

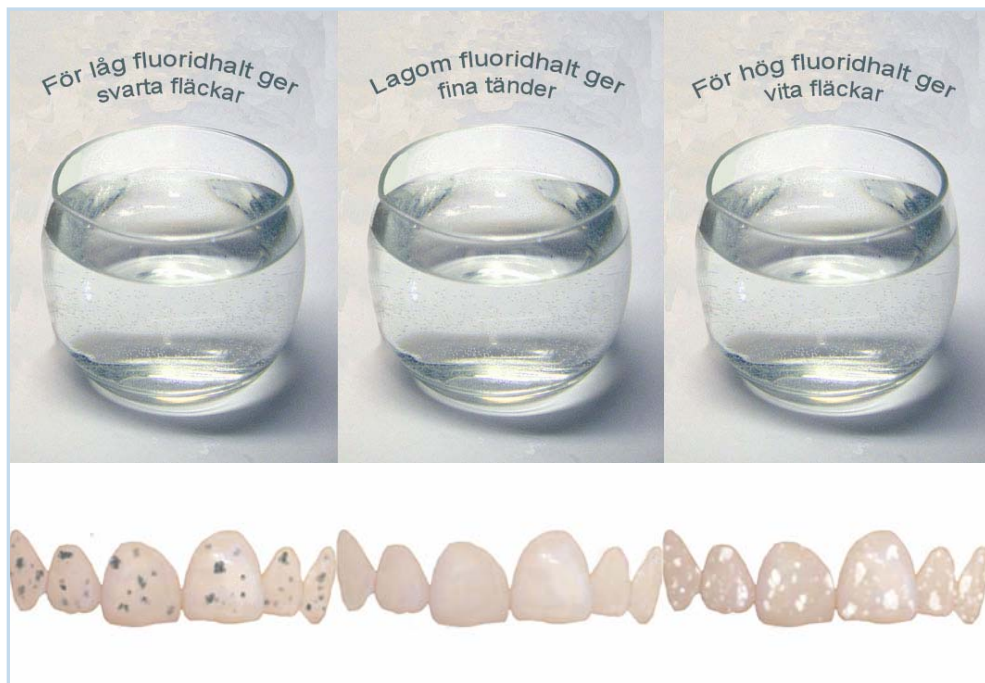
# Fluoridrening av dricksvatten

– en litteraturstudie

*Kenneth M Persson*

*Bo Berghult*

*Ann Elfström-Broo*



# 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 frivillig. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av 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:

*Ola Burström*, ordförande  
*Roger Bergström*  
*Bengt Göran Hellström*  
*Staffan Holmberg*  
*Pär Jönsson*  
*Peeter Maripuu*  
*Stefan Marklund*  
*Peter Stahre*  
*Jan Söderström*

Skellefteå  
Svenskt Vatten AB  
Stockholm Vatten AB  
Haninge  
Östersund  
Vaxholm  
Luleå  
VA-verket Malmö  
Sv kommunförbundet

*Asle Aasen*, adjungerad  
*Thomas Hellström*, sekreterare

NORVAR, Norge  
Svenskt Vatten AB

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan återopas 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  
E-post [svensktvatten@svensktvatten.se](mailto:svensktvatten@svensktvatten.se)  
[www.svensktvatten.se](http://www.svensktvatten.se)

*Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.*

<b>Rapportens titel:</b>	Fluoridrening av dricksvatten – en litteraturstudie
<b>Title of the report:</b>	Fluoride reduction in drinking water – a literature survey
<b>Rapportens beteckning</b>	
<b>Nr i VA-Forsk-serien:</b>	2003-15
<b>ISSN-nummer:</b>	1102-5638
<b>ISBN-nummer:</b>	91-89182-79-0
<b>Författare:</b>	Kenneth M Persson, Bo Berghult och Ann Elfström-Broo, SWECO VIAK AB
<b>VA-Forsk projekt nr:</b>	22-110
<b>Projektets namn:</b>	Fluorid i dricksvatten – förprojekt
<b>Projektets finansiering:</b>	VA-Forsk samt SWECO VIAK AB
<b>Rapportens omfattning</b>	
<b>Sidantal:</b>	32
<b>Format:</b>	A4
<b>Upplaga:</b>	800
<b>Sökord:</b>	Dricksvatten, fluorid, fluoridrening, omvänd osmos, nanofiltrering, aktiverad aluminiumoxid, Nalgon, fluoridkomplex
<b>Keywords:</b>	Drinking water, fluoride, fluoride reduction, reverse osmosis, nanofiltration, activated alumina, Nalgon, fluoride complexes
<b>Sammandrag:</b>	En litteraturstudie över olika metoder att rena dricksvatten redovisas i rapporten, där framför allt omvänd osmos och aktiverad aluminiumoxid för jonbyte jämförs med avseende på metodernas fluoridreningseffekt, driftkrav och kostnader. Alternativa reningsmetoder för fluoridrening och deras för- och nackdelar presenteras. Den teoretiska bakgrunden till fluoridfällning och fluoridkomplexering med aluminiumföreningar diskuteras, för att identifiera beredningssätt som kombinerar fällning och filtrering.
<b>Abstract:</b>	A literature survey of different methods for fluoride reduction in drinking water treatment is presented, where above all reverse osmosis and activated alumina for ion exchange are compared with respect to the effects, operational demands and costs of these methods. The advantages and disadvantages of alternative treatment methods are presented briefly. The theoretical background to fluoride precipitation and complexation with alumina is discussed, in order to identify treatment methods which combine precipitation and filtration.
<b>Målgrupper:</b>	Driftpersonal, VA-tjänstemän, miljötekniker, konsulter, myndighetsfolk, maskinentreprenörer i VA-branschen
<b>Omslagsbild:</b>	Foto Krister Carlsson, Svenskt Vatten AB
<b>Rapporten beställs från:</b>	Svenskt Vattens distribution, Box 262, 591 23 Motala. Finns även att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida <a href="http://www.svensktvatten.se">www.svensktvatten.se</a>
<b>Utgivningsår:</b>	2003
<b>Utgivare:</b>	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

## Sammanfattning

Sänkningen av tillåten fluoridhalt i dricksvatten från <6,0 mg/l till <1,5 mg/l medför att knappt hundra allmänna vattenverk kommer att behöva ändra sin dricksvattenproduktion senast den 25 december 2003.

Om inga alternativa råvatten med naturligt låga fluoridhalter finns att tillgå för spädning i vattenverket, måste det kompletteras med någon slags beredning. Fluorid är mycket svårt att rena bort, eftersom det är lösligt i vatten. Två reningsmetoder som fungerar är dels adsorption och jonbyte till aktiverad aluminiumoxid, dels omvänd osmos.

Aluminiumoxid fångar effektivt upp fluorid till dess att massan är mättad med fluorid. Först då börjar den läcka fluorid tillbaka till vattnet. Mättnadshalten fluorid är ca 2–15 g/kg aluminiumoxid-massa. Vattnets pH och alkalinitet sänks när det passerar ett aluminiumoxidsteg. Aluminiumoxiden kan läcka aluminium till det behandlade vattnet vilket höjer restaluminiumhalten och ökar risken för slambildning i dricksvattnet. Aluminiumoxiden kan regenereras med syra för förnyad behandling. Drift- och kapitalkostnader för ett aluminiumoxidsteg, men exklusive personal- och eventuella byggkostnader uppskattas till ca 1 kr/m<sup>3</sup> levererat dricksvatten.

Omvänd osmos släpper i princip inte igenom några molekyler alls mer än vatten. Fluoridreduktionen blir i det närmaste fullständig. Dock måste minst 1/5 av allt vatten ledas till avlopp för att undvika utfällningar och kristallisationer på membranet. Också nanofiltrering kan fungera för fluoridavskiljning, om kalcium, magnesium eller aluminium finns löst i vattnet. Då komplexbinds fluoriden till metalljonerna, som hålls tillbaka av nanofiltret. Beläggningshämmare blir ofta nödvändiga för att skydda membranerna från utfällningar. De doseras i råvattnet för att binda in flervärda metalljoner (Ca, Mg, Fe) från vattnet och sänker den fria koncentrationen av joner. Alternativt kan hårdhetsbildande joner jonbytas mot natriumjoner i en jonbytesavhårdare, eller så kan vattnets pH sänkas till <6,0 genom syratillsats, i kombination med ett sänkt vattenutbyte, dvs. att vatten går till avlopp. Produktionskostnaden exklusive personal och byggnader är 1–5 kr/m<sup>3</sup> för levererat dricksvatten från en membran-anläggning.

Den fria fluoridjonhalten i närvaro av aluminium sjunker med pH. Det bör vara möjligt att flocka och avskilja fluorid med membranteknik eller sandfilter.

## Summary

The reduction of maximum contaminant level for fluoride in drinking water from <6,0 mg/l to <1,5 mg/l causes a change of drinking water production methods in nearly 100 public water works in Sweden. The lower level is valid from December 25<sup>th</sup>, 2003.

If not the raw water can be diluted with other, naturally low-fluoride containing raw waters, some fluoride reduction method has to be implemented in the water work. Fluoride is difficult to remove from water, since it is highly soluble. Two treatment methods that work are ion exchange and adsorption to activated alumina, and reverse osmosis.

Activated alumina traps effectively fluoride until the alumina is saturated with fluoride. At that stage, it starts to leak fluoride back to the water. The fluoride saturation concentration is 2–15 g/kg activated alumina. The pH and alkalinity of the water is reduced when the water is treated. The activated alumina may leak alum to the treated water, which increases the risk of sludge formation in the piping system. The operational and capital cost for the activated alumina process, excluding costs for personnel and buildings, is about 1 SEK/m<sup>3</sup> distributed water.

Reverse osmosis membranes retains in principle all molecules but water. The fluoride reduction is virtually total, yet at least 1/5 of all the feed water must be led to drain, in order to avoid scaling and precipitation in the system. Also nanofiltration membranes may work for fluoride reduction, if calcium, magnesium and alum are dissolved in the water. The metal ions complex-bind the fluoride, and are retained by the nanofilter. Anti-scaling products are often necessary for protecting the membrane from scaling. The products are dosed in the feed entrapping divalent ions, thus reducing the free concentration of ions. Alternatively, the feed may be softened in an ion-exchange softener, or be treated with acid lowering the pH <6,0 in combination with a reduced recovery. The production cost, exclusive personnel and buildings, is 1–5 SEK/m<sup>3</sup> for distributed drinking water.

The free fluoride ion concentration decreases with decreasing pH in presence of alum. It should be possible to adsorb fluoride to alum and remove the flocks with membrane separation or rapid sand filtration.

## Förord

Fluorid är en liten jon med många märkliga egenskaper. Den illustrerar ganska väl Paracelcus (1493–1541) berömda konstaterande: *Alla ämnen är giftiga: det finns intet som inte är ett gift. Det kommer bara an på dosen.* Fluorid i rätt halt i dricksvatten motverkar karies, medan fel halt ger tandskador och till och med skelettskador.

Eftersom nära hundra olika kommunala dricksvattenverk i Sverige kommer att beröras av Livsmedelsverkets nya, strängare krav på tillåten fluoridhalt, finns det skäl att undersöka vilka möjligheter som kan vidtas i vattenverket för att sänka fluoridhalten i dricksvatten. Föreliggande litteratursammanställning är en översikt av de metoder som har redovisats i teknisk och vetenskaplig litteratur för fluoridavskiljning. Sammanställningen gör inte anspråk på att vara fullständig, men alla tekniskt – ekonomiskt rimliga processer finns redovisade.

Sammanställningen har utförts av Ann Elfström-Broo, Bo Berghult och Kenneth M Persson vid SWECO VIAK. Alla eventuella fel som föreligger i texten ansvarar vi för.

Vår förhoppning är att litteraturstudien kan vara till nytta när VA-huvudmännen beslutar om investeringar för fluoridrening de kommande åren. Det skulle vidare vara värdefullt att i fullskala testa de tre huvudreningssätt för fluoridavskiljning som vi i rapporten angett som de mest intressanta, innan eventuella beslut om investeringar fattas.

Till dem som hjälpt till med uppgifter och påpekanden i arbetet framföres härmed vårt hjärtliga tack. VA-Forsk och SWECO VIAK har finansierat studien, vilket också tacksamt noteras.

Malmö

Göteborg

Kenneth M Persson

Bo Berghult

Ann Elfström-Broo

# Innehållsförteckning

Bibliografiska uppgifter

Sammanfattning

Summary

Förord

<b>Bakgrund</b> .....	<b>1</b>
Fluorids kemiska egenskaper och dess förekomst i naturen .....	1
Fluorids hälsomässiga egenskaper .....	2
<b>Fluoridrening</b> .....	<b>3</b>
<b>Allmänt</b> .....	<b>3</b>
<b>Kemisk fällning</b> .....	<b>4</b>
Kalcium och fosfat.....	4
Aluminiumfällning.....	5
<b>Jonbyte och adsorption</b> .....	<b>5</b>
Allmänt .....	5
Aktiverad aluminiumoxid .....	6
Benkol .....	10
<b>Membranteknik</b> .....	<b>11</b>
Allmänt .....	11
Omvänd osmos och nanofiltrering .....	12
Beläggningshämmare (antiscalingprodukter) .....	14
Dialys .....	16
<b>Indunstning</b> .....	<b>16</b>
<b>Andra alternativ</b> .....	<b>17</b>
Komplexbildning av fluorid med efterföljande nanofiltrering .....	17
Komplexbildning av fluorid med efterföljande flockningssteg .....	19
Laboratiemässiga undersökningar .....	20
Sammanfattande synpunkter .....	21
<b>Referenser</b> .....	<b>22</b>

## Bakgrund

Med verkan från den 25 december 2003 kommer dricksvatten med en fluoridhalt överstigande 1,5 mg/l att klassas som otjänligt, enligt den nya dricksvattenkungörelsen (SLVFS 2001:30). SGU:s statistik för grundvattnets vattenkvalitet i Sverige indikerar att ett betydande antal vattentäkter berörs av den nya bestämmelsen (se tabell 1, nedan).

**Tabell 1.** Fluorid i svenskt grundvatten (Naturvårdsverket och SGU).

F (mg/l)*	% av jordbrunnar (totalt 1 322)	% av bergbrunnar (totalt 9 255)
<0,8	92	46
0,8–1,6	6	29
1,6	2	25
6,0	0,1	0,6
<b>Medianvärde</b>	0,2 mg/l	0,8 mg/l

Enligt branschorganisationen Svenskt vattens enkätsvar (2001) från medlemskommunerna 2001 hade 96 av de kommunala (allmänna) vattentäkterna en fluoridhalt överstigande detta gränsvärde. Eftersom det finns ca 2 000 kommunala vattentäkter blir andelen täkter med för hög fluoridhalt knappt 5 % av det totala antalet kommunala vattentäkter, vilket är något lägre än vad SGU:s statistik indikerar.

Fluoridhalten i grundvatten beror i huvudsak på berggrunden, utom i något enstaka fall när fluorid urlakas från deponerat slagg och avfallsprodukter från aluminiumsmältverk.

### Fluorids kemiska egenskaper och dess förekomst i naturen

Grundämnet fluor hör till halogenerna och är mycket reaktivt. Det förekommer bara som fluorid,  $F^-$ , i naturen och är det mest elektro-negativa av alla grundämnen, dvs. det har mycket lätt för att bli negativt laddat. Fluoridjonen har samma laddning och nästan samma storlek som hydroxidjonen ( $OH^-$ ). Det betyder att hydroxid och fluorid tämligen lätt kan byta plats i jonsammanhang, t.ex. i aluminium- eller kalciumkomplex. Många mineral innehåller fluorid. Jordskorpans fluoridhalt är ca 0,06–0,09 %.

Vissa mineral innehåller tämligen höga fluoridhalter, som flusspat, fosfatmineral, kryolit, apatit, mica eller hornblände (WHO 1986). Fluorit ( $CaF_2$ ) förekommer såväl i vulkaniska som sedimentära bergarter. Fluorid i högre halter uppmäts ofta vid vulkaner, jordgaser och termala vatten, särskilt om vattnets pH är högt.



Fluorid förekommer i alla vatten. Havsvatten innehåller omkring 1 mg/l fluorid, medan sötvattenhalten är något lägre. Medianhalten i grundvatten är 0,8 mg/l i Sverige i berggrund och 0,2 mg/l i jord. Fluoridlösligheten begränsas främst av vattnets kalciumhalt. Förekommer kalcium löst i vattnet fälls överskottsfluorid ut som fluorit ( $\text{CaF}_2$ ). Lösighetsprodukten för fluorit är  $3,9 \times 10^{-11} \text{ (mol/l)}^3$  vid  $20^\circ\text{C}$ . Om kalciumhalten är 1 mmol/l i vattnet, dvs. 40 mg/l, blir fluoridhalten 3,4 mg/l ( $0,18 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ). Därför begränsas fluoridhalten av kalcium i hårda vatten i en viss utsträckning. Om t.ex. kalciumhalten är 200 mg/l blir fluoridhalten 1,5 mg/l. Och omvänt, kan höga fluoridhalter förekomma i mjuka vatten och naturligtvis i grundvattentäkter där berggrunden innehåller fluoridrika mineral. Om grundvattnet passerar genom ett geologiskt skikt där jonbyte av kalcium mot natrium sker, kan också fluorid komma att lösas ut i vattenfas.

Globalt finns vatten med fluoridhalter  $>2 \text{ mg/l}$  i sedimentära bergarter som bildats i marin miljö, i vulkaniskt berg och i granit och gnejs. Höga fluoridhalter förekommer bland annat längs Afrikas medelhavskust, i Mellanöstern, längs den östafrikanska sprickan (Great Rift Valley) från Sudan till Malawi, i södra USA och i norra Indien längs Himalaya. Vissa av de östafrikanska sjöarna innehåller synnerligen höga fluoridhalter, t.ex. 1 640 mg/l i Elmentaitasjön i Kenya och 2 800 mg/l i Nakurusjön också i Kenya. Grundvattnet innehåller också höga halter fluorid. Av drygt 1000 grundvattenprover tagna i Kenya innehöll så många som 61 %  $>1 \text{ mg/l}$  fluorid och totalt 12 %  $>8 \text{ mg/l}$ . Samma förhållanden återfinns på vissa ställen i Indien, Sri Lanka och Kina (WHO 1996).

## **Fluorids hälsomässiga egenskaper**

Det finns vissa hälsoproblem med för stort fluoridintag. Vid måttliga halter i dricksvatten, vilket är  $0,7\text{--}1,2 \text{ mg/l}$ , minskar fluor i vatten risken för karies. Medveten fluorering av dricksvatten görs bland annat på vissa ställen i USA, Irland, Australien, Storbritannien och Österrike. Vid halter från ca  $1 \text{ mg/l}$  och högre kan fluorid ge upphov till benskörhet, fluoros. Fluorid är akutttoxiskt i halter omkring  $1\text{--}10 \text{ mg/kg}$  kroppsvikt, och dödligt i halter omkring  $14\text{--}140 \text{ mg/kg}$  kroppsvikt. (WHO, 1992; US-NRC, 1993).

Osteofluoros, när fluorid inlagras i skelettet och orsakar benskörhet och broskskador, verkar enligt epidemiologiska undersökningar inte förekomma när fluoridintaget är lägre än  $4 \text{ mg/d}$ . Redan vid ett intag om  $6\text{--}20 \text{ mg/d}$  ökar osteofluorosrisken och vid  $20\text{--}80 \text{ mg/d}$  kan benvävnaden komma att missbildas kraftigt, särskilt i lederna. Det finns inga indikationer på att fluorid i dricksvatten skulle kunna orsaka cancer.

WHO rekommenderar 1,5 mg/l som maximalt tillåten fluoridhalt i dricksvatten, med tillägget att halten kan sättas lägre i subtropiskt och tropiskt klimat där dricksvattenintaget är högt (WHO, 1993). EU accepterar WHO:s rekommendationer och anger också 1,5 mg/l som högsta tillåtna halt i dricksvattendirektivet (98/83/EG). USA:s miljömyndighet EPA anger dock 4,0 mg/l som maximalt tillåten halt (primary maximum contaminant level) och <2,0 mg/l som riktvärde (secondary maximum contaminant level). Humant fluoridupptag är delvis en funktion av personens näringsstatus. En frisk och välnärd person tar upp mindre fluorid än en undernärd.

## Fluoridrening

### Allmänt

För att avlägsna en förorening ur ett vatten kan i princip ett antal olika enhetsprocesser användas, såsom kemisk fällning, adsorption och jonbyte, extraktion, filtrering, destillation och elektrokemi. För vissa föroreningstyper kan också mikrobiologi utnyttjas.

De olika enhetsoperationerna ska inte förväxlas med processteg i normal vattenberedningen, eftersom de steg som där används ofta innefattar flera enhetsprocesser. Så utnyttjas till exempel såväl kemisk fällning som adsorption vid ett fällningssteg på ett vattenverk och även vid kolfiltrering är adsorption en viktig del av reningsresultatet. Ett luftningssteg kan innebära att lösta gaser ventileras bort, ett destillationssteg, men är också en elektrokemisk process i det att det tillförda syret oxiderar oxiderbara komponenter i vattnet.

Jonbyte betraktas ibland som en enskild enhetsprocess, men är i själva verket en adsorptionsprocess, där förvisso nya joner tillsätts från den fasta lösningen av bärmaterial, men där utbytet sker på grund av att föroreningen adsorberar bättre till bärmaterialet än den jon som lämnar till vattnet.

Fluoridjonens egenskaper, dess likhet i storlek med hydroxidjonen, dess kraftiga elektronegativitet och dess förmåga att bilda vätebindningar med vattenmolekylen, gör att den trivs mycket bra i vatten och därmed inte enkelt kan avskiljas.

De processer som finns beskrivna i litteraturen utnyttjar endera fällning, adsorption, eller filtrering genom membran. Dessa processer diskuteras nedan under respektive rubrik med angivande av kapaciteter och ungefärliga investerings- och driftkostnader. Som jämförelse diskuteras också en möjlig destillationsprocess.

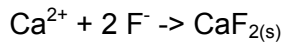
Intressant att konstatera är, att kombinationer av komplexbildning och endera fällning eller filtrering med exempelvis nanofilter inte finns beskrivna i litteraturen. För att beskriva relevansen i sådana processkombinationer har en kapiteldel ägnats en sådan diskussion.

## **Kemisk fällning**

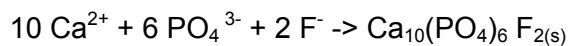
### **Kalcium och fosfat**

Fluorid bildar ett svårösligt salt med kalcium och fosfat, fluorapatit. Ett sätt att fälla fluorid är att tillsätta kalcium och fosfat i jonform till dricksvattnet i en reaktor och fälla ut kalciumfluorofosfat på ett bärarmaterial.

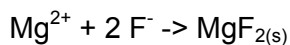
Utfällning av fluorit, kalciumfluorid:



Utfällning av fluorapatit, kalciumfluorofosfat:



Också magnesium fäller fluorid:



Kalcium och magnesium kan tillsättas som kloridsalter. Nackdelen med fluorit- eller apatitfällning är att kalcium måste tillföras i visst överskott. Det behandlade vattnet får därför en förhöjd hårdhet. Utfällningen går ganska långsamt, vilket medför att den hydrauliska belastningen i en reaktor inte bör överskrida 1 m/h. Någon slags groddpartiklar, som sand eller kol, måste också tillföras reaktorn för att tillräcklig utfällning skall åstadkommas. Om dock råvattnet är mycket mjukt kan en hårdhetshöjning vara önskvärd. Fluoritutfällning skulle kunna fungera för att reducera höga fluoridhalter i vatten. På grund av sin enkelhet är den också tillämplig i fältmässiga förhållanden.

Kostnaden för kalciumklorid är ca 2 000 kr/ton och natriumdivätefosfat ca 2 400 kr/ton. Kemikaliekostnaden för att fälla ut fluorid blir cirka 5 öre per kubikmeter behandlat vatten om 3 mg/l fluorid skall avskiljas.

Enkla men fungerande anläggningar för utfällning av fluorid har byggts i Tanzania och Kenya.

## Aluminiumfällning

Fluorid kan i viss utsträckning fällas ut genom tillsats av aluminiumjoner, vilket tillämpas i bland annat östra Afrika, under namnet Nalgonda. Mekanismen är att ett aluminiumsalt fälls ut i vatten och därvid bildar komplex med löst fluorid. Om exempelvis aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  tillsätts det fluoridhaltiga vattnet bildas aluminiumhydroxid som flockar ut och binder in lösta fluoridjoner i flockarna. Utfällningen sker vid måttligt lågt pH, ca 6. Vattnet behöver neutraliseras genom tillsats av lut, soda eller kalk. Eventuellt löst restaluminium filtreras bort i efterföljande filtersteg. De fluoridhaltiga flockarna är metastabila och måste avskiljas ganska snabbt efter det att de fällts ut.

Det behövs en hög aluminiumdos för att åstadkomma tillräcklig fluoridrening, men experiment krävs i varje enskilt fall för att fastställa rätt mängd. Dosen är dock som regel högre än 30 mg/l aluminium (Dahi et al. 1996).

## Jonbyte och adsorption

### Allmänt

Jonbytare är ett material som vid kontakt med en vattenlösning når en jämvikt mellan lösta joner i vattnet och bundna joner till jonbytesmaterialet. Med hjälp av jämvikten kan förhållandet mellan lösta joner och bundna joner beräknas, den så kallade jämviktskonstanten. Om jonbytesmaterialet har en hög jämviktskonstant för en viss jon kallas jonbytaren selektiv för denna jon och vice versa. Ju effektivare jonbytare, desto högre selektivitet. Selektiviteten beror dels på jonbytesmaterialet och dels på vilka joner som byts. Vissa joner är lättare att jonbyta än andra. I tekniska sammanhang kan bundna joner fås att lossna från jonbytarmaterialet genom att en vattenlösning med en hög koncentration av någon annan jon, t.ex. hydroxid eller klorid, pumpas genom jonbytaren. De bundna jonerna lossnar då – elueras – från jonbytaren, som laddas för en jonbytesprocess – regenereras.

Jonbytestekniken använder selektiva jonbytare där fluorid byts mot hydroxid. Jonbytet höjer det behandlade vattnets pH och kan därför åstadkomma oönskad kalkfällning om vattnets hårdhet är hög. Ett vanligt jonbytesmaterial är aktiverad aluminiumhydroxid. DOW anger att fluorid kan avskiljas selektivt i en katjonbytare som är regenererad med kalcium, varvid fluoriden avskiljs som fluorit (kalciumfluorid) i måttligt sur lösning. Som huvudregel är selektiviteten för fluorid ganska dålig i jonbytare: de flesta negativt laddade oorganiska jonerna är lättare att jonbyta än fluorid, se tabell 2 nedan.

**Tabell 2.** Exempel på selektivitet mot hydroxid för olika joner (DOWEX Ion exchange resins).

Jon	Selektivitet mot hydroxid (OH <sup>-</sup> )
Jodid (I <sup>-</sup> )	175
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	65
Cyanid (CN <sup>-</sup> )	28
Klorid (Cl <sup>-</sup> )	22
Vätekarbonat (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	6
Fluorid (F <sup>-</sup> )	1,6

### Aktiverad aluminiumoxid

Aktiverad aluminiumoxid (eng. activated alumina) består av aluminiumoxidkorn (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) som har värmts och bringats att expandera så att ytan kan fungera för adsorption. Som regel värmebehandlas gibbsit eller bayrit. Om fluoridhaltigt vatten passerar en filterbädd med aktiverad aluminiumoxid kan fluoriden adsorbära till oxidytan varvid hydroxidjoner i viss utsträckning frisläpps till vattnet. När alla inbindningsställen har fyllts med fluorid, börjar filterbädden läcka fluorid – bädden är mättad.

Enligt Ku och Chiou (2002) är adsorptionen av fluoridjoner till aluminiumoxiden en icke-specifik ytreaktionskontrollerad adsorption. Adsorptionshastigheten är av första ordningen med avseende på fluoridkoncentrationen, dvs. adsorptionen sjunker exponentiellt med tiden. Adsorptionsprocesserna är pH-beroende där bäst avskiljning erhålls i pH-intervall 5–7. I vatten löses en del av aluminiumoxiden upp och bildar lösliga komplex med såväl fluorid- som hydroxidjoner. I närvaro av sulfatjoner minskar adsorptionen av fluorid till följd av att lösliga aluminiumsulfatkomplex bildas.

Sorptions- och jonbyteskapaciteten är beroende på mängden aluminiumoxid och vattnets flöde genom filterbädden, men en normal mättnadsmängd är 1 g fluorid per kg aluminiumoxid. Vissa mätningar indikerar ännu högre mättnadsmängder. Enligt Hao och Huang (1986) kan så mycket som 15 g fluorid per kilogram aluminiumoxid-massa fångas upp. Vid dimensionering är troligtvis 1 g/kg ett försiktigt utgångsbud. Om råvattnet innehåller 3 mg/l och dygnsflödet är 100 m<sup>3</sup>/d, behövs då en filterbäddmängd om 300 kg aluminiumoxid per dygn för att avskilja all fluorid.

Det är möjligt att regenerera aluminiumoxiden. Fluoriden elueras och yttskiktet återaktiveras med hjälp av 2 á 3 bäddvolymer 1-procentig natronlut. Efter återaktiveringen neutraliseras aluminiumoxiden med mineralsyra, t.ex. 2-procentig svavelsyra. En begränsning med

aluminiumoxiden är att återaktiveringen inte är fullständig. Uppemot 1/3 av kapaciteten kan förloras vid varje regenerering, vilket innebär att motsvarande mängd ny aluminiumoxid behöver tillföras reningsanläggningen efter varje regenerering.

Ett stort arbete har lagts ned i Sollefteå kommun för att kontrollera fluoridreningseffekten med aktiverad aluminiumoxid (Lundgren 2002). Ett mindre vattenverk vid Ledingetorp kompletterades med en aluminiumoxidsteg i slutet av 2001. Alternativet filtrering genom aktiverad aluminiumoxid valdes eftersom filtermassans selektivitet var hög. Filtermassan Alcan AA-400G Fluograde finns kommersiellt tillgänglig och den är också regenereringsbar.

Filter med aktiverad aluminiumoxid dimensionerades efter antal filterbäddsomsättningar/h. I produktbladet anges upp till 12 filterbäddsvolymer/h vara möjligt att köra genom filtret med bibehållen fluoridavskiljning. I Ledingetorp dimensionerades för att verket skulle regenereras högst två gånger per år. I produktbladet anges att bindningskapaciteten för fluorid är 14 g F<sup>-</sup>/kg filtermassa. Därför fylldes filtret med 320 kg filtermassa, vilket beräknades kunna behandla ett råvatten med fluoridhalten 1,5 mg/l och flödet 3 m<sup>3</sup>/h, under minst 6 månaders drift. Dimensioneringen motsvarar en filterhastighet i drift på ca 7 bäddsvolymer/h. Selektiviteten visade sig inte vara total för fluorid. Vattnets pH och alkalinitet påverkades och restaluminium läckte från filtret till utgående vatten i viss utsträckning.

Före drift konditionerades den aktiverade aluminiumoxidmassan med aluminiumsulfat för att surgöra aluminiumet och fylla alla bindningsställen med sulfatjoner. Denna procedur utförs vid ett tillfälle, när ny filtermassa fyllts på i filtret:

1. 15 % aluminiumsulfatlösning fylls på i filtret och får stå under 1 timme.
2. Filtret töms på aluminiumsulfatlösning
3. Filtret backspolas med vatten

Anläggningen driftsattes under sommaren 2002. Mätningar av råvatten- och renvattenkvalitet gjordes regelbundet under perioden juli till september 2002. När vattnet passerade filtermassan sjönk fluoridhalten från 1,5 till 0,15 mg/l.

**Tabell 3.** Vattenkvalitet i råvatten (\*) och renvatten vid Ledingetorps vattenverk (Lundgren 2002).

	F	Alk	pH	Sulfat	Al	Volym	Tot avskiljd fluorid	Bundet i filter- massa
Datum	mg/	mg/l		mg/l	mg/l	m <sup>3</sup>	g F	g F/Kg massa
02-07-18*	1,5	65	7,7	12	0,01	0	0	0
02-07-18	0,15	8,5	5,6	100	0,32	30	45	0,14
02-07-23	0,11	6,9	5,9	69	0,15	167	251	0,78
02-07-24	0,14	5	5,5	74	0,23	207	311	0,97
02-07-30	0,1	12	6	55	0,01	373	560	1,75
02-08-22	0,1	36	6,9	35	0,01	675	1012	3,2
02-09-26	0,29	74	7,4	19	0,01	774	1161	3,6
02-09-30	0,77	67	7,8	14	0,011	902	1353	4,2
02-10-03	1,2	72	7,7	13	0,01	1003	1505	4,7

Fluoridavskiljningen fungerade väl och gav en nästan fullständig avskiljning fram till dess att filtermassan mättats med fluoridjoner, vilket vid alkaliniteten 65 mg/l, inträffade vid en bindningskapacitet av ca 4,0 g/kg filtermassa, eller knappt 1/3 av den teoretiskt maximala fluoridbindningskapacitet enligt tillverkaren. Alkaliniteten sjönk kraftigt sedan vattnet passerat den aktiverade aluminiumoxiden. Antigen jonbyte aluminiumoxiden vätekarbonat mot hydroxid, eller så förbrukade vätekarbonatjoner hydroxid under bildande av karbonat. Också pH sjönk. Sulfathalten steg också, kanske som en följd av jonbytet. Aluminiumoxiden läckte aluminiumjoner under den första veckans drift så att gränsen för tjänligt med anmärkning överskreds (>0,1 mg/l) i det behandlade vattnet. Att vattnet stod stilla i filtermassan i upp till 10 timmar påverkade inte dess kvalitet. Inte heller märktes skillnad i kvalitet omedelbart efter en filterspolning jämfört med kvaliteten efter en eller två timmars drift.

I en rapport från US EPA redogör Rubel och Woosley (1978) för erfarenheter från två fluoridreningsverk i USA där aktiverad aluminiumoxid används (Rincon Water Co, Arizona och Lake Tamarisk Water Plant, Kalifornien). Vid pH mellan 5 och 6 kan ungefär 5 000 g fluorid avskiljas i 1 m<sup>3</sup> aluminiumoxid. Om pH stiger till 7 sjunker reningskapaciteten till ungefär 1000 g/m<sup>3</sup> fluorid i aluminiumoxid. Vid regenereringen bör filtermassan först backspolas vid drygt 20 m/h under 6–10 minuter för fullständig fluidisering. Därefter elueras fluorid i två separata behandlingssteg med hjälp av 1-procentig natronlut vid ett flöde på ca 4,5–5 m/h. Första steget består i uppströms lutbehandling under ca 30 minuter följt av renspolning med vatten. Filterbädden dräneras sedan på vatten, varefter ett andra elueringssteg med lut, denna gång nedströms, genomförs under ytterligare 30 minuter. Slutligen spolas bädden igen och neutraliseras med råvatten som pH-justerats till pH 2,5. Neutralisationen måste genomföras snabbt för att inte för mycket aluminium skall hinna lösas ut i vattnet.

Aktiveringen är viktig för fluoridavskiljningen, vattnets pH är ännu viktigare. Högst fluoridavskiljning sker vid ett pH omkring 5. Det kan vara värt att pH-justera det fluoridhaltiga vattnet i vattenverk till detta pH för att öka reningskapaciteten. Då måste dock också vattnets pH höjas efter fluoridrening. Kemikalieförbrukningen beror på hur hårt buffrat vattnet är, men som regel är alkaliniteten i fluoridrika vatten ganska låg. Vid en alkalinitet på 60 mg/l och ett pH på 7,5 i råvattnet, åtgår ungefär 1 mmol/l syra för att sänka pH till under 6, och lika mycket för att höja det behandlade vattnets pH till 7,5–7,7. Räknat som 96 % svavelsyra och 50 % natronlut, blir kemikalietillsatsen 28 ml/m<sup>3</sup> syra och 52 ml/m<sup>3</sup> lut.

Marknadspriset för 1 kg aktiverad aluminiumoxid är i storleksordningen 50 kr exklusive moms. För att få en ungefärlig uppfattning om kostnaden för att behandla fluoridhaltigt dricksvatten kan man anta en anläggning som skall dimensioneras för 1 000 m<sup>3</sup>/d dricksvatten, där hälften av flödet skall behandlas i en aktiverad aluminiumoxidbädd. Om vidare en fluoridhalt om 2 mg/l antas och fluoridhalten i behandlat vatten skall vara 1 mg/l, måste 1 000 x (2–1) = 1 000 g/d fluorid adsorberas. Om 5 000 g fluorid fångas in i 1 m<sup>3</sup> aluminiumoxid, fordras 200 l filtermassa per dygn. Skall filtret regenereras en gång per månad, behövs 200 l/d x 30 d = 6 000 l filtermassa, eller 6 m<sup>3</sup>. Aluminiumoxid har en bulkdensitet omkring 0,74 kg/l, varför filtermassan väger 4,44 ton och kostar 220 kkr i inköp. Antag att filtermassan håller i 6 år. Då måste 1/6 av massan omsättas varje år i genomsnitt, till en kostnad på 35 kkr/år. En filteranläggning med filter, kemikaliedoseringspumpar och övervakningsutrustning för 500 m<sup>3</sup>/d torde kosta ungefär 1,6 Mkr, vilket med en annuitetsfaktor på 6 % ger en kapitaltjänstkostnad på 96 kkr/år. Kemikalieförbrukningen för pH-justering blir 14 kr/d för syra och 47 kr/d för lut, vilket totalt ger en kemikaliekostnad på 22 kkr/år.



Om vidare kostnaden för en regenerering antas vara 500 kr (6 kkr/år), blir om den sammanlagda tillkommande årliga kostnaden för att behandla fluoridhaltigt vatten (35 + 96 + 22 + 6) kkr = 159 kkr/år. Så levereras ungefär 365 x 1 000 m<sup>3</sup>/år dricksvatten. Kostnaden per levererad kubikmeter vatten blir således ungefär 0,45 kr. Inkluderas extra kostnader för personal och service, blir sannolikt den totala tillkommande kostnaden i storleksordningen 1 kr/m<sup>3</sup>.

Många naturliga mineral kan jonbyta fluorid i vattenlösning, bland dem magnesit, apophyllit, natrolit, stilbit, clinoptilolit, gibbsit, goethit, kaolin, halloysit, bentonit, verimiculit, olika zeoliter, serpentin, och flera lermineral (se vidare Bjorvarn *et al.* 1998, Maruthamuthu och Venkatanarayana 1987, Singano *et al.* 1997). Vid jonbytet frigörs hydroxidjoner från mineralen, medan fluorid binds in. Den naturliga jonbyteskapaciteten kan öka om mineralen värmebehandlas, torkas eller tvättas i lut eller syra. Dock är behandlingen ganska extensiv och fordrar därför stora ytor och volymer för att fungera.

Effekten av ett pålagt elektriskt fält över en kolonn med aktiverad aluminium har undersökts av Lounici *et al.* (1997) med avsikten att om möjligt öka fluoridreduktionsgraden. I undersökningen testades tre olika aktiverade aluminiumoxider (sur, basisk och neutral) där det visade sig att den sura var mest lämplig för fluoridreduktion. Med en pålagd elektrisk spänning över kolonnen på 100 mV (relativt normalelektroden) ökade kapaciteten med cirka 60 % då försöken gjordes vid ett pH-värde på 5,6. Vid högre eller lägre pH-värden sjunker reningsförmågan något. En sämre avskiljning erhålls också i hårda vatten, vilket förklaras med en konkurrens mellan fluoridjoner och karbonatsystemets joner om de aktiva ställena på aluminium-oxiden. Dock erhålls bättre resultat för samtliga försök då aluminium-oxiden kompletterats med ett pålagt elektriskt fält.

I en integrerad biologisk och kemisk behandlingsprocess har vatten med såväl höga nitrat- som fluoridhalter behandlats (Mekononen *et al.*, 2001). Nitrat reduceras genom denitrifikation vilket efterföljs av fluoridrening med aktiverad aluminiumoxid. Metoden visades sig lovande för nitrathalter upp till 80 mg/l och fluoridhalter upp till 15 mg/l. Efter denna behandling var vattenkvalitetsparametrarna inom tillåtna gränser men en efterföljande pH-justering, filtrering och desinficering rekommenderas.

## **Benkol**

Benkol är en relativt gammal fluoridreningsmetod, som använts i USA sedan 1940-talet (AWWA 1971). Benkol är ben som kolats vid hög temperatur utan lufttillförsel. Återstoden av en sådan behandling blir porös och svart. Om detta material krossas fås ett filtermedium som består av 55–80 % kalciumfosfat, 5–10 % kalciumkarbonat och ca 10 % aktivt kol. Kombinationen av kalciumfosfat och aktivt kol gör

benkol mycket selektivt för fluorid. Mekanismen bakom denna selektivitet antas vara att kalciumfosfaten huvudsakligen föreligger som hydroxiapatit,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , där hydroxidgrupperna kan jonbytas mot fluorid. Detta är för övrigt samma reaktion som sker i ben- och tandvävnad, vilket ju är gynnsamt mot karies om jonbytet sker i måttlig omfattning, men förödande för skelettet om jonbytet är omfattande. Benkolskvaliteten är central för reningseffekten. Ett undermåligt benkol ger dålig smak och lukt åt vattnet, i ogynnsamma fall kan vattnet smaka ruttet kött. (Jacobsen och Dahi 1998).

Reningseffekten är pH-beroende, med en ökad avskiljning av fluorid vid måttligt surt pH, ca 5–6, jämfört med alkaliskt pH. Benkolets adsorptionskapacitet är beroende av hur kolet preparerats, men uppskattningsvis 20 g/kg fluorid kan adsorbera till kolet, vilket är något högre än vad som gäller för aktiverad aluminiumoxid. Det är dock på sin plats att dimensionera med en säkerhetsfaktor på 10, för att kompensera för flödes- och vattenkvalitetsvariationer, dvs. 2 g/kg. Man kan möjligen använda ännu högre värden. Så anger t.ex. Bregnhøj *et al.* (1997) att adsorptionskapaciteten är 4 g/kg. Om råvattnet innehåller 3 mg/l och dygnsflödet är 100 m<sup>3</sup>/d, behövs då en filterbäddmängd om 150 kg benkol per dygn för att avskilja all fluorid. Så länge adsorptionskapacitet föreligger, kan det behandlade vattnet antas innehålla <0,1 mg/l fluorid.

Det är inte så lätt att hitta leverantörer av benkol i Sverige. Kostnaden för benkol kan försiktigt uppskattas till 10 kkr/ton. Benkol kan regenereras genom att fluoriden i kolet elueras med 1 % lutlösning, följt av rensspölning och eventuellt neutralisering av överskottslut med mineralasyra (AWWA 1971).

I en indisk undersökning jämfördes adsorptionsförmågan hos benkol från olika djur och fisk med andra billiga adsorbentmaterial såsom flygaska, tegeldamm och träkol. Försöken gjordes i laboratorieskal vilka visade att det kanske mest lovande materialet var fiskbenskol (Nemade *et al.*, 2002).

## **Membranteknik**

### **Allmänt**

Vi består alla av membran. Runt cellen finns ett flytande dubbelt fosfolipidskikt som innehåller en mängd membranproteiner. Detta skikt kallas cellmembran och det skiljer av cellens innandöme från den yttre världen. Barriären hindrar stora molekyler, men inte salt eller vatten från att passera. Njurarna är ett annat exempel på biologiska membran. De filtrerar bort förorenande ämnen i blodet och bidrar till att reglera vattenmängden i organismen.

Från de biologiska systemen har teknikerna hämtat begreppet membran. För oss är de delvis genomsläppliga syntetiska mycket tunna separationsskikt med mycket liten porstorlek,  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  m eller i vissa fall inga porer alls. Eftersom inte alla membran har porer talar man helst om membran då man avser separationsskiktet och inte filter. Filter är nämligen per definition porösa. I framför allt amerikansk litteratur kan man dock fortfarande hitta beteckningen hyperfiltration om omvänd osmos (se grundligare översikt i Mulder, 1991).

Den tryckdrivna vätskeseparationen, där denna således sker utan någon fasövergång, indelas i huvudgrupperna: omvänd osmos (reverse osmosis, RO), ultrafiltrering (UF) och mikrofiltrering (MF). Ett mellanting mellan RO och UF är nanofiltrering (NF). Membranen är indelade efter storleken av det som separeras. MF avskiljer suspenderat material och bakterier, i storleksordningen mikrometer eller större. UF avskiljer kolloider och organiska makromolekyler, som cellulosa, stärkelse och proteiner, i storleksordningen nanometer eller större. RO avskiljer lösta salter och lågmolekylärt organiskt material, i storleksordningen ångström eller större. NF avskiljer selektivt divalenta och polyvalenta joner från monovalenta (till exempel  $\text{Ca}^{2+}$  från  $\text{Na}^+$ ).

Det som passerar genom membranet kallas permeat, medan den återstående resten kallas rejekt, retentat eller koncentrat. Membranfiltrering är som regel mycket skonsam mot lösningen, eftersom den kan genomföras vid låga temperaturer och sker utan någon fasövergång.

Matarlösningen leds över membranytan antingen vinkelrätt mot membranet, vilket kallas konventionell filtrering, vanlig filtrering och ibland dead-end-filtrering, eller längs med membranet, vilket kallas tangentiell filtrering eller cross-flow filtrering. RO och NF används huvudsakligen i tangentiell version, med en cirkulationshastighet mellan 2 och 4 m/s för vätskan. En högre cirkulationshastighet ger oftast högre kapacitet, eftersom koncentrationspolarisationen minskar. Den innebär naturligtvis också en högre driftkostnad. Polarisationen uppstår då ämnen konvektivt transporteras fram till membranet snabbare än de diffunderar tillbaka.

### **Omvänd osmos och nanofiltrering**

Vad är osmos? Salter lösta i vatten ger upphov till ett så kallat osmotiskt tryck. Trycket ökar med ökande salthalt. Vattenflödet går från lågt osmotiskt tryck till högt osmotiskt tryck. En gurka i saltlake skrumprar. Havsvatten från Atlanten med en salthalt på 3,5 % har ett osmotiskt tryck på 28 bar.

Vattenrening med hjälp av omvänd osmos fungerar på så sätt att vatten trycksätts till ett tryck som är högre än vad vattnets saltkoncentration ger för osmotiskt tryck. Man vänder om flödet, alltså omvänd osmos (engelska reverse osmosis, RO). Om det trycksatta vattnet kommer i kontakt med ett membran, pressas de ämnen som förmår att tränga igenom polymerhinnan ut på dess baksida. Ämnena permeerar membranet (därför *permeat*). Resten av vattnet och alla de salter och andra ämnen som hålls tillbaka av membranet stannar kvar på den trycksatta sidan av membranet och leds bort som *retentant*. I omvänd osmossammanhang brukar ungefär  $\frac{1}{4}$  bli retentat, medan  $\frac{3}{4}$  blir permeat. För att producera 1 l renvatten, åtgår då ungefär  $1/(\frac{3}{4}) = 1,33$  l råvatten.

Ämnen som pressas igenom ett RO-membran är framför allt vattenmolekyler, natriumjoner i viss utsträckning och kloridjoner i ännu mindre utsträckning. De ämnen som stannar kvar är metalljoner, salter och organiska föreningar, som bekämpningsmedel, syror m.m., samt en massa vatten som inte hunnit pressas över. Efterhand som vattnet pressas bort ökar koncentrationen av de ämnen som hålls tillbaka av membranet, eftersom det blir mindre vatten kvar. Då ökar också risken för att salter kan börja fällas ut, kristallisera, på membranet. På engelska kallas sådan utfällning för *scaling*. Det är framför allt kalciumkarbonat och kalciumfluorid som kan ställa till utfällningsbekymmer.

För att avskilja fluorid fordras egentligen ett RO-membran, eftersom fluoridjonen är liten och monovalent. Men också NF kan ha förutsättningar att fungera om aluminium, kalcium eller magnesium är lösta i vattnet. Eftersom NF-membran håller tillbaka polyvalenta joner, ackumuleras aluminium, magnesium och kalcium vid membranytan. Den ökade koncentrationen medför troligtvis att fluoridjoner lättare binds in, vilket innebär att bara låga halter fluorid läcker över till permeatet. Koncentrationspolarisationen innebär att den faktiska halten av metalljoner vid membranytan är minst 10 gånger högre än i vattnet. Vid en hårdhet över ca 20 mg/l kalcium, eller ca 2,8 °dH, fångas fluoriden effektivt av membranet.

Den drivande kraften är ett pålagt tryck som är större än lösningens eget osmotiska tryck, vanligen 15–60 bar för RO och 2–8 bar för NF, normalt flux är 20–40 l/m<sup>2</sup>h, och elbehovet till pump 0,3–1 kWh/m<sup>3</sup> framställt rent vatten för RO och 0,1–0,3 kWh/m<sup>3</sup> för NF.

Keskitalo *et al* (2002) beskriver en nanofilteranläggning för reduktion av humus, aluminium och fluorid vid Mynämäkis vattenverk i sydöstra Finland. Anläggningen driftsattes i slutet av 2001 och har en kapacitet på 40 m<sup>3</sup>/h. Råvattnet innehåller ungefär 1,9 mg/l TOC, fluoridhalten är 2,8 mg/l och aluminiumhalten 1 mg/l. Efter rening i NF-anläggningen, höll permeatet dricksvattenkvalitet. Fluoridhalten sjönk till 0,5 mg/l och aluminiumhalten till 0,04 mg/l. Samtidigt minskade halten totalt

lösta ämnen (TDS) från 140 mg/l till 60–70 mg/l. De använda membranerna var Filmtec NF270-400.

Kostnaden för membranläggningar består av investeringskostnad och driftkostnad. Antag, som ett räkneexempel, att en anläggning för att producera 1000 m<sup>3</sup>/d avfluoridiserat dricksvatten skall installeras, se tabell 3 nedan. 1000 m<sup>3</sup>/d motsvarar 42 m<sup>3</sup>/h. Antag vidare att fluoridhalten är 2 mg/l, men skall sänkas till 1 mg/l. Då bör anläggningen dimensioneras för minst 21 m<sup>3</sup>/h renvatten.

Investeringskostnaden för en RO-anläggning med denna renvattenkapacitet (21 m<sup>3</sup>/h) uppgår till ca 1,9 Mkr. Motsvarande NF-anläggning blir något billigare, eftersom NF arbetar inom ett lägre tryckområde.

RO-membran fordrar att vattnet trycksätts till minst 10 bar medan NF-membran kan klara sig vid 3–6 bars tryck. Driftkostnaden består av viss tillsyn, ca 1 h/d, tryckstegring och membranutbyte vart femte år. Av inpumpad vattenvolym nyttiggörs ca ¾. Resten leds till avlopp. Detta innebär att ca 28 m<sup>3</sup>/h skall tryckstegras. Vid en pumpverkningsgrad om 0,7 krävs en pumpeffekt om ca 11 kW till en kostnad om ca 7 kr/h, eller 0,3 kr/m<sup>3</sup> renvatten för en RO-anläggning och ungefär hälften för en NF-anläggning.

Kostnaden för utbyte av membran uppgår till ungefär 0,5 Mkr vart femte år, eller ca 0,1 Mkr/år. Ofta kan vattnets hårdhet ställa till utfällningsproblem i ett RO-system, eftersom kalciumfluorid bildas vid membranytan. Vid detaljprojekteringar får undersökas om möjligen någon skyddskolloid behöver doseras i råvattnet för att minska risken för igensättningar.

### **Beläggningshämmare (antiscalingprodukter)**

Beläggningshämmare blir ofta nödvändiga för att skydda membranerna från utfällningar. Beläggningshämmare är produkter med låg akutgiftighet och låg ekotoxicitet, som innehåller organiska fosforföreningar eller organiska komplexbindare av typen EDTA eller polyakrylater. De är dock måttligt frätande på grund av lågt pH (frätande, riskfras Xi) och kan vara skadliga för ögonen vid stänk (riskfras R41). I utspädd form saknar de dessa egenskaper. Miljömässigt påverkas emellertid recipienten alltid på minst två sätt av beläggningshämmare: är den fosforhaltigt genererar utsläppet ett fosfortillskott; allt utsläpp ger upphov till en ökad syreförbrukning i vattnet, om än liten.

Det är kemikalieleverantören som skall tillse att beläggningshämmaren finns registrerad hos Kemikalieinspektionen i myndighetens Produktregister om det blir aktuellt att använda den. Enligt Miljöbalkens 14 kap. (SFS 1998:808) skall alla kemiska produkter

som tillverkas i eller förs in till Sverige skall vara registrerade där. I förordningen (1998:941) om kemiska produkter och biotekniska organismer finns bestämmelser om skyldigheten att anmäla och i en bilaga till förordningen redovisas vilka slags produkter som ska anmälas. I Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 1998:8) finns närmare uppgifter om vem som ska anmäla, vad som ska anmälas och när produkthanmälan ska göras.

Vidare skall produkterna godkännas för användning i vattenverk enligt SLV FS 1993:35 §11. Det är Livsmedelsverket som utfärdar tillstånd. Enligt uppgift från Livsmedelsverket finns inga skriftliga tillstånd utfärdade ännu, men de kommer snart.

Alternativt kan hårdhetsbildande joner, speciellt kalcium och magnesium, jonbytas mot natriumjoner i en jonbytesavhårdare. Saknas hårdhetsbildande joner sker heller ingen utfällning av mineral på membranytan. En jonbytare för exempelvis 28 m<sup>3</sup>/h kostar ungefär 250 kkr i inköp och saltet ungefär 25 kkr/år.

Ett annat alternativ är att sänka pH eller renvattenutbytet i membran-anläggningen. Genom att t.ex. sänka pH till 6,0 minskar utfällningsrisken av kalciumkarbonat och järnkarbonat. Om utbytet sänks så att inte koncentrationen av hårdhetsbildande salter hinner stiga minskar risken för utfällningar.

Jonbytesavhårdaren förbrukar koksalt, i storleksordningen ca 200 g/m<sup>3</sup>. Alternativet med pH-justering förbrukar syra och lut. Ett minskat utbyte innebär att en större mängd vatten måste ledas till avlopp och en mindre andel vatten komma att utnyttjas till dricksvatten. I varje enskilt fall bör därför en teknisk-ekonomisk optimering göras för att välja rätt metod för förbehandling om membrantechnik avses väljas.

Kostnaden för färdigberett vatten, om fluoridhalten antas sänkas från 2,0 till 1,0 mg/l, blir då ungefär 1 kr/m<sup>3</sup> distribuerat vatten, eller ca 2 kr/m<sup>3</sup> RO-behandlat vatten, se tabell 4. Skulle vattnet behöva förbehandlas med avhårdning, pH-justering, beläggningshämmare el. dyl., tillkommer 0,10–0,50 kr/m<sup>3</sup> levererat dricksvatten.

**Tabell 4.** Årlig kostnad för en RO-anläggning med en renvattenkapacitet på 21 m<sup>3</sup>/h

Kostnadsslag	Anmärkning	Årlig kostnad, SEK
Investering: 1,9 Mkr	Annuitet, 10 %	190 000
Drift: 11 kW el under 23 h/d	Rörligt elpris 0,50 kr/kWh	46 000
Underhåll	100 arbetstimmar/år á 250 kr	25 000
Membranbyte		100 000
Totalt		361 000

### Dialys

Donnan-dialys har undersökts som metod för att reducera fluoridhalten från vatten (Hichour *et. al.*, 2000) I undersökningen användes ett DSV-anjonmembran. För att fluoridhalten inte skulle överstiga gränsvärdet 1,5 mg/l komplexbinds fluoridjonerna med Al<sup>3+</sup>-joner i mottagarlösningen. Närvaro av andra naturligt förekommande joner såsom vätekarbonat, klorid, sulfat, natrium, kalium, kalcium och magnesium störde inte fluoridreningen. Däremot sjunker alkaliniteten och pH-värdet väsentligt och kloridhalten ökar. Enligt författarna lämpar sig metoden bäst för relativt låga fluoridhalter.

### Indunstning

Självklart kan ett fluoridhaltigt vatten indunsta. Det finns några olika indunstningssystem, men för dricksvattenproduktion är flerstegs lågtrycksindunstare (eng. multistage flash evaporator) de vanligaste. Då förvärms det vatten som skall indunsta till 80–85°C varefter det pumpas in i seriekopplade indunstare med successivt lägre undertryck. En del av det inpumpade vattnet förångas i varje delsteg, men kondenserar på värmemetuberna i nästa steg så att det mesta av ångbildningsvärmets återförs till råvattnet. Detta leds in i en ny indunstare där trycket är ännu lägre, vilket gör att ytterligare en del vatten förångas. Totalt kan 20–30 % av vattnet förångas om 8–10 indunstare är seriekopplade. Tack vare de många stegen och det låga trycket blir energiåtgången måttlig och energibehovet för att avdunsta 1 m<sup>3</sup> vatten mindre än 1/4 av behovet vid vanlig kokning. Anläggningskostnaden blir betydande, varför tekniken passar bäst till stora produktionsanläggningar. Ångbildningsvärmets för 1 kg vatten vid 100°C är 2 257 kJ (0,63 kWh). Med energieffektiv produktion räcker detta till 4 kg, men energibehovet per liter blir ändå ca 0,16 kWh, som vid en energikostnad om 25 öre/kWh betyder att energikostnaden per behandlad kubikmeter blir 39 kr. Troligtvis blir driftkostnaden för hög för att vara konkurrenskraftig jämfört med andra separationsmetoder.

## **Andra alternativ**

Ovan har de processer som tas upp i litteraturen och som idag tillämpas på vattenverk där fluoridhalten är ett problem behandlats. Det faktum att inte kombinationsprocesser mellan komplexbildning av fluoridjonen och ett efterföljande steg finns med ska inte tas som en inteckning för att vägen skulle vara oframkomlig, utan snarare att problemställningen är relativt ny och hittills outredd.

## **Komplexbildning av fluorid med efterföljande nanofiltrering**

En anledning till att användandet av omvänd osmos ter sig kostsamt som avskiljningsprocess är den betydande energikostnad som åtgår för att trycka vattnet genom membranet. Också membranen är relativt kostsamma. Genom att använda glesare membran reduceras båda dessa kostnader. Emellertid är fluoridjonen för liten att utan komplexbildning avskiljas genom nanofiltrering.

Fluoridjonen är som påpekats mycket elektronegativ och är därför att betrakta som en hård Lewis bas. Detta innebär att fluoridjonen företrädesvis bildar föreningar av joniskt slag, vilka vanligen är lösliga i vatten på grund av vattnets polära egenskaper. Det finns emellertid undantag.

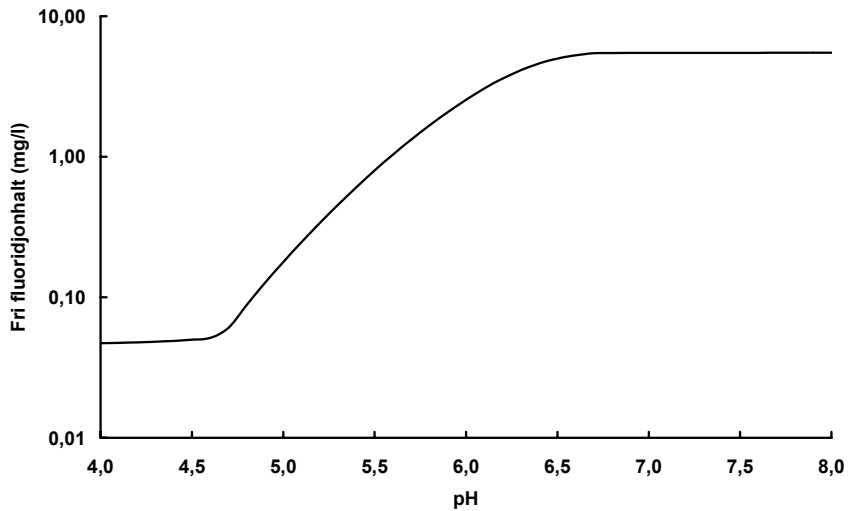
Aluminiumjonen bildar en serie starka komplex med fluoridjoner. Dessa aggregat kan sannolikt bli av en storleksordning som innebär att avskiljning med nanofilter blir möjlig. Teoretiska beräkningar, där halten av fluoridjon och de olika fluoridkomplexen redovisas som funktion av pH indikerar att den fria fluoridjonhalten avtar med pH och att det torde vara möjligt att uppfylla de nya kraven på fluoridjonhalt i vattnet om aluminiumfluoridkomplexen kan avskiljas.

Inom ramen för denna litteraturstudie har en del kompletterande beräkningar gjorts i avsikt att söka beskriva också det naturliga organiska materialets roll i sammanhanget. Generellt sett är det organiska materialet i sig en god komplexbildare för katjoner, vilket innebär att en andel av tillsatt aluminium kommer att binda till organiskt material och därigenom göra den otillgänglig för komplexbildning mot fluoridjonen.

Dessvärre finns inte komplexkonstanter tillgängliga för vare sig aluminiums eller kalciums komplexbildning mot organiskt material, varför kvalificerade uppskattningar av inverkan har fått göras. Utgångspunkten har då varit komplex med samma funktionella grupper som föreligger på det organiska materialet. Det bör därför påpekas att resultatet av de resulterande beräkningarna bara ska ses som en indikation på det organiska materialets inverkan.

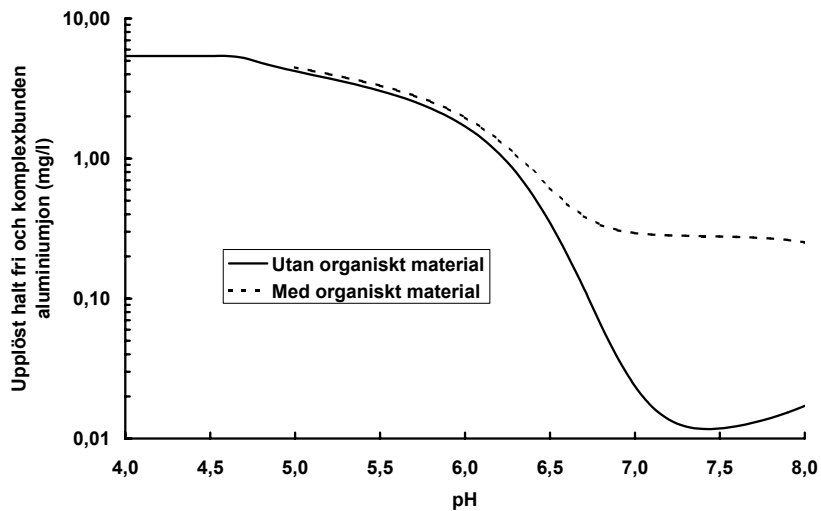


I figur 1 presenteras restfluoridhalten som funktion av pH i en vattenkvalitet motsvarande 60 mg/l  $\text{HCO}_3^-$  och 20 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ . Totala aluminiumhalten är ansatt till 5,4 mg/l och totala fluoridjonhalten 5,7 mg/l. Fluoridjonhalten är enligt beräkningarna oberoende av mängden organiskt material i vattnet om aluminiumhalten är tillräckligt hög, vilket självfallet talar för att metoden att komplexbinda fluoridjonerna kan te sig verkningsfull.



**Figur 1.** Fri fluoridjonhalt som funktion av pH.

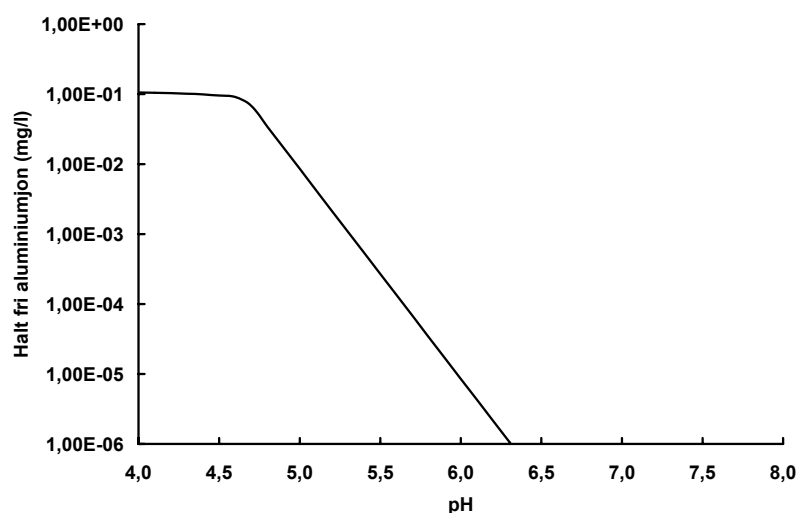
Tittar man specifikt på halten upplöst fri och komplexbunden aluminium påverkas denna dramatiskt av ett tillskott av organiskt material. I figur 2 framgår denna effekt för en halt av organiskt material som motsvarar i storleksordningen 10 mg/l räknat som TOC.



**Figur 2** Restaluminiumhalten som funktion av pH utan och med organiskt material motsvarande 10 mg/l TOC.

Effekten är självfallet mindre vid lägre halter organiskt material.

Jämförs figur 1 och 2 är emellertid effekten av organiskt material på restaluminiumhalten av underordnad betydelse, eftersom ett pH-värde bör eftersträvas där denna halten är hög oberoende av pH. Dessbättre är dock även aluminium till största delen komplexbunden i vattnet varför den bör kunna avlägsnas i membranfiltreringen. I figur 3 visas den fria aluminiumjonhalten som funktion av pH. Denna är liksom fluoridjonhalten oberoende av halten organiskt material.



**Figur 3** Den fria aluminiumjonhalten som funktion av pH.

Som framgår av figur 3 är halten redan vid pH = 5 i en storleksordning borde innebära att gällande krav i dricksvattenkungörelsen (0,05 mg/l) är uppfyllda.

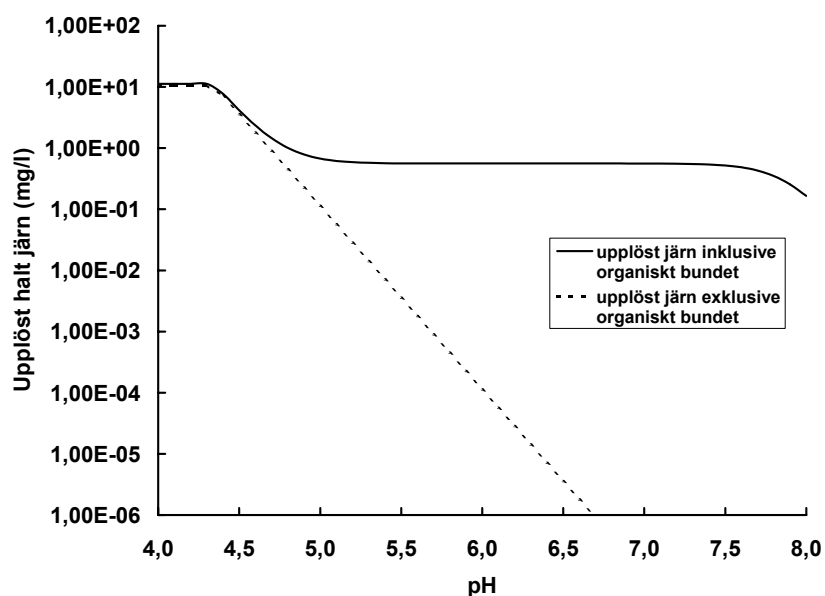
Det finns således förutsättningar för att en kombination av komplexbildning och nanofiltrering skulle kunna vara framgångsrik med avseende på reduktion av fluorid.

### **Komplexbildning av fluorid med efterföljande flockningssteg**

En ytterligare alternativ avskiljningsprocess bygger på samma komplexbildning som den diskuterade. Tanken är i detta fall att flocka bort bildade aluminiumfluoridkomplex. Det faktum att komplexbildning och flockbildning för aluminium inte sker vid samma pH-värden innebär att flockningen sannolikt bör utföras med hjälp av järnjoner.

Flockning med järnjoner kan göras vid så låga pH-värden som erfordras för att få tillfredsställande komplexbildning mellan aluminium- och fluoridjoner. Emellertid kan också restjärnhalten bli betydande, varför en efterföljande fällning vid högre pH-värden eventuellt kan vara nödvändig.

I figur 4 har dels den upplösta järnhalten, dels den upplösta järnhalten reducerad med till organiskt material bundet järn avsatts mot pH. I samband med en flockningsprocess kommer merparten av det organiskt bundna järnet att avlägsnas med flocken, varför den streckade kurvan är den mest relevanta.



**Figur 4** Upplöst järn inklusive respektive exklusive organiskt bundet järn som funktion av pH.

Det är, som påpekats, viktigt att inte övertolka de presenterade diagrammen, eftersom de delvis är baserade på antaganden om det naturliga organiska materialets roll. Emellertid framgår det av figur 4, att järnhalten kan ha sjunkit till enstaka mikrogram per liter vid pH 5,5. Av figur 1 framgår att vid pH 5,5 är den fria fluoridjonhalten sannolikt med marginal under 1 mg/l, varför ett val av pH-värde i denna härad möjligen skulle kunna fungera utan en extra järnfällning vid högre pH-värde.

Även detta tillvägagångssätt med komplexbildning med aluminium och en efterföljande järnflockning tycks således lovande beträffande fluoridavskiljning.

### Labororiemässiga undersökningar

Eftersom de båda föreslagna alternativa processerna än så länge inte är utprovade krävs en utvärdering i laboratorie- eller pilotskala, där respektive process bedöms i relation till funktion och aktionsområde. Båda processerna bedöms dock från en teoretisk synvinkel tillräckligt lovande för att inte lämnas outredda.

## Sammanfattande synpunkter

Det finns, som vanligt skulle man vilja skriva, ingen universalmetod som löser fluoridreningskraven utan att medföra ekonomiska och tekniska följdverkningar i vattenverket. De två metoderna aktiverad aluminiumoxid och omvänd osmos kan dock användas om fluoridhalten skall sänkas. Fördelen med aluminiumoxidmetoden är främst att den är relativt billig i investering och drift, och att den fungerar fram till dess att massan är mättad med fluoridjoner. Nackdelen är att den läcker aluminium till dricksvattnet, att den är en "våt" reningsmetod, som fordrar mycket kemikalier, regenereringar och spolningar för att fungera, samt att regenereringsvattnet kommer att innehålla fluoridjoner i hög halt, vilket kan vara ett miljöproblem för recipienten.

Fördelen med omvänd osmos eller eventuellt nanofiltrering är att den är "torr", kräver liten kemikalietillsats och ger ett renvatten utan kvalitetsdefekter. Den är dyrare än aluminiumoxidmetoden och förutsätter någon slags förbehandling för att förhindra utfällningar av kalciumfluorid och kalciumkarbonat på membranen. Den genererar vidare stora mängder avloppsvatten, minst 1/5 av allt matarvatten till anläggningen måste ledas till avlopp.

Vid val av reningsmetod bör de två metoderna jämföras för det enskilda vattenverket. Fördelarna och nackdelarna med dem bör vägas samman innan beslut fattas.

Det vore vidare intressant om VA-branschen, kanske via VA-Forsk, satsade på fullskaleförsök med dels de etablerade teknikerna aluminiumoxid och membranteknik, dels de föreslagna adsorption, jonbyte och kemisk fällning/filtrering under vintern 2003. Då vinner vi värdefulla drifterfarenheter och får lättare att välja rätt metod för berörda vattenverk. Det borde också underlätta för tillsynsmyndigheten att medge avsteg från fluoridkravet under en begränsad tid efter juldagen 2003 om ett större utvecklingsprojekt om fluoridreningsmetoder hade pågått under 3–5 månader i början av 2003.

## Referenser

98/83/EG (1998) Rådets direktiv 98/83/EG av den 3 november 1998 om kvaliteten på dricksvatten.

AWWA (1971) Defluoridation of Water. I Water Quality and Treatment, s. 436–440, 3rd Edition, McGraw-Hill.

Björvatn, K. och Bårdsen, A. (1997) Use of Activated Clay for Defluoridation of Water. I: Proceedings of the First International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, 18–22 October 1995, Tanzania, s. 40–45, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Boruff, C.S. (1934) Removal of Fluorides from Drinking Waters. Industrial and Engineering Chemistry, 25(Jan), s. 69–71.

Bower, C.A. och Hatcher, J.T. (1967) Adsorption of fluoride by soils and minerals. Soil Science, 103(3), s. 151–154.

Bregnhøj, H., Dahi, E. och Jensen, M. (1997) Modelling Defluoridation of Water in Bone Char Columns. I: Proceedings of the First International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, 18–22 October 1995, Tanzania, s. 72–83, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Bulusu, K.R., Nawlakhe, W.G., Patil, A.R. och Karthikeyan, G. (1993) Water Quality and Defluoridation Techniques. Vol 11 of Prevention and Control of Fluorosis, Rajiv Gandhi National Drinking Water Mission, Ministry of Rural Development, New Delhi.

Bulusu, K.R., Sundaresan, B.B., Pathak, B.N., Nawlakhe, W.G. et al. (1979) Fluorides in Water, Defluoridation Methods and Their Limitations. Journal of the Institution of Engineers (India), 60, s. 1–25.

Dahi, E. (1996) Contact Precipitation for Defluoridation of Water. Paper presented at 22nd WEDC Conference, New Delhi, 9–13 September 1996.

Dahi, E. och Bregnhøj, H. (1997) Significance of Oxygen in Processing of Bone Char for Defluoridation of Water. In: Proceedings of the First International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, 18–22 October 1995, Tanzania, s. 84–90, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Dahi, E., Bregnhøj, H. och Orio, L. (1997) Sorption Isotherms of Fluoride on Flocculated Alumina. In: Proceedings of the First International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, 18–22 October 1995, Tanzania, s. 35–39, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Dahi, E., Mtaló, F., Njau, B. och Bregnhøj, H. (1996) Defluoridation Using the Nalgonda Technique in Tanzania. Paper presented at the 22nd WEDC Conference, India, New Delhi, 1996.

DOWEX Ion exchange resins, technical facts no 177-01755 702XQRP. Dow Chemical Corporation, USA

Dunckley, G.G. och Malthus, R.S. (1961) Removal of fluoride from fluoridated water. NZ Jour. Sci., 4; 504.

Fink, G.J. och Lindsay, F.K. (1936) Activated Alumina for Removing Fluorides from Drinking Water. Industrial and Engineering, 28(9), s. 947–948.

Hao, O.J. och Huang, C.P. (1986) Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. Journal of Environmental Engineering, 112(6), s. 1054–1069.

Heidweiller, V.M.L. (1992) Fluoride Removal Methods. In: Endemic Fluorosis In Developing Countries: Causes, Effects and Possible Solutions, Chap. 6, Frencken, J.E. (Ed.), Report of a Symposium held in Delft, the Netherlands, NIPG-TNO, Leiden.

Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J. och Gavach, C. (2000) Fluoride Removal from Waters by Donnan Dialysis, Separation Purification Technology, 18, s. 1–11.

Jacobsen, P. och Dahi, E. (1998) Low Cost Domestic Defluoridation of Drinking Water by means of Locally Charred Bone. In: Proceedings of the 2nd International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, Nazareth, 19–22 November 1997, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Jinadasa, K.B.P.N., Weerasooriya, S.W.R. och Dissanayake, C.B. (1988) A rapid method for the defluoridation of fluoride-rich drinking waters at village level. International Journal of Environmental Studies, 31, s. 305–312.

Keskitalo, P., Kettunen, R., Luokkala, S., Kronberg, L. och Sehn, P.: Removal of Organic Matter, Fluoride and Aluminium with New High Productivity Nanofiltration Elements, presenterat av Dow Suomi 2002.

Ku, Y och Chiou, H-M. (2002). The Adsorption of Fluorid Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air and Soil Pollution*, 133, s. 349–360.

Lounci, H., Addour, L., Belhocine, D., Grib, H., Nicolas, S., Bariou, B. och Mameri, N. (1997) Study of a New Technique for Fluoride Removal from Water, *Desalination*, 114, s. 241–251.

Lundgren, M. (2002) Fluoridreduktion i dricksvatten. Försök med filtrering genom aktiverad aluminiumoxid vid Ledingetorp vattenverk. Teknisk rapport från Sollefteå kommun, samhällsbyggnadskontoret.

Mantell, C.L. (1968) Bone char. In: *Carbone and Graphite Handbook*, Chapter 10, Interscience Publishers, New York, 538 pp, SBN 470 56779.

Maruthamuthu, M. och Venkatanarayana, R. (1987) A native index of defluoridation by serpentine. *Fluoride*, 20(2), s. 64–67.

Moges, G., Zwenge, F. och Socher, M. (1996) Preliminary Investigations on the Defluoridation of Water Using Fired Clay Chips. *Journal of African Earth Science*, 21(4), s. 479–482.

Mulder, M (1991): *Basic principles of membrane science*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Nederländerna

Naturvårdsverket och SGU: Grundvattnets kemi i Sverige. Aastrup, Thunholm, Johnson, Bertills och Berntell, 1995: Naturvårdsverket och SGU. NV Rapport 4415.

Nawlakhe, W.G., Kulkarni, D.N., Pathak, B.N. och Bulusu, K.R. (1975) Defluoridation of Water by Nalgonda Technique. *Indian Journal of Environmental Health*, 17(1), s. 26–65.

Nemade, P.D., Vasuveda Rao, A. och Alappat, B.J. (2002). Removal of Fluorides from Water Using Low Cost Adsorbents", *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(1), s. 311–317.

Padmasiri, J.P. och Dissanayake, C.B. (1995) A Simple Defluoridator for Removing Excess Fluorides from Fluoride-Rich Drinking Water. *International Journal of Environmental Health Research*, 5, s. 153–160.

Phantumvanit, P., Songpaisan, Y. och Møller, I.J. (1988) A Defluoridator for Individual Households. *World Health Forum*, 9(4), s. 555–558.

Roche, E.H. (1968) A Fluoride Filter for Domestic Use. *New Zealand Dental Journal*, 64, s. 18–22.

Rubel, Frederick och R. Dale Woosley, Removal of excess fluoride from drinking water, US EPA technical report 570/9-78-001, Washington DC, USA, 1978.

Singano, J.J., Mashauri, D.A., Dahi, E. och Mtalo, F.W. (1997) Effect of pH on Defluoridation of Water by Magnesite. In: Proceedings of the First International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, 18–22 October 1995, Tanzania, s. 30–34, The International Society for Fluoride Research, Auckland.

Svenskt Vatten: Pressmeddelande om bekämpningsmedel och fluorid i dricksvatten, 2001-09-20

US EPA (1985) Drinking Water Criteria Document On Fluoride, Office of Drinking Water, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., TR-832-51985.

US-NRC (1993) US National Research Council, Health Effects of Ingested Fluoride, National Academy Press, Washington, D.C.

WHO (1986) Appropriate use of fluorides for human health, ed. Murray JJ, WHO, Geneva.

WHO Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 1. Recommendations, Geneva, 1993

WHO Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, 1996.

Zevenbergen, C., van Reeuvijk, L.P., Louws, R.J. och Schuiling, R.D. (1996) A Simple Method for Defluoridation of Drinking Water at Village Level by Adsorption on Ando Soil in Kenya. The Science of the Total Environment, 188, s. 225–232.





Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08-506 002 00

Fax 08-506 002 10

E-post [svensktvatten@svensktvatten.se](mailto:svensktvatten@svensktvatten.se)

[www.svensktvatten.se](http://www.svensktvatten.se)