduler	2	–	2
Membranyta (m ²)	130	50	
Totalt inflöde (m ³ /d)			300
Leverans flöde till RO (m ³ /d)	55–60	24	90
Permeatflöde (m ³ /d)	28–30	10	
Utbyte (%)	70	70	80
Andel av levererat vatten (%)	50	50	–
Arbetsstryck (bar)	17–18	11	20
Fluorid före/efter (mg/l)	2,4–2,9/0,3–0,9	2,2–2,6/0,8–1,2	1,8–1,9/1,0–1,1
Fluoridretention över membran (%)	>95	>95	>95
Förbehandling	Sandfilter Zeolitfilter Patronfilter Beläggningshämmare	Patronfilter Beläggningshämmare	Sandfilter Patronfilter Beläggningshämmare
Efterbehandling	Radonavskiljning Kalciumklorid tillsätts för smak	Radonavskiljning	pH-justering, NaOH
Rengöring	1 dag/månad	Vid behov	3 ggr/år serviceavtal

6.2 Finland

I den finska staden Laitilas vattenverk används både NF och RO för fluoridrening. Två akvifärer förser staden med dricksvatten. I den ena akvifären varierar fluoridhalten mellan 1,1–1,5 mg/l. Uttaget är 600–800 m³/dag. Vattnet leds till ett kalkstensfilter för alkalisering innan det når konsumenterna. Från den andra akvifären varierar fluoridhalten mellan 3,5–4,8 mg/l. Uttaget är 200–300 m³/dag, men vattnet först passerar membranfiltrering. Membranfiltreringsanläggningen har två parallella enheter, en med RO, omvänd osmos, och en med NF, nanofiltrering. RO-anläggningen tar i snitt bort mer än 95 % av fluoriden vid 7,3 bar och NF-anläggningen i snitt 76 % vid 5,7 bar. Efter filtreringen innehåller vattnet mindre än 0,5 mg/l fluorid. Vattnet passerar därefter samma kalkstensbädd som ovan. Alkaliseringen är nödvändig för att det membranbehandlade vattnet skall bli tjänligt som dricksvatten. I de kalkfattiga akvifärerna i Finland är pH, hårdhet och alkalinitet vanligtvis lågt varför alkalisering är nödvändigt för att förhindra korrosion av vattenledningssystemen. Efter installation av membranläggningen har fluoridhalten i stadens vattenledningssystem innehållit mindre än 1,5 mg F⁻/l. Kalkstensfiltreringen har ej påverkat fluoridhalten. Temperaturen, 2–16 °C, på inkommande vatten till NF-anläggningen har påverkat konduktiviteten i permeatet. Om temperaturen ökar 10 °C ökar NF-permeatkonduktiviteten med en faktor 1,8. Mer joner passerar alltså igenom membranerna vid högre temperaturer. Temperaturen har ej påverkat konduktiviteten i permeatet från RO-anläggningen. Kostnaden för membranfiltreringen har beräknats till 0,2 Euro/m³ filtrerat vatten. (Kettunen 2000).

7 Pilotförsök

Ett pilotförsök med nanofiltermembran har genomförts på Lunds Tekniska Högskola. Syftet var att studera om nanofiltermembran kan användas för att

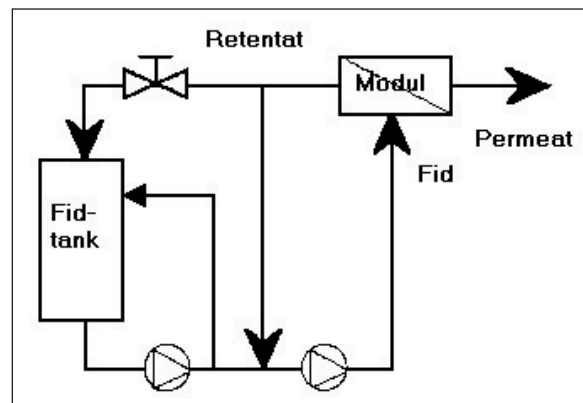
avskilja fluorid i dricksvatten samt hur mycket avskiljningsgraden kan variera mellan olika membran. De membran som testats är DESALs HL2540FF och Duraslick NF 2540. Dessa membran används normalt vid avhärdning, förbehandling och rening av bräckt vatten samt vid borttagning av organiska föreningar och organismer. Resultatet från pilotförsöket visar på att nanofiltermembran kan användas för att avskilja fluorid. För att få ut maximal avskiljning är det viktigt att en optimering görs med avseende på vattnets sammansättning, inställning av fysikaliska respektive kemiska parametrar samt membranval.

7.1 Försök med nanofiltermembran

7.1.1 Beskrivning av anläggningen

Den försöksanläggning (figur 7-1) som använts i pilotförsöket bestod av följande komponenter:

1. Grundfos flerstegs centrifugalspump, CHI 2-60.
2. Membranmodul (figur 7-2) innehållande 10 micron förfilter, högtryckspump och en 2540 husmodul, dvs. diameter 2,5 tum (56,4 mm) och längd 40 tum (1 016 mm).
3. 800 liters cipaxkontainrar.



Figur 7-1. Schematisk skiss över försöksanläggningen.

Från två 800 liters plasttankar, cipaxkontainrar, så drogs slangar till en flerstegs centrifugalspump vilken i sin tur kopplades samman med membranmodulen. Efter pumpen finns också en 3-vägskoppling så att vatten återförs till en av plasttankarna, framöver benämnd fidtanken. Ventiler vid 3-vägskopplingen gör att vattentrycket in till membranläggningen kan regleras. Den befintliga pumpen i membranläggningen kräver 2 bars tryck på inkommande vatten

för att starta. Denna pump ser sedan till att vattnet under tryck matas in i membranet. I membranet delas sedan vattenströmmen upp i permeat och rejekt. Rejektet leds till avlopp, fidtanken, utom en del som återförs till inflödet. Det återkopplade flödet kan regleras med en ventil. Permeatet leds i försöken åter till fidtanken.



Figur 7-2. Membranmodulen. Foto: Stefan Billqvist.

7.1.2 Mätutrustning

För mätning av fluoridkoncentrationer används en Dr. Lange LASA 100 spektrofotometer, kyvett LCK 323. För mätning av hårdhet, kalcium och magnesium används ett Dr. Lange LASA 100 instrument, kyvett LCK 327. För magnesium används också kyvett LCK 326. Principen är samma som för LCK 327. För temperaturmätning används en sprittermometer. Potentiometrisk bestämning av pH med pH-meter enligt SIS 028122. Instrument: WTW pH 320. Kalibreras varje dag. Bestämning av konduktiviteten enligt SIS 028123, SS-EN 27888. Instrument: HANNA instruments, HI 8733. Enhet: $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Temperaturkompensation finns vilken automatiskt skall kompensera gentemot standardvärdet. Instrument: HACH Ratio turbidimeter. Turbidimetern mäter grumligheten enligt standardmetod, NTU. Mätområde upp till 200 NTU.

7.1.3 Utförande

För att få önskad fluoridkoncentration har natriumfluorid, NaF (pro analysi), tillsatts vattnet. Det innebär också en tillsats av lika många natrium- som fluoridjoner. Motsvarande gäller för kalciumklorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pro analysi), och magnesiumklorid, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pro analysi). Lösningsmedlet är vatten från Lunds kommunala ledningsnät. Volym vatten i fidtanken är vid varje försök ca 800 l.

Vid uppstart har först bottenkranen i fidtanken öppnats så att matarpumpen fyllts. Därefter startas pumpen och vattnet cirkulerar. Med hjälp av en ventil stryps flödet så att trycket in till membrananläggningen ökar till 2 bar, varefter fidpumpen startar. Fidvattnet flödar nu, under tryck, in i membranet. Flödet delas upp i permeat och rejekt vilka båda återcirkuleras till fidtanken. Membrananläggningen innehåller tryckmätare för mätning av: invattentryck, tryckfall över förfilterpatron, fidtryck samt trycket på rejektsidan.

Ett försök har gått till så att fidtanken fyllts till 800 liter. Därefter har halten av fluorid, hårdhet, kalcium och magnesium mätts. NaF har tillsatts för att få den önskade fluoridkoncentrationen och likaså vid försök med kalcium och magnesium. Anläggningen startas upp, enligt ovan, och om så behövs har tryck och flöde justerats till önskad nivå. Efter en timma har prov på fid och permeat tagits samt temperatur, tryck och flöde registrerats. Proverna analyseras och nödvändiga beräkningar har utförts. Beräkningarna ger transmembrantryck och flux. Ny provtagning har sedan skett efter tjugofyra timmar och vid körningens slut. De olika försöken har varierat i tid. Första försöket med ett nytt membran är på en vecka för att membranet skall bli inkört. De flesta försöken har därefter körts i sjuttiofyra timmar och vissa längre. Att försöken varit så korta som sjuttiofyra timmar beror på att; dels är skillnaden gentemot tjugofyra timmar inte så stor, dels för att hinna med så många försök som möjligt. Att provtagning skett vid en, tjugofyra respektive efter antalet timmar vid körningens slut beror på en jämförelse

med liknade försök (Kettunen 2000). Åtta försök har genomförts med HL 2540FF och ett försök med Duraslick 2540. Vid varje försök har undersökts flöde, tryck, pH, temperatur, konduktivitet, turbiditet, fluoridhalt, hårdhet, kalciumhalt och magnesiumhalt. Mätning är utförd på både fid och permeat. Omgivande lufttemperatur har också uppmätts. Flöde mäts med bägare och tidtagarur. Med hjälp av dessa mätresultat så har retention av fluorid och kalcium, transmembrantryck och flux beräknats.

I tabell 7-1 nedan finns en sammanställning av de försök som är genomförda för HL 2540FF och i tabell 7-2 för Duraslick 2540. Kolumnen för transmembrantryck, TMP, anger trycket då försöket startas upp.

Om fluorid, kalcium och magnesium tillsats är slutkoncentrationen en summa av den framräknade önskade halten och ursprungshalten. Det har för fluorid inte inneburit någon större skillnad då ursprungshalten varit ungefär 0,2 mg/l. För kalcium har ursprungshalterna varierat mellan 25–30 mg/l. Efter kalciumklorid tillsats har koncentrationen av kalcium varierat mellan 36 och 55 mg/l. Magnesiumkoncentrationen har varit svår att analysera eftersom den också efter extra tillsats av magnesiumklorid legat i nivå med eller strax under detektionsgränsen.

Efter varje försök har membranet sköljts ur med permeatvatten. När försöket avslutats har permeatet

kopplats till reservtanken. Cirka 100–200 liter har tappats vilket då har använts till ovanstående sköljning.

7.1.4 Felkällor

Försök

En felkälla som påverkar resultatet för flux är regleringen av flödet i förhållande till korrektionsfaktorn. För membran HL 2540FF skall fluxet variera mellan 20–35 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Inställningen av flödet har gjorts utan att hänseende tagits till korrektionsfaktorn. Efter att korrektionsfaktorn justerats, efter kört försök, visar resultatet att flera värden för fluxet är betydligt under rekommenderat flux. Försöken med HL 2540FF borde ha körts med ett högre flöde. Då olika kemikalier använts för att få önskade koncentrationer har ett ekvivalent antal natrium- och kloridjoner tillkommit. Dessa joner mäts inte men finns med i interaktionen. I försöken har permeat och retentat återkopplats till fids tanken för att försöken skall kunna pågå i flera dagar. Det innebär att samma koncentrationer körts om och om. Inget uttag har skett.

Temperaturen under försöken har inte hållits konstant. Detta innebär att allt övrigt som är temperaturberoende såsom flux, diffusion, koncentrationspotential m.m. De resultat som framkommer påverkas

Tabell 7-1. Försökssammanställning för HL 2540FF.

Försök nr	Tillsatt mängd	TMP (bar)	Starttemperatur (°C)	Drifttid (h)
1	F ⁻ (1 mg/l)	–*	15,0	168
2	F ⁻ (2 mg/l)	–	15,0	72
3	F ⁻ (3 mg/l)	6,38	13,7	72
4	F ⁻ (3 mg/l)+ Ca ²⁺ (10 mg/l)	6,38	10,4	168
5	F ⁻ (3 mg/l)+ Ca ²⁺ (30 mg/l)	6,38	12,4	72
6	F ⁻ (3 mg/l)+ Mg ²⁺ (10 mg/l)	6,38	9,0	240
7	F ⁻ (3 mg/l)	8,78	6,5	72
8	F ⁻ (3 mg/l)	6,38	6,0	72 Σ 936

* Saknas tryckmätare vid dessa försök

Tabell 7-2. Försök med Duraslick 2540.

Försök nr	Tillsatt mängd	TMP (bar)	Starttemperatur (°C)	Drifttid (h)
9	F ⁻ (3 mg/l)	6,72	10,8	312

av temperaturvariationen och blir därför svårare att tolka.

Mätningar

Felaktiga värden i samband med analys av vattenprov kan påverka resultat. För att motverka detta har för varje fluoridprov av permeat och feed gjorts tre mätningar (Medelvärde av standardavvikelsen är; $s=0,040$ mg F⁻/l för HL2540FF och $s=0,024$ mg F⁻/l för Duraslick,

$$s = \left(\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \text{). För övriga parametrar och koncentrationer har utförts endast en mätning.}$$

Mätningarna i Dr. Lange är temperaturkänsliga och för fluorid är mättemperaturen 20 °C. Mätintervallet för fluorid har varierat mellan 19 °C och 21 °C vilket kan ha påverkat resultatet något. För hårdhet, kalcium och magnesium är temperaturlösligheten större vilket därför ej varit problem.

Presentation av mätdata

För att kunna presentera resultatfigurer i MATLAB har alla mätdata från slutet av körningen satts till 72 timmar. Försöken har pågått olika länge men resultatet från mätning vid 24 timmar och vid försökets slut visar oftast inte någon större förändring varför åtgärden bedöms vara godtagbar. Därför kan 72 timmars gräns ändå ge relevans. Framförallt för HL 2540FF då betydligt fler försök. I sammanställning av resultat presenteras data som medel, max och min. Medel representerar ett medelvärde av alla försöken med HL 2540FF, max representerar alla maxvärden från försöken och min alla minvärden. Orsaken är att resultaten därmed blir lättåtkämligare. Om resultat presenteras på annat sätt så framgår detta. För Duraslickmembranet anges specifikt vid försöksresultaten "Duraslick".

7.2 Resultat från pilotförsöket

7.2.1 Retention av fluorid i nanofiltermembran

Nanofiltermembranen förmåga att avskilja fluorid redovisas i tabell 7-3. Desal HL2540FF tar bort

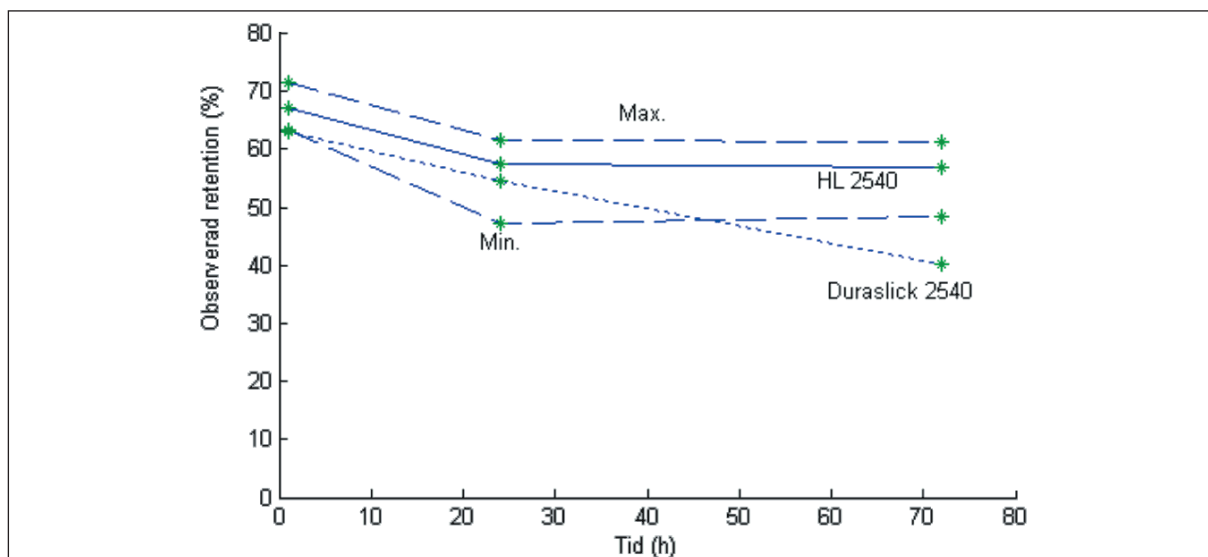
mellan 47 och 71,5 % av fluoridhalten (figur 7-3) beroende på de under försöken rådande fysikaliska och kemiska förutsättningar. Desal Duraslick 2540 tar bort mellan 40 och 63 % vid en initial fluoridhalt på 3,3 mg/l.

Tabell 7-3. Observerad retention vid de olika försöken.

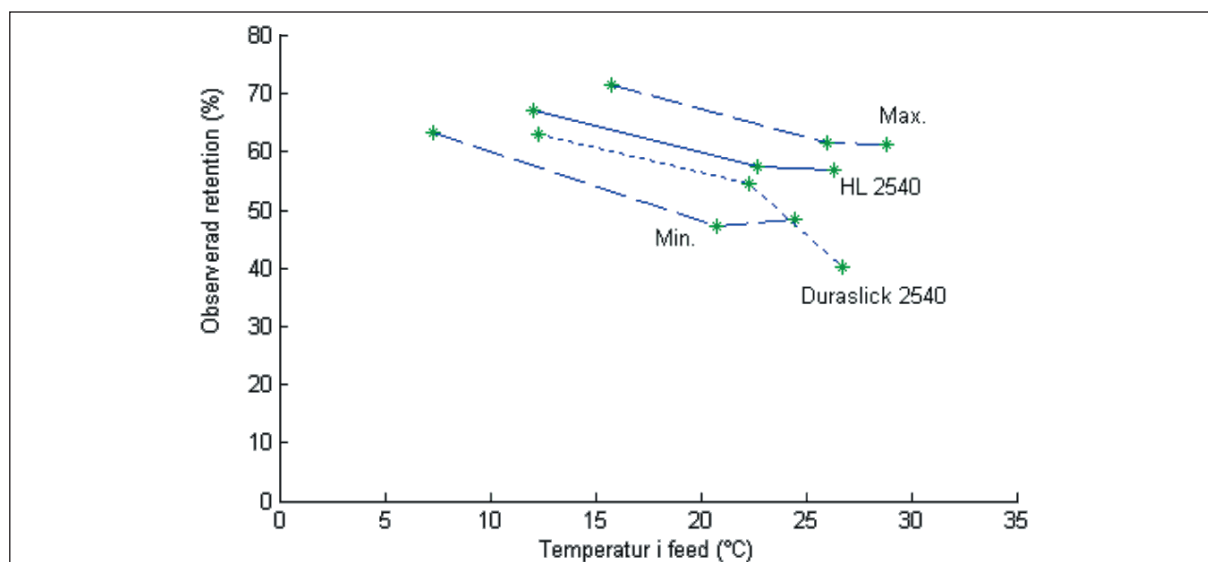
Försök	Observerad retention (%)		
	1 h	24 h	Slutet av försöket
1	65,4	47,2	48,4
2	67,8	57,3	56,5
3	68,2	59,5	61,2
4	64,9	59,5	58,8
5	63,4	57,8	57,2
6	67,6	60,5	57,9
7	71,5	61,4	61,0
8	67,0	56,0	54,0
9	63,2	54,4	40,1

I resultatfigurerna presenteras mätdata som **medel**, **max** och **min** för HL 2540FF och med **Duraslick** för Duraslickmembranet. För HL 2540FF innebär det att mätdata från försök 1–8, oberoende av förutsättningarna, sammanställts och därefter har max, medel och min beräknats. Resultatet visar att den observerade retentionen minskar efterhand. För HL2540 minskar retentionen mer i början för att därefter plana ut. Detta tyder på att membranet nått jämvikt i retentionen. I så fall kan den konvektiva transporten vara lika med den diffusiva. För Duraslick fortsätter retentionen att minska och det syns inga tendenser till att retentionen skall plana ut. Det innebär att det verkar svårare och svårare för fluoriden att hålla sig kvar på retentatsidan av membranet. Det tyder på att fluxet är lågt och att den diffusiva transporten har större betydelse. Duraslickmembranet verkar temperaturkänsligare – den diffusiva transporten genom membranet ökar med temperaturen. Därför fortsätter retentionen att minska när vattentemperaturen stiger.

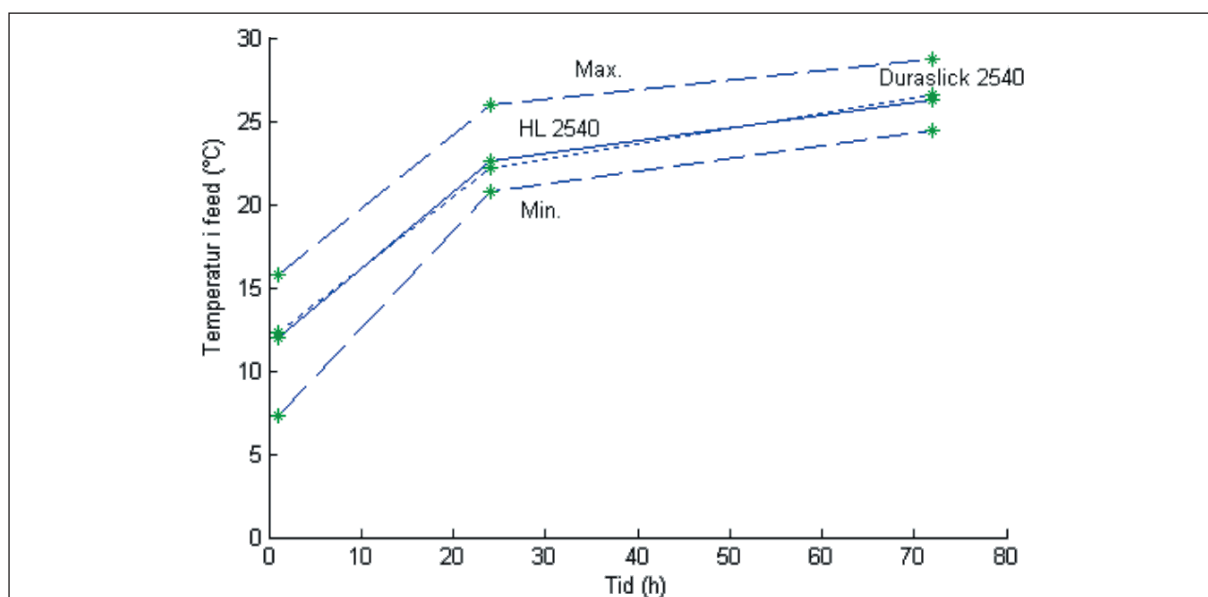
När temperaturen nått upp till över 20 °C och mer så håller sig retentionen någorlunda konstant (figur 7-4). Tydligt har temperaturen nått en nivå där retentionen för membran HL 2540 är oberoende av denna. Förklaringen till detta beror av att fluxet ökar med temperaturen och därigenom ansamlingen av material vid membranytan. Den observerade retentionen minskar alltså med ökad temperatur.



Figur 7-3. Observerad retention av fluorid från de olika försöken med HL2540 och från försöket med Duraslick 2540.



Figur 7-4. Den observerade retentionen som funktion av temperaturen i fildtanken.

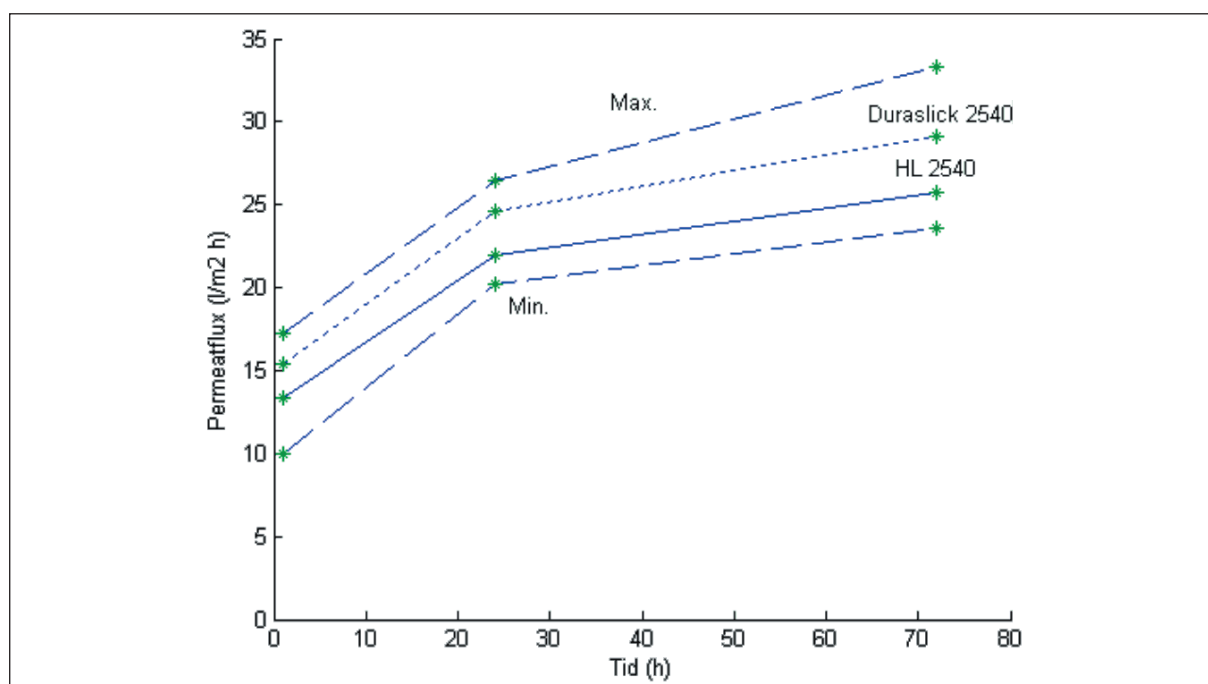


Figur 7-5. Temperaturen som funktion av tiden.

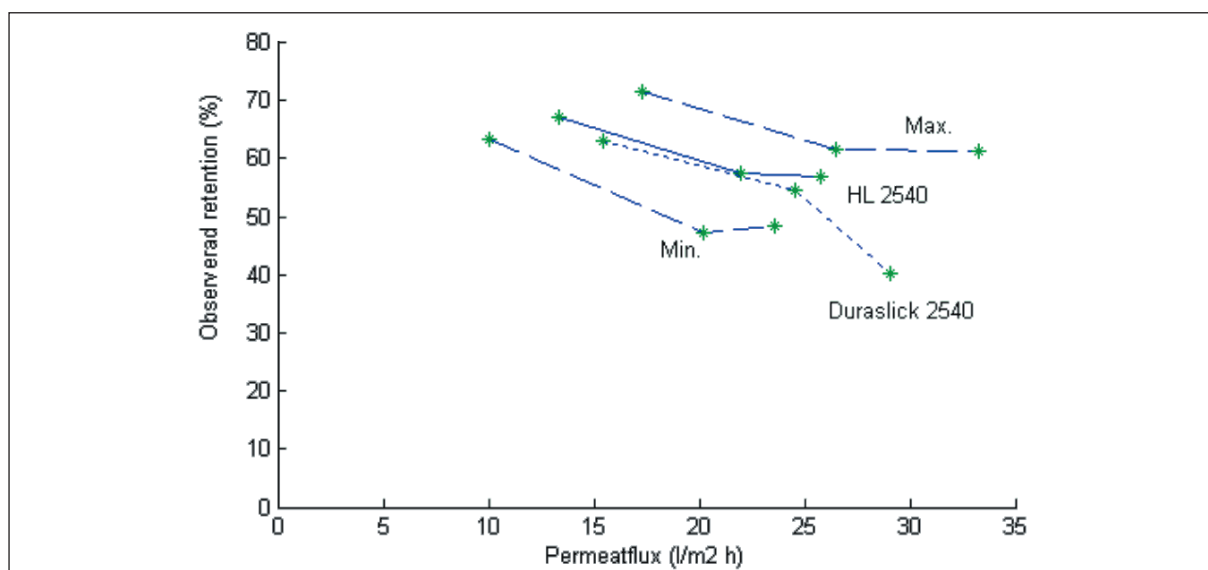
Jämvikten kan då förklaras med att koncentrationen vid membranytan inte ökar utan hålls konstant dvs. att konvektionen är lika stor som diffusionen. För Duraslick 2540 skiljer sig resultatet betydligt (figur 7-4) då retentionen faller drastiskt vid högre temperaturer, varför temperaturen verkar spela stor roll för membranets retentionsförmåga. Kopplingen mellan fluxet och temperaturen och därigenom ökad koncentration vid membranytan kan påverka mer än för HL 2540FF. Intressant är att fluxet beter sig, för båda membranen, nästan exakt såsom temperaturen (figur 7-5 och 7-6). Under försöken visar det sig att temperaturen stabiliseras på mellan 24–28 °C (figur 7-5)

efter några dagar. Vattenvolymererna som används i försöken är begränsade. Temperaturen håller sig konstant när lika mycket värme avges från vattentankarna som tillförs med friktionsvärme från pumpen.

Retentionen minskar då fluxet ökar (figur 7-7). För HL 2540FF når retentionen en plattå som är oberoende av fluxökningen. Denna plattå ligger i ett fluxintervall mellan 20–30 l/m²h. Noteras bör att det är inom detta intervall, egentligen 20–35 l/m²h, som HL 2540FF har sitt arbetsflux. Retentionen för HL2540FF-membranet är inte längre beroende av flux vilket ytterligare förstärker observationen att jämvikt mellan konvektion och diffusion råder.



Figur 7-6. Permeatfluxet som funktion av tiden.



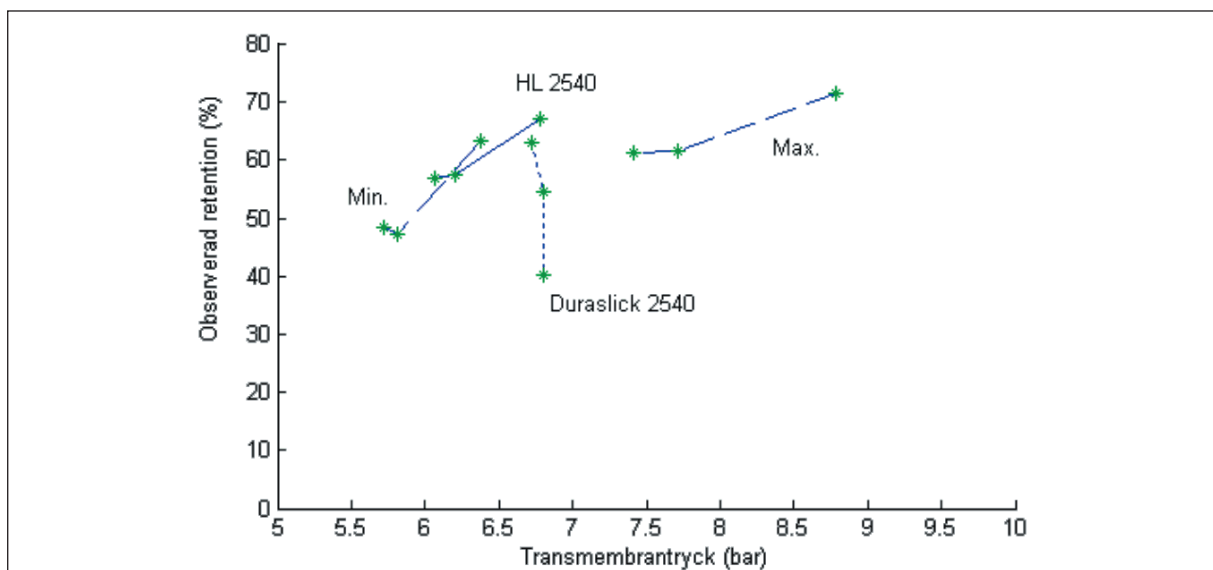
Figur 7-7. Den observerade retentionen som funktion av flux.

7.2.2 Retention och tryck

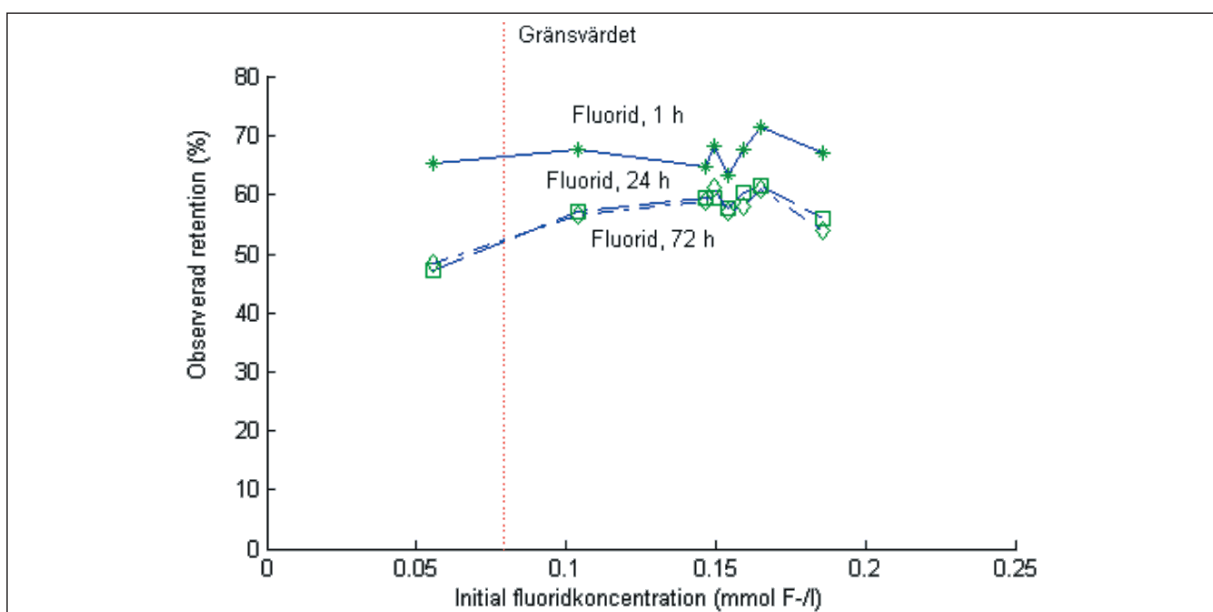
Retentionen av fluorid visar på en bättre avskiljning för HL 2540FF, vid högre tryck (figur 7-8). För Duraslick är retentionen oberoende av trycket. Max-linjen härrör från försök 7 vilket kördes under högre tryck. Max-linjen visar också på en mindre lutning vilket kan tyda på att retentionen minskar vid ännu högre tryck. Initialt ökar retentionen med ökat tryck beroende av att den konvektiva transporten ökar

7.2.3 Retention och koncentration

Studeras retentionens beteende gentemot den initiala fluoridkoncentrationen (figur 7-9) går det inte att utläsa någon påverkan efter en-timmesmätningen. Retentionen verkar hålla sig konstant och oberoende av koncentrationen. Retentionen tenderar att öka med tiden, med undantag från det sista värdet. Skillnaden i försöket var 10–15 procentenheter då koncentrationen ökade från 0,05 mmol/l till 0,17 mmol/l. Sista observationen är från försöket med ett kallare startvatten. Generellt var retentionen lägre i detta försök än för övriga försök med 3 mg F⁻/l initial fluoridkoncentration. Det kan också vara så



Figur 7-8. Retentionen som funktion av transmembrantrycket.

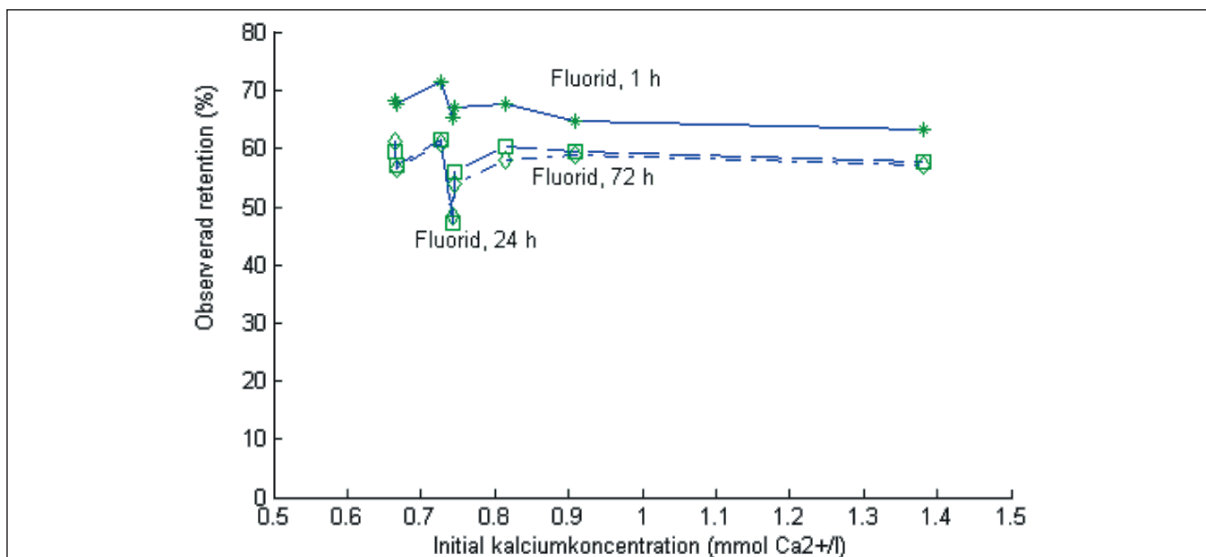


Figur 7-9. Retentionen för fluorid som funktion av initialkoncentration fluorid.

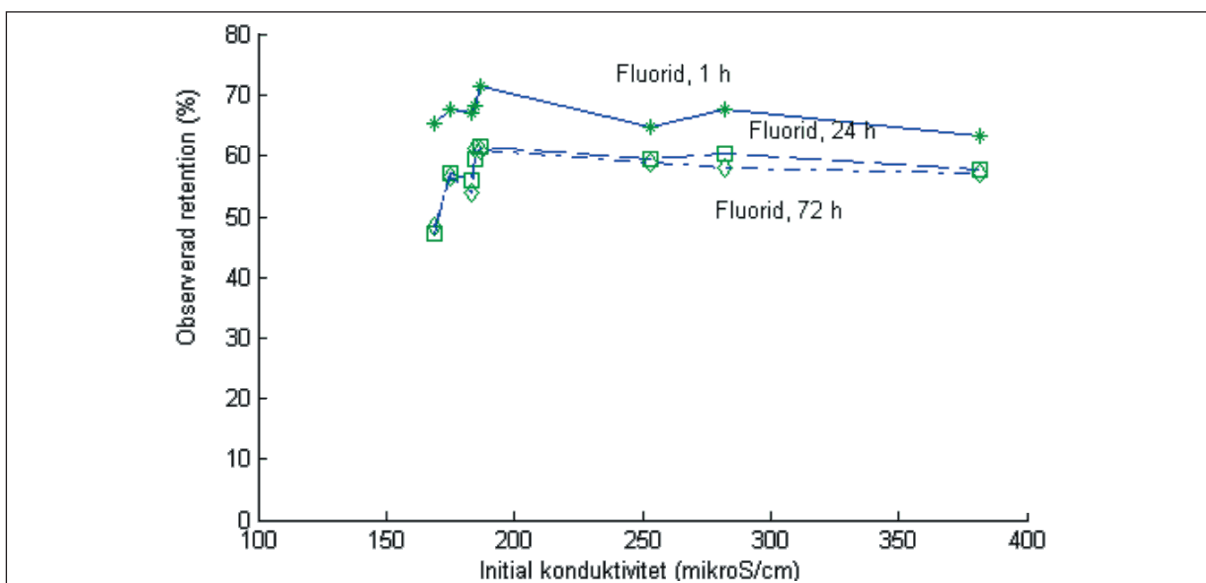
att retentionen planar ut och därefter minskar vid en högre koncentration. Retentionen av fluorid som funktion av initial kalciumkoncentration framgår av figur 7-10. Retentionen vid koncentrationer kring 0,65–0,95 mmol Ca^{2+}/l är konstant för att därefter möjligen avta något. Vid 0,75 mmol Ca^{2+}/l påverkas retentionen kraftigt neråt. Fenomenet återkommer både vid 24 timmar och slutet. Vid en timma så märks inte någon kraftig retentionsminskning. Den lägsta mätpunkten är från försök 1, dvs. vid en tillsats av 1 mg F^-/l . Det finns alltså mindre fluorid i vattnet som kan binda kalciumjoner. Samtidigt släpps då fler fluoridjoner igenom membranet. Resultatet tyder på att en ökande fluoridkoncentration förbättrar retentionen medan kalcium ej påverkar eller möjligen minskar den något.

7.2.4 Retention och initial konduktivitet

Retentionen (figur 7-11) visar på en ökning vid en konduktivitet som varierar runt 160–190 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Därefter är tendensen att retentionen avtar något med stigande konduktivitet. De tre mätpunkterna från 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ och uppåt är från försöken med tillsats av kalcium och magnesium. Att retentionen av fluorid försämras med ökad konduktivitet tyder på att ökad närvaro av salter försämrar retentionen.



Figur 7-10. Retentionen för fluorid som funktion av initialkoncentration kalcium.

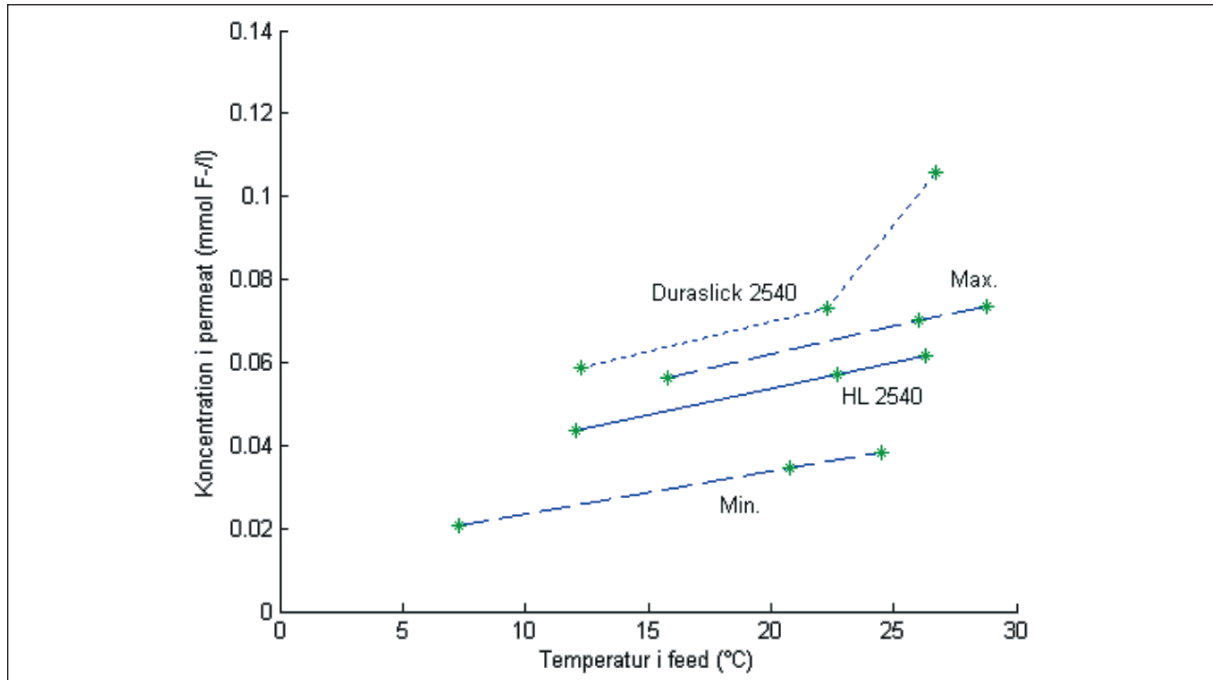


Figur 7-11. Retentionen som funktion av konduktivitet.

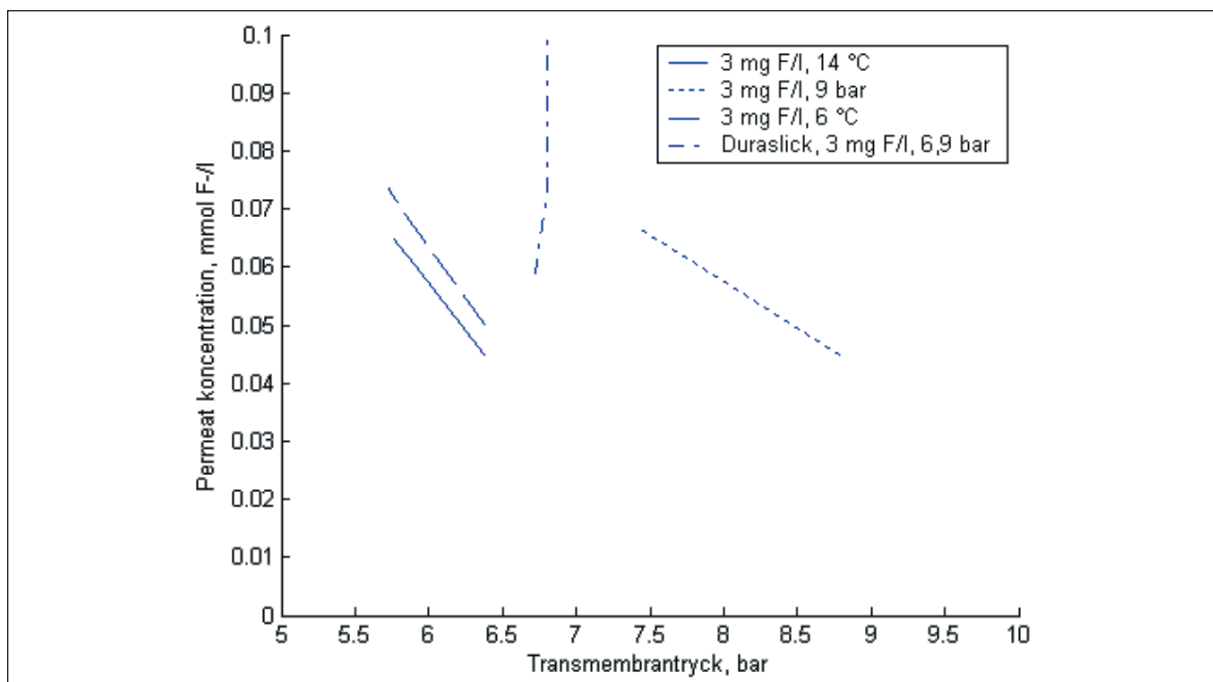
7.2.5 Permeatkonzentration

Att koncentrationen av fluorid ökar i permeatet då temperaturen stiger (figur 7-12) bekräftar observationen att en ökad koncentrationspolarisation som en följd av ökat flux leder till sämre retention och ökad koncentration av fluorid i permeatet. För Duraslick verkar temperaturen orsaka stor påverkan på permeatkonzentrationen och därmed retentionen. Det som

händer är att den diffusiva transporten ökar med ökad temperatur. Det linjära förhållande som då råder syns väldigt tydligt och är helt beroende av diffusiv transport. Att mer fluorid permeerar membranet vid lägre tryck står klart. Dock visar (figur 7-13) en jämförelse mellan 6,55 bars och 9 bars försök att koncentrationsförhållandena är i samma nivå vilket skulle innebära att trycket ej utgör något markant skillnad i retentionen av fluorid. Ju högre initial koncentration desto högre koncentration i



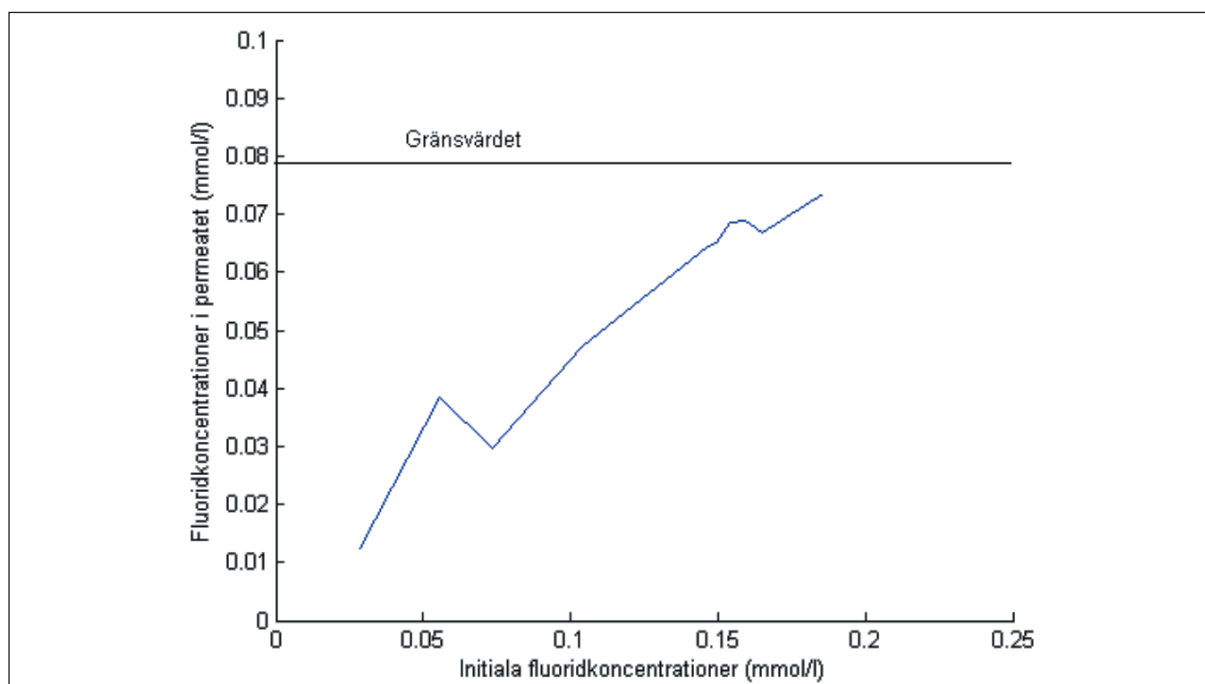
Figur 7-12. Koncentrationen av fluorid i permeatet som funktion av temperaturen i fäldtanken.



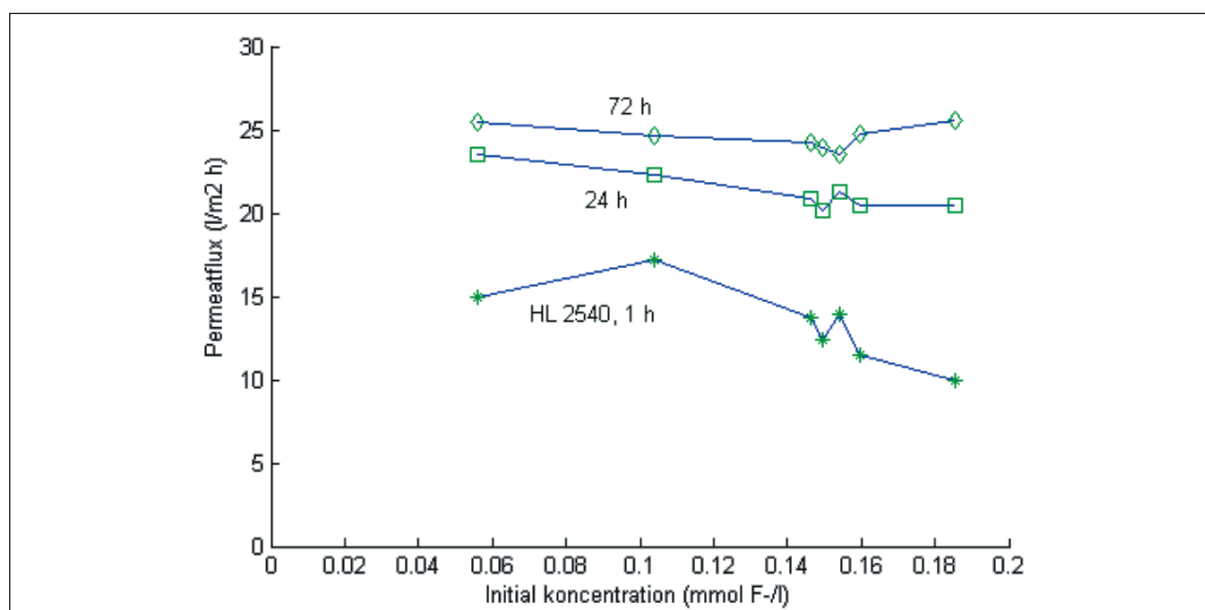
Figur 7-13. Permeatkonzentration av fluorid vid försök med 3 mg F⁻/l och varierande tryck och temperatur.

permeatet (figur 7-14) vilket är som sig bör. Det som är intressant är att förhållandet visar på ett nästan linjärt avtagande vilket kan ge en fingervisning om hur membranet, HL 2540FF, förhåller sig till fluorid. Möjligen kan olika lutningskonstanter avläsas vilket kan bero på koncentrationernas inverkan på det osmotiska trycket, eller förändringar i laddningsskärningen, och därmed förändringar i avskiljningen. Den lilla knycken motsvarar försöken med extra kalcium och magnesium. Den stora knycken är försök vid lägre koncentrationer och där temperaturen varierat. Extrapoleras kurvan så kan avläsas vid vilken

initial koncentration som koncentrationen i permeatet motsvarar gränsvärdet. Det ger i så fall svaret på vilka koncentrationer som membranet kan användas vid för att uppfylla gränsvärdet. Naturligtvis beroende av de förutsättningar som gäller vid försöken. En extrapolering når gränsvärdet vid ungefär 0,18–0,2 mmol/l, vilket motsvarar 3,4–3,8 mg F⁻/l.



Figur 7-14. Fluoridhalten i permeatet som funktion av den initiala fluoridhalten och med gränsvärdet som jämförelse.



Figur 7-15. Permeatfluxet som funktion av fluoridkoncentration.

7.2.6 Permeatflux

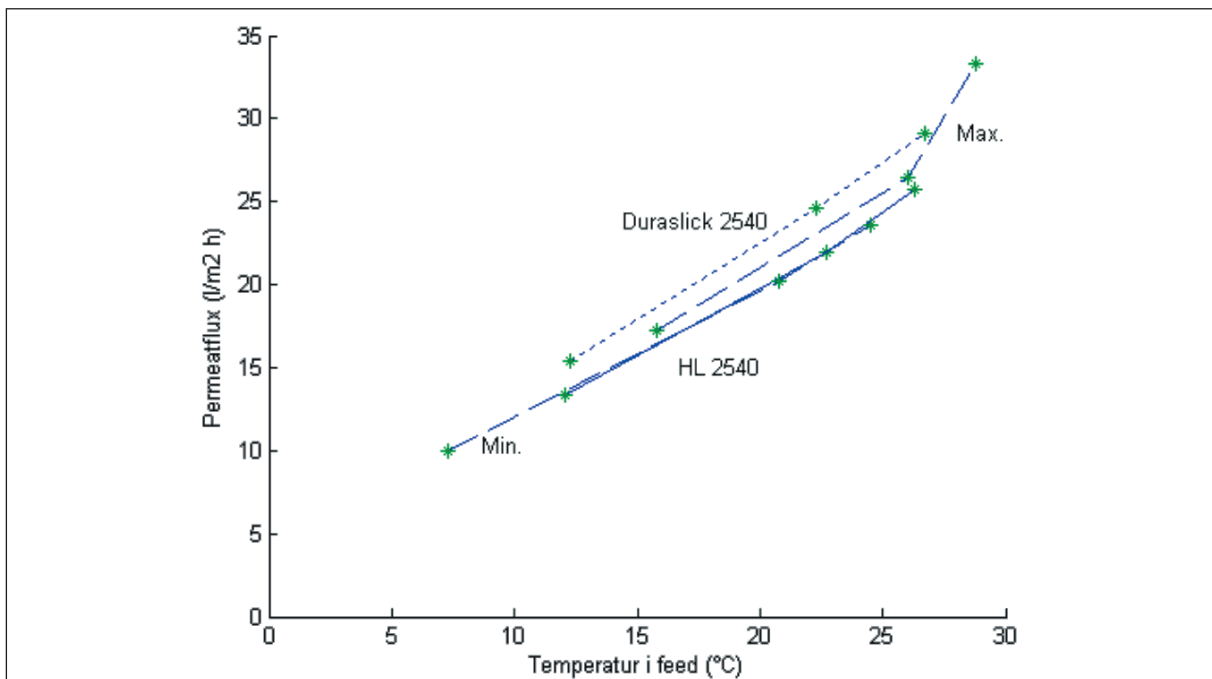
Resultatet avseende permeatfluxets förändring som funktion av ingående fluoridkoncentration (figur 7-15) visar att flux sjunker med stigande initial fluoridhalt. Minskningen är dock störst i början av försöken, efter den första timmen. Efter 24 och 72 timmar är flux bara måttligt lägre vid högre initial fluoridkoncentration. Koncentrationerna i systemet förändras inte, dvs. inget tillkommer eller tappas. Permeatflux som funktion av temperaturen (figur 7-16) visar på ett någorlunda linjärt samband. Enligt teorin bör

det också vara så. Enligt Darcy's ekvation är flux omvänt proportionellt mot viskositeten. Koncentrationspolarisationen leder till att en temperaturökning inte ger full effekt på flux i förhållande till helt rent vatten.

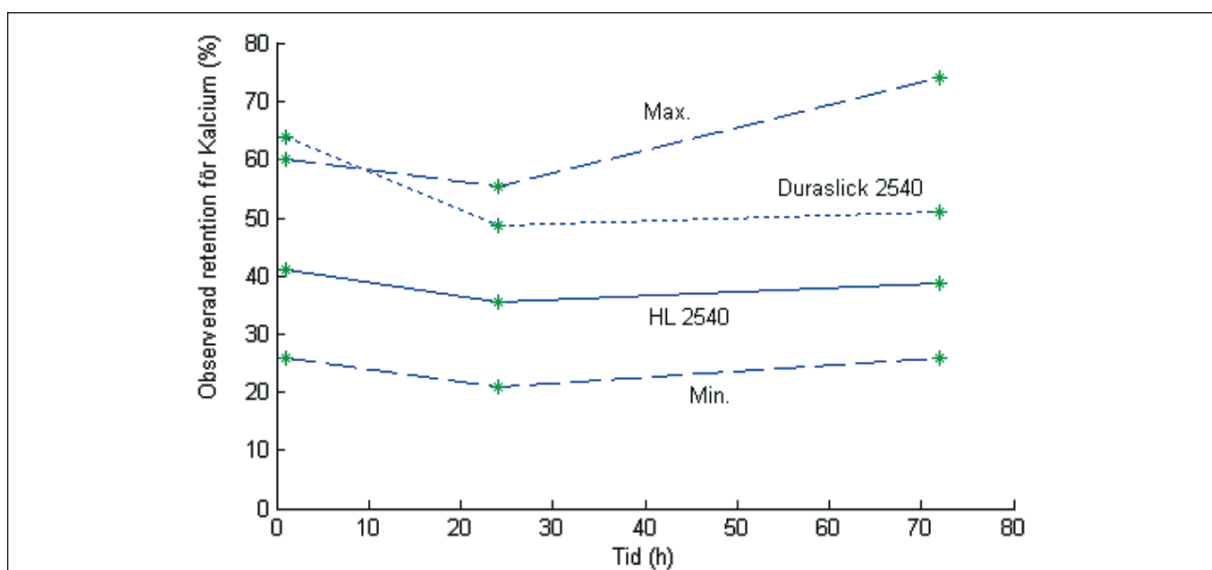
7.2.7 Inverkan av kalcium och magnesium på fluoridretentionen

Kalcium

Resultatet visar att retentionen av divalenta kalciumjoner är lägre än för de monovalenta fluoridjonerna.



Figur 7-16. Permeatfluxet som funktion av temperaturen i fildtanken.



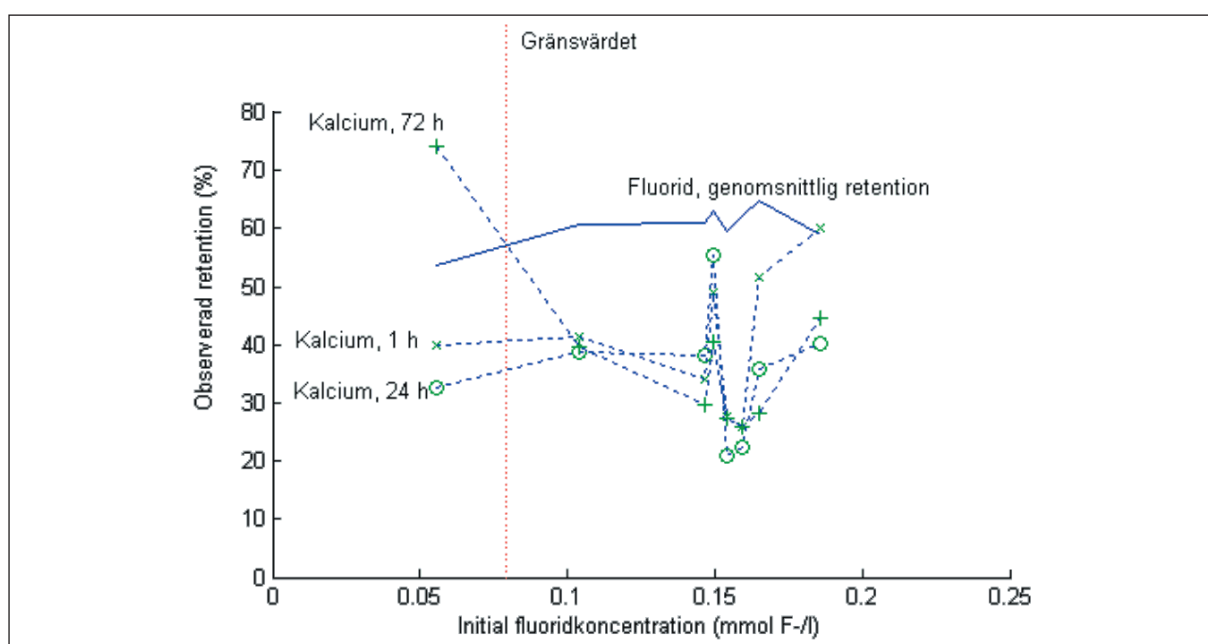
Figur 7-17. Retentionen av kalcium som funktion av tiden.

Medelretentionen för kalcium (figur 7-17) i HL 2540FF ligger runt 40 % medan medelretentionen för fluorid ligger på ungefär 60 %. För Duraslick-membranet är retentionen av kalcium högre, 50 %, men det resultatet är baserat på ett försök. Retentionen av kalcium kan sägas vara konstant över tiden (figur 7-17). För Duraslick kan observeras en försämrad retention. Jämförs kalciumretentionen för HL 2540FF-membranet som funktion av fluoridkoncentrationen, sker inga större förändringar när fluoridkoncentration ökas. Möjligen syns en liten tendens till minskad retention (figur 7-18). Om däremot retentionen av kalcium relateras till kalciumhalt (figur 7-19) visar resultatet på klart avtagande

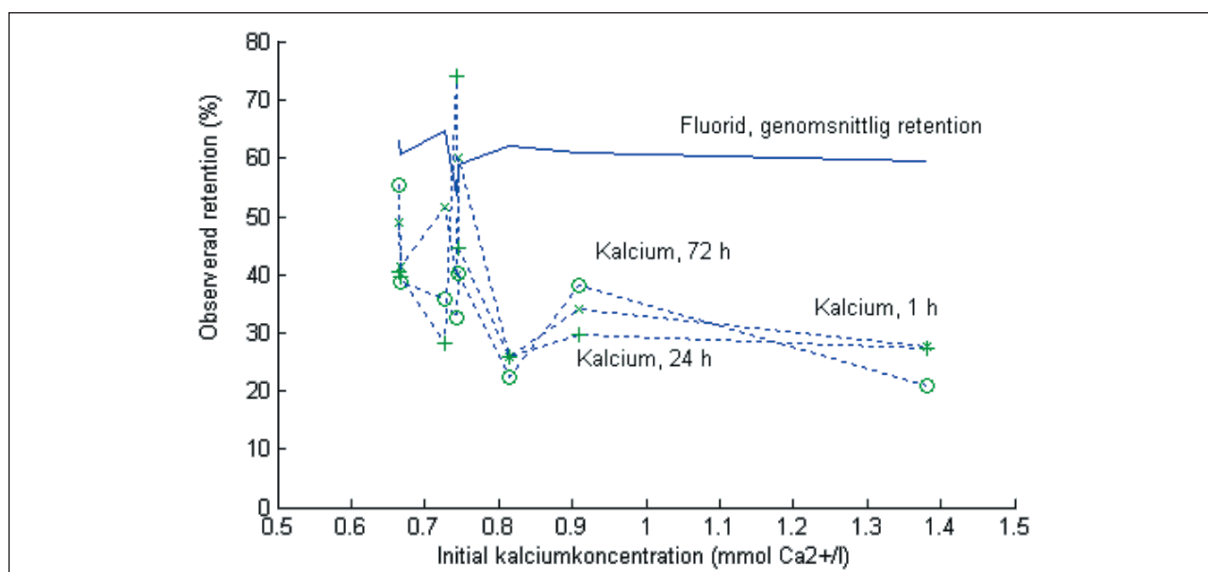
retention med stigande kalciumkoncentrationen. Jämförs halten av kalcium i permeatet med initial halt av kalcium (figur 7-20) så visar resultatet att halten i permeatet ökar med ökande koncentration. Den sista mätpunkten får tas med en nypa salt då den är exceptionellt hög. Tas den i beaktande så innebär det att koncentrationen av kalcium når en puckel vilken i så fall skulle ge ett koncentrationsoptimum. För att dra säkra slutsatser måste fler försök utföras.

Magnesium

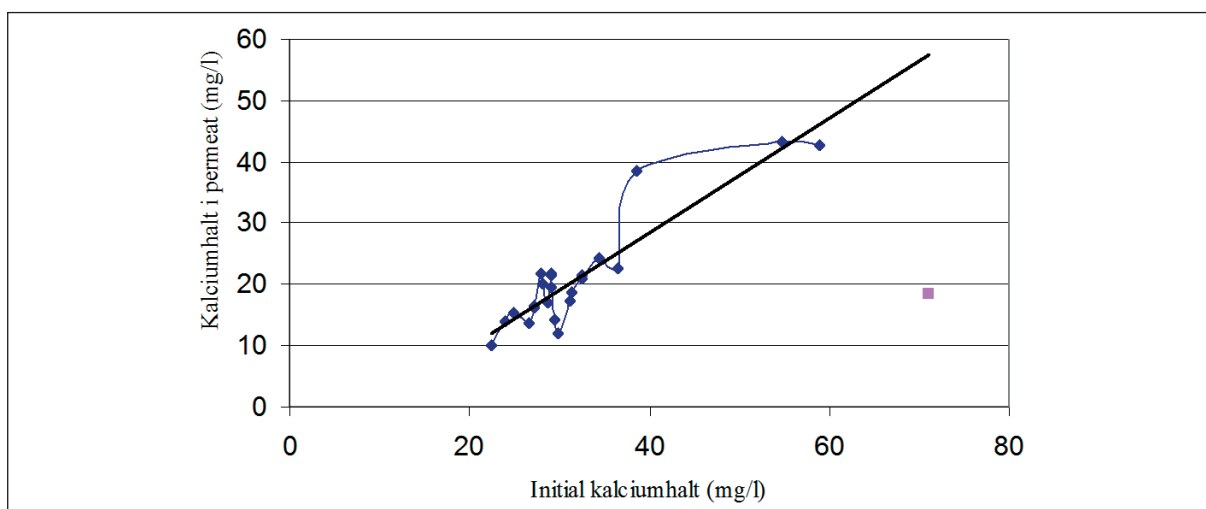
I försök 6 tillsätts 10 mg Mg^{2+}/l för att undersöka om magnesium konkurrerar med kalcium vid komplexbildning med fluorid. Tyvärr är mätningen av



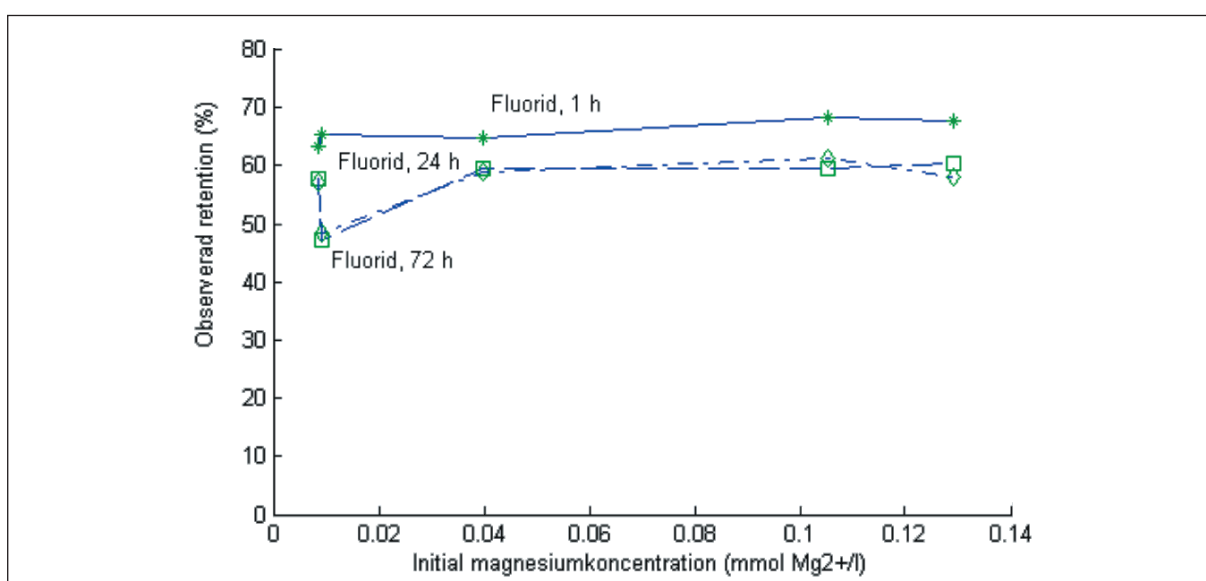
Figur 7-18. Retentionen av kalcium som funktion av initiala fluoridkoncentrationer.



Figur 7-19. Retentionen av kalcium som funktion av kalciumkoncentration.



Figur 7-20. Kalciumhalt i permeatet som funktion av den initiala halten.

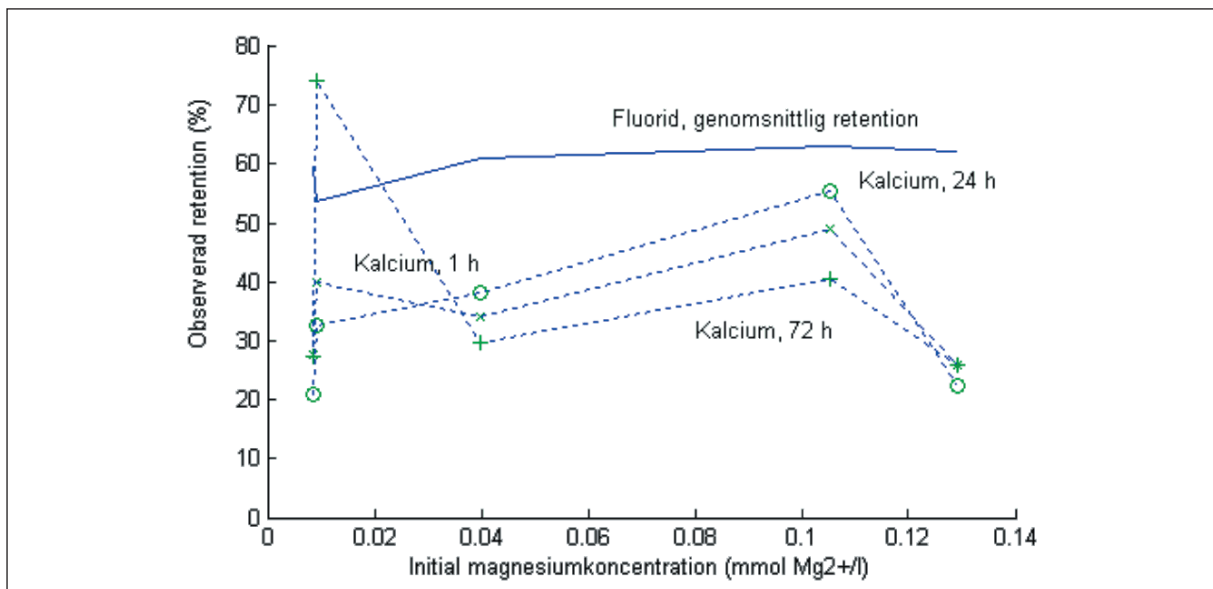


Figur 7-21. Observerad retention för fluorid som funktion av magnesiumkoncentration.

magnesiumkoncentrationer ej helt tillförlitlig då mätmetoden är i underkant av detektionsområdet. Magnesiumkoncentrationerna är helt enkelt för låga. Problemet är åtgärdat för Duraslickmembranet. Resultatet tyder dock på att fluoridretentionen (figur 7-21) är oberoende av ingående magnesiumkoncentration. Retentionen efter 24 timmar och till försökets slut visar vid låga koncentrationer ett starkt avtagande för att därefter stiga och till sist plana ut. Orsaken till denna företeelse torde bero av antingen ovan nämnda mätproblem eller av inverkan från kalcium. Jämförs retentionen av kalcium med den initiala magnesiumhalten (figur 7-22) ökar retentionen något med ökad koncentration fram till 0,105 mmol då retentionen markant avtar. Orsaken skulle kunna tolkas som ett mättekniskt falsarium men det är lika för alla tre tidpunkterna så det kan vara att magnesium hindrar kalcium från att ta sig igenom membranet.

7.2.8 Drift av membranläggning

Sedan den första driftsättningen av membranläggningen har Desal HL 2540 nått upp till en drifttid på över 936 timmar eller kontinuerlig drift 5 ½ vecka. För Desal Duraslick 2540 är drifttiden över 384 timmar eller 2 ⅓ vecka. Olika parametrar har studerats under drifttiden för att se hur dessa förändras. Membranets påverkan på pH är minimal. Vid ett genomsnittligt pH på 8,2–8,3 vid försökens början så är pH vid slutet ungefär 7,9–8,0. För turbiditeten så är den vid start ungefär 0,3–0,5 för att vid slutet ha minskat till < 0,1. Vattnet har cirkulerat åtskilliga gånger i försöksanläggningen varvid partiklar fastnat i förfilterpatronen (10 micron).



Figur 7-22. Retentionen av kalcium som funktion av initial magnesiumkoncentration.

Förfilterpatronens syfte är ju just att fånga upp partiklar för att förhindra att de smutsar ner membranet.

7.2.9 Diskussion

Försöken visar entydigt att nanofiltermembran kan användas för att avskilja fluorid. Avskiljningen varierar mellan 42 och 72 % för HL 2540FF och mellan 40 och 63 % för Duraslick. Går det att utläsa ur resultaten varför fluorid avskiljs? Olika parametrar har jämförts för att ur dessa kunna studera skillnader och likheter i beteende. Membranprocesser är ett komplext område och det återspeglas också i resultatet. T.ex. visar resultatet att retentionen är större för fluorid än för kalcium. En kalciumjon är divalent medan fluoriden monovalent vilket, enligt teorin, gör att avskiljningen bör vara högre för kalcium än för fluorid.

Förklaringen finns inte bara i storleken på molekylerna. Att retentionen minskar för en monovalent jon som fluorid i närvaro av en divalent jon som Ca^{2+} är vad som kan förväntas då jonstyrkan ökar. Jonstyrkan påverkar både den elektrostatiska repulsionen mellan joner och andelen joner som kan attraheras av membranytans negativa laddning, vilket är speciellt betydelsefullt för nanofiltermembran eftersom vissa joner skall passera genom membranet. RO-membran skall i princip inte släppa igenom några joner alls. Då lösningens jonstyrka ökar minskar ofta nanofiltermembranens saltretention. Att det är så syns väldigt tydligt för kalcium.

Har variationen av koncentrationer i försöken kunnat påverka vattnets osmotiska tryck? En tumregel

för osmotiskt tryck är att det ökar med ungefär 0,7 mbar för varje mg/l. Det krävs ungefär 1 400 mg/l för det osmotiska trycket skall öka 1 bar. Som mest har kalciumkoncentrationen varit ungefär 60 mg/l vilket skulle motsvara ett osmotiskt tryck på 0,04 bar. Så inverkan av det osmotiska trycket på retentionen har varit minimal. Dock har jonstyrkan inverkat på membranytans laddning. Jonstyrkan kan beräknas för de undersökta vatten. Följande räkneexempel baseras på uppmätta halter i försöken.

Exempelruta 1. Skillnad i jonstyrka mellan olika sammansättningar.

Jonstyrka

Initialt 3 mg F/l + 10 mg Ca/l

$$I = 0,5 \cdot ((2,781/19 \cdot 1) + (36,4/40,1 \cdot 4)) = 1,89$$

Initialt 3 mg F/l + 30 mg Ca/l

$$I = 0,5 \cdot ((2,988/19 \cdot 1) + (55,4/40,1 \cdot 4)) = 2,84$$

Initialt 3 mg F/l + 10 mg Mg/l

$$I = 0,5 \cdot ((3,03/19 \cdot 1) + (3,14/24,3 \cdot 4)) = 0,34$$

Då kalcium tillsätts, 10 mg/l, så visar resultatet att retentionen av fluorid initialt försämras, första timmen, medan retentionen efter 24 timmar är på samma nivå som då endast fluorid. Vid 30 mg Ca^{2+} tillsats, totalt ca 55 mg/l (ingångshalt + tillsats), så försämras retentionen något. Variationen är dock så liten att något entydigt förhållande inte går att utläsa. Retentionen av fluorid verkar helt oberoende av kalcium- och magnesiumkoncentrationerna. Det finns smärre variationer i förhållandet som kan tyda på interaktion mellan jonerna. Det kan då bero på att kalcium

laddningsskärmar effektivare så att fluoriden ”slinker” igenom eller att kalcium tar med sig fluoridjonen för att upprätthålla elektronegativitetsvillkoret. Choi har observerat (Choi 2001) att fluoridretention i NF-membran med ett vatten med pH 7 och TMP 10 bar i kalcium- och magnesiumhaltiga vatten visar på att katjoner vid högre koncentrationer, runt 150–200 mg/l, effektivt laddningsskärmar varvid anjoner, framförallt monovalenta, lättare passerar igenom membranet. Det visade sig också att kalcium skärmar effektivare än magnesium. Effekten av laddningsskärmingen är beroende av hur stor den negativa ytpotentialen i membranet är och enligt undersökningen ovan visar det sig att ju högre negativ ytpotential, desto bättre retention. Ytpotentialen på de testade Desal-membranen är okänd men med utgångspunkt från försöken tyder resultatet på att de undersökta membranet inte hade så hög ytladdning. Det kan bero på ett högre pH, runt 8, och därigenom en hög negativ laddning i membranet. Lösningens pH påverkar ytladdningstätheten i membranet. I regel ökar retentionen med ökad ytladdningstäthet och högre pH. Att retentionen av kalcium minskar tyder på ett lågt laddat membran eller att kalciumjonen omger sig med negativt laddade joner som kloriden. Då koncentrationen av kalcium ökats så har också halten klorid ökat. Kalcium har i så fall, med hjälp av klorid eller fluorid, lättare för att passera igenom.

Som nämnts verkar förhållandet mellan kalciumretention och initial fluoridhalt, liksom för fluorid gentemot kalcium, oberoende av fluoridkoncentrationen. Dock om kalciumretentionen jämförs med initial kalciumhalt så syns tydligt att den avtar med ökande halt. Ju mer kalcium, desto mer passerar igenom membranet. För att upprätthålla elektronegativitetsvillkoret följer anjoner med. Om då kalcium, magnesium och fluorid är oberoende av varandra så innebär det att någon annan jon finns med i sammanhanget. Ett med kalcium och magnesium, respektive fluorid ekvivalent antal klorid- och natriumjoner har också tillsatts vilka finns med och interagerar i lösningen. Om då inte fluorid så kan det vara kloriden som följer med kalcium och eventuellt magnesium genom membranet. Natrium- och kloridkoncentrationer har inte studerats under försöken.

Att det inte går att utläsa någon entydig påverkan då högre koncentrationer av kalcium och magnesium tillsatts står klart. Det kan bero på att försöken körts under slutna förhållanden och att ingående

koncentrationer ej förändrats och i jämförelse varit förhållandevis låga < 60 mg/l. Att komplexbildning sker, även om det går att detektera genom ändrad retention, är klart. Längs membranytan bildas en tunn hinna av komplex mellan kalcium, magnesium och fluorid. Följande räkneexempel visar om utfällning sker. Låt Q beteckna jonproduktkvoten och K_{sp} vara löslighetsprodukten som för CaF_2 är $3,98 \cdot 10^{-11}$.

Exempelruta 2. Utfällningsgrad vid 3 mg F^-/l och 55 mg Ca^{2+}/l · 1, 10 och 50.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{55 \cdot 10^{-3}}{40,1} = 0,00137 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{19,0} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,00137 \cdot (1,58 \cdot 10^{-4})^2 = 3,42 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{sp} = 3,98 \cdot 10^{-11}$$

$$Q > K_{sp}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{55 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{40,1} = 0,0137 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{19,0} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,0137 \cdot (1,58 \cdot 10^{-4})^2 = 3,42 \cdot 10^{-10}$$

$$Q > K_{sp}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{55 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{40,1} = 0,0686 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{19,0} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,0686 \cdot (1,58 \cdot 10^{-4})^2 = 1,71 \cdot 10^{-9}$$

$$Q > K_{sp}$$

Att $Q > K_{sp}$ innebär att utfällning sker i bulken. Dock ej någon större utfällning då skillnaden är liten. Om antagandet att koncentrationen vid membranytan på grund av polarisationen är 10 eller som jämförelse

också 50 gånger så stor så visar räkneexemplet att vid 10 ggr så är utfällningen en 10-potens högre och vid 50 ggr 2,5–3 10-potenser högre. Rent jämviktsmässigt kommer alltså kalciumfluorid att fällas ut vid membranet under dessa förhållanden.

Resultatet visar på en något bättre avskiljning av fluorid vid högre tryck. Tidigare undersökningar har visat att retentionen av fluorid i nanofiltermembran kan vara tryckoberoende (Lhassani *et al.* 2001) och att retentionen för små joner är bäst vid lågt tryck där selektiviteten spelar större roll. Att försöken visar på något bättre retention vid högre tryck skulle i så fall innebära att retentionen styrs av det konvektiva flödet. Normalt ökar retentionen vid högre tryck på grund av ökat konvektivt flöde. I det här sammanhanget kan koncentrationseffekter möjligen också komma in. I försöket med högre tryck var nämligen ingångskoncentrationen 0,3 mg F⁻/l högre. Resultatet visar att en högre fluoridkoncentration ger en bättre retention vilket skulle kunna innebära att den i tryckförsöket något bättre retentionen beror av något mer fluorid i vattnet. Om försöken med transmembrantrycken 6,55 och 9 bar jämförs (se figur 7-13) verkar inte fluoridhalten i permeatet ändras. Den lägsta koncentrationen är 0,045 mmol/l (0,9 mg/l) för båda försöken, vilket skulle indikera att trycket inte spelar en alltför avgörande roll.

Temperaturen spelar dock en stor roll i membran-sammanhang. Det återspeglas också i resultatet. Retentionen är beroende av parametrar som påverkas av temperaturen. Framförallt flux och löslighet av ingående föreningar påverkas. Då ingen temperaturreglering har gjorts i försöken (temperaturen har varierat mellan 6 och 28 °C), har temperaturen påverkat i stort sett alla ingående parametrar. Resultaten från försöken visar att retentionen varit som högst när temperaturen varit 15–17 °C (se figur 7-14). Retentionen sjunker med stigande temperatur.

Ett sätt att öka retentionen är att minska koncentrationspolarisationen. Det kan göras genom att öka cirkulationsflödet eller minska flux genom att trycksätta permeatsidan av membranet. På så sätt påverkas massöverföringskoefficienten, *k*. Detta har emellertid inte prövats under pågående försök. Genom att öka ingående flöde, så skulle tvärströmsflödet ökas varvid massöverföringskoefficienten i sin tur ökar.

Resultatet från övriga parametrar som studerats, pH, turbiditet och konduktivitet, har genererat följande observationer. pH har initialt varit ca 8,2–8,3 och vid avslut ca 7,8–8,0. Det är sannolikt ett

viktigt argument när teknikvalet står mellan NF och RO. Om NF-membran används förändras inte vattenkvaliteten i permeat i jämförelse med råvatten lika mycket, som då RO-membran används. Förfilterpatronen gör att turbiditeten minskar till mindre än 0,1, vilket är syftet. För konduktiviteten så visar observationerna att vid 150–160 µS/cm så är retentionen låg för att därefter öka till en topp vid 190 µS/cm och sedan avta något med ökad konduktivitet. Fenomenet kan bero på tillfälligheter. Teoretiskt försämrats retentionen med ökad konduktivitet, ökad saltstyrka, eftersom en hög jonstyrka skärmar membranets egenladdning och minskar effekten av den elektrostatiska interaktionen. Då kan salter, framför allt divalenta joner, lättare passera igenom.

I kapitel 5 görs motsvarande simulering som pilotförsöket omfattar. Det ger möjlighet att kalibrera simuleringsprogrammets precision. Jämfört med experimentellt erhållna värden finns skillnader, framförallt i retention (se kapitel 4 och 7). Även andra parametrar avviker. Resultaten från pilotförsöket tyder på att temperaturen påverkar retentionen mer än vad simuleringsprogrammet anger. Motsatt gäller för pH-påverkan på permeat i förhållande till råvatten. Vid ett pH 8 i färdvattnet efter sänks pH i permeatet 0,2–0,3 enheter vid försöken. Simuleringen anger att pH minskar med 1,5 enheter till ca 6,5. Retentionen av kalcium förtjänar speciell uppmärksamhet. Här skiljer sig experimentella och simulerade värden åt mycket. Retentionen under försöken varierar mellan 50–30 % beroende av kalciumhalt i färdvattnet. Motsvarande för simulering är hög kalciumretention, över 90 %. Den slutsats som kan dras är att ingen simulering klarar av att exakt förutsäga hur det verkliga resultatet kommer att bli.

Baserat på de resultat som pilotförsöket genererat, kan följande observationer konstateras:

- Nanofiltermembran kan användas för att avskilja fluorid. Avskiljningsgraden varierar beroende på rådande fysikaliska och kemiska förutsättningar.
- Nanofiltermembran HL 2540FF kan utifrån gjorda observationer användas vid fluoridhalter upp till 3,4–3,8 mg/l.
- För Duraslick NF 2540 så är avskiljningen sämre men det är svårt att avgöra då endast ett försök.
- Den genomsnittliga retentionen av fluorid för HL 2540FF är ungefär 60 % under de genomförda försöken. Vid denna nivå verkar koncentrationspolarisationen vara i balans, så att den diffusiva transporten är lika stor som den konvektiva.

- Flux ökar med temperaturen och ställer in sig på en jämn nivå oberoende av ingångskoncentrationen. Dvs. när jämvikt i systemet infaller.
- Koncentrationen av fluorid i permeatet är linjärt beroende av temperaturen (HL 2540FF). Det stämmer med teorin för diffusion, som anger att den diffusiva transporten ökar med temperaturen.
- Avskiljningsgraden är beroende av temperaturen. Den är högre vid en lägre temperatur. Den optimala temperaturen för avskiljning var enligt pilotförsöken runt 15–16 °C. Jämvikt i systemet inträder vid ett temperaturintervall som varierar mellan 20–30 °C. Temperaturen stiger inte längre då pumpen inte behöver tillföra med energi. Duraslick-membranets avskiljningsgrad är starkt temperaturberoende.
- Ökad koncentration av kalcium och magnesium påverkar ej retentionen av fluorid i någon större grad. Möjligen finns en tendens att vid ökande ingångskoncentration så försämras retentionen något. Försöket med magnesium visade på något bättre retention men skillnaden är minimal.
- Retentionen av fluorid är experimentellt något bättre vid högre tryck, vilket är att förvänta. Skillnaderna mellan olika försök är dock liten. Om viss hänsyn tas till att fluoridkoncentrationerna i fidvatten varierat något och att fluoridkoncentrationen i permeatet är i samma storleksordning oberoende av använda transmembrantryck, kan konstateras att trycket inte verkar spela särskilt stor roll. Det innebär att retentionen och därmed selektiviteten av fluorid är lika bra vid lågt tryck.
- Kalciumretentionen är hög vid låga kalciumhalter. När halten av kalcium ökar så minskar retentionen snabbt.
- Retentionen av fluorid visar på en något avtagande retention med ökad hårdhet.
- Retentionen av fluorid minskar något med ökande konduktivitet. Däremot så är retentionen låg vid en konduktivitet mellan 150–160 µS/cm för att därefter nå en topp vid 190 µS/cm.
- pH under försöken varierar runt 8. Permeatets pH sjunker 0,2–0,3 pH-enheter i förhållande till råvattnets.
- Förfilterpatronen (10 mikron) gör att turbiditeten blir väldigt liten, nära noll.

8 Utvärdering

En jämförelse mellan drifterfarenheter från omvänd osmos-/nanofiltreringsanläggningar, pilotförsök och simuleringar ger följande iakttagelser. RO-anläggningar kan användas för att avskilja fluorid med gott resultat. Tryckstegringsbehovet i de äldre anläggningarna är 10 bar eller mer. En teknikutveckling bland RO-membrantillverkare har emellertid inneburit att det börjar förekomma också lågenergimembran, vilkas tryckstegringsbehov är i samma storleksordning som för nanofiltermembran, 5–7 bar. Flux från lågenergimembran är något lägre än flux från konventionella RO-membran, vilket medför att det krävs större membranyta i en anläggningen för att producera lika mycket permeat. Sannolikt kommer lågenergi-RO att komplettera RO-tekniken i de fall permeatet inte måste vara helt fritt från salter, såsom i dricksvattensammanhang. Nanofiltermembran i dricksvattensammanhang är idag ett intressant alternativ. Tryckstegringsbehovet är mindre än för omvänd osmos och flux något högre. Därmed hålls driftkostnaderna nere. Antalet membranmoduler som behövs minskar också.

För fluoridavskiljning är valet av nanofiltermembran viktigt. Med säkerhet finns det andra membran än de i vår studie undersökta, som har andra egenskaper. Avskiljning av fluorid och humus, partiell avhärdning och sterilfiltrering kan vara några skäl till att använda nanofilterteknik i vattenverk. Vilket membran som är bäst lämpat för den specifika separationen kan grovt väljas ut från resultaten av membranstillverkarnas simuleringsprogram. Simuleringsprogram ger en god uppfattning om dimensionering av anläggning samt ungefär vilken vattenkvalitet permeatet får och vilka utfällningsproblem som kan dyka upp på rejektsidan. Men för att göra ett säkert val bör pilotförsök genomföras med flera olika potentiellt lämpliga membran. Därigenom fås en bättre uppfattning om vilket slutresultat som kan väntas. En sådan komplettering kommer att minska behovet av ytterligare investeringar och risken för obehagliga överraskningar när membranläggningen väl är installerad och driftsatt i fullskala. Att helt förutsäga vattenkvaliteten i permeat efter NF är mycket svårare än att

prognostisera vattenkvalitet i RO-permeat. Om fler än tre ämnen finns i fiden går det endast att komma med en kvalificerad gissning, eftersom separationsmekanismerna är så många och komplexa, samt påverkar varandra. Kunskapen om hur NF-membran verkligen fungerar är otillräcklig (Wagner 2001). Resultaten från pilotförsöket skiljer sig därför också från en simulering under liknande förhållanden. Retentionen för ett HL 2540FF membran är under pilotförsöken som bäst cirka 70 % och enligt simuleringen runt 84–87 %. En skillnad som påverkat resultatet är att temperaturen i simuleringen hålls konstant medan den har varierat i pilotförsöket. Retentionen av ett ämne minskar då temperaturen ökar, vilket skulle innebära att fluoridretentionen kunde öka om temperaturen var konstant. Dock var retentionen även vid låga temperaturer lägre än vad simuleringsprogrammet säger, så helt säkert är det inte. De undersökta membranens temperaturkänslighet verkar vara högre än vad som indikeras av simuleringarna. Fluoridretentionen under pilotförsöket minskar således mer när temperaturen stiger än vad simuleringsresultaten anger. Skillnaden i fluoridretention baserat på en jämförelse mellan pilotförsök och simulering är cirka 20 %.

Variationer av pH i en simulering ger inga markanta förändringar på retentionen. För nanofiltermembran har tidigare visats att retentionen av divalenta joner kan minska kraftigt vid pH över 7 (Szoke 2002; Choi 2001). De experimentellt erhållna resultaten i pilotförsöket tyder på låg kalciumretention vid ett pH i fildvattnet runt 8. Kalciumretentionen är lägre än fluoridretentionen. Kalciumretentionen minskar också med ökar kalciumhalt. Retentionen av kalcium, pH 8, vid en simulering är 97–98 % och för pilotförsöket i medeltal 40 %.

Motsvarande jämförelse med omvänd osmosmembran visar vid en simulering en avskiljningsgrad på 99 %, kapitel 10, medan erfarenheterna från det tre anläggningarna ovan, kapitel 6, visar på en avskiljning i området 42–88 %.

Jämförelserna mellan simulering och pilotförsök är intressanta. I vissa fall beställs membranläggningen utan föregående pilotförsök. Den enda studie som görs är en datorsimulering. Simuleringar ger emellertid endast en uppskattning om hur resultatutfallet blir. Om denna uppskattning kompletteras med drifterfarenheter blir det lättare att välja rätt. Simuleringsresultaten är mer riktiga för omvänd osmosmembran eftersom snart sagt allt löst material

avskiljs från vattnet. Men simuleringar av nanofiltermembran kan behöva följas upp av pilotförsök.

9 Kostnader

Investeringskostnaden för en membranläggning består av membranelement, elementmoduler, pump, styr- och reglerutrustning, rörinstallationer, mätinstrument, doseringsutrustning, dator eller dylikt för automatisering, m.m. Dessutom måste det finnas utrymme för installationen, eventuellt tillkommer då kostnad för ny- eller ombyggnation. Driftskostnaderna består av förbrukad energi, personal, underhåll, beläggningshämmare samt eventuellt övriga kemikalier som behöver tillsättas. Kostnaden för mätutrustning är oberoende av storleken på anläggningen.

Kostnaden för spirallindade membranelement nådde år 2000 sin lägsta nivå och för tunnfilms nanofiltermembran så varierar kostnaden mellan US\$20–40 per m² membranyta. Motsvarande för omvänd osmosmembran är US\$15–25 per m² membranyta. Installationskostnaden för en komplett dricksvattenanläggning med spiralmoduler beräknas kosta US\$ 150 (år 2000) per m² membranyta. Rörliga kostnader varierar mellan US\$ 0,4–1,0 per m³ permeatvatten. Inkluderas räntor och amorteringar så blir totalkostnaden US\$ 1,0 per m³ permeat. (Wagner 2001).

10 Exempel

Följande exempel dimensionerar en anläggning med nanofiltermembran och som skall kunna producera 1 000 m³ drickbart vatten per dygn.

Givna förutsättningar:

- Invatten: Grundvatten, SDI < 3
- Nödvändigt produktflöde = 1000 m³/d
- Nanofiltermembran skall användas

- Husmodul med plats för 6 element skall användas
- Fluoridhalt i färdvatten är 3 mg/l

Steg:

1. Ta fram lämpligt membran, t.ex. DESAL HL 8040F-400. Detta membranelement är samma som i pilotförsöket fast största modellen. Rekommenderat flux mellan 20–35 lmh. Välj ett lågt flux, säg 25 lmh.
2. Dela produktvolymen med flux vilket ger antalet m² membranyta. $1\,000\,000/24/25 = 1\,667\text{ m}^2$.
3. Dela antalet m² membranytan med antalet m² membranyta per element. För HL 8040F-400 är ytan 37,2 m². $1\,667/37,2 = 44,8$.
4. Antalet husmoduler blir $44,8/6 = 7,5 = 8\text{ st.}$
5. Antalet enskilda membranelement blir slutligen 6 membran per husmodul gånger 8 husmoduler = 48 st.

Alltså, beräkningarna visar att det behövs 48 nanofilterelement fördelade på 8 st husmoduler. Alternativt kan fluxet sättas något högre, runt 26–27, varvid endast 7 st husmoduler med 42 element behövs. Tryckstegringsbehovet ökar då något, men skillnaden är marginell. Kostnaden för 6 element insparas.

Då fluoridhalten i färdvatten är 3 mg/l och simuleringen av systemet ger en permeathalt på 0,5 mg/l så motsvarar det en retention på 83 %.

Anläggningen tar upp en yta på cirka 50 m², eller 5 gånger 10 m.

Ett pumpprogram från en pumpleverantör gav svar på lämplig pump. Bästa alternativet är en flerstegs centrifugalpump. Pumpen är dimensionerad för 67 m³/h och 7 bars tryckstegring samt att det finns en viss överkapacitet. Elförbrukning är mellan 32 000–37 000 kWh/år beroende av modell.

Kostnaden, i dollar, blir för en anläggning med 1 785 m² membranyta (48 element) och \$150/m² cirka \$268 000. Motsvarande för en anläggning med 1 562 m² (42 element) blir cirka \$234 000. Det går i dagsläget mellan 7 och 8 SEK på en dollar. Kostnaden för pump varierar mellan 45 000–60 000 och förbrukningskostnaden, om 1 SEK per kWh, 32 000–37 000/år.

Motsvarande simulering för ett annat nanofiltermembran, från DOW Filmtec, ger följande resultat, se tabell 10-2. För Filmtecmembranet är retentionen 87 %.

Simuleringarna i tabell 10-1 och 10-2 förutsätter nanofiltermembran. Som en jämförelse kan det vara intressant att jämföra med omvänd osmosmembran. Tabellerna 10-3 och 10-4 visar resultatet från 2 olika membran. Fluoridretentionen är i båda simuleringarna 99 % eller maximalt tänkbara. Tryckstegringsbehovet skiljer något men är för båda högre än för nanofiltermembranen. Båda membranen åverkar kraftigt på

Tabell 10-1. Resultat från simulering av nanofiltermembranläggning med kapacitet på 1 000 m³ permeat per dygn. Förbehandling består av avhärdning med katjonbytare (regenereras med koksalt, NaCl) och efterbehandling i form av NaOH för pH-justering.

Membran	HL8040F-400	pH _{permeat} (fid)	7,3 (8)
Antal	48	Flux (lmh) i snitt.	23,4
Husmoduler	8	Utbyte (%)	74
Produktflöde (m ³ /d)	1 000	R _{obs} , fluorid (%)	83
Matarflöde (m ³ /d)	1 400	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	8,5	[Ca] _p (mg/l)	0,1
P _{fid} (bar)	6,6	TDS _{in} (ut)	165 (25)

Tabell 10-2. Resultat från simulering av nanofiltermembranläggning med kapacitet på 1 000 m³ permeat per dygn. För- och efterbehandling är implementerat.

Membran	NF90-400	pH _{permeat} (fid)	6,7 (8)
Antal	48	Flux (lmh) i snitt.	23,4
Husmoduler	8	Utbyte (%)	71
Produktflöde (m ³ /d)	1 000	R _{obs} , fluorid (%)	87
Matarflöde (m ³ /d)	1 400	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	8,5	[Ca] _p (mg/l)	1,1
P _{fid} (bar)	6,2	TDS _{in} (ut)	165 (9)

Tabell 10-3. Simulering av ett Desal omvänd osmosmembran.

Membran	AG8040F-400	pH _{permeat} (fid)	6,0 (8)
Antal	48	Flux (lmh) i snitt.	23,4
Husmoduler	8	Utbyte (%)	59
Produktflöde (m ³ /d)	1 000	R _{obsr} fluorid (%)	99
Matarflöde (m ³ /d)	1 700	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	8,5	[Ca] _p (mg/l)	0,01
P _{fid} (bar)	14	TDS _{in} (ut)	165 (3)

Tabell 10-4. Simulering av ett Filmtec lågenergimembran.

Membran	BW30LE-440	pH _{permeat} (fid)	6,1 (8)
Antal	48	Flux (lmh) i snitt.	21,2
Husmoduler	8	Utbyte (%)	65
Produktflöde (m ³ /d)	1 000	R _{obsr} fluorid (%)	99
Matarflöde (m ³ /d)	1 500	[Ca] _f (mg/l)	25
T _{fid} (°C)	8,5	[Ca] _p (mg/l)	0,01
P _{fid} (bar)	9	TDS _{in} (ut)	170 (1,5)

vattenkvaliteten men detta kan undvikas genom att leda förbi en del, 20 %, av fidvattnet. Inget vatten har letts förbi anläggningen i simuleringarna.

Att membrantechnik är en metod för att avskilja fluorid står klart. Vilken teknik, omvänd osmos eller nanofiltermembran, som lämpar sig bäst beror av dimensionerande flöde, ursprunglig respektive önskvärd halt av fluorid, önskemål om vattenkvalitet samt hur mycket det får kosta.

Nedanstående jämförelse visar på för- respektive nackdelar mellan de två teknikerna. Rekommendationen är att för höga halter av fluorid, > 3,5 mg/l, så bör omvänd osmosmembran användas. För halter < 3,5 mg/l är nanofiltermembran ett alternativ.

11 Slutsatser

Fördelar omvänd osmos

- Hög retentionsgrad
- Beprövat koncept

Fördelar nanofiltrering

- Lägre tryckstegringsbehov
- Selektiv avskiljning – mindre åverkan på vattenkvaliteten

Nackdelar omvänd osmos

- Högre tryckstegringsbehov
- Större förändring av permeatvattenkvaliteten. Denna måste återställas via återsaltning eller jutting med fidvatten
- Lägre flux – fler membran

Nackdelar nanofiltrering

- Lägre retentionsgrad än omvänd osmos
- Relativt nytt koncept inom dricksvatten i Sverige

Referenser

Billqvist, Stefan (2004). *Fluoridrening av dricksvatten – en studie av nanofiltermembran*. Examensrapport, Avdelningen för teknisk vattenresurslära, Lunds tekniska högskola, Lund.

Chemguide (2004). *An introduction to complex metal ions*. (Elektronisk) Tillgänglig <<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/whatis.html>> 2004-04-14.

Choi, Suingil, Yun, Zuwhan, Hong, Seongho & Ahn, Kyuhong (2001). The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination*, vol. 133, s. 53–64.

Kettunen, R. & Keskitalo, P. (2000). Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality. *Desalination*, vol. 131, s. 271–283.

Kurskompendium i membrantechnikursen (2002). Avdelningarna för kemisk apparatteknik och livsmedelsteknik. LTH, Lund.

Lhassani, A., Rumeau, M., Benjelloun, D. & Pontie, M. (2001). Selective demineralization of water by nanofiltration. Application to the defluorination of brackish water. *Water Research*, vol. 35, s. 3 260–3 264.

Mulder, Marcel (1991). *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Persson, K.M., Berghult, B. & Elfström-Broo, A. (2003). *Fluoridrening – en litteraturstudie*. VA-Forskrapport Nr 2003-15.

Szoke, S., Patzay, G. & Weiser, L. (2002). Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values. *Desalination*, vol. 151, s. 123–129.

Wagner, Jørgen (2001), *Membrane Filtration Handbook, Practical Tips and Hints*. (Elektronisk) Tillgänglig:<<http://www.gewater.com/pdf/1229223-%20Lit-%20Membrane%20Filtration%20Handbook.pdf>> 2004-05-27.

WHO (1996) *Guidelines for drinking-water quality*. (Elektronisk) 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, 1996. pp. 231-237. Tillgänglig <http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/fluoridefull.htm> 2004-05-27.

WHO (2000). *Air quality guidelines for Europe*. (Elektronisk) 2nd ed. Chapter 6.5 Fluorides. Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark Tillgänglig <http://www.euro.who.int/document/aqi/6_5fluorides.pdf> 2004-05-27.



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se