

Membranfiltrering og begroingspotensiale i ledningsnett

Av Thor Thorsen og Lars Hem

Thor Thorsen er dr. tech. og ansatt ved SINTEF kjemi.

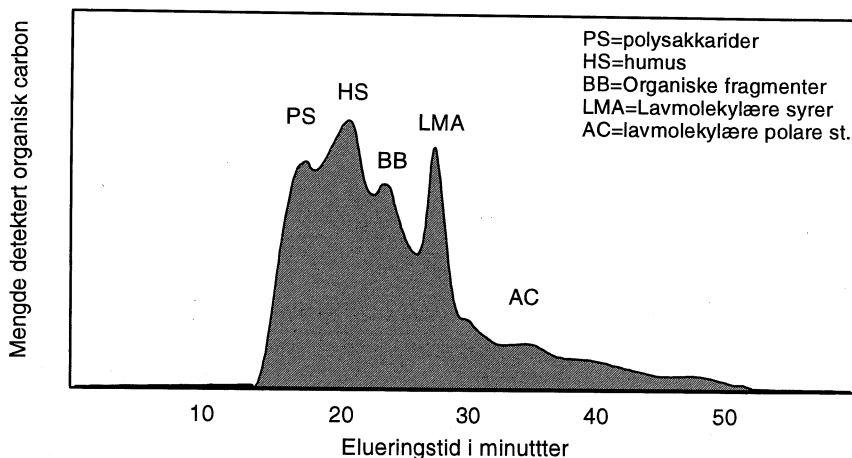
Lars Hem er dr. ing. og ansatt ved Aquateam AS

Innlegg ved fagtreff 15. oktober 2003.

1. Innledning.

De ulike behandlingsmetodene som brukes for norsk drikkevann renser etter ulike prinsipper. Det vil si at det ikke er de samme egenskapene ved de stoffene som skal separeres bort, som bestemmer hvor effektiv rensingen er, når behandlingsmetodene er ulike. For membranfiltrering er det derfor et eget sett av stoffegenskaper som er avgjørende. Det kan være nyttig å se

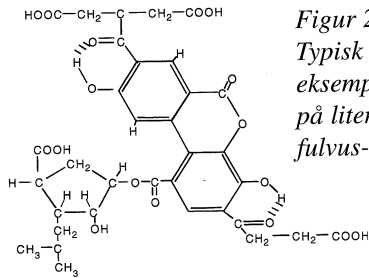
litt på hva humus består av rent kjemisk. Figur 1 gir en viss pekepinn. Figuren viser grupper av organiske stoffer med ulik fordrøyning i en kromatografisk separasjon. Kromatogrammet viser at stoffene kommer ut i grupper karakterisert ved en topp på kurven. Hver topp er typisk for en type stoff og figuren angir de viktigste typene. I et kromatogram vil vanligvis de største molekylene komme først (minst elueringstid).



Figur 1. Kromatografisk fraksjonering av NOM (Schnitzer og Skinner, 1977).

Et typisk membran-anlegg vil ha en renseeffekt for organisk stoff (TOC) på 60 – 80 %, tilsvarende en retensjon på 70 – 93% i laboratorie-eksperimenter uten resirkulasjon av konsentrat. Separasjonen vil i hovedsak være bedre jo større molekylerne er. Vi kan fra figuren gjette oss til at de organiske stoffene som slipper igjennom urensset og derved går videre til ledningsnettets hovedsaklig er lavmolekylære syrer og (andre) polare forbindelser. Det vil si karbonsyrer, sitronsyre, aminosyrer, ketoner, alkoholer, sukkerarter og liknende. Dette er i stor grad biologisk lett nedbrytbare stoffer.

Stoffer som en ikke forventer vil slippe gjennom membranen til nettet er poly-sakkaridet, humussyrer og organiske fragmenter. De siste omfatter for eksempel polyfenoler, som er typiske rester fra den kjemiske og biologiske nedbrytningen av planter i naturlig råvann. Figur 2 viser et eksempel på et fragment, en fulvusyre. Større NOM-molekyler i naturlig bløtt vann er lang-kjedete og vil bestå av mange slike fragmenter som er bundet sammen (Thorsen 2000).



Figur 2.
Typisk eksempel på liten fulvusyre.

Tabell 1 gir noen flere eksempler på hvilke kjemiske karakterer som er typiske i molekyler av ulik størrelse. Tabellen er en sammenfatning av analyser på fraksjonert NOM fra litteraturen. Her finner vi igjen noe det samme som figur 1 viser. Enheten for molekylstørrelse er her molekylvekt (g/mol). Vi vet at membranene i norske humusanlegg typisk har en såkalt molvekt-cutoff på 1000 – 5000. Da viser tabellen at lavmolekylært stoff inneholder mange metylgrupper og C=O grupper, litt innslag av aromater (typisk fenolgrupper). Vi finner noe metall (Fe, Al og Mn) og litt alifatisk CH (som i karbonkjeder). Men vi finner lite farge, det vil si lite humussyrer for eksempel. Det er ikke noen signifikant mengde av polysakkarid i det vannet som passerer membranen.

Tabell 1. Sammendrag av kjemiske trekk ved ulike partikkelstørrelser.

Midlere molekylvekt ¹⁾	Egenskap ²⁾								
	CH i metyl	C=O	Alifatisk CH	Polysakkarider	Aromater	Farge	Ozonreaktivitet	Fe ³⁾	Mn, Al ³⁾
>100000	++	+	--	++	--	++	++	++	+
60000	+	+	-	+	+	++	+	-	-
20000	-	++	+	-	++	++	+	-	-
6000	-	++	+	-	+	+	-	-	+
2000	+	++	+	-	+	-	-	-	+
< 1000	++	++	-	-	+	-	na	+	++
Ref.	a)	a)	a)	a)	a)	b)	b)	a)	a)

1) Representativ verdi. 2) ++ = svært mye, -- = svært lite. 3) Bundet metall ved pH= 3.7.
a) (Burba et al., 1995) b) (Kainulainen et al., 1994)

2. Humusvann sett fra en membran.

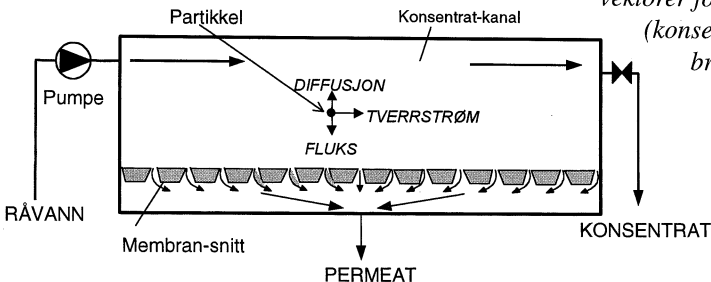
Hvordan vil så en membran forholde seg til NOM? Vi kan karakterisere dette etter kjemisk og fysisk vekselvirkning:

- En kjemisk tiltrekning mellom membran og NOM kan typisk medføre at bindinger oppstår og at NOM derved vil feste seg til membranen. Dette er åpenbart ikke meningen, og det er derfor viktig at det velges membranmaterialer som ikke binder NOM, og det gjøres stort sett i norske anlegg.
- Elektrokjemisk frastøtning oppstår når molekylene er ladet (ioner) eller sterkt polare fordi membranen selv har (bør ha) en negativt ladet eller polar overflate. NOM er i stor grad negativt ladet eller polarisert. Frastøtningen bidrar til økt renseseffekt.
- Vekselvirkningene ovenfor virker bare over relativt korte avstander, opp til ca 10 nm (0,01 μm), som er i samme størrelsesorden som partiklene i størsteparten av NOM.
- Over lengre avstander dominerer diffusjon, fluks og tverrstrøm hvordan NOM-partiklene opptrer i forhold til membranens overflate. Dette er illustrert i figur 3.

NOM består av partikler fra under 1 nm opp til flere μm . En partikkel er en "klump" av et bestemt type materiale. Både molekyler, ioner, kolloider, aggregater og større (synlige) partikler er partikler sett fra membranen. Det spiller liten rolle hvilke indre krefter som holder partikkelen samlet.

I membranlegg etter tverrstrømsprinsippet pumpes råvann langs den semipermeable membranen samtidig som rent vann filtreres gjennom membranen. Stoffer som er for store til å passere membranen, f.eks. humus, vil ledes ut til et avløp for konsentrat. Konsentratet utgjør normalt 20 - 30% av råvannet. En sirkulasjonspumpe sørger vanligvis for økt vannhastighet langs membranen for å redusere faren for beleggdannelse på denne. Det kreves et visst trykk, vanligvis ca. 5 bar, for å filtrere vannet. Det er et hovedprinsipp ved membranfiltrering at partikler som tilføres membranoverflaten ikke skal akkumuleres der. De som ikke penetrerer membranen må derfor transporteres vekk fra membranoverflaten. Det skjer ved ulike diffusjonsmekanismer, som skissert i figur 3.

Figur 3. Prinsipp for tverrstrømsfilter med illustrasjon av hastighetsvektorer for en partikkel (konsentratkanalens bredde er sterkt overdrevet).

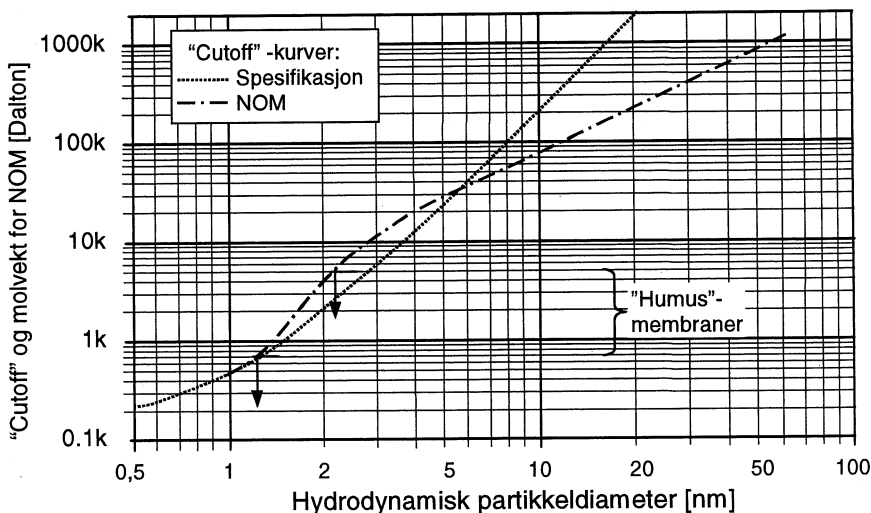


3. Separasjonsprinsipp.

Membranen har porer av en bestemt størrelse som slipper vann og mindre partikler igjennom til rensed vann (permeatet). Hvilke partikler dette er ble antydnet i første avsnitt. Ved membranens overflate vil partikler som er større enn porene naturlig nok ikke slippe igjennom. Mindre partikler må dessuten treffe poren riktig, ellers vil de sprette videre langs membranoverflaten. Termiske bevegelser (Brownisk diffusjon og andre diffusjonsmekanismer) vil sannsynligvis fjerne dem fra overflaten igjen slik at det går en stund før de treffer en ny pore. Samtidig vil tverrstrømmen føre vannet mot konsentratutløpet, se figur 3.

Som nevnt vil også elektrokjemisk frastøtning bidra til å hindre at noen partikler kan trenge inn i en pore. Det er i det hele tatt et ganske komplisert sett av betingelser som influerer på separasjonsprosessen; partikkelens størrelse er nok den viktigste.

Membraners evne til separasjon karakteriseres gjerne ved molvekten til det stoff som separeres med 90% effektivitet når stoffet er av en bestemt type, gjerne et globulært og elektrokjemisk ganske nøytralt molekyl som protein. For NOM, som har litt avvikende partikkelegenskaper, vil ikke separasjonen følge riktig det samme forløp. Dette er skissert i figur 4.



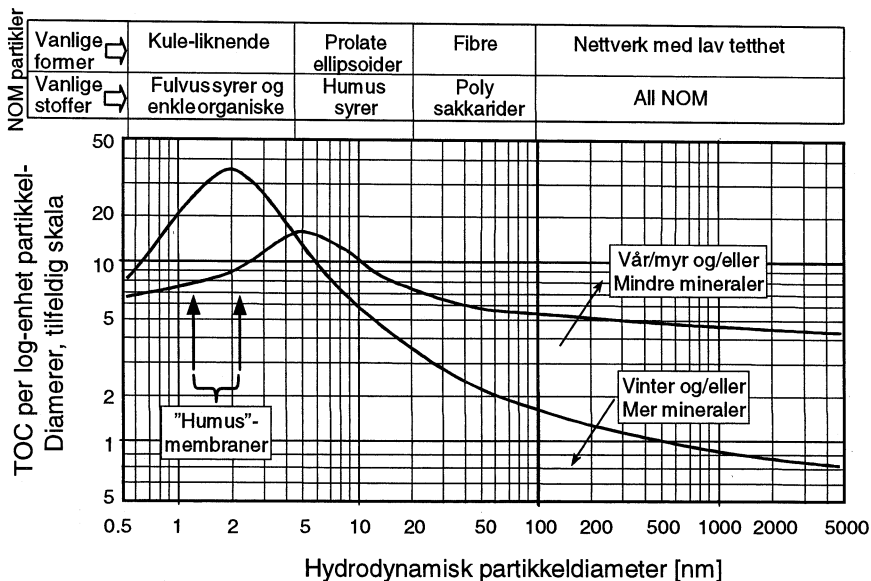
Figur 4. Sammenheng mellom partikkeldiameter og "cutoff" ved membranfiltrering (Thorsen, 2000).

Figuren viser at de vanlige "humusmembranene" som brukes i norske anlegg fjerner partikler over 1,2 – 2,1 nm i størrelse. Vi ser også at NOM-

partikler separeres litt bedre enn standard molvekt tilsier. Det skyldes sannsynligvis at NOM i dette området i stor grad består av ladede ioner.

Humus og fulvus er syrerester og derfor negativt ladet. Hydrodynamisk partikkeldiameter er den tilsynelatende partikkelstørrelsen ut fra partikkelegenskapene ved Brownsk diffusjon og tilsvarer en midlere diameter for partikler som ikke er kuleformet.

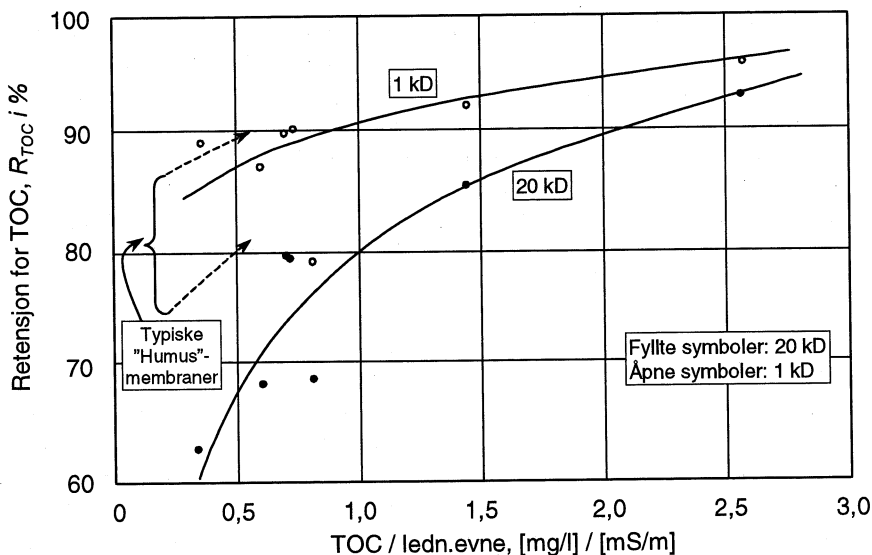
Hvis vi sammenlikner denne separasjonskarakteristikken med partikkelstørrelsesfordelingen for NOM, får vi det resultatet som framgår av figur 5.



Figur 5. Oversikt over partikkelstørrelsesfordeling og partikkeltyper for NOM samt hvilke typer som separeres (Thorsen, 2000).

Som figuren viser varierer partikkelstørrelsesfordelingen med råvannets innhold av mineraler og også noe med sesongen, iallfall for de vannkildene som har et betydelig økt tilsig av myrvann på våren. Den mest vanlige situasjonen for norske overflatekilder med bløtt råvann ligger nok nærmest kurven for "vår/myr og/eller mindre mineraler". Vi ser at det bildet figuren

viser er i overensstemmelse med erfaringen om 70 - 93% retensjon for TOC. Figur 6 viser retensjoner målt av SINTEF for et antall vannkilder i Trøndelag og to ulike membraner. Det framgår tydelig at retensjonen for TOC varierer med mineralinnholdet, her uttrykt som forholdet mellom TOC og ledningsevne.



Figur 6. Endring av TOC-retensjonen med forholdet NOM/ledningsevne (SINTEF 1997-2000).

Figur 5 viser også at de stoffene som ikke separeres er enkle organiske stoffer, blant annet små fulvus-syrer. I tillegg vil det meste av de uorganiske mineralene følge rentvannet. Det gjelder ikke de mineralene, spesielt flerverdige kationer, som er bundet til større humus-partikler. Således vil retensjonen av kalsium vanligvis være 20 – 40% og for jern varierende avhengig av hvor mye som er bundet, men ofte over 90%.

Det som fjernes vil i stor grad være tyngre humus-partikler, deriblant de typiske humus-syrene, samt polysakkarider, som danner lange kjedete molekyler som gjerne sammen-filtres i "porøse" vev i de største partiklene over 0,1 µm i størrelse (Thorsen, 2000).

4. Biorelaterte analyser.

Vi vet altså i grove trekk hvilke stofftyper som fjernes fra råvannet. Spørsmålet blir nå hvordan dette påvirker vannkvaliteten i bredere forstand i ledningsnettet og til forbruker. Det er blitt hevdet at de tyngre humus-stoffene har en viss toksisitet, uten at dette spørsmålet noen gang synes å få et entydig svar. En umiddelbar vurdering av den kjemiske karakteren for disse stoffene synes å indikere toksisitet, det dreier seg kjemisk sett om polyaromatiske strukturer og slike finnes i en rekke klart toksiske forbindelser som PCB og PAH, men dette er ikke noe bevis. Det er imidlertid vel kjent at humus reagerer med klor og danner klorerte forbindelser med en viss toksisitet selv små konsentrasjoner.

Et annet forhold er at NOM kan ha en betydelig oppholdstid i naturen. En må derfor kunne anta at de større partiklene i stor grad er biologisk tungt nedbrytbare siden de fremdeles ikke er brutt ned i naturen. Som et intuitivt utgangspunkt har vi altså følgende antagelser:

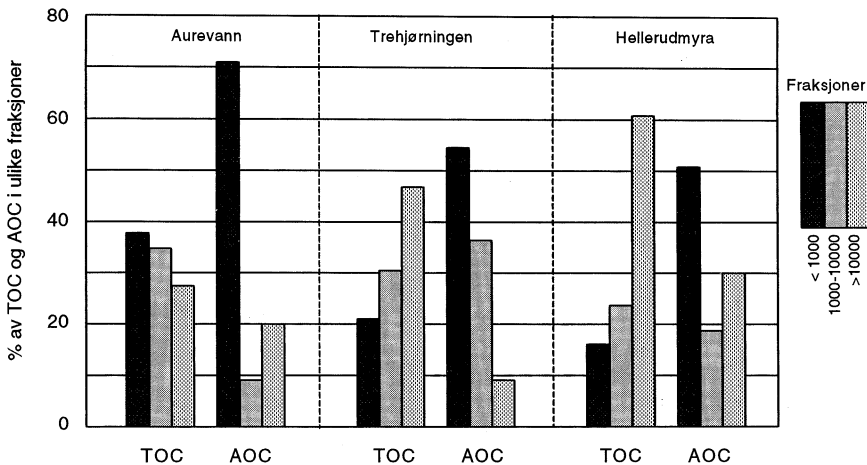
- En gruppe stoffer med antatt toksisitet fjernes fra råvannet ved membranfiltrering.
- De samme stoffene reagerer med klor under dannelse av klororganiske forbindelser med kjent toksisitet.
- De større partiklene som fjernes av membranene må antas å være gjennomsnittlig tyngre nedbrytbare enn NOM som passerer membranen.

Det er vanskelig å kvantifisere vannkvalitet og begroingspotensialer for membran-filtrert vann på en analytisk måte. En åpenbar årsak er at NOM i

seg selv er en meget komplekst sammensatt gruppe stoffer og separasjonen skjer hovedsaklig etter partikkelstørrelse, hvilket i utgangspunktet har lite direkte med vannkvalitet og begroings-potensialet å gjøre.

Men det er det gjort målinger av BDOC (bionedbrytbart organisk stoff) av AOC (assimilerbart organisk materiale) på ubehandlet og rensset vann. BDOC er et direkte mål på biostabilitet ved at en biokultur tilsettes vannet og analyseresultatet angir nedbrutt organisk karbon. AOC viser potensiell dannelse av biologisk karbon og er derfor et direkte mål på begroingspotensialet, men potentialet vil selvsagt avhenge av de lokale betingelsene.

Hem og Efraimsen (2001) fraksjonerte NOM med 1 kD og 10 kD membraner og målte reduksjonen av TOC og AOC i de ulike fraksjonene for tre norske vannkilder. Resultatet er vist i figur 7:



Figur 7. Fordeling av TOC og AOC i ulike NOM-fraksjoner for tre norske vannkilder (Hem og Efraimsen, 2001)

Figuren viser en hel del interessant informasjon: Retensjonen av TOC med 1kD membranen (molvekt 1000) er 62 – 84 %. Det er i god overensstemmelse med hva en skulle vente. Vi ser videre at for alle tre vannkildene er reduksjonen av AOC betydelig mindre enn for TOC, bare 29 – 49 %. Den intuitive mistanken om at TOC i behandlet vann er gjennomsnittlig mer mikrobiologisk nyttbart enn råvannet er altså bekreftet. Men AOC det er likevel lavere i fraksjonert råvann enn i råvannet selv – det er en reduksjon.

Mengden av biologisk nedbrytbar karbon er vesentlig mindre enn DOC, som tabell 1 viser:

Tabell 2. Farge, BDOC og AOC i gjennomsnitt for råvannet ved 14 vannverk i Norge (Hem og Charnock, 1999).

	Mean
Colour (mg Pt/l)	37
DOC (mg C/l)	4.4
BDOC (mg DOC/l)	0.91
AOC (µg Ac-C/l)	29

Tabell 3. Reduksjon av DOC1), BDOC og AOC i rensset vann fra 17 vannverk med NOM-fjerning i Norge (Hem og Efraimssen, 1999).

Behandlingsmetode	Disinfeksjonsmetode	Antall anlegg	Midlere "rensegrad" (%)		
			AOC	BDOC	DOC ¹⁾
Membran-filtrering	Ingen	3	-3	65	78
Koagulering/ separasjon	Klorering	4	14	54	58
Koagulering/ separasjon	UV	2	61	65	54
Ionebytting	UV	2	54	68	40

¹⁾ Oppløst TOC

Både BDOC og AOC øker med DOC i råvannet, men det er stor spredning, opp til omlag $\pm 50\%$. Dette antyder at andre forhold enn råvannets DOC-konsentrasjon innvirker på nedbrytnings- og begroingspotensialet. Dette er for så vidt ikke overraskende, da sammensetningen av NOM vil variere og noen råvann kan enten har større innslag av biologisk hemmende (toksiske) stoffer, mens andre kan ha knapphet på næringssalter og/eller sporstoffer. Spredningen virker på denne bakgrunn troverdig.

5. Begroingspotensial etter rensing.

Laboratorieanalyser kan gi noen indikasjoner. Hem og Charnock (1999) undersøkte rentvannsprøver fra 23 vannverk hvorav bare 6 ikke hadde renseanlegg for fjerning av NOM. Deres resultater med hensyn til BDOC og AOC er meget interessante. En oppsummering er gitt i tabell 3.

Disse resultatene viser at det ikke er noen reduksjon av AOC når rensemetoden er membranfiltrering. Verdiene for de tre vannverkene med membranfiltrering viser rensegrader for AOC på ca. 17, -2 og -24 %. BDOC reduseres imidlertid på linje med andre rensemetoder. Det antas at dette har sammenheng med at AOC utnytter hovedsaklig lavmolekylært organisk materiale, mens BDOC utnytter NOM over et videre molekylvekt-spekter. AOC-analyser av ca. 10 ganger oppkonsentrert og membranfiltrert vann fra Oset (SINTEF, 2002) viste en AOC på 81 µg/l mens råvannet ligger på ca. 18 µg/l. I et teknisk membranlegg vil oppkonsentreringen være ca. 3 ganger i middel. Dette er i tråd med at AOC ikke reduseres signifikant ved membranfiltrering. Nyere FoU tilsier imidlertid at med et typisk norsk overflatevann kan BDOC være et bedre mål enn AOC på den reelle biofilmdannelsen (Hem, 2003), og som nevnt over vil BDOC-reduksjonen være betydelig i et membranfiltreringsanlegg.

I en nyere studie i USA (Escobar et al., 2002) ble evnen til reduksjon av AOC og BDOC med et nanofiltreringsanlegg (litt tettere membraner enn i Norge) i full skala undersøkt. Det viste seg, som i Norge, at BDOC reduseres relativt effektivt, mens AOC ikke reduseres signifikant. Det ble antatt at dette kunne skyldes lav pH og høyt mineralinnhold i råvannet. Småskalaforsøk viste at AOC-reduksjonen avtok betydelig ved lavere pH. Høyt mineralinnhold reduserte også AOC-reduksjonen noe. I Norge er mineral-

innholdet langt lavere, men membranene er også mer åpne, så trenden i resultatene kan trolig også gjelde for norske forhold.

En sammenlikning mellom ulike metoder for NOM-fjerning (tabell 3) viser at koagulering og ionebytte gir bedre AOC-reduksjon enn membraner. Det er imidlertid grunn til å vente noe ulik reduksjon for koagulering alt etter koagulant-dose og andre forhold. Klorering etter koagulering øker AOC, slik at kombinasjonen koagulering/klorering gir lite AOC-reduksjon. Det skyldes trolig at klorering oksiderer organisk material og derved gjør det mer tilgjengelig for vekst av biomasse.

Det er antatt at AOC < 10 - 20 µg/l gir et stabilt nett vann uten klor, mens 50-100 µg/l er stabilt med restklor. AOC i norske råvann er ofte i området 10 - 40 µg/l, derfor bør trolig de mer konsentrerte vannkildene sikres en viss restklormengde på nettet for å være gardert mot begroing.

6. Konklusjoner.

- Membraner fjerner NOM hovedsaklig etter partikkelstørrelse, derved vil de minste organiske molekylene havne i rentvannet.
- De minste molekylene er lettest tilgjengelig for dannelse av biomasse og utgjør derfor den delen av NOM som gir størst groingspotensiale på nettet.
- Det er ikke verifisert at membranfiltrert vann gir mer vekst enn andre behandlings-metoder, da AOC-analysen ikke direkte reflekterer situasjonen i nettet.

- Men tilgjengelige data tyder på at en bør sikre et restklorinnhold på nettet for de mest konsentrerte råvannskildene (TOC > ca. 4 mg/l).
- Eventuelt kan pH heves for sure råvann før membranfiltrering for å øke AOC-reduksjonen, men effekten er ikke godt kjent.
- Det er et klart behov for nærmere studier av den reelle begroings-effekten etter ulike vannbehandlingsmetoder.

Litteratur:

Burba, P., Shkinev, V. og Spivakov, B.Y.: "On-line fractionation and characterisation of humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration", *Fresenius' J. Anal. Chem.* 351(1995)74

Escobar, I.C., Randall, A.A., Hong, S.K. og Taylor, S.: "Effect of solution chemistry on assimilable organic carbon removal by nanofiltration: full and bench scale evaluation", *Aqua* 51(2002)67.

Hem, L.J. og Charnock, C.: "Biofilm formation potential (BDF) in Norwegian water works – The influence of raw water quality and treatment technology", *Aquateam* 1999.

Hem, L.J. og Efraimsen, H.: "Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic water", *Water Research* 1354,4(2001)1106.

Hem, L. J.: Biostabilitet i drikkevannsledninger. *Aquateam-rapport* 03-032, 2003.

Kainulainen, T., Tuhkanen, T., Vatiainen, T., Heinonen-Tanski, H. og Kalliokoski, P.: "The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material", *Wat. Sci. Tech.* 30,9(1994)169

Schnitzer, M. og Skinner, S.I.M.: "Recent findings on the characterisation of humic substances extracted from soils from widely differing climatic zones", *Proc. Symp. on Soil organic matter studies, Braunschweig/Wien 1977.*

Thorsen, T. "Fundamentale studier av membranfiltrering av humusholdig drikkevann", dr.grads studium som blir publisert i 2000, Trondheim 2000.