



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC-W14024

Examensarbete 30 hp
Augusti 2014

Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker

Jämförelse mellan fällning (FeCl_3 och $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$),
membranfiltrering och jonbyte med MIEX[®]

Sarah Nilsson och Sofia Wängdahl

REFERAT

Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker – Jämförelse mellan fällning (FeCl_3 och $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), membranfiltrering och jonbyte med MIEX

Sarah Nilsson och Sofia Wängdahl

Halten löst organiskt material (DOC) har under de senaste 20 åren ökat i våra sjöar. Det har också skett förändringar i karaktären. DOC ställer till problem för vattenverk som använder ytvatten som dricksvattenkälla genom att det kan ge lukt, smak och färg till vattnet. Det ger också ett ökat behov av fällningskemikalier, större slambildning och större bildning av potentiellt skadliga desinfektionsprodukter. I och med förändringarna i halt och karaktär av DOC behöver nuvarande reningstekniker förbättras och nya tekniker utvecklas.

I den här studien undersöktes två konventionella reningstekniker; fällning med järnklorid och fällning med aluminiumsulfat, samt två modernare tekniker; jonbyte med MIEX[®] och membranteknik. Sex olika vatten med extrema typer av DOC användes, såsom algogent vatten, avloppsvatten och myrvatten, för att få en stor spridning i SUVA (specifik UV_{254} -absorbans). SUVA är kvoten mellan absorbansen vid 254 nm och DOC-halten och ger en indikation på fördelningen mellan alloktont och autoktont material. Analys av DOC, absorbans, fluorescensparametrar, anjoner och järn utfördes för att få en uppfattning av hur mycket och vilken typ av DOC som renades för respektive teknik.

Membrantekniken hade generellt högre reduktion av DOC än övriga reningstekniker. Genomgående renades alloktont material i högre utsträckning än autoktont material. Vatten med högt SUVA-värde (>3), alltså större andel alloktont material, var mer lättbehandlat än ett med lågt värde, men sambandet var inte linjärt. Algogent vatten renades dåligt med MIEX[®] och fällning men bättre med membran. Det fanns ett tydligt samband mellan absorbans (245 nm) och DOC-halt som gör det möjligt att med online-mätning av absorbans få fram tillräckligt noggranna värden på DOC-halter.

Nyckelord: DOC-karaktär, fällning, MIEX[®], membran, SUVA, absorbans

*Institutionen för vatten och miljö, Geokemi och hydrologi, Sveriges lantbruksuniversitet
Lennart Hjelmns väg 9, SE-75007 Uppsala
ISSN 1401-5765*

ABSTRACT

Reduction of DOC depending on character with four drinking water treatment techniques - Comparison of precipitation (FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, membrane filtration and ion exchange with MIEX

Sarah Nilsson och Sofia Wängdahl

The amount of dissolved organic carbon (DOC) has risen in our lakes during the past 20 years and it has also changed in character. DOC causes problems for water treatment plants that are using surface water as a drinking water source. It gives the water odour, taste and colour. It also leads to a higher need of precipitation chemicals, more sludging, and larger formation of potentially harmful disinfection products. With the changes in both amount and character in DOC, current water treatment techniques need to be improved and new techniques developed.

In this study, two conventional water treatment techniques; precipitation with iron chloride and precipitation with aluminium sulphate, and two more modern techniques; ion exchange with MIEX[®] and membrane filtration, were examined. Six waters with extreme types of DOC were used, including algogenic water, wastewater, and water from mire, in order to have a wide range of SUVA-values (specific UV_{254} -absorbance). SUVA is the ratio between absorbance at 254 nm and the content of DOC. SUVA gives an indication about the distribution of allochthonous and autochthonous matter. In each water treatment technique analysis of DOC, absorbance, fluorescence parameters, anions, and iron were performed to gather information regarding how much and which type of DOC were reduced, in each water treatment technique.

Membrane filtration had generally higher reduction of DOC compared to the other techniques. Allochthonous matter was reduced to a higher extent than autochthonous matter. Waters with a high value of SUVA (>3), which means a larger proportion of allochthonous matter, was more easily treated than water with lower values, but the relation was not linear. DOC in algogenic water was poorly reduced with MIEX[®] and the precipitation techniques, but better reduced with the membrane filtration. There was a correlation between absorbance (254 nm) and the amount of DOC, which makes it possible to do online reading of absorbance and translate the values into amount of DOC.

Keywords: DOC-character, precipitation, MIEX, membrane filtration, SUVA, absorbance

Department of Water and Environment, Geochemistry and Hydrology, Swedish University of Agricultural Sciences

*Lennart Hjelm's väg 9, SE-75007 Uppsala
ISSN 1401-5765*

FÖRORD

Detta examenarbete är den avslutande delen av civilingenjörsutbildningen inom miljö och vattenteknik på Uppsala universitet och SLU (Sveriges lantbruksuniversitet). Det är ett resultat av två examensarbeten som omfattar 30 högskolepoäng vardera. Det har genomförts på uppdrag av SLU inom projekteten CoW (Color of Water) och GenoMembran. Elin Lavonen doktorand, *Institutionen vatten och miljö; geokemi och hydrologi* vid SLU har varit handledare och Stephan Köhler professor, *Institutionen vatten och miljö; geokemi och hydrologi* vid SLU har varit ämnesgranskare.

Från början var arbetet tänkt att resultera i två rapporter. Efter diskussion och noga övervägning beslutade vi oss för att göra rapporterna till en rapport. Detta på grund av att så stor del av arbetet, såsom förbehandling av vatten och analysmetoder, var gemensamma samt för att underlätta jämförelser mellan de fyra teknikerna. Arbetet har ändå varit indelat i två delar, där vi ansvarat för två tekniker vardera. Sofia har planerat, genomfört och utfört analyser för fällning med järn(III)klorid och membranteknik medan Sarah har gjort detsamma för fällning med aluminium(III)sulfat och jonbyte med MIEX[®]. När det gäller textförfattandet har Sofia bland annat ansvarat för den populärvetenskapliga sammanfattningen, teori- och metodavsnitt för fällning och membran. Sarah har bland annat ansvarat för referat/abstract, teoriavsnitt om DOC och teori- och metodavsnitt för MIEX[®]. Resultat och diskussion har skrivits till större delen gemensamt.

Vi vill tacka alla som har hjälpt och stöttat oss för att kunna genomföra detta arbete, personalen på SLU som varit väldigt hjälpsamma när vi har haft funderingar. Särskilt vill vi tacka Anders Duker för allt tålamod med filtreringsapparaturen och membranmaskinen, Johanna Andersson för hjälp med anjonsanalyser, Steffi Gottschalk för hjälp med algodlingen och Hasse Eurell och Ingrid Nygren för assistans med administration.

Vi vill också tacka Erik Cato, processingenjör på Uppsala Vatten för hjälp med insamling av vatten inför försöken. Ida Bodlund och Maria Rundqvist, utvecklingsingenjör respektive projektingenjör på Stockholm Vatten samt Kristina Dahlberg och Per Ericsson, processingenjör respektive utvecklingschef på Norrvatten för lärorika studiebesök.

Framförallt vill vi tacka Stephan och Elin för att ni under hela projektet funnits till hands och kommit med input, kloka ord och stora idéer. Ni är bäst!

Vi vill slutligen tacka familj och vänner för att ni alltid finns där. Sofia vill särskilt tacka Johan och Sarah vill särskilt tacka Simon.

Sarah Nilsson och Sofia Wängdahl
Uppsala, 2014-08-26

Copyright © Sarah Nilsson, Sofia Wängdahl och Institutionen för vatten och miljö, Geokemi och hydrologi, Sveriges lantbruksuniversitet

UPTEC-W14024 ISSN 1401-5765

Digitalt publicerad vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Uppsala, augusti 2014

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker – Jämförelse mellan fällning (FeCl_3 och $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), membranfiltrering och jonbyte med MIEX

Sarah Nilsson och Sofia Wängdahl

Rent dricksvatten är livsviktigt för alla människor. I Sverige är vi bortskämda med det och många av oss ser det som en självklarhet. Vattenverken i Sverige tar antingen dricksvatten från grundvatten (vatten som filtrerats genom marken ner till berggrunden) eller ytvatten (sjöar och vattendrag). I Sverige kommer cirka hälften av det producerade dricksvattnet från ytvatten. Ytvatten kräver mer rening för att nå god dricksvattenkvalitet än grundvatten och det innehåller mer organiska ämnen. Olika ytvatten har varierande innehåll beroende på ursprung. Det är till exempel skillnad på om de organiska ämnena kommer från land eller om det bildats i vatten. Innehållet i ett ytvatten varierar även under året. Ytvatten är också mer känsligt för förändringar såsom varmare klimat, vilket skulle gynna tillväxt av alger i sjöar samt bidra till att mer material löses ut från marken och hamnar i ytvattnet. Sådana förändringar kan innebära att dagens reningstekniker inte räcker till, det är därför viktigt att undersöka nya, effektivare tekniker för dricksvattenrening.

Löst organiskt material har ökat i ytvattnet de senaste 20 åren. Det är material som uppstår genom nedbrytning av organiska ämnen eller material som tillverkats av djur och växter. Det ställer till problem för vattenverken eftersom att det bidrar till lukt, färg och smak i dricksvatten. Det bidrar även till ökad tillväxt av mikroorganismer i ledningsnätet som kan ge sjukdomsfarmkallande organismer, odör och smak. Med ökad halt löst organiskt material krävs också ökad kemikalieanvändning i vattenverken. För att minska tillväxt av mikroorganismer i ledningsnäten tillsätts ofta klor i slutsteget. Om det organiska materialet finns kvar till kloreringssteget kan det bildas klorföreningar som är illaluktande och kan vara cancerframkallande.

De flesta vattenverk i Sverige använder sig av fällning för att rena vatten. Fällning är en teknik där löst organiskt material binder till varandra i större molekyler genom tillsättning av en fällningskemikalie (vanligtvis aluminium- eller järnsalter). Det gör att molekyler binds till varandra och det organiska materialet får därigenom högre densitet, för att sedan kunna sedimentera (sjunka) och tas bort ur vattnet. Med nya tekniker för vattenrening, som jonbyte med MIEX[®] och membranteknik, kan redueringen av löst organiskt material förbättras. Framförallt kan ett större spann av olika typer av organiskt material reduceras, vilket underlättar för vattenverken vid förändrad kvalitet på råvattnet (det obehandlade vatten som tas in i vattenverket). Jonbyte med MIEX[®] reducerar organiskt material från vattnet genom att löst organiskt material, som vanligtvis är negativt laddat, byter plats med klorjoner som också är negativt laddade. Membranfiltrering fungerar som ett filter med mycket små porer, som gör att molekyler som organiskt material inte tar sig igenom.

Projektet genomfördes med sex olika vatten med olika ursprung och olika typer av organiskt material. De renades med dessa fyra olika tekniker; fällning med aluminiumsulfat, fällning med järnklorid, jonbyte med MIEX[®] samt membranfiltrering med nanofilter. De olika vattenen spädades och korrigerades för att bli så likvärdiga som möjligt. Sedan utfördes analyser för att

undersöka vilken teknik som renar de olika vattnen mest effektivt. Halten organiskt material efter rening undersöktes, och även vilken typ av organiskt material som hade renats. Vattnen undersöktes med avseende på hur stor del nyproducerat organiskt material som renats, hur stor del nedbrutet material som reducerats samt om den största delen reducerat organiskt material kommer från land eller från vatten.

Resultatet visade att organiskt material som har mer färg och större molekylvikt, vilket också vanligtvis är material som ursprungligen kommer från land, var lättare att reducera medan material som produceras i vatten var svårare att ta bort. Membranfiltreringen var den teknik som generellt reducerade mest organiskt material i förhållande till övriga reningstekniker. Den tekniken renade också mest effektivt organiskt material med ursprung från vattnet - det vill säga organiskt material som producerats genom alg tillväxt. Det visar att om alg tillväxten ökar i råvatten är membranfiltrering att föredra. Däremot visades jonbyte med MIEX[®] vara den teknik som gav sämst rening av det vatten som innehöll stor del organiskt material som producerats i vattnet. Mellan de olika fällningsteknikerna reducerade fällning med järnklorid mer organiskt material än fällning med aluminium. Studien visade också ett tydligt samband mellan absorbans och halten löst organiskt material. Detta är god information för vattenverken då absorbans går att mäta online och man får direkt en indikation på halten organiskt material.

ORDLISTA

BV – Bäddvolym

COD – Chemical Oxygen Demand – kemisk syreförbrukning

CoW – Color of Water, vattenprojekt om DOC.

Da – Dalton; mått på molekylstorlek

DOC – Dissolved Organic Carbon, löst organiskt kol

EEM – Excitation/Emission Matrix

FI – Fluorescens Index

HIX – Humification Index, humifieringsindex

MF – Mikrofilter

Milli-Q-vatten – Också förkortat MQ-vatten. Ultrarent vatten.

MWCO – Molecular Weight Cut-Off, reducering med avseende av molekylvikt

NF – Nanofilter

NOM – Naturligt Organiskt Material

POC – Particulate Organic Carbon, partikulärt organiskt kol

RO – Reverse Osmosis, omvänd osmos

SUVA – Specifik UV_{254} -absorbans

TMP – TransMembrane Pressure, tryckskillnad över membranet.

TOC – Total Organic Carbon, totalt organiskt kol

UF – Ultrafilter

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	SYFTE	1
1.1.1	Avgränsningar	1
1.2	HYPOTESER	2
2	BAKGRUND	2
2.1	VATTENVERK	2
2.1.1	Pilotprojekt	3
3	TEORI	3
3.1	NATURLIGT ORGANISK MATERIAL	3
3.1.1	Halten organiskt material ökar i våra sjöar	5
3.1.2	Organiskt material i dricksvatten	6
3.1.3	Fotonedbrytning av DOC	7
3.2	METODER FÖR ANALYS OCH KARAKTÄRISERING AV DOC	7
3.2.1	Absorbans och fluorescens	7
3.2.2	Konduktivitet	10
3.3	DRICKSVATTENBEREDNINGSTEKNIKER	10
3.3.1	Kemisk fällning	10
3.3.2	Jonbyte	13
3.3.3	Jonbyte med Magnetic Ion Exchange (MIEX [®])	13
3.3.4	Membran	16
4	METOD OCH MATERIAL	20
4.1	PROVTAGNINGSPUNKTER	20
4.1.1	Krycklan, C4 (C4)	20
4.1.2	Fotooxiderat vatten från Krycklan (UV)	20
4.1.3	Kungsängsverket, efter biosteget (Eb)	21
4.1.4	Bolmen (Bo)	21
4.1.5	Tostarpsbäcken (To)	21
4.1.6	Algvatten (Sa)	21
4.2	FÖRBEHANDLING	21
4.2.1	Algodling	22
4.2.2	UV-behandling	23
4.2.3	pH-justering	24
4.2.4	Förfiltrering	25

4.2.5	Spädning.....	25
4.2.6	Justering av konduktivitet	25
4.2.7	Justering av alkalinitet.....	26
4.3	ANALYSER FÖRE OCH EFTER FÖRSÖK	26
4.3.1	Absorbans och fluorescens.....	26
4.3.2	DOC-analys.....	27
4.3.3	Anjoner.....	28
4.3.4	Järn	28
4.3.5	Alkalinitet.....	28
4.3.6	Konduktivitet.....	28
4.3.7	pH.....	28
4.4	FÖRSÖK	28
4.4.1	FÄLLNING	29
4.4.2	JONBYTE MED MIEX [®]	31
4.4.3	MEMBRAN	32
5	RESULTAT	34
5.1	FÄLLNING	35
5.2	MIEX [®]	38
5.3	MEMBRAN.....	41
5.4	JÄMFÖRELSE MELLAN DE OLIKA RENINGSTEKNIKERNA	43
5.5	ANALYSPARAMETRAR.....	45
6	DISKUSSION	48
6.1	FÄLLNING	48
6.2	MIEX [®]	50
6.3	MEMBRAN.....	51
6.4	ANALYSPARAMETRAR.....	52
6.5	JÄMFÖRELSE MELLAN DE OLIKA RENINGSTEKNIKERNA	52
6.6	VIDARE PROJEKT	54
7	SLUTSATSER.....	55
8	REFERENSER.....	56
8.1	PUBLICERAT MATERIAL.....	56
8.2	MUNTliga REFERENSER.....	61
	APPENDIX.....	62

A. APPENDIX – Förtester på DOC-halter i Kungsängsverket	62
B. APPENDIX – Recept på näringslösning för algodlingen	62
C. APPENDIX – Bilder på alger.....	62
D. APPENDIX – Förändring i DOC-halter under UV-behandling	63
E. APPENDIX– DOC-halter före och efter spädning.....	64
F. APPENDIX – Beräkning av doser för fällningskemikalier	64
G. APPENDIX – Tillsatt dos fällningskemikalie.....	65
H. APPENDIX – Tillsats under försök med MIEX [®]	66
I. APPENDIX – Förändring över tid för olika vatten	67
J. APPENDIX – Halt restjärn i vattnet innan spädning	68
K. APPENDIX – Resultat på DOC och fluorescensparametrar för alla prov	68
L. APPENDIX – Beräkning av reduktion	71
M. APPENDIX – Figurer för felmarginaler för replikat för MIEX [®]	72
N. APPENDIX – Fluorescensbilder membrankontaminering, järn bilder.....	73
O. APPENDIX – pH-värden och järnanalys för järn- och aluminiumfällning	74
P. APPENDIX – Koncentration DOC i cirkulerande matarvatten-vatten i förhållande till minskad volym	75
Q. APPENDIX – Anjoner och pH för MIEX [®]	76
R. APPENDIX – Fullständiga värden under membranförsök	76
S. APPENDIX – Förhållande mellan reduktion av DOC och SUVA.....	78
T. APPENDIX – Korrelation mellan SUVA och övriga parametrar	79
U. APPENDIX – Mätfel absorptionsmätning	80

1 INLEDNING

I Sverige är vi bortskämda med rent och gott dricksvatten, direkt från kranen i våra hem. Sverige har många kommunala vattenverk som producerar nästan 900 miljoner kubikmeter vatten varje år av råvatten från grundvatten, älvar och sjöar. Av de totalt 1 750 vattenverken i Sverige använder endast 170 ytvatten som råvattenkälla. Trots detta står ytvattenverken för ungefär hälften av det dricksvatten som produceras, varav den största delen försörjer de större städerna (Svenskt Vatten, 2014a). En utmaning i reningsprocessen för de vattenverk som använder råvatten från ytvatten är naturligt organiskt material (NOM) som traditionellt tas bort genom flockning. NOM finns närvarande i alla naturliga vatten men halten och dess sammansättning varierar under året genom algblooming, varierad nederbörd och snösmältning. Dessutom ses en trend om generellt ökad halt NOM i många råvatten. Det innebär en ökad utmaning för vattenverken eftersom NOM orsakar flera problem som bland annat färg, lukt och smak (Matilainen m.fl., 2010). Det krävs därför utökad kunskap om NOM, nya reningstekniker samt en utveckling av de befintliga. I det här projektet har fyra dricksvattenberedningstekniker undersökts med avseende på förmåga att reducera NOM med olika sammansättning. Två av reningsprocesserna är traditionella och används i många av Sveriges vattenverk; fällning med järn(III)klorid (FeCl_3) och fällning med aluminium(III)sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). De två andra reningsprocesserna, membranfiltrering med nanofilter och jonbyte med Magnetic Ion EXchange (MIEX[®]) är mer moderna tekniker som ännu inte används i fullskala i något svenskt vattenverk.

1.1 SYFTE

Syftet med projektet var att undersöka reduktion av löst organiskt material (DOC från eng. *Dissolved Organic Carbon*) beroende av vattenberedningsteknik och DOC-karaktär. Två konventionella vattenreningstekniker, fällning med aluminium(III)sulfat och fällning med järn(III)klorid samt två modernare vattenreningstekniker, jonbyte med MIEX[®] och membranfiltrering med nanofilter jämfördes. DOC-reduktion undersöktes för sex olika vatten.

Målet med examensarbetet var därför att

- Utföra försök på sex olika vatten med fyra olika vattenreningstekniker i laborationsmiljö, samt mäta halten DOC före och efter behandling
- Undersöka karaktärsförändring för de behandlade vattnen genom fluorescens- och absorbansmätningar för att se vilken typ av DOC som reducerats
- Utredda om de olika reningsteknikernas reduceringsförmåga beror av DOC-karaktär
- Utredda skillnaden i reduktionen på ett vatten före och efter fotooxidation
- Dra slutsatser för lämpligast reningsteknik beroende av vattentyp

1.1.1 Avgränsningar

I det här projektet behandlades inte de ekonomiska aspekterna för de olika reningsteknikerna. Rening av andra ämnen än DOC undersöktes inte, och inte heller effekten av att kombinera de olika reningsteknikerna. Det fanns inte heller möjlighet att mäta molekylviktsfördelning av DOC.

1.2 HYPOTESER

Karaktären på DOC beror av materialets ursprung och därför borde vatten från olika avrinningsområden innehålla olika typer av DOC. Olika behandlingsmetoder reducerar DOC därför olika effektivt.

De reningstekniker som antas vara mest effektiva för reduktion av alla typer av DOC är de modernare teknikerna, eftersom både MIEX[®] och det membran som används i undersökningen är speciellt framtagna för att reducera DOC. MIEX[®] antas vara mest effektiv för laddade DOC-molekyler (deprotonerade karboxylsyragrupper) med medium-låg molekylvikt medan membran tros reducera de fraktioner som är större än molecular weight cut-off (MWCO).

För jämförelse mellan fällningsteknikerna borde fällning med järn(III)klorid vara den metod som reducerar mest DOC på grund av att fällningen sker vid ett lägre pH än för aluminium(III)sulfat. De vatten som har högt SUVA borde reduceras mest i DOC-halt eftersom de innehåller högre andel lättbehandlat DOC. Fotooxidation av vatten kommer att bryta ner organiskt material och ge karaktärsändring.

2 BAKGRUND

Examensarbetet genomfördes inom ramarna för två större projekt; Color of Water (CoW) och GenoMembran. CoW är ett samarbete mellan SLU (Sveriges lantbruksuniversitet), Uppsala universitet och Linköpings universitet. Två dricksvattenproducenter medverkar också; Stockholm Vatten och Norrvatten. Projektet pågår mellan åren 2012 - 2015 och är indelat i fem undergrupper; 1. DOC-övervakning (uppdelat i a) fluorescens-spektroskopi och b) fjärranalys), 2. Reduktion av DOC från dricksvatten, 3. DOCs roll i den regionala kolcykeln och 4. Modellering av kvalitet och kvantitet av DOC. Det här examensarbetet hamnar i undergrupp nr 2. Målet för CoW är att ta fram resultat för säker dricksvattenproduktion i Sverige och andra liknande områden med liknande klimatutveckling (CoW, 2014).

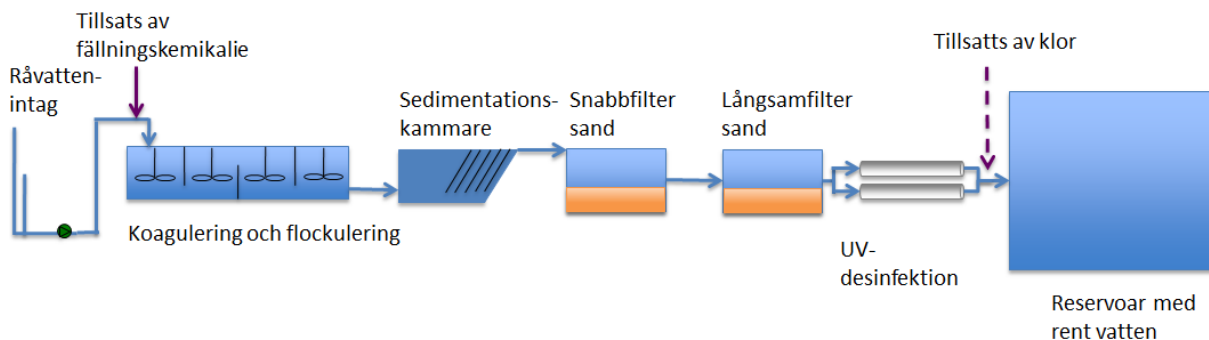
GenoMembran är ett projekt som finansieras av Svenskt Vatten Utveckling (SVU). Projektets huvudsyfte är att utvärdera membran teknik för humösa ytvatten för dricksvatten. Det omfattar tre delområden; vattenkvalitet, modellering och separation. Meningen är att karaktärisera samt undersöka förändringen av organiskt material över tid och hur separationen av humösa ämnen fungerar för membran anpassade för DOC-reduktion i förhållande till andra nanofilter (NF) eller ultrafilter (UF). Projektet involverar många sektorer som universitet, forskningsinstitut, vattenverk och leverantörer.

2.1 VATTENVERK

Idag är det få vatten som kan brukas som dricksvatten utan att först ledas genom ett vattenreningsverk. Ytvatten kräver oftast rening då det vanligtvis innehåller höga halter av organiskt material, mycket färg och har höga turbiditetsvärden (Svenskt Vatten, 2010a). För att rena råvatten används olika processer (Figur 1). Vilka processer som används beror på vilken kvalitet råvattnet har.

För höga värden på färg och DOC krävs fällning eller motsvarande för att gränsvärden ska uppnås (Svenskt Vatten, 2014b). Det finns olika typer av processer/processkombinationer för det. Exempelvis filtreras vattnet först i ett grovfilter och silas för att rensa från större partiklar och organismer såsom sand, skräp, fisk, djur- och växtplankton som annars kan sätta igen ledningar. Därefter leds vattnet vidare till flockuleringskammare där det sker en tillsats av fällningskemikalie som gör att partiklar binds in till flockar (avsnitt 3.3.1). Flockarna sedimenteras och vattnet filtreras genom ett snabbfilter bestående av en sandbädd för att reducera de partiklar som inte sedimenterat. Vattnet går sedan vidare till långsamfiltret. Här sker biologisk nedbrytning kombinerat med adsorption och filtrering, alternativt används ett filter av aktivt kol. Därefter desinficeras vattnet genom till exempel UV-strålning eller tillsats av klorämnen (Svenskt Vatten, 2010a; Svenskt Vatten, 2014c).

Om värdena är något högre på DOC och färg samt låga värden på turbiditet i råvattnet kan reningen bestå av ett kolfilter eller långsamfilter i kombination med ett desinficeringssteg (Svenskt Vatten, 2010a). När värdena på DOC, färg och turbiditet är låga kan det räcka med rening endast genom långsamfilter (Svenskt Vatten, 2010a).



Figur 1. Exempel på kedja av processer för dricksvattenrening.

2.1.1 Pilotprojekt

De två nyare reningsteknikerna som valts ut för den här undersökningen finns som pilotanläggningar på två vattenverk i Stockholm som båda tar sitt vatten från Mälaren. Jonbyte med MIEX[®] testas på Lovö vattenverk (Stockholm Vatten) och membrantekniken testas på Görväln vattenverk (Norrsvatten). Båda vattenverken utreder möjligheten att införa respektive reningsteknik i fullskala och genom pilotprojekten fås information om hur bra teknikerna är för att rena vatten från Mälaren. I det här examensarbetet undersöks i stället reningsteknikernas förmåga att reducera olika extremtyper av kol med olika karaktär.

3 TEORI

3.1 NATURLIGT ORGANISK MATERIAL

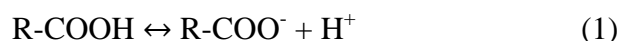
Organiskt material finns i alla sjöar och vattendrag och är komplexa molekyler med stor variation beroende på varifrån materialet kommer (Ågren, 2007). Den vanligaste metoden för att mäta halten organiskt material i akvatiska system är att mäta halten totalt organiskt kol (TOC från eng. *Total Organic Carbon*) eller kemisk syreförbrukning, (COD från eng. *Chemical Oxygen Demand*) (Svenskt Vatten (a), 2010). TOC kan delas in i två fraktioner,

partikulär form (POC från eng. *Particulate Organic Carbon*) och löst form, DOC. DOC definieras som den fraktion som kan passera genom ett 0,45 µm filter och POC som den fraktion som inte kan filtreras med samma filter. Generellt gäller att andelen DOC är betydligt större än andelen POC i akvatiska miljöer där POC ofta utgör mindre än 10 % av TOC (Leenheer & Croué, 2003). Därför är det vanligt att beteckningarna TOC, DOC och NOM likställs och används för samma sak. Noterbart är att NOM inte är mätbart som de övriga är. I den här rapporten syftar alla tre beteckningar på samma sak.

NOM har stor påverkan på akvatiska system och har många ekologiska och geokemiska funktioner som protonbindning, transport av organiska och icke-organiska ämnen, att påverka biokemiska processer och påverka stabiliteten, biotillgängligheten och giftigheten på antropogena utsläpp (White, 2013). Organiskt material fungerar även som energikälla för organismer (Ågren, 2007).

Det organiska materialet kan delas in i två huvudgrupper, humöst och icke-humöst. Andelen humus kan variera från 35 till 70 % beroende på ursprung (Machenbach, 2007; White, 2013). Det icke-humösa materialet består av kända organiska ämnesgrupper som till exempel aminosyror, kolväten, kolhydrater, fetter, vax och lågmolekylära syror. Ämnena har tillverkats av djur, växter och mikroorganismer för att upprätthålla deras livsprocesser (Malcolm, 1990). Till det humösa materialet hör komplexa heterogena molekyler som är rester från nedbrytning av organiskt material. De två grupperna kan dock inte helt särskiljas eftersom en del icke-humösa ämnen kan vara en integrerad del i den strukturella sammansättningen hos ett humöst ämne (Berggren m.fl., 2004; Fabris m.fl., 2008).

De humösa ämnena består till stor del av högmolekylära, brunfärgade organiska syror; humussyror. Kärnan är uppbyggd av aromatiska ringar som länkas ihop med olika typer av alifatiska kolkedjor. På molekylerna sitter bland annat hydroxyl- och karboxylgrupper (främst på de aromatiska ringarna). Hydroxylgrupperna är svaga syror medan karboxylgrupperna kan avge sina vätejoner vid pH-värden mellan 3 och 8. Reaktionen ser ut som:



Vid högre pH-värde förskjuts jämvikten åt höger, vilket innebär att den negativa laddningen ökar med pH vilket leder till högre löslighet för DOC (Berggren m.fl., 2004).

Efter löslighet delas humusämnen in i tre kategorier, fulvosyror (ljusgula, ljusbruna), humussyror (mörkbruna, gråsvarta) och humin (svarta) (Zularisam m.fl., 2006). Fulvosyror är lättlösliga i vatten för alla pH och har generellt lägst molekylvikt. Humussyror är lösliga för pH större än 2 och humin, som i regel har störst molekylvikt, är inte lösligt alls. Traditionellt har humusämnen setts som makromolekyler som kunde variera mellan några hundra till flera tusen Dalton (Da). Idag är teorin i stället att humusmolekylerna är mindre, mellan 100 och 2 000 Da, men beter sig som makromolekyler på grund av att molekylerna aggregerar genom lösa bindningar. Icke-humösa ämnen har generellt lägre molekylvikt än humusämnen vilket innebär att molekylstorlek och hydrofobicitet korrelerar positivt (Gaffney m.fl., 1996; Malcolm, 1990; Leenheer & Croué, 2003).

De organiska komponenterna i NOM varierar beroende på ursprung och säsong. Faktorer som mark- och vegetationstyp, topografi, klimat, vätjonskoncentrationen i marken, längden på växtsäsongen och mänsklig påverkan har stor betydelse och påverkar NOMs uppbyggnad, koncentration och reaktivitet (Machenbach, 2007; White, 2013; Vogt m.fl., 2004). Svaveldepositionen har visats vara en avgörande faktor då höga pH i marken ökar lösligheten och därmed transporten av NOM till sjöarna (Vogt m.fl., 2004).

När det organiska materialet når sjön och löser sig i vattnet påverkas egenskaperna även av vattnets temperatur, pH, jonstyrka och katjonsammansättning samt förekomst av fotolytiska och mikrobiella nedbrytningsprocesser. Egenskaperna beror också på källan till materialet, det vill säga om det är autoktont eller alloktont (Leenheer & Croué, 2003).

Det autoktona materialet produceras i sjön av till exempel bakterier och alger och har högt kväveinnehåll och lågt innehåll av aromatiskt kol och fenoler (Fabris, et al., 2008). Det alloktona materialet har ett terrestert ursprung och kommer främst från nedbrutet växtmaterial. Det transporteras till sjön och innehåller mindre kväve och mer aromatiskt kol och fenoler än det autoktona materialet (Fabris m.fl., 2008). Det autoktona materialet är mer biologiskt lättnedbrytbart än det alloktona (Leenheer & Croué, 2003).

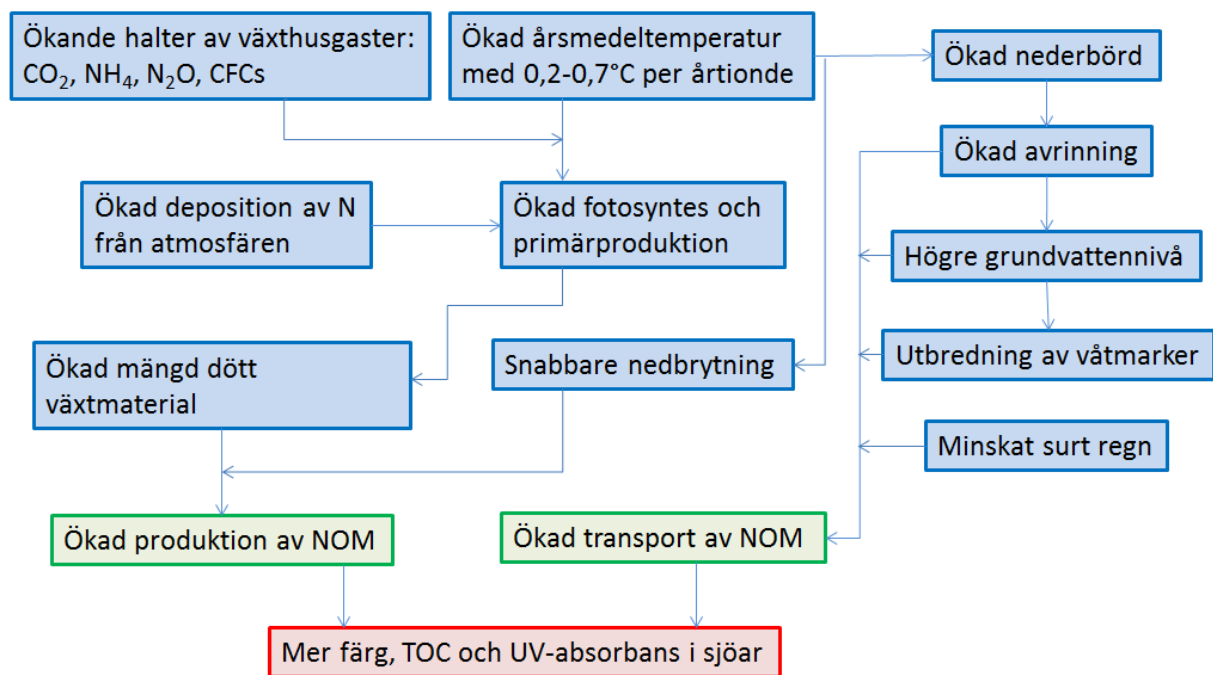
Alloktont DOC har högre kapacitet för att absorbera ljus jämfört med autoktont som därmed är ljusare i färgen. Vatten med dominerande halt alloktont material är alltså mer färgade (Reche & Pace, 2001). Det organiska materialets egenskaper sammanfattas i tabell 1.

Tabell 1. Översikt över de två huvudtyperna av organiskt material

Alloktont	Autoktont
Terrestert ursprung	Producerat i sjön
Hydrofobt	Hydrofilt
Hög molekylvikt	Låg molekylvikt
Fler aromatiska ringar	Färre aromatiska ringar
Mindre kväve	Mer kväve
Mer (biologiskt) svårnedbrytbart	Mer (biologiskt) lättnedbrytbart
Mer färg	Mindre färg
Mer lättavskild (med t.ex. fällning)	Mindre lättavskild (med t.ex. fällning)

3.1.1 Halten organiskt material ökar i våra sjöar

NOM förekommer i allt naturligt vatten. De senaste 20 åren har halterna av NOM ökat på flera platser i världen, som norra Europa och norra Amerika. Det har också skett förändringar i sammansättningen av det organiska materialet (Matilainen m.fl., 2010; Matilainen m.fl., 2011). Förändringarna skulle kunna förklaras med variationer i klimatet, men också av den minskade svaveldepositionen och förändringar i landanvändning (Figur 2) (Vogt m.fl., 2004).

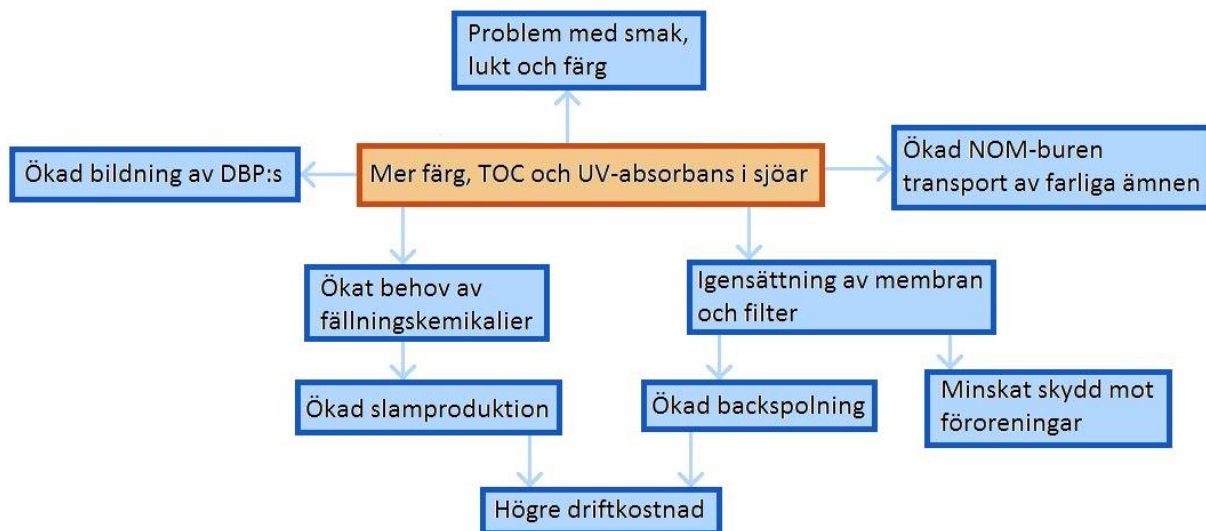


Figur 2. Överskådlig figur över teorier kring varför NOM ökar. Modifierad från Forsberg (1998).

Både halten löst organiskt material och halten järn kan påverka hur brunt vattnet är. Minskad försurning kan vara en bidragande orsak till brunare vatten. När pH i marken ökar så ökar lösligheten av DOC som därmed blir mer rörligt vilket innebär att större mängd material transporteras från marken till sjöar och vattendrag. Samtidigt som färgen i våra vatten har ökat har också järnhalten blivit högre, vilket innebär att en del av den ökade bruna färgen kan förklaras av stigande järnhalter (Ekström m.fl., 2011; Ekström m.fl., 2013a; Kritzberg & Ekström, 2012; Ekström m.fl., 2013b).

3.1.2 Organiskt material i dricksvatten

Förändringar i både kvantitet och kvalitet på NOM leder till stora utmaningar för vattenverken genom försvårande av reningsprocessen (Erlandsson m.fl., 2008). NOM leder till flera problem (Figur 3); (i) det ger färg, smak och lukt till vattnet, (ii) det ökar behovet av fällningskemikalier vilket leder till större slambildning, (iii) det ökar bildningen av potentiellt skadliga desinfektionsbiprodukter (DBPs från eng. *Disinfection Byproducts*), (iv) det gynnar biologisk tillväxt och korrosion i distributionsnätet, (v) det fungerar som transportör för oönskade ämnen som metaller och organiska miljöföroreningar, (vi) det kan leda till igensättning av membran och filter (Matilainen m.fl., 2010; Matilainen m.fl., 2011). Problemen kan leda till ökade driftkostnader och behov av nya, mer avancerade reningstekniker.



Figur 3. Överskådlig figur över effekterna av ökad DOC-halt i råvatten.

3.1.3 Fotonedbrytning av DOC

När vatten i en sjö utsätts för UV-bestrålning i form av solljus sker en reaktion mellan UV-ljuset och det organiska materialet. Genom oxidering omvandlas det organiska kolet till oorganiskt kol såsom koldioxid vilket leder till en minskning av TOC när det avgår i gasform. Även karaktär och struktur av det organiska materialet förändras. Det sker en minskning av genomsnittlig molekylvikt och optiska egenskaper hos humusämnen. Genom nedbrytning av organiska syror sker en ökning av pH (Köhler m.fl., 2002; Bertilsson & Tranvik, 2000).

UV-ljus är indelat i tre delar (UVA, UVB och UVC) beroende av våglängd. Den UVC-strålning som kommer från solen är mycket energirik och absorberas av atmosfären vilket innebär att den aldrig når jordytan (Strålsäkerhetsmyndigheten, 2013).

3.2 METODER FÖR ANALYS OCH KARAKTÄRISERING AV DOC

3.2.1 Absorbans och fluorescens

Absorbans (α) är ett mått på absorption av ljus i en gas, vätska eller fast substans. Den bestäms genom att mäta ljusintensiteten innan (I_0) och efter (I) att ljuset passerar ämnet. Absorbansen beräknas (och definieras) sedan som (NE, 2014a):

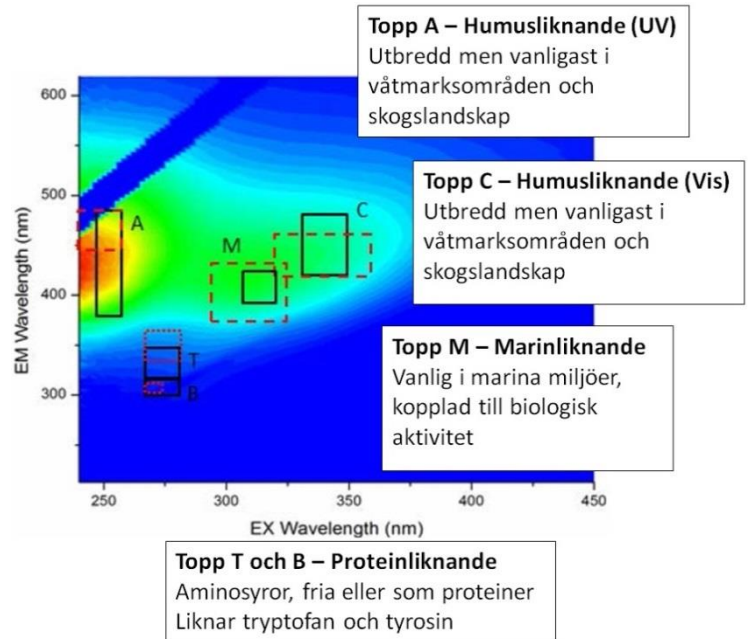
$$\alpha = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2)$$

När ett ämne absorberar ljus eller annan elektromagnetisk strålning tar det upp energi och dess elektroner exciteras. Det innebär att systemet går från en energinivå till en annan och hamnar i ett instabilt tillstånd (NE, 2014b). När de exciterade molekylerna återgår till det normala tillståndet avges energi som strålning (emission). På grund av energiförluster genom till exempel vibration så kan emissionen ha lägre energi och därmed längre våglängd än excitationsvåglängden (NE, 2014c). Den längre våglängden innebär att ljuset blir rödförskjutet och det är den emissionen som är fluorescens eller fosforescens. Det uppstår en viss tidsfördröjning mellan excitation och emission och det är skillnad i tidsfördröjningen som gör att det går att skilja mellan fluorescens, som har kortare tidsförskjutning, och fosforescens.

DOC innehåller fluorescerande komponenter och genom att mäta emission och excitation inom ett visst intervall av våglängder kan ett provspecifikt mönster fås fram som ett fingeravtryck av det organiska materialet. Fingeravtrycket består av en 3D-matris av emissionens intensitet vid olika emissions- och excitationsvåglängder, 3DEEM (three-dimensional excitation/emission matrix). 3DEEM:en består av flera tusen datapunkter och en metod att hantera datan är att beräkna olika etablerade index för NOM från 2D-excitationsspektra; humifieringsindex (HIX), fluorescensindex (FI) och freshness index ($\beta:\alpha$).

3.2.1.1 "Peak picking"

Matrisen med värden kan plottas som ett diagram som får olika utseende beroende på vilken typ av fluorescerande ämnen som finns i provet. Färgerna kan ses som höjdskillnader som visar fluoressensintensitet. Röd färg indikerar en topp (hög fluoressensintensitet) och blå färg tyder på låg fluoressensintensitet. Det finns fem olika toppar som är identifierade (Figur 4). Topp A och C indikerar högmolekylära humusliknande ämnen som är vanliga för våtmarker och skogsområden, A-toppen motsvarar UV-ljus och C-toppen visuellt ljus (Coble, 1996). Topp M indikerar humusliknande ämnen som är vanliga i marina miljöer och mer kopplat till autoktont material och biologisk aktivitet. Topp T och B indikerar proteinliknande ämnen då fluorescensen är lik den för de fria aminosyrorerna tyrosin och tryptofan (Parlanti m.fl., 2000; Coble, 1996).



Figur 4. Områden för var olika fluorescerande ämnen fluorerar.

3.2.1.2 Humifieringsindex (HIX)

Humifiering innebär bland annat en minskning av kvoten mellan väte och kol (H/C). En lägre H/C-kvot innebär fler dubbelbindningar och kan indikera ett högre innehåll av aromatiska ringar. Antaget att emissionsmaxima rödförskjuts när humifiering sker kan HIX användas för att bestämma graden av humifiering av DOC i ett prov. Ett prov med mer rödförskjuten emission är mer humifierat medan ett med mer blåförskjuten emission är mindre humifierat. HIX beräknas som en kvot enligt:

$$\frac{Abs_{(435-480)}}{Abs_{(300-345)} + Abs_{(435-480)}} \quad (3)$$

där summan av emissionsintensiteten i de olika våglängdsområdena används. Värdet kan variera mellan 0 och 1. Ett högt värde på HIX indikerar ett mer humifierat, alloktont material (Zsolsnay m.fl., 1998).

3.2.1.3 Fluorescensindex (FI)

FI är ett mått som är relaterat till källan för det organiska materialet. Det är baserat på en undersökning av två extremtyper av DOC, sjöar på Antarktis, som på grund av avsaknad av

terrester vegetation endast bör innehålla autoktont material, och vattendrag i USA med dominerande andel alloktont material. FI tas fram genom att beräkna kvoten mellan emissionsintensiteten för 470 och 520 nm vid excitationen 370 nm. Ett lågt värde (cirka 1,3) indikerar större andel autoktont material och ett högt värde (cirka 2,0) indikerar större andel alloktont material (McKnight m.fl., 2001).

3.2.1.4 Freshness index ($\beta:\alpha$)

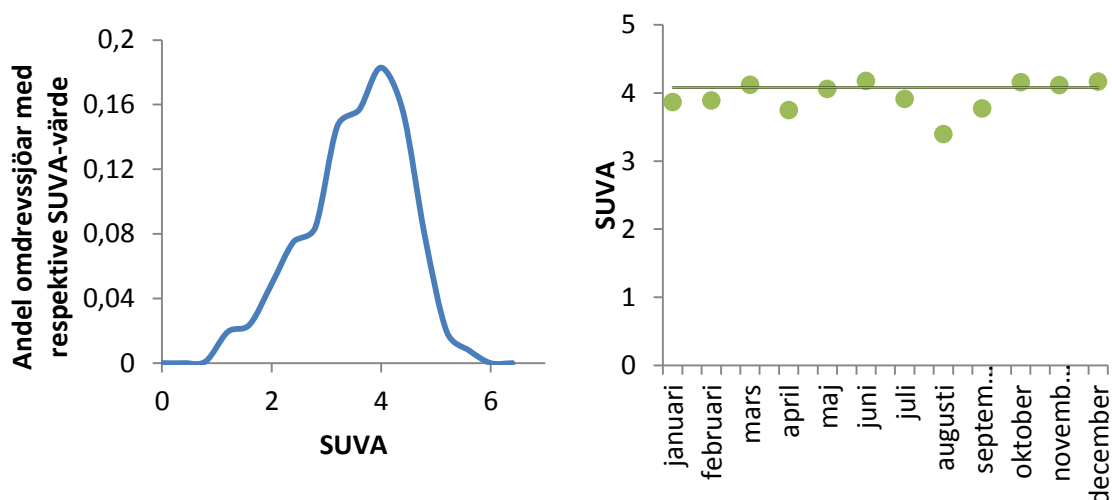
Freshness index är en kvot mellan två kända fluorescerande komponenter. α -komponenten är den maximala intensiteten vid emissionen för våglängd 430-450 nm vid excitationsvåglängd 310 nm och motsvarar organiskt material som är nedbrutet. β -komponenten är intensiteten för emissionen vid våglängd 380 nm vid excitationsvåglängd 310 nm och motsvarar färskproducerat organiskt material. Kvoten kan därför anses indikera hur stor andel alloktont/autoktont material provet innehåller. Ett högt värde innebär mer färskt material (autoktont) (Parlanti m.fl., 2000; Wilson & Xenopoulos, 2009).

3.2.1.5 Specifik UV-absorbans (SUVA)

SUVA beräknas genom att dividera UV_{254} -absorbansen med koncentrationen DOC. Ett högt värde (>3) indikerar att det organiska materialet till störst del består av hydrofoba, högmolekylära ämnen (alloktont material), medan ett lågt värde (<3) indikerar hydrofilt, lågmolekylärt material med låg laddningsdensitet (autoktont) (Matilainen m.fl., 2010).

Halten aromatiska komponenter i DOC varierar beroende av källan. SUVA korrelerar väl med aromaticiteten hos DOC. Detta gör att SUVA är en lämplig parameter vid undersökning av behandlingsbarhet hos DOC (Fabris m.fl., 2008).

SUVA varierar för olika vatten. För att se variationen i svenska sjöar användes SUVA-värden från omdrevssjöar (sjöar som representerar värden för hela Sverige) för att få fram en representativ fördelning (Figur 5) (SLU, 2013). SUVA varierar även under året och som exempel används Tostarpsbäcken som är ett av de vatten som används i den här undersökningen (Figur 5).



Figur 5. Fördelning av SUVA-värden för omdrevssjöarna (t. v.). SUVA-värden för Tostarpsbäcken, värdena är från 2012. Linjen visar det uppmätta SUVA-värdet innan försöken för Tostarpsbäcken (t. h.).

3.2.2 Konduktivitet

Konduktivitet beskriver den elektriska ledningsförmågan för ett material eller vätska. För en lösning beror konduktiviteten av typ av joner i lösningen, jonernas koncentration, mobilitet samt laddningstal (NE, 2014d).

3.3 DRICKSVATTENBEREDNINGSTEKNIKER

3.3.1 Kemisk fällning

Den vanligaste metoden för att reducera DOC inom dricksvattenproduktion är genom kemisk fällning. Kemisk fällning reducerar även turbiditet som främst orsakas av oorganiska partiklar. Fällning reducerar de partiklar som har så liten partikelstorlek att de inte tas bort genom snabbfiltrering eller sedimentering. De kallas kolloidala partiklar och har en partikelstorlek som är mindre än 0,1 μm . Genom att tillsätta en fällningskemikalie (koagulent) sker en koagulering av kolloiderna för att sedan bilda flockar som har högre densitet än de små partiklarna och därigenom sker en sedimentering av partiklarna (Svenskt Vatten, 2010a).

Hur effektiv reduktionen av DOC blir i fällningssteget beror på flera faktorer; vilken typ av koagulent som används, omröringshastighet, temperatur, pH, vilka ämnen som finns i vattnet och deras uppbyggnad, samt om anjoner och katjoner finns närvarande (Matilainen m.fl., 2010).

Metoden tar bort det mesta av DOC och är dessutom relativt billig. Hydrofoba, högmolekylära ämnen tas bort mer effektivt än hydrofila, lågmolekylära ämnen. Det kan bero på att de högmolekylära ämnena generellt har en högre laddning och därmed blir lättare att reducera (Matilainen m.fl., 2011). Därför är det svårt att avskilja organiskt material i sin helhet men lättare att avlägsna färg som orsakas av de högmolekylära ämnena. De organiska ämnena innehåller också föroreningar som kan reduceras med filtrering genom granulärt aktivt kol (Svenskt Vatten, 2010a).

3.3.1.1 Fällningskemikalier

I svenska kommunala vattenverk används tre typer av fällningsmedel. Aluminium(III)sulfat, som är det vanligaste fällningsmedlet i Sverige, järnsalter (klorid eller sulfat, vanligare i till exempel Finland) och förpolymeriserade aluminiumföreningar (Svenskt Vatten, 2010a). Vilken laddning flockningsmedlet har påverkar hur väl det skapar koagulering. Ju högre laddning desto effektivare koagulering och därmed rening. Även andra katjoner med hög laddning fungerar som flockningsmedel, men järn och aluminium är rimligast ut kostnads- och miljösynpunkt (Hansen, 1997).

Det finns för- och nackdelar med de olika fällningskemikalierna. Studier har visat att fällning med järnsalter ger bättre avskiljning av humusämnen än andra fällningsmedel. Reduceringen av DOC med järnsalter är mellan 29 och 70 %. För aluminiumsalter är reduktionen av DOC mellan 25 och 67 % (Matilainen m.fl., 2010). Detta kan bero på att optimalt pH för järnfällning är lägre än för aluminiumfällning. För lägre pH får metallhydroxider högre positiv laddning samt att dess löslighet minskar, vilket ger större möjlighet till flockulering och stabilare flockar. Fällning med järn(III)klorid ger framförallt bättre avskiljning för

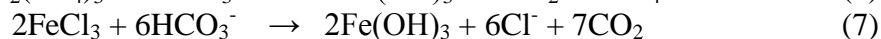
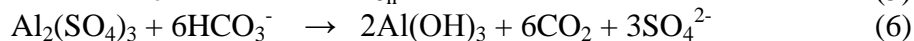
hydrofoba ämnen, det kan bero på att humus- och fulvosyror blir mer hydrofoba eftersom laddningen blir lägre då pH minskar (Svenskt Vatten, 2010a).

Järnsalter är heller inte lika känsliga för temperatur som aluminiumsalter. Aluminium reducerar däremot turbiditet i större utsträckning och är mer effektiv vid rening vid låga doser tillsatt fällningskemikalie (Matilainen m.fl., 2010). Andra nackdelar med fällning med järn(III)klorid är att det lägre pH-värdet bidrar till korrosion på betongdelar. Fällning med järn(III)klorid bidrar även till ökad kemikalieåtgång, samt en ökad mängd alkaliseringsmedel för att åter nå neutralt pH (Svenskt Vatten, 2010a).

3.3.1.2 Reningsprocess

Koagulering sker genom två skilda mekanismer; laddningsneutralisering eller svepkoagulering. Laddningsneutralisering är när fällningskemikalien neutraliserar kolloidernas laddning så att de kan slås samman till flockar. Negativ laddning dominerar vanligtvis DOC och de kolloidala ämnena i vatten gör att partiklarna är relativt stabila och repellerar varandra. De repellerande krafterna är normalt starkare än Van der Waalskrafter som är en svag attraherande kraft mellan molekyler (Svenskt Vatten, 2010a). Därför tillsätts fällningskemikalier. I kontakt med vatten bryts bindningen för fällningsmedlet och det övergår till jonform, till exempel Al^{3+} eller Fe^{3+} . De positivt laddade jonerna binder till partiklarna (B) som är negativt laddade så att de neutraliseras och destabiliseras, det kallas för att laddningsneutralisera eller koagulera (ekvation 4 och ekvation 5). De mindre stabila partiklarna kan därmed komma närmre varandra, kollidera och bindas samman till större partiklar (genom till exempel Van der Waal- bindning), vilket kallas för att flockulera (Hansen, 1997).

Svepkoagulering bildar flockar genom att flockningsmedlet kommer i kontakt med vattnet och reagerar bland annat med vätekarbonat och bildar hydroxider. Hydroxiderna adsorberar sedan partiklar från vattnet (ekvation 6 och ekvation 7) (Hansen, 1997). Vanligtvis sker dessa två reaktioner samtidigt men den ena kan dominera beroende på val av fällningskemikalie och pH (Svenskt Vatten, 2010a). Laddningsneutralisering sker optimalt vid pH 4,5 – 5,2 medan svepkoagulering har optimalt pH vid 5,5 – 8. Svepkoagulering är en långsammare process, mellan 1 - 7 sekunder, laddningsneutralisering sker på mindre än en sekund och ger stabila flockar än svepkoagulering (Nordström Enkel, 1997).



Eftersom DOC består av olika organiska komponenter kan denna process se olika ut beroende på sammansättning (Matilainen m.fl., 2010). För att få en effektiv avskiljning bör flockarna vara likformiga för att underlätta sedimenteringen. Flockarna kan sedan sedimentera (Svenskt Vatten, 2010a). Enligt Stokes lag har partikelns radie (r) stor betydelse för sedimentationshastigheten (v):

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_{partikel} - \rho_{vätska})}{9 \cdot \mu} \quad (8)$$

där g är gravitationskonstanten, ρ är densiteten och μ är vätskans dynamiska viskositet (Hansen, 1997).

I ett vattenverk sker fällningsprocessen i flera steg. Först sker en snabb omblandning när flockningsmedlet tillsätts och i det steget sker koaguleringen. Eftersom att koaguleringen är en snabb process är det viktigt med god omblandning så fällningskemikalien kommer i kontakt med partiklarna. Detta sker under cirka 30 sekunder. Sen sker långsamomrörningen där sammanslagningen av små partiklar till större (flockuleringen) sker i bassänger under stegvis sjunkande omrörningshastighet. Denna omrörning sker under längre tid. Detta för att hydroxider och aggregat ska stöta på varandra och bilda större flockar. Omrörningen är också långsam för att förhindra att flockar som bildas ska slås sönder. Till sist sker sedimenteringen av de stora partiklarna i bassänger utan omrörning. De flockar som inte hinner sedimentera tas sedan bort med hjälp av snabbfilter (Svenskt Vatten, 2014c; McCleaf, 2013).

3.3.1.3 pH

För att det inte ska finnas lösta metaller från fällningskemikalier kvar i vattnet efter fällning är pH en viktig faktor. Reaktionen bör ske vid det pH där saltet har lägst löslighet vilket för aluminium innebär pH 6,2-6,7 (Hansen, 1997). För fällning med järn(III)klorid är det optimala pH-värdet 5,0-5,1 (godkänt pH-intervall mellan 4,9-5,2). I det intervallet är vattnets buffringsförmåga som minst och det är därmed en större utmaning att hålla rätt pH-värde än vid aluminiumfällning (Svenskt Vatten, 2010a).

Järn och aluminiumhydroxider är i princip olösliga om rätt pH-värde används. Rätt pH leder till stabila flockar som håller ihop under sedimenteringen (Svenskt Vatten, 2010a).

Eftersom både järn och aluminium är syror (Lewissyror) kan pH sjunka efter tillsats av fällningsmedlet eftersom vätekarbonat som ger alkalinitet förbrukas (Matilainen m.fl., 2010).

3.3.1.4 SUVA som mått på fällbarhet

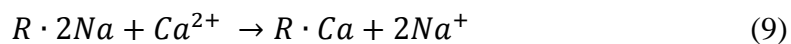
Ett högt SUVA-värde tyder på att stor andel av det organiska materialet är högmolekylära, hydrofoba ämnen med högre aromaticitet. Dessa ämnen är mer lättfällda än lågmolekylära, hydrofila ämnen (Weishaar m.fl., 2003). Därför kan SUVA-värdet ge ett mått på fällbarheten.

3.3.1.5 DOC-reduktion med kemisk fällning vid vattenverk i Sverige

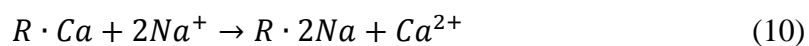
De stora vattenverken i Stockholm, Göteborg och Malmö producerar dricksvatten från ytvatten och använder fällning i processen. Lovö vattenverk ligger i Stockholm där de tar sitt råvatten från Mälaren och faller med aluminium(III)sulfat. I Göteborg ligger bland annat Lackarebäck vattenverk som använder Delsjöarna som råvatten och även de använder aluminium(III)sulfat som fällningskemikalie. Ringsjö vattenverk i Småland tar vatten från Bolmen som råvatten och använder järn(III)klorid som fällningskemikalie. Hur stor del DOC som reduceras varierar mellan verken. I Lovö vattenverk reduceras ca 50 % DOC, Lackarebäck vattenverk reducerar ca 54 % DOC och ca 73 % DOC reduceras i Ringsjö vattenverk (Lavonen, 2014).

3.3.2 Jonbyte

Jonbytesteknik för mjukgörning av vatten (avhärdning) användes redan på tidigt 1900-tal. Mjukgörning innebär att halten kalcium (Ca^{2+}) och magnesium (Mg^{2+}) reduceras. Jonbyte kan också användas för avsaltning eller dealkalisering (Vattenteknik AB, 1992). Processen innebär att vattnet får passera en jonbytesmassa som består av ett fast material med funktionella grupper. Om de funktionella grupperna är negativt laddade och därmed binder in positivt laddade joner (katjoner) så är det en katjonbytesmassa. Den är då laddad med natriumjoner (Na^+). Katjonbytesmassan placeras i en kolonn där ett flöde med vatten som ska renas rinner igenom. De katjoner som finns i vattnet ersätter Na^+ i katjonbytesmassan. Om den funktionella gruppen betecknas R ser reaktionen för avhärdning ut som följer:



När alla platser på katjonbytesmassan är fyllda kan materialet regenereras. Först sköljs vatten genom kolonnen i motsatt flödesriktning för att spola bort eventuellt slam. Sedan får vatten med hög koncentration salt (10 % NaCl) rinna sakta genom katjonbytesmassan. Den höga koncentrationen natrium gör att Na^+ återtar platserna på katjonbytesmassan enligt:



Det finns också anjonbytesmassa som fungerar på precis samma sätt som katjonbytesmassan men som har klorid som den utbytbara jonen (Svenskt Vatten, 2010b).

3.3.3 Jonbyte med Magnetic Ion Exchange (MIEX[®])

MIEX[®] är en anjonbytesmassa som är speciellt framtagen för rening av DOC och har utvecklats i Australien under ett samarbete mellan företaget Orica Watercare och två forskningsorganisationer, Commonwealth Scientific Industrial Research Organisation och South Australian Water Corporation. År 2001 användes metoden för första gången i ett reningsverk för rening av DOC. Det finns olika typer av MIEX[®] jonbytesmassa, den första som utvecklades var MIEX[®] DOC anjonbytesmassa (Orica Watercare, a). I den här undersökningen har MIEX[®] Gold anjonbytesmassa använts. MIEX[®] förvaras i avjonat vatten för att inte torka ut.

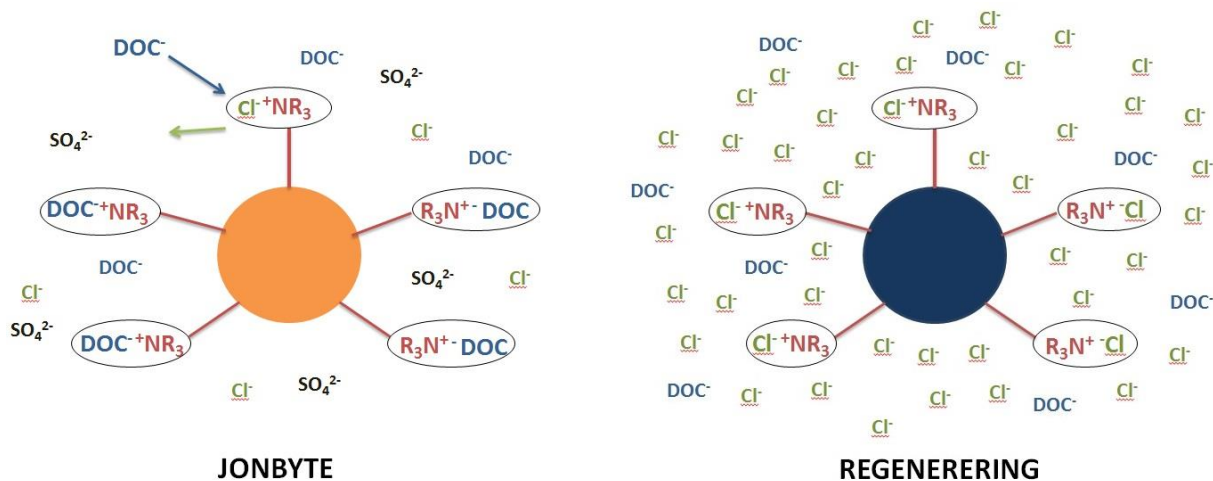
År 2011 fanns 37 MIEX[®]-system i drift och ytterligare åtta under konstruktion. Endast tre av systemen fanns i Australien men tekniken har nått större framgångar i USA och Europa (CSIROPedia, 2012).

3.3.3.1 Adsorption och regenerering

MIEX[®] anjonbytesmassa består av partiklar med en magnetisk kärna till skillnad från konventionellt jonbyte. Partiklarna är också mindre jämfört med de konventionella med en medelstorlek på 150-180 μm , vilket gör att kontaktytan per volym jonbytesmassa blir större (Lange m.fl., 2001). De mikrometriska partiklarna har en makroporös polyakryl struktur, vilket innebär att flera akrylgrupper sitter ihop som kedjor. Jonbytesmassan har starkt basiska funktionella kvartenära kvävegrupper med klorid som bunden anjon (Mergen m.fl., 2007).

Jonbyte med MIEX[®] är, precis som konventionellt jonbyte, en reversibel process. När det inkommande vattnet, som innehåller DOC, blandas med jonbytesmassan sker adsorption av

laddat DOC till ytan på partiklarna. Adsorptionen innebär att negativt laddade DOC-molekyler binder in till de funktionella grupperna på jonbytesmassan samtidigt som kloridjoner frigörs (Figur 6). Även andra negativt laddade joner kan binda till MIEX[®], som till exempel sulfat (SO_4^{2-}), som då konkurrerar med DOC om platserna. En hög halt sulfat i inkommande vatten kan alltså minska reduceringen av DOC. Jonbytesmassan kan sedan regenereras när den har separerats från vattnet. Det innebär att en saltlösning blandas med jonbytesmassan och den höga koncentrationen kloridjoner konkurrerar ut DOC och andra ämnen som bundit in (Figur 6). Massan kan sen återanvändas för adsorption av DOC (Slunjski m.fl., 2000).

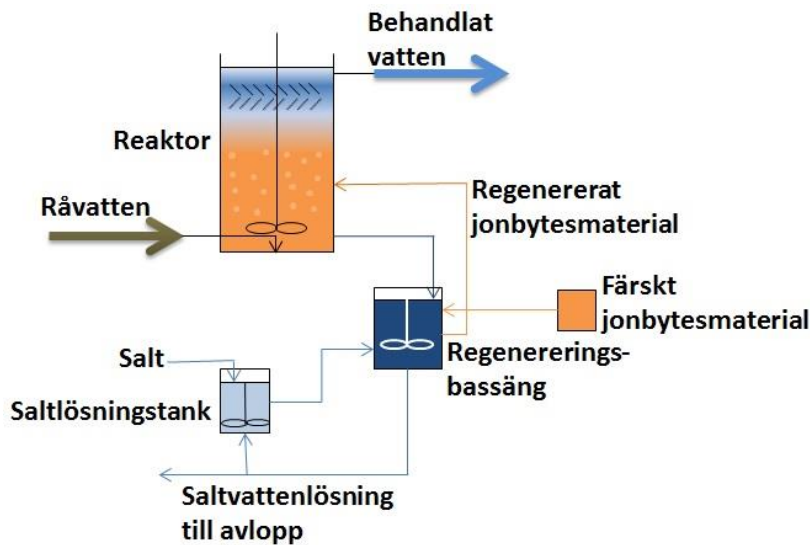


Figur 6. Adsorption av DOC sker när råvattnet kommer i kontakt med jonbytesmaterialet (t. v.). Modifierad från Orica Watercare (u.d. (b)). Jonbytarmaterialet regenereras genom att blandas med en saltlösning med hög koncentration av kloridjoner (t. h.). Modifierad från Orica Watercare (u.d. (b)).

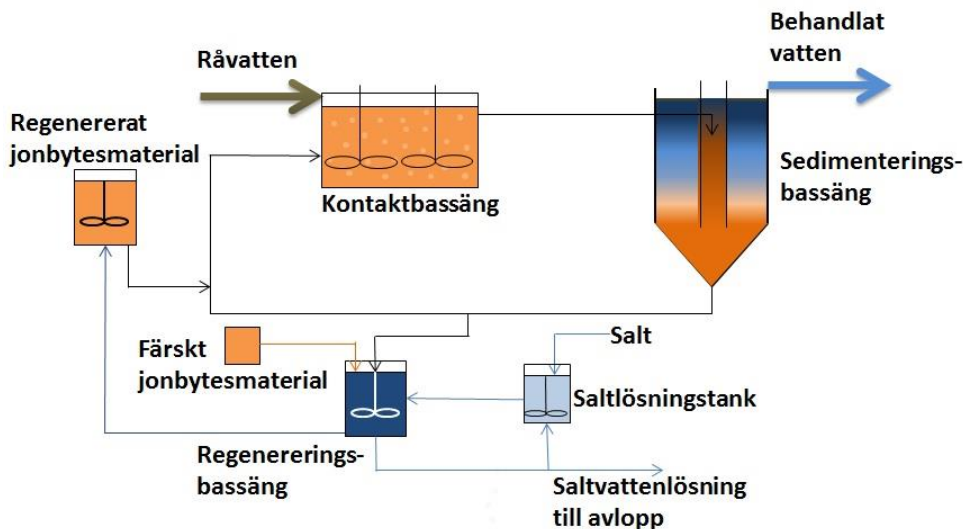
3.3.3.2 Reningsprocessen

En av de största skillnaderna mellan jonbyte med MIEX[®] och konventionellt jonbyte är att MIEX[®] är designad som en kontinuerlig process. Det finns två typer av reaktorer. Den första kallas snabb (eng. *high rate configuration*) och innebär att vattnet som ska renas pumpas in i undre delen av reaktorn med jonbytesmassan (Figur 7). Partiklarnas magnetiska egenskaper gör att de lätt aggregerar och därför krävs omrörning. I reaktorn är det ett kontinuerligt flöde där vattnet rör sig uppåt. En liten ström jonbytesmassa förs bort från reaktorn för att regenereras. En ström av ny jonbytesmassa tillförs också för att hålla en jämn kvalitet på reningen av vattnet och kompensera för de små förluster som blir av att MIEX[®]-partiklar följer med vattnet nedströms (Orica Watercare, c). Det behandlade vattnet tas ut från övre delen av reaktorn. Här är vattenhastigheten låg så partiklarna ska hinna aggregera för att sedimentera tillbaka ner i reaktorn (Orica Watercare, d).

Den andra typen av reaktor kallas för en tvåstegsreaktor (eng. *dual stage configuration*) (Figur 8). Här sker jonbytet och sedimenteringen i två olika bassänger. Jonbytarmassan förs direkt från sedimenteringsbassängen tillbaka till kontaktbassängen, men en mindre del genomgår först regenerering (Orica Watercare, d).



Figur 7. Översikt snabb reaktor. Modifierad från Orica Watercare (d).



Figur 8. Översikt tvåstegsreaktor. Modifierad från Orica Watercare (d).

DOC kan också reduceras genom att diffundera in till inre porer i MIEX[®]-partiklarna. Det gäller dock bara väldigt små molekyler och det tar lång tid. Det styrs av porstorleken på MIEX[®] och molekylnstorleken på DOC. Totalt sett sker den största delen av reduktionen av DOC genom jonbyte på ytan av MIEX[®]-partiklarna. Diffusion till de inre porerna står bara för några enstaka procent (Zhao, 2012).

3.3.3.3 Bäddvolym

Bäddvolym (BV) är ett mått på hur mycket vatten som jonbyttemassan har behandlat. Det definieras som volymen behandlat vatten dividerat med volymen uppmätt, sedimenterad MIEX[®] (ekvation 11).

$$BV = \frac{V_{\text{vatten}}}{V_{\text{MIEX}}} \quad (11)$$

3.3.3.4 Tidigare försök av borttagning av DOC med MIEX[®]

Som tidigare nämnts i teoriavsnittet om organiskt material (avsnitt 3.1.1) har en stor andel av DOC negativt laddade funktionella grupper, till exempel karboxylsyragrupper, men det finns även fraktioner som är neutrala. DOC har en mycket bred fördelning i molekylstorlek. Eftersom MIEX[®] är en jonbytare så fungerar det bra för reducering av negativt laddade fraktioner av DOC. Neutralt eller positivt laddade partiklar renas i mindre utsträckning. Väldigt stora föreningar (>5000 Da) reduceras sämre, vilket kan bero på att de täcker platser för varandra på MIEX[®]-partiklarna. Hydrofoba NOM reduceras i större utsträckning än hydrofila eftersom det hydrofoba materialet består till stor del av högmolekylära föreningar med aromatiska ringar (Mergen m.fl., 2007; Boyer & Singer, 2006; Cook m.fl., 2001).

3.3.4 Membran

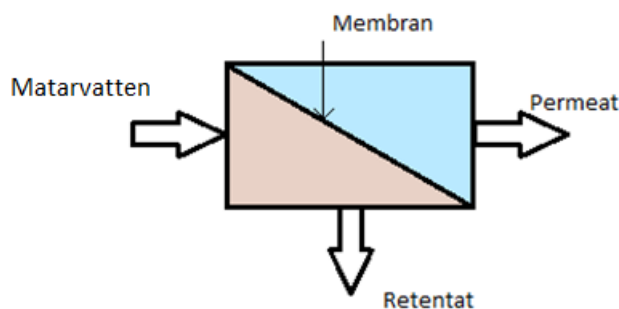
Membranfiltrering är en reningsteknik som använts inom olika industriapplikationer under många år. Bland annat renas industriellt avloppsvatten med membran för att sedan nyttjas som process- och sköljvatten (Svenskt Vatten, 2010a). Det är en teknik som är mer och mer accepterad inom dricksvattenberedning. Tekniken kan användas som ett komplement till de befintliga stegen i vattenreningsprocessen eller ersätta någon av de traditionella reningsteknikerna för DOC (Zularisam m.fl., 2006).

Membranfiltrering har många fördelar jämfört med konventionella reningstekniker, till exempel att det inte krävs någon tillsats av kemikalier till dricksvattnet (Svenskt Vatten, 2014a). Membran kan också rena stora mängder vatten. Andra fördelar är att membranfiltrering reducerar patogener, vilket gör att membran utgör en barriär i dricksvattenberedningen och ett bra skydd vid tillfälligt höga koncentrationer patogener, samt att tekniken inte kräver stora ytor (Machenbach, 2007). Nanofilter (NF) reducerar även hårdhet i vatten, ibland oönskat mycket (Svenskt Vatten, 2010b).

Det finns även nackdelar med membranfiltrering. Den främsta nackdelen är problem som uppstår vid fouling, det är då porerna sätts igen och det krävs ökat tryck för att pressa igenom vatten. En annan nackdel är att elförbrukningen blir större än för andra tekniker, framför allt då fouling uppstår. Dessutom kräver membranfiltrering inte sällan att vatten förbehandlas innan filtrering för att skydda membranet (Machenbach, 2007).

3.3.4.1 Reningsprocess

Tryckdriven membranprocess innebär att partiklar, joner, humus och liknande ämnen filtreras bort genom att vatten pressas genom membran under tryck. Matarvatten (feed) pumpas in i membranet. Det rena vattnet som passerar membranet, permeat, tas ut och det vatten som inte pressas genom membranfiltret får högre och högre koncentration. Detta kan vara ett problem då det kan innehålla höga halter salt och skadliga ämnen, vilket försvårar hanteringen. Detta vatten kallas koncentrat eller retentat (Figur 9) (Svenskt Vatten, 2010a).



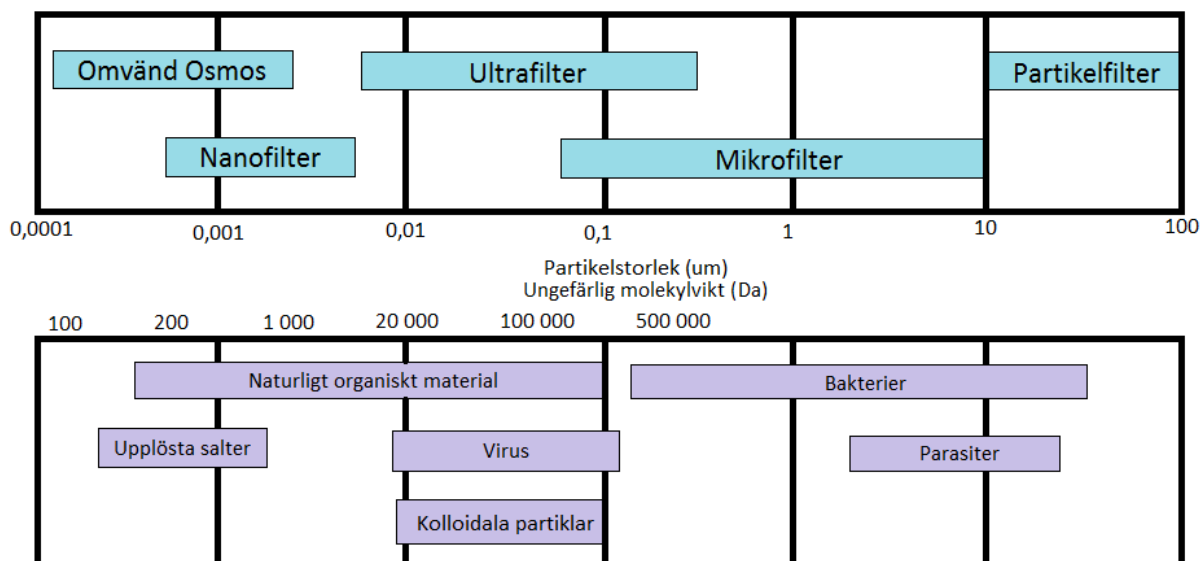
Figur 9. Flödet i membran.

Flödet av rent vatten genom membranet beror av det transmembrana trycket (TMP), det vill säga tryckskillnaden mellan matarvatten- och permeatströmningen, vätskans viskositet (μ), det motstånd som uppstår genom membranet (R_t) samt fouling (Machenbach, 2007). Om inte fouling uppstår kan flödet (J) beskrivas enligt:

$$J = \frac{TMP}{\mu \times R_t} \quad (12)$$

Vattens viskositet är temperaturberoende. Det är därför viktigt att temperaturen är konstant för stabil rening (Svenskt Vatten, 2010b).

Membran har ett stort spektra vad gäller partiklar och lösta ämnen i vatten som kan reduceras. Det reducerar allt från bakterier till små partiklar, löst organiskt material och mineralsalter (Zularisam m.fl., 2006). Det finns olika membranfilter för olika ändamål. De olika filtren är mikrofilter (MF), ultrafilter (UF), nanofilter (NF) samt omvänd osmos (RO från eng. *Reverse Osmosis*). Det som framförallt skiljer de olika membranerna är, vad även namnen åsyftar, dess genomsläppningsdiameter. MF och UF är lågtrycksmembran (körs med tryck under tre bar) med porösa membran. Dessa reducerar framförallt partikulärt och kolloidalt material (Figur 10). NF används vanligtvis med högre tryck, över tre bar. Detta är semipermeabla membran vilket ger bättre filtrering av löst material än membran med större porer som UF och MF (Figur 10). Lågtrycksmembran kategoriseras vanligtvis av porstorleken medan högtrycksmembran ofta kategoriseras genom molecular weight cut-off (MWCO) eller saltreducing (Machenbach, 2007). MWCO är inte ett standardiserat mått men beskriver avskiljningsbarheten hos membranet och utgår från molekylvikten i en lösning. Måttet säger vid vilken molekylvikt membranet har en avskiljningsbarhet över 90% (Enviroment).



Figur 10. Olika membrantechnikens reducering av ämnen. Partikelstorleken ska motsvara molekylvikten för de olika ämnena. Modifierad från Machenbach (2007) och Björks rostfria AB.

Vilka partiklar och lösta ämnen som reduceras har stor variation och beror inte enbart på porstorleken eller MWCO för membranet. Även andra faktorer spelar in, som membranets ytladdning och om membranets yta är hydrofil eller hydrofob. Reningseffekten styrs framförallt av vattenkvaliteten på det vatten som ska renas, men i mindre utsträckning i jämförelse med andra tekniker. Reningseffekten påverkas även om flödesminskning sker eller om fouling uppstår (Zularisam m.fl., 2006). Generellt uttrycks reduceringen som del av det ämne som är bortfiltrerat (ekvation 13).

$$R = 1 - \frac{k_p}{k_f} \quad (13)$$

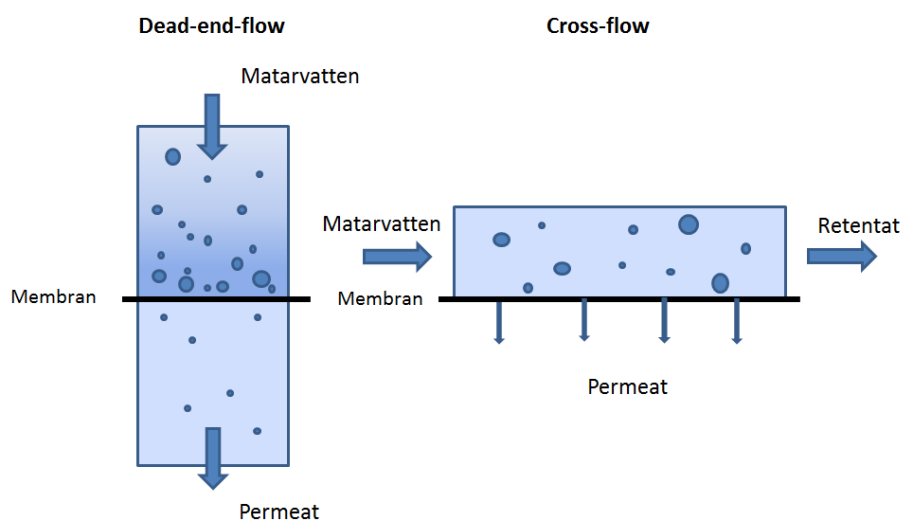
där R är reduceringen, k_p är permeatkoncentrationen av det reducerade ämnet och k_f är matarvattenkoncentration av det reducerade ämnet (Machenbach, 2007).

Som tidigare nämnts kan membranets porer sätta igen och fouling uppstå. Detta minskar membranets prestanda och gör att flödet genom membranet minskar och det krävs högre tryck för att pressa igenom vattnet (Zularisam m.fl., 2006). Fouling bidrar även till att membranets livslängd förkortas och ger ökande driftkostnader. För att minska risken för fouling behöver membranet regelbundet tvättas, antingen med kemikalier eller med backspolning, då vatten spolats bakvägen genom membranet. Fouling kan också förebyggas genom att förbehandla vattnet. Det har i tidigare studier visats att membran med positivt laddat ytskikt har ökad risk för fouling. Detta eftersom att negativt laddat DOC adsorberar till membranet (Zularisam m.fl., 2006).

Även tillväxt i membranet kan orsaka fouling. Risken för tillväxt kan minskas genom att samköra koagulering och membran. Antingen genom att ha ett fällningssteg innan membranet eller ha direktfällning, det vill säga inget snabbfilter efter fällning, membranet fungerar då som filter. En annan fördel med detta är att mindre fraktioner av DOC än porstorleken på

membranet kan reduceras. Nackdelarna med samkörning av de två teknikerna är att prestandan för membranet minskar på grund av de koagulerande egenskaperna vid direktfällning (Machenbach, 2007).

Det finns olika typer av filtreringstekniker för hur flödet färdas genom membranet, dead-end- och cross-flow-filtrering. Dead-end-filtrering är som ett konventionellt filter och är vanligare för lågtrycksmembran (Svenskt Vatten, 2010b). Där skickas allt matarvattenvatten genom membranet och endast det rena vattnet tar sig igenom och det finns inget retentat. För cross-flow-filtrering flödar vattnet längs med membranet. Permeatet pressas ut genom membranet och leds ut som rent vatten (Figur 11). Vatten som inte pressas genom membranet utan flödar på den smutsiga sidan kommer ut som retentat. På grund av att stor del av vattnet kommer ut som retentat, placeras membranmoduler ofta i serier eller så låter man vatten återcirkulera för att öka vattenutbytet (Svenskt Vatten, 2010b). Fördelen med cross-flow-filtrering är att det kan passera mer vatten genom membranet. En annan fördel är att kompakta kakor som bildas på membranet och bidrar till fouling inte bildas i samma utstäckning som för dead-end-filtrering och därför krävs det nästan alltid cross flow för högtrycksmembran (Machenbach, 2007).



Figur 11. Flödet genom dead-end-flow membran och cross-flow membran.

3.3.4.2 Nanofilter

NF är nästan ickeporösa och bygger på ungefär samma teknik som RO då masstransporten genom membranet styrs av diffusion. MWCO-spannet över vad som reduceras med nanomembran är 200 till 2000 Da. DOC:s molekylstorlek rymms inom detta spann. NF är det bäst lämpade för DOC-reduktion och kan rena ca 90 % DOC från vattnet. NF används också oftast för mjukgörning av dricksvatten då det renar kalcium och magnesium (Machenbach, 2007).

NF ska teoretiskt sett reducera alla patogena ämnen. Dock kan minskad prestanda orsaka minskad rening av mikroorganismer (Machenbach, 2007). De två vanligaste typerna av NF är rörformiga och spirallindade membran.

I detta projekt användes Pentair HFW 1000. Det är ett cross-flow hålfibernanofilter som är designat för att reducera stor del DOC men inte salter det är också speciellt anpassat för färgavskiljning och är en kombination av andra cross-flow-membran. Det är en kombination av rörformiga membrans kemikalieresistens och robusthet och kompakthet av spirallindade membran. Detta gör att den tål rengöring med klor och den har minskad risk för fouling, vilket gör den framstående för reducering av organiskt material. Det är ett hydrofilt membran. Diametern för membranet är 0,8 mm och membranarean är 40 m² (Pentair, 2013).

4 METOD OCH MATERIAL

Behandlingsbarheten med de fyra olika reningsteknikerna undersöktes för sex olika vatten med olika typ av DOC och SUVA (specifik UV₂₅₄-absorbans). Eftersom DOC-halt varierar för olika vatten gjordes en spädning för att få så lik DOC-halt som möjligt. Även pH, konduktivitet och alkalinitet korrigerades för att minimera påverkan av dessa parametrar. Detta för att sedan kunna dra slutsatser och undersöka vilken dricksvattenberedningsteknik som är lämpligast beroende av vattentyp genom olika analyser. De analyser som utfördes var absorbans- och fluoresensanalys samt DOC-analys. För MIEX[®] utfördes även anjons-analyser och för fällning med järnklorid utfördes även järn-analyser.

4.1 PROVTAGNINGSPUNKTER

Eftersom syftet med examensarbetet var att undersöka hur olika typer av DOC renas med olika reningstekniker var det viktigt att få med DOC med varierande karaktär. Sex olika vatten valdes ut efter hypotesen att deras DOC skulle variera i sammansättning (Tabell 2).

4.1.1 Krycklan, C4 (C4)

Krycklan är ett vattendrag som ligger i Vindelns kommun, Västerbotten (**Fel! Hittar inte referenskölla.**). Krycklan är ett forskningsområde som består av 18 delavrinningsområden med olika typer av mark och området har en liten antropogen påverkan (Laudon m.fl., 2013). I detta arbete har vatten från en av de kontinuerligt undersökta provpunkterna (C4) undersökts vilken ligger i ett avrinningsområde som domineras av myrmark. Myrmarker är humösa, näringsfattiga och något sura. Detta leder till att stor del av det DOC som finns i vattendraget kommer från alloktont material (Riera m.fl., 1999).

4.1.2 Fotooxiderat vatten från Krycklan (UV)

Det organiska material som transporteras längs ett vattendrag utsätts för bland annat fotokemiska processer längs vägen som bryter ner och förändrar materialets karaktär (Bertilsson & Tranvik, 2000). Därför undersöktes förändring i reningsbarheten före och efter fotooxidation. Myrvattnet, C4, oxiderades under UV-lampa (avsnitt 4.2.2).



Figur 12. Karta över provtagningsplatser. UV har samma plats som C4 och Sa odlades på labb.

4.1.3 Kungsängsverket, efter biosteget (Eb)

Avloppsvatten kan tänkas ha DOC av annan karaktär än naturliga vatten eftersom den största källan till kol är urin, fekalier och matavfall. I Kungsängsverket i Uppsala (Figur 12) sker reningen i tre steg, mekaniskt, biologiskt och kemiskt (Uppsala Vatten). För att avgöra var i verket som vatten skulle samlas in togs först DOC-prover på tre olika ställen, före och efter biosteget samt slammet (appendix A). Tanken var att få ett så representativt vatten som möjligt utan att ligga för lågt i DOC. Utgående vatten valdes bort på grund av för låg DOC-halt. Provet efter biosteget valdes eftersom det liknade övriga vatten mest i DOC-halt. Före biosteget var DOC-halten betydligt högre.

4.1.4 Bolmen (Bo)

Bolmen är Sveriges tionde största sjö och ligger i Småland (Figur 12) (Sydvatten, 2011). DOC präglas här av att avrinningsområdet som till stor del består av barrskog, nästan 70 % (SMHI Vattenwebb, 2013). Omkring 10 % är jordbruk. Bolmen används som dricksvattentäkt till Ringsjöverket (Sydvatten, 2011). Det finns inga tätorter eller industrier runt sjön.

4.1.5 Tostarpsbäcken (To)

Bäcken är ett litet källflöde som ligger i Söderåsens nationalpark i Skåne (Figur 12) (Kalén, 2006). Den valdes ut eftersom att avrinningsområdet till stor del består av lövskog (73 %), främst bok. Hypotesen var att olika typer av skog (avrinningsområde) genererar olika typer av kol. Med ett varmare klimat i Sverige i framtiden kan just bokskogen komma att trivas i större utsträckning.

4.1.6 Algvatten (Sa)

För att undersöka ett vatten med enbart DOC som bildats i vattnet (autoktont) och med hög proteinhalt, utan bidrag från omkringliggande avrinningsområde, odlades alger i laboratoriemiljö (avsnitt 4.2.1).

Tabell 2. De olika försöksvattnen med beteckningar och karaktär på DOC

Vatten	Beteckning	DOC karaktär
Krycklan, C4	C4	Alloktont, våtmark, terrestert
Fotooxiderat vatten från Krycklan	UV	Fotooxiderat
Kungsängsverket, efter biosteget	Eb	Avloppsvatten
Bolmen	Bo	Barrskog (70 %)
Tostarpsbäcken	To	Lövskog (73 %)
Algvatten	Sa	Autoktont, protein

4.2 FÖRBEHANDLING

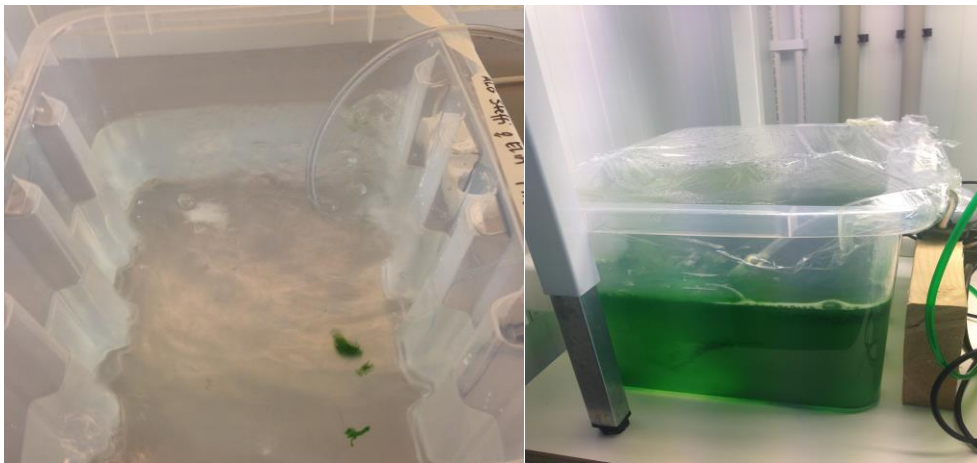
De sex vattnen behövde förbehandlas på olika sätt, dels för att minska eventuell förändring av egenskaper under lagring (såsom tillväxt eller nedbrytning), dels för att vattnen skulle likna varandra mer gällande alkalinitet, konduktivitet, pH och DOC-halt (Figur 13). För algvattnet behövde alger odlas och UV-vattnet behövde UV-behandlas.

Insamling av vatten från provplatserna	UV-behandling (endast UV)	pH-justering	Filtrering	Spädning	Justering av konduktivitet	Justering av alkalinitet
--	---------------------------	--------------	------------	----------	----------------------------	--------------------------

Figur 13. Kronologisk översikt över förbehandlingen.

4.2.1 Algodling

Ett område alger om 5x5 cm skrapades från kanten av ett akvarium från en befintlig algodling och placerades i ett medium (artificiellt sötvatten) (appendix B). Algerna fick växa under konstant lysrörsljus i 20 °C och odlingen var hela tiden syresatt med hjälp av en luftpump. Baljan täcktes över med genomskinlig plast för att minimera avdunstning (Figur 14).



Figur 14. Uppställning över algodling samt förändring under odlingstiden. Start (t. v.) efter 17 dagar (t. h.).

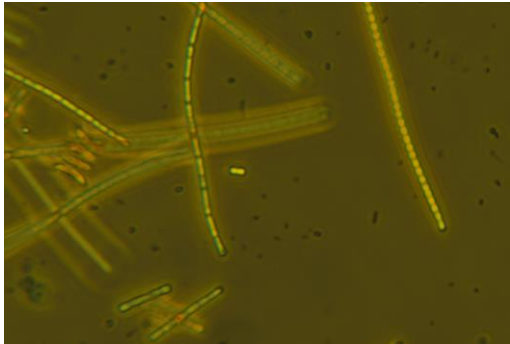
Till en början gjordes 15 liter algvatten för tillväxt och detta vatten användes till MIEX[®]-försöken (Sa 1). Det vattnet späddes sedan med cirka 15 liter medium. Provtagning på vattnet utfördes kontinuerligt för att kontrollera DOC-halten i vattnet (

Tabell 3). Efter fyra veckor var halten DOC tillräcklig hög och vattnet filtrerades inför fällningsförsöken för att ta bort större partiklar (Sa 2). Algerna fick sedan fortsätta växa tills membranförsöken skulle genomföras (Sa 3).

Tabell 3. DOC-halt i Sa, ökning över tid

Vatten	Datum	DOC (mgC/L)
Sa 1	2014-02-19	62,9
	2014-02-20	- Filtrering inför MIEX [®] -försök
Sa 2	2014-02-21	- Spädning
	2014-02-27	3,6
	2014-03-03	5,5
	2014-03-06	7,8
	2014-03-11	13,3
Sa 3	2014-03-20	15,3 Filtrering inför fällnings-försök.
	2014-04-03	18,9 Filtrering inför membran-försök

Algodlingarna analyserades med avseende på artsammansättning. Proverna visade sig domineras av *Pseudanabaena sp.* (cyanobakterier) (Figur 15). I övrigt var det grönalger (appendix C) (Gottschalk, 2014).



Figur 15. Bild på *Pseudanabaena sp.* (cyanobakterier).

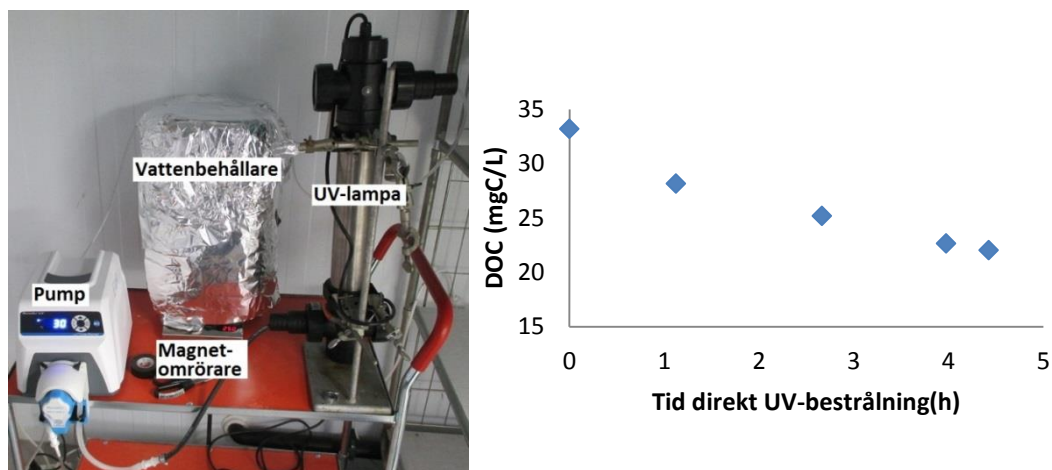
4.2.2 UV-behandling

För att efterlikna den naturliga processen fotonedbrytning (avsnitt 3.1.3) cirkulerades 25 L vatten från Krycklan genom ett rör med en UV-lampa i 73,75 h (cirka tre dygn) (Figur 16). Lampan var av modellen UV-C Pro och hade effekten 55 W. Behållaren med lampan rymde 1,5 L. Vattnet cirkulerade med ett flöde på 3 L/h och under omrörning. Behandlingen skedde i 10 °C i mörker. Halten DOC minskade från 33,2 till 22,0 mgC/L på cirka tre dygn. Antaget ett laminärt flöde och total omblandning i vattenbehållaren var vattnet totalt under bestrålning av UV-lampan i 4,4 h (ekvation 14).

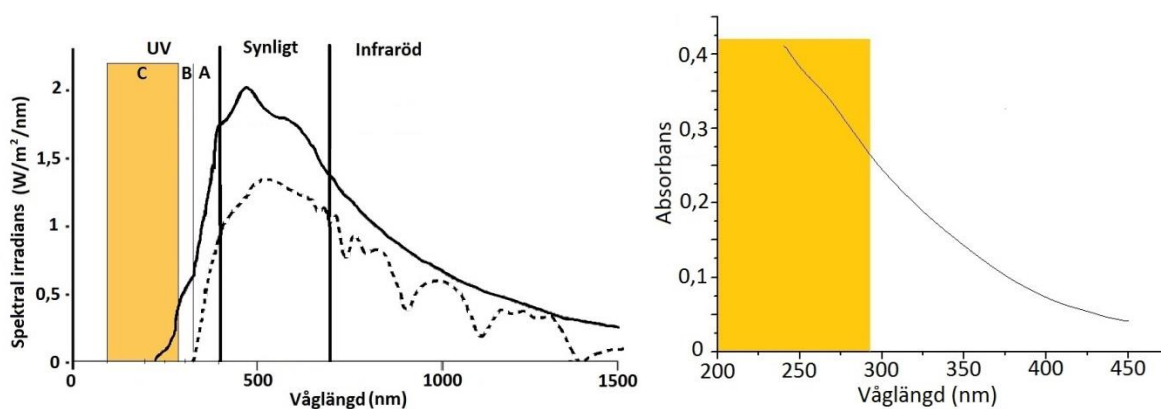
$$Tid \cdot \frac{Volym_{behållare\ med\ lampa}}{Volym_{total}} = 73,75\ h \cdot \frac{1,5\ L}{25\ L} = 4,425\ h \quad (14)$$

Eftersom vattnet cirkulerade var inte bestrålningen av allt vatten konstant utan skedde pulsvis. Med flödet 3 L/h och volymen på behållaren 1,5 L blev uppehållstiden i UV-lampan 30 min per puls. Tiden mellan pulserna blev 8,7 h. Cykeln upprepades 8,85 gånger. Provtagning utfördes vid fyra tillfällen under behandlingen för att kunna följa förändringen i DOC-halt (Figur 16). Värden redovisas i appendix D.

Att lampan är en UVC-lampa innebär att den strålar i våglängdsintervallet 100-280 nm (avsnitt 3.1.3) (Figur 17). DOC absorberar strålning i just det intervallet i större utsträckning än längre våglängder (Figur 17).



Figur 16. Uppställningen för UV-behandling (t. v.). Förändring i DOC-halt under UV-behandlingen (t. h.).



Figur 17. Till vänster visas UV-lampans våglängdsintervall jämfört med solens instrålning. Den hela linjen visar den strålning som når jordens atmosfär och den streckade linjen visar den strålning som når jordytan. Modifierad från Otago Physics (2013). Till höger ses absorbansmätning för C4. UVC-ljus markerat med orange.

4.2.3 pH-justering

Vattnet från Krycklan (C4 och UV) hade lågt pH-värde jämfört med de andra vatten och därför gjordes en pH-justering på det vattnet. En tillsats av natriumhydroxid (NaOH 0,002 M) gjordes efter att en titrering genomförts för att ta reda på hur mycket. Ett pH-värde mellan sex och åtta eftersträvades eftersom övriga vatten låg inom det intervallet. Eftersom det handlade om så stor volym vatten (25 liter) var det svårt med omröringen vilket ledde till att pH-värdet varierade mycket. Ett ungefärligt värde lästes av direkt efter spädningen och ytterligare ett efter 1 vecka (

Tabell 4). pH-justeringen gjordes innan förfiltreringen eftersom den kan leda till att kolloidalt järn bildas.

Tabell 4. pH-värden för pH-justering på C4 och UV

Vatten	pH före	Tillsats NaOH 0,002 M (ml)	pH efter	pH efter 1 vecka
C4	4,2	500	7,2	7,6
UV	5,1	253	6,9	7,5

4.2.4 Förfiltrering

Alla vatten filtrerades genom GF/F (glass fiber filter, Whatman) (effektiv porstorlek 0,7 µm) innan försöken utfördes för att få bort fasta partiklar och mikroorganismer. Filtren brändes först i ugn under 4 timmar på 450 °C för att få bort eventuellt organiskt material. Eftersom Sa hade hög DOC-halt och skulle spädas senare filtrerades en mindre mängd vatten. Det tog också tid att odla algerna vilket gjorde att allt vatten inte kunde tas ut samtidigt i omgångar. Därför användes en mindre filtreringsanläggning för Sa än för övriga vatten. Likadant filter användes (men med mindre radie).

4.2.5 Spädning

Eftersom DOC-halten varierade för de olika vattnen gjordes en spädning på de vatten som hade betydligt högre halt DOC (C4, UV och Sa). En önskad DOC-halt var cirka 10 mgC/L eftersom flera av provvattnen låg på den halten (Appendix E). Halten DOC mättes på alla vatten innan spädningen skedde (Tabell 5). Den DOC-halt som önskades var den som uppmättes i Bo, 9,1 mgC/L. Anledningen till att spädningen inte skedde till det vatten med lägst DOC-halt var att lägre halt innebär större osäkerhet vid DOC-mätningen. Spädningen skedde med MQ-vatten. För To och Eb valdes istället alternativet att skala ner doserna i försöken.

Tabell 5. Värden på DOC-halt innan spädning. För Sa finns tre olika värden eftersom vatten togs ut från odlingen vid tre olika tillfällen

Vatten	mgC/L
C4	30,58
UV	22,03
Eb	6,916
Bo	9,079
To	6,143
Sa	62,9; 15,3; 18,9

4.2.6 Justering av konduktivitet

Konduktiviteten mättes på alla vatten efter att spädningen hade skett. Eb utmärkte sig genom att ha mycket högre konduktivitet än övriga vatten (Tabell 6). Det beror på att saltinnehållet i avloppsvatten är högre än för sötvatten. För att kompensera för det tillsattes kalciumklorid ($CaCl_2$) till alla vatten utom Eb för att höja jonstyrkan till cirka 100 µS/cm. År 2012 och 2013 var medelvärdet på konduktivitet för ett urval av sjöar som var representativt och yttäckande för Sverige 53,4 respektive 67,1 µS/cm (SLU, 2013). Att höja alla vatten ända till 300 µS/cm valdes därmed bort eftersom värdet då hamnar så långt ifrån naturliga värden. Eftersom konduktivitetsvärden för alla vatten utom Eb låg relativt samlade gjordes en tillsats på 0,0388 g/L $CaCl_2$ till alla vatten (utom Eb).

Tabell 6. Konduktivitetsvärden för alla vatten innan tillsats av CaCl₂

Vatten	Konduktivitet (µS/cm)
C4	17,9
UV	13,9
Eb	294,6
Bo	25,7
To	25,8
Sa	34

4.2.7 Justering av alkalinitet

Alkaliniteten mättes på alla vatten. Sa och Eb hade högre värden än övriga vatten, och To hade mycket låg halt (Tabell 7). Även C4 och UV hade relativt låga värden. En tillsats av natriumkarbonat (Na₂CO₃) gjordes i vatten med låga halter för att höja alkaliniteten så att pH skulle hållas mer stabilt vid fällningsförsöken.

Tabell 7. Alkalinitetsvärden före och efter tillsats av natriumkarbonat samt det slutgiltiga pH-värdet. u.d.=under detektionsgränsen

Vatten	Alkalinitet råvatten (mM)	Alkalinitet efter justering (mM)	Tillsats Na₂CO₃ (mg/L)	pH
C4	0,20	0,54	7,07	7,4
UV	0,22	0,35	7,07	8,3
Eb	7,80			7,2
Bo	0,80			7,2
To	u.d.	0,57	10,60	7,5
Sa	1,77			8,2

4.3 ANALYSER FÖRE OCH EFTER FÖRSÖK

De prov som togs filtrerades genom cellulosanitratfilter med porstorlek 0,45 µm för att filtrera bort eventuell POC som kunde ha bildats under provhanteringen. Filtren rengjordes före filtrering genom att sköljas med 180 ml MQ-vatten. Några milliliter försöksvatten användes också för att skölja sprutan, filtret och provburken innan provet togs för att undvika kontamineringar. Halten DOC, pH samt provernas absorbans och fluorescens mättes både före och efter varje försök. Halten anjoner mättes för försöken med MIEX[®] och halten järn mättes för försöken med järnfällning.

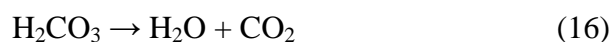
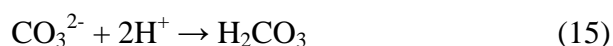
4.3.1 Absorbans och fluorescens

Både absorbans- och fluorescensmätningen gjordes med den kombinerade spektrofoto- och fluorometern Aqualog (HORIBA Scientific) med en 150 W xenon arc-lampa som ljuskälla. Instrumentet gjorde mätningar för det förprogrammerade våglängdsintervallet 211-620 nm för emission och 240-450 nm för excitation. För att få en signal med så lite brus som möjligt användes olika integrationstider beroende av koncentrationen DOC i provet. Integrationstiden varierade mellan 1-10 s med längre tid för lägre koncentration. Mätningarna gjordes på rumstempererade prover.

För varje EEM gjordes fyra typer av korrigeringar. Först korrigerar instrumentet värdena med korrektionsfaktorer för emission och excitation som är instrumentspecifika. Sedan subtraheras ett blankvärde som tagits fram genom mätning på en kyvett innehållande totalt rent vatten (3/Q/10/water, Starna Scientific). Med hjälp av absorptionsdata gjordes en IFE-korrektion (från eng. *Inner Filter Effect*). Genom detta korrigeras för att molekyler kan återabsorbiera ljus som emitteras från en annan exciterad molekyl. När det inkommande ljuset träffar olika molekyler i provet skapas ströljuseffekter vilka ger upphov till signaler i EEM-mätningen. För att nollställa de signalerna görs en Rayleigh scatter-korrektion.

4.3.2 DOC-analys

För DOC-mätningen användes en TOC-V CPH Analyzer, Shimadzu. Under analys ska proverna ha ett pH-värde under 2, vilket justeras genom tillsats av HCl. Det gör att allt oorganiskt kol befinner sig som kolsyra (H_2CO_3). Därmed kan det avdrivas genom luftning med koldioxidfri luft så endast det organiska kolet finns kvar i proven (ekvation 15 och ekvation 16).



Maskinen utför tre replikat per prov och räknar ut ett medelvärde. Om något värde avviker från övriga (variationskoefficienten är större än 2 %) görs ytterligare ett replikat (max fem replikat utförs totalt per prov).

Standardkurvan för analysen gjordes från en standardlösning av KH-ftalat (kalium-väte-ftalat)(20 ppm), 0-20 mgC/L. För att säkerhetsställa analysen användes EDTA(etylendiamintetraättiksyra), 10 mgC/L som kontroll. Även standardkurvan och kontrollen ska ha ett pH-värde under 2.

Proven fylldes i 25 ml glaströr. Sedan placerades standardlösningen, kontrollen och proverna i DOC-maskinen (Figur 18). Till varje prov samt blankerna tillsattes 200 μl saltsyra (HCl 2 M) för att sänka pH till under 2. Det placerades också en magnet i varje rör för omrörning. Osäkerheten för instrumentet är ca +/-0,4 mgC/L.



Figur 18. Autosamplern till DOC-instrumentet.

4.3.3 Anjoner

Fluorid, klorid, sulfat och nitrat analyserades med jonkromatografi enligt svensk standard (SS-EN ISO 10304-1) där jonerna går genom en separationskolonn och konduktiviteten mäts. Instrumentet som användes var en JD-21 konduktivitetmätare med en IC-21 kolonnugn. Osäkerheten och detektionsgränsen för instrumentet var okänt.

4.3.4 Järn

Järn analyserades med metoden ICP-AES enligt svensk standard (SS-EN ISO 11885:2009). Mätosäkerheten för analysen är 4 µg/L för området 10-40 µg/L, 11 % för mätområdet 40-2 000 µg/L och 6 % för mätområdet 2 000-5 000 µg/L.

4.3.5 Alkalinitet

Alkaliniteten mättes innan alkalinitetsjusteringen, efter justeringen samt efter försök med MIEX[®], dock endast på C4, UV, Eb (endast efter MX12) och Sa. Behandling med MIEX[®] påverkar vattnets alkalinitet eftersom karbonatjoner binder in till MIEX[®]-en. Titrationen upprepades två eller tre gånger och utfördes på 50 ml prov, alternativt 5 ml prov utspädd med MQ-vatten till 50 ml då alkalinitet var för hög för att hamna inom titreringsintervallet. Syran som användes var salpetersyra (HNO₃, 0,005 M) och titrationen utfördes med automatisk titration, TotroLine alpha plus av märket SCHOTT. Titration skedde under magnetomrörning och under luftning med kvävgas. En pH-elektrod av märket SI Analytics användes. Alkaliniteten beräknades efter volymen tillsatt syra som krävdes för att sänka pH-värdet till 5,6 enligt:

$$\frac{V_{tillsatt\ syra} \cdot C_{syra} \cdot 1000}{V_{prov}} \quad (17)$$

4.3.6 Konduktivitet

Konduktiviteten mättes med konduktivitetmätaren VWR EC 300.

4.3.7 pH

En pH-elektrod, Blue Line 13 av märket SCHOTT användes för mätning av pH.

4.4 FÖRSÖK

Alla försök (förutom membranförsöken) utfördes under konstant temperatur, 20 C°, i laboratoriemiljö. Eftersom vatten skickades från olika provplatser var tillgången på vatten begränsad. Alla prover märktes med beteckningar utifrån försök och vatten (Tabell 8).

Tabell 8. Lista över beteckningar för olika typer av försök

Beteckning	
L	Låg dos fällningskemikalie
N	Normal dos fällningskemikalie
H	Hög dos fällningskemikalie
MX0	Behandlad med ny MIEX [®] , 0 BV
MX12	Behandlad med använd MIEX [®] , ca 1 000 BV
Mem	Membran
Per	Permeat
0, 25, 50	Beteckning för hur stor volym vatten som renats under membranförsöket (%)
REP	Replikat

4.4.1 FÄLLNING

Två av de vanligaste fällningskemikalierna undersöktes, aluminium(III)sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), och järn(III)klorid (FeCl_3). En flockulator av märket Kemira användes (Figur 19). Den kan justeras med avseende på omrörningshastighet och omrörningstid.



Figur 19. Flocculator med enlitersbägare och omrörare.

4.4.1.1 Aluminium(III)sulfat

Fällningskemikalien som används i försöket var KEMIRA ALG 0,5-3 som är granulärt. Den aktiva substansen är trevärda aluminiumföreningar. Innehållet av aluminium är 9,1 % ($\pm 0,1$ %) (Kemira Kemi AB, 2013a). Den fasta kemikalien blandades med MQ-vatten till en lösning med koncentrationen 100 gALG/L.

4.4.1.2 Järn(III)klorid

Den fällningskemikalie som användes i försök en var KEMIRA PIX-111. Det är en mörkbrun, flytande fällningskemikalie som innehåller aktiva trevärda järnföreningar. Järninnehållet i kemikalien är 13,8 % ($\pm 0,4$ %) (Kemira Kemi AB, 2013b).

4.4.1.3 Utförande

För att kunna jämföra de båda metoderna var tillvägagångssätten för fällningsförsöken identiska. Försöket genomfördes för tre olika doser; normal, hög och låg (Tabell 9). Normaldosen baserades på tillsatsen av järn(III)klorid i Ringsjö dricksvattenverk. Dosen för aluminium räknades ut så att tillsatsen av aluminiumjoner var lika stor som tillsatsen av

järnjoner för en rättvis jämförelse av resultaten. Beräkningarna redovisas i appendix F. För att undersöka felmarginalen genomfördes dubbla försök på alla normaldosor.

För de vatten som hade lägre DOC-halt än Bolmen (Eb och To) justerades tillsatsen fällningskemikalie genom att skala ner den så mycket som halten DOC var lägre. Justeringen baserades på DOC-värden som uppmätts efter förbehandlingen. Dosen fällningskemikalie som tillsattes vid varje försök visas i appendix G.

Tabell 9. Tillsatt dos fällningskemikalie samt tillsatt antal mol aluminium och järn per liter vatten

	Tillsats (Fe,Al/μmol/L)	Aluminium(III)sulfat (μl/L)	Järn(III)klorid (μl/L)
Normaldos	144	424	41
Låg	74	214	21
Hög	214	636	61

För att inblandningen av fällningskemikalien skulle ske vid rätt pH genomfördes först en titrering per dos och vatten. Först tillsattes fällningskemikalien och sedan syra (HCl) eller bas (NaOH) tills rätt pH uppnåddes.

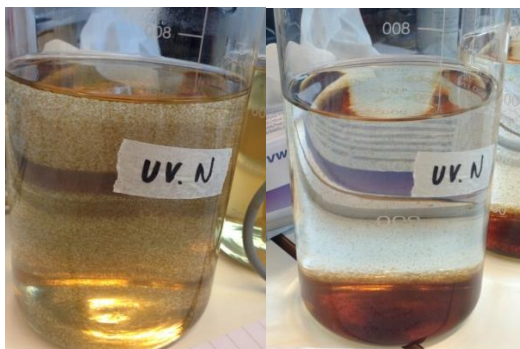
Vid förtester innan försöken med fällning användes först 100 ml vatten för titreringen. Omblandning skedde med magnetomrörare. Tillsatserna av fällningskemikalier samt syra/bas var sedan tänkt att skalas upp till 1 L (eftersom tillgången på vatten var begränsad) i flockulatoren. Det blev dock stora problem med uppskalning då pH för den större volymen hamnade långt ifrån det som titrerats på den mindre volymen. Då valdes istället volymen 0,7 L för både titreringen och försöket. Tillsatsen av fällningskemikalier gjordes med en automatpipett, en ny pipett har ett fel på 1-2 %.

Försöken genomfördes alltså på 0,7 L rumstempererat vatten. Försöken skedde under tre faser, snabb omrörning, långsam omrörning samt sedimentering (

Tabell 10) (Figur 20).

Tabell 10. Omrörningshastighet samt omrörningstid för fällningsförsöken

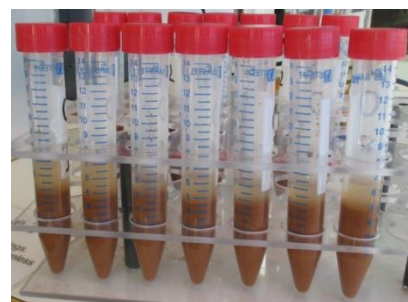
	Snabb omrörning	Långsam omrörning	Sedimentering
Hastighet (rpm)	350	40	-
Tid (min)	0,5	15-20	60
Övrigt	Fällningskemikalien doseras	Flockar bildas	Flockar sedimenterar



Figur 20. Flockulering för UV normaldos alldeles efter snabbomrörning (t. v.) och efter 60 min sedimentering (t. h.).

4.4.2 JONBYTE MED MIEX[®]

Försöket gjordes på 1000 ml rumstempererat vatten. Tillsatsen MIEX[®] var 5 ml sedimenterat material (Figur 21). För vattnen med lägre DOC-halt än Bolmen (Eb och To) justerades tillsatsen MIEX[®] genom att skala ner den så mycket som halten DOC var lägre (appendix H). Justeringen baserades på DOC-värden som uppmätts efter förbehandlingen. Eftersom uppmätningen av MIEX[®] skedde direkt i 15-ml-rör och materialet sjönk ihop med tiden blev uppmätningen något osäker och därför avrundades tillsatsen.

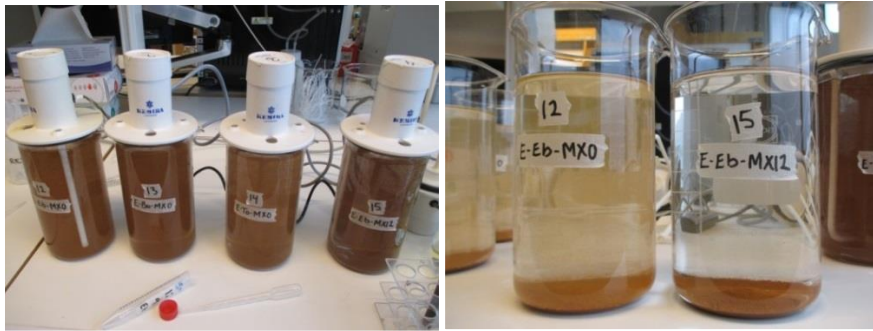


Figur 21. Uppmätt ny MIEX[®] Gold.

Försöket gjordes för både helt ny MIEX[®] Gold (oanvänt material, 0 BV) och MIEX[®] Gold som redan använts vid pilotförsök på Lovö vattenverk för cirka 1 000 BV. Vidare i rapporten kommer MIEX[®] Gold att benämnas som MIEX[®]. I försöket ökade BV med 200 för de vattnen med tillsats av 5 ml MIEX[®] (ekvation 18). Efter försöket låg alltså det nya materialet på 200 BV och den använda på 1 200 BV. Ökningen av BV för Eb och To beräknades på samma sätt (ekvation 18) (appendix H). För C4 och UV genomfördes dubbla försök på ny MIEX[®] Gold respektive använd MIEX[®] för att bestämma felmarginalen.

$$\frac{1000 \text{ ml vatten}}{5 \text{ ml MIEX}} = 200 \text{ BV} \quad (18)$$

Försöken genomfördes med samma flockulator som för fällningsförsöken. Eftersom den kan justeras med avseende på tid och rotationshastighet var den lämpad även för försöken med MIEX[®]. Försöken skedde satsvis i två steg; omrörning och sedimentering efter rekommendation från Orica Watercare (Holmquist m.fl., 2011). Omrörningen startades direkt efter att MIEX[®]-materialet tillsatts vattnet och kontakttiden var 15 minuter. Sedan fick vattnet stå utan omrörning i 5 minuter för att MIEX[®]-materialet skulle sedimentera innan prover togs ut (Figur 21).



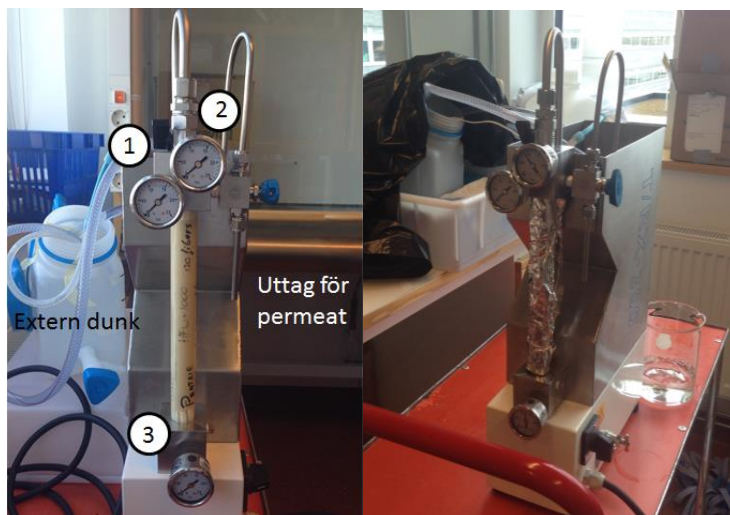
Figur 21. Eb-prover under omrörning (t. v.) och efter sedimentering (t. h.).

4.4.3 MEMBRAN

Membranet som användes under försöken var ett nanofilter, Pentair HFW 1000 med 120 fiber. Membranet placerades i en membranapparat T/RX 300. Apparaten ger en möjlighet att mäta trycket vid inloppet för membranet, utloppet där koncentratet kommer ut samt trycket där permeatet matas ut (Figur 22). Apparaten ställdes in så TMP var 1 bar under försöken (ekvation 19) enligt anvisning från tillverkaren, Pentair. Membranet levererades i destillerat vatten. P1, P2 och P3 är trycket för respektive tryckmätare, markerade med 1,2 och 3 i figur 24.

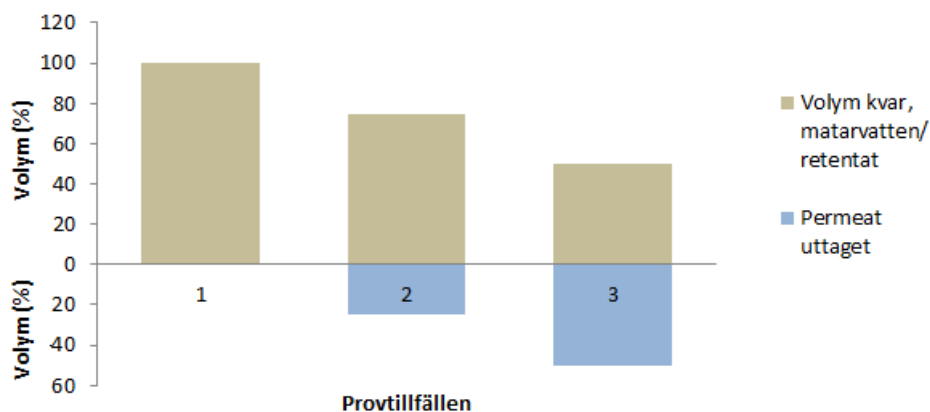
$$\left(\frac{P2+P3}{2}\right) - P1 = 1 \text{ bar} \quad (19)$$

Membranmodulen kopplades samman med en extern dunk av plast för att undvika kontaminering av järn från den behållare som följde med modulen då rost upptäckts (Figur 23). Dunken fylldes med fem liter av det vatten som skulle undersökas, mängden vatten kontrollerades genom vägning. Därefter cirkulerade vattnet från dunken genom membranet och tillbaka till dunken, det blev då en blandning av matarvatten/retentat. Innan försökets start cirkulerade vattnet i ca 45 min då även permeat fördes tillbaka till dunken för att membranmodulen skulle stabiliseras. Därefter började permeat tas ut, under konstant flöde, tills 50 % av den totala vattenmängden var kvar i dunken. Mellan varje försök rengjordes membranet genom att cirkulera rengöringslösning, 200 ppm natriumhypoklorit (NaClO), genom membranet i 30 min efter membrantillverkarens rekommendation.



Figur 22. Membranmodul (1, 2 och 3 motsvarar P1, P2 och P3 i ekvation 19) (t. v.). Uppställning av membranmodul samt dunk under försöket (t. h.).

För att undersöka reningsgraden för membranet togs sju olika prov under försöket. Inledningsvis togs prov på obehandlat vatten för att få ett förvärde. Under försöket togs prov vid tre tillfällen, direkt efter att membranet stabiliserats, efter att 25 % av vattnet tagits ut som permeat och efter att 50 % av vattnet tagits ut. Vid samtliga provtillfällen togs två prov, ett på permeat och ett på blandningen av matar- och retentatvatten (Figur 23). Detta gjordes efter rekommendationer från tillverkaren av membranet. Hur stor mängd som tagits ut som permeat bestämdes genom vägning av permeatet samt genom volymmärkning på dunken.



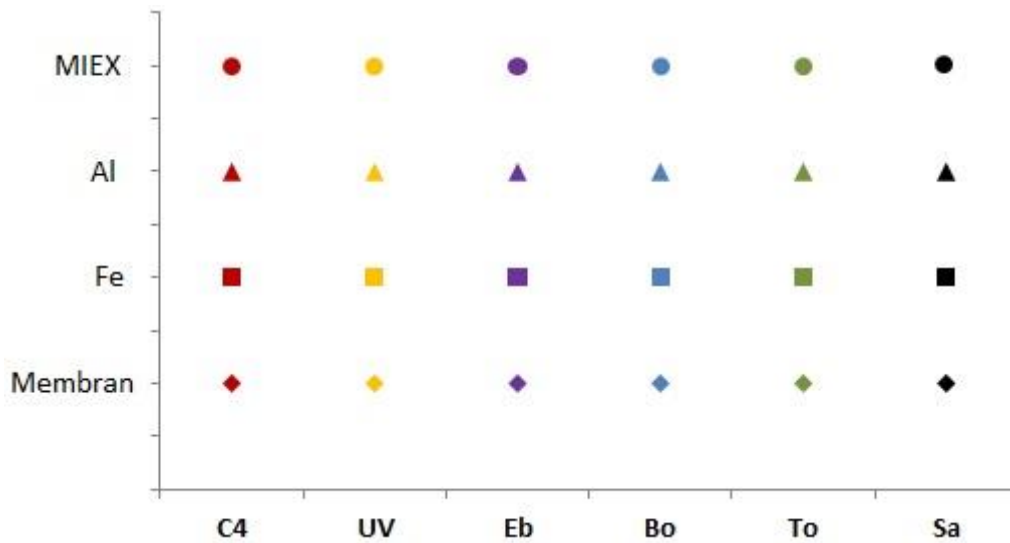
Figur 23. Provtillfällen under försökt. Vid varje provtillfälle togs två prov, ett på det uttagna permeatet och ett på matarvatten/retentatet.

För att undersöka fouling på membranet kontrollerades flödet på permeat och retentat. Detta gjordes genom att ta tiden det tog för en viss volym att komma ut som sedan vägdes. Trycket samt temperaturen på matarvattenvattnet/permeat kontrollerades kontinuerligt eftersom även det är tecken på fouling.

För att inte utsätta vattnet för ljus täcktes dunken med matarvatten/retentat med svart plast, vilket innebär att risken för tillväxt i vattnet minskas. Även membranet täcktes med folie. Dunken med matarvatten-/retentatvatten placerades i ett isvattenbad för att hålla vattentemperaturen konstant (Figur 23).

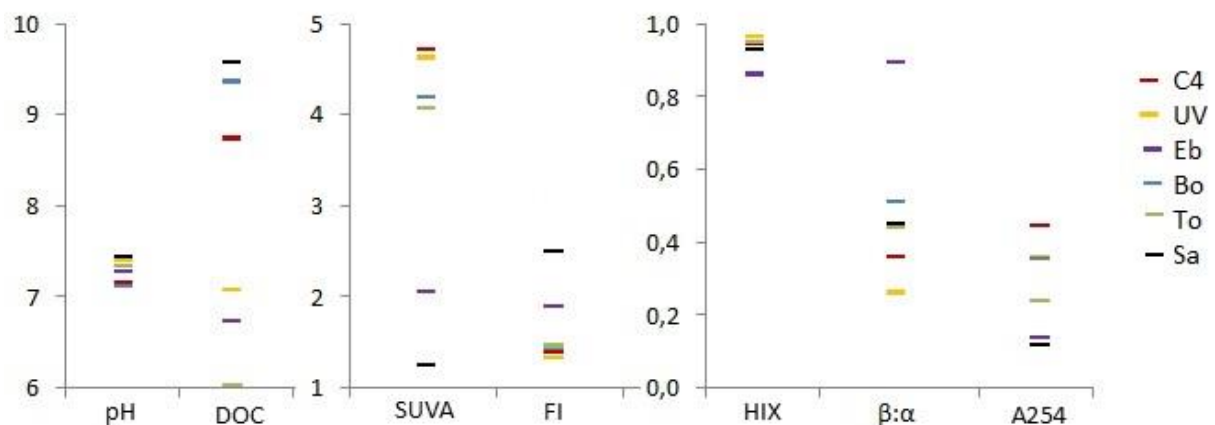
5 RESULTAT

Genom hela resultatdelen har varje vatten och varje reningsteknik sin egen färg respektive symbol (Figur 24).



Figur 24. Schematisk figur över symboler och färger för varje reningsteknik och typ av vatten.

Spridningen på pH mellan de olika vattnen (innan försöken) var låg vilket var önskat (Figur 25). DOC hade däremot större spridning, vilket inte var optimalt. För att kompensera för det justerades tillsatsen av fällningskemikalier och MIEX[®]-material i försöken. SUVA hade spridning mellan 1 och 5 (med undantag för värde nära 3) vilket täcker det normala spannet för naturligt vatten (avsnitt 3.2.1.5). Värdena för parametrarna FI, HIX, $\beta:\alpha$ och absorbans varierade för de olika vattnen. För Sa hade FI högst värde och absorbans lägst värde i förhållande till övriga vatten. Eb hade lägst HIX värde och högst $\beta:\alpha$ värde.

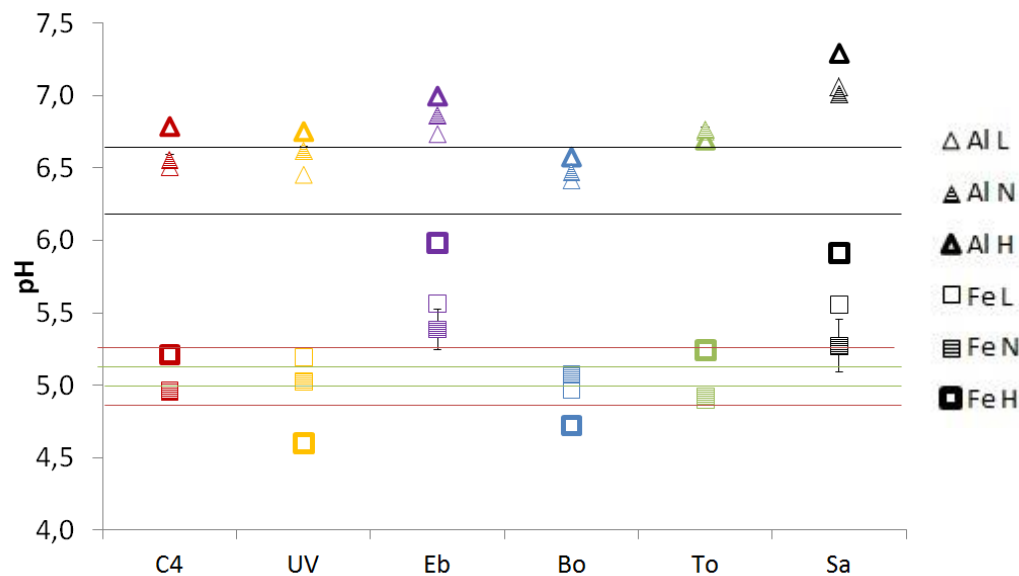


Figur 25. Visar värden för flera olika variabler mellan de olika provvattnen. DOC mäts i mgC/L.

För att se om egenskaperna ändrades under lagringstiden togs prover på varje vatten innan varje försök. Det resulterade i en tidsserie för varje vatten. Överlag var värdena jämna och utan större avvikelser (appendix I). En sammanfattande tabell över resultat för alla prov finns i appendix K.

5.1 FÄLLNING

Då fällnings försöket utfördes var målet att uppnå de optimala pH-värdena för respektive fällningskemikalie. De optimala pH-gränserna uppnåddes inte för alla försök som önskat (Figur 26). De vatten som skilde sig mest från de optimala pH-värdena var Eb och Sa, vilket gällde för båda fällningskemikalierna. Det kan också ses att den dos som avviker kraftigast med avseende på pH är den höga dosen och även den observationen gäller för båda fällningskemikalierna (Figur 26). pH-värden för alla fällningsförsök redovisas i appendix O.



Figur 26. pH-värdet efter 30 s snabbomrörning för fällningsförsöken. För normaldosen har ett medelvärde för de två replikaten använts. Högsta och lägsta värde visas med felstaplar. De svarta linjerna motsvarar optimalt pH för fällning med aluminium. De gröna linjerna visar optimalt pH och de röda visar vilket pH som är acceptabelt för fällning med järn.

Reduktionen av DOC varierade mellan de olika vattnen, fällningskemikalie och dos (Figur 27 och Figur 28) (Appendix L). För normaldoserna var C4 lättast att fälla medan Eb följt av Sa var mest svårbehandlade. Fällning med järn(III)klorid gav bättre reduktion av DOC än fällning med aluminium(III)sulfat för hög och normal dos för alla vatten.

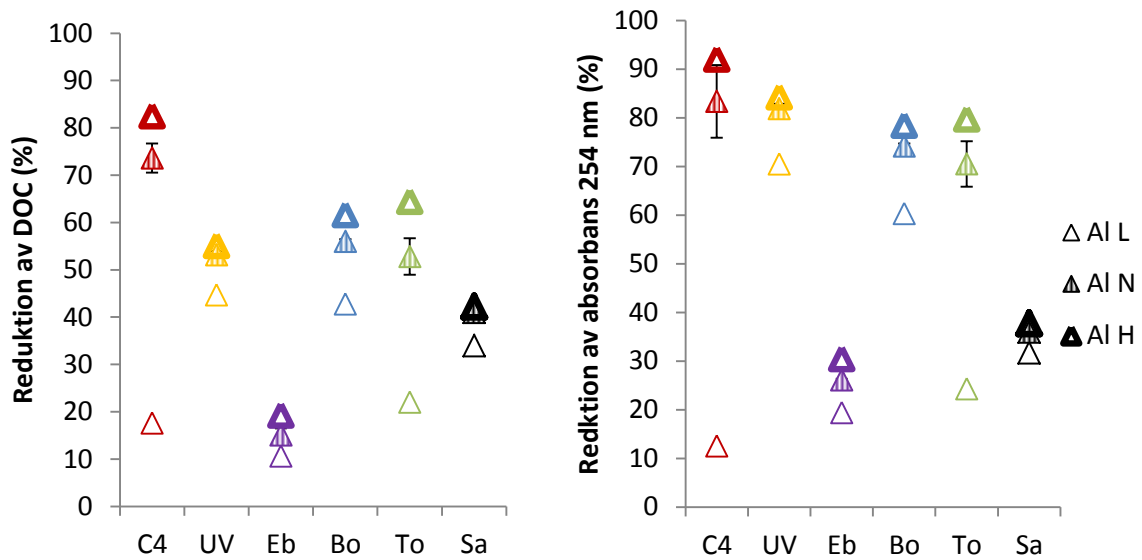
Fällning med låg dos gav markant sämre reduktion av DOC för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat jämfört med normaldosen (Figur 27 och Figur 28). Reduktionen av DOC för hög dos var större än för normal dos, även om skillnaden var mindre än mellan normal och låg dos. Särskilt låg var reduktion av DOC för låg dos för C4 och To för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat.

De två försök som avvek från accepterat pH-intervall för järnfällningen (utöver Eb och Sa) var hög dos för både UV och Bo. Det gick dock inte att se någon tydlig påverkan på DOC-reduktionen (Figur 28).

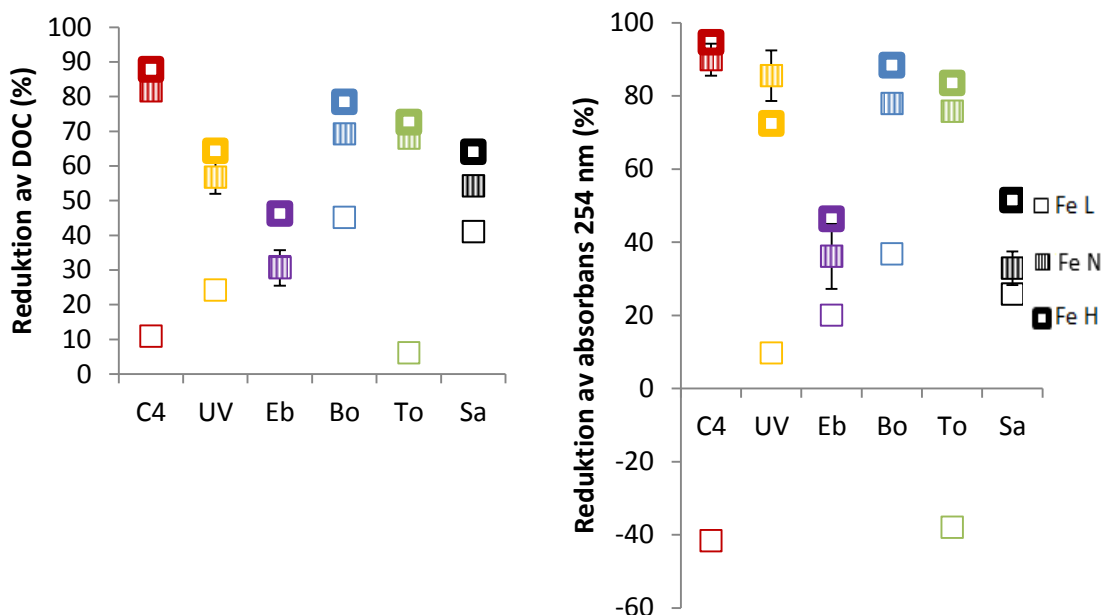
Fällningen följde samma mönster för järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat för alla vatten. Det vatten som skiljde sig mest med avseende på DOC-reduktion var Sa, som hade större spridning efter järnfällningen än efter aluminiumfällningen. Värdena för aluminium(III)sulfat

var för detta vatten i storleksordningen 10 procentenheter lägre än för järn(III)klorid (Figur 27 och Figur 28).

För fällning med aluminium(III)sulfat följer reduktionen av absorbans (254 nm) samma mönster som reduktionen av DOC, men absorbansreduktionen blev större för alla vatten utom Sa (Figur 27). För järn(III)klorid finns också ett mönster men det är inte lika tydligt (Figur 28).

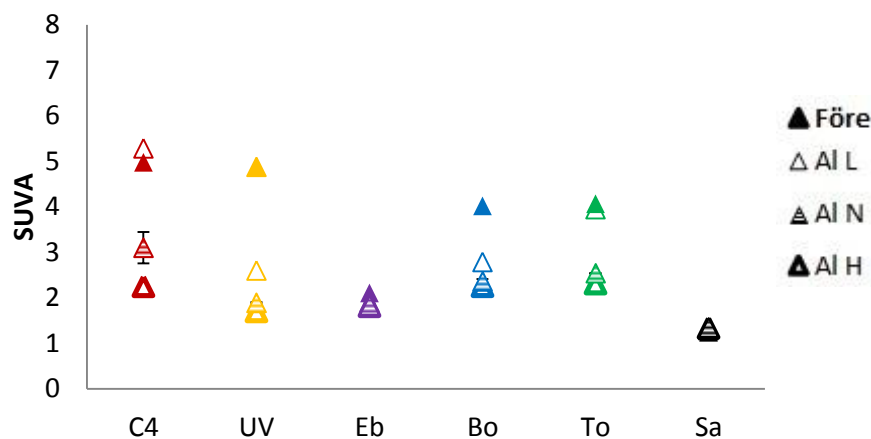


Figur 27. Reduktion av DOC samt reduktion av absorbans (254 nm) i procent för aluminium(III)sulfat. Normaldosen redovisas som ett medelvärde mellan de två replikaten med felstaplar för max- och minvärde.

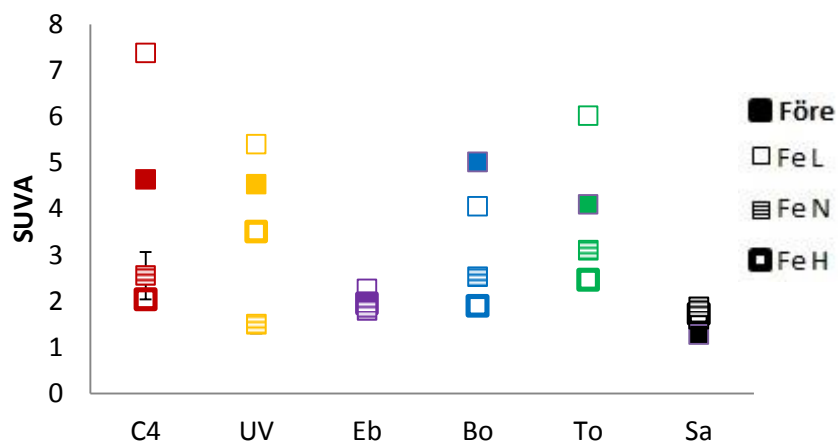


Figur 28. Reduktion av DOC samt reduktion av absorbans (254 nm) i procent för järn(III)klorid. Normaldosen redovisas som ett medelvärde mellan de två en med felstaplar för max- och minvärde. Den låga dosen för reduktion av DOC vid järnfällning ses inte i figuren eftersom att den ligger bakom normaldosen.

För Eb och Sa var förändringen av SUVA-värdena före och efter behandling samt mellan de olika doserna liten (Figur 29 och Figur 30). För övriga vatten blev spridningen betydligt större. Där sjönk SUVA-värdet för normal och hög dos jämfört med vattnets förvärde för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat. För aluminium(III)sulfat låg SUVA-värdena för den låga dosen lägre än förvärdet med undantag för C4. För To låg värdet för den låga dosen mycket nära värdet för normal dos (Figur 29). För låg dos med järnfällningen ökade SUVA-värdet förutom för Bo. Dock var värdet (för Bo) högre än för normal och hög dos (Figur 30).



Figur 29. SUVA-värden för aluminiumfällning. Normaldosen redovisas som ett medelvärde mellan de två replikaten med staplar för max- och minvärde utmärkta.



Figur 30. SUVA-värden för järnfällning. Normaldosen redovisas som ett medelvärde mellan de två replikaten med staplar för max- och minvärde utmärkta.

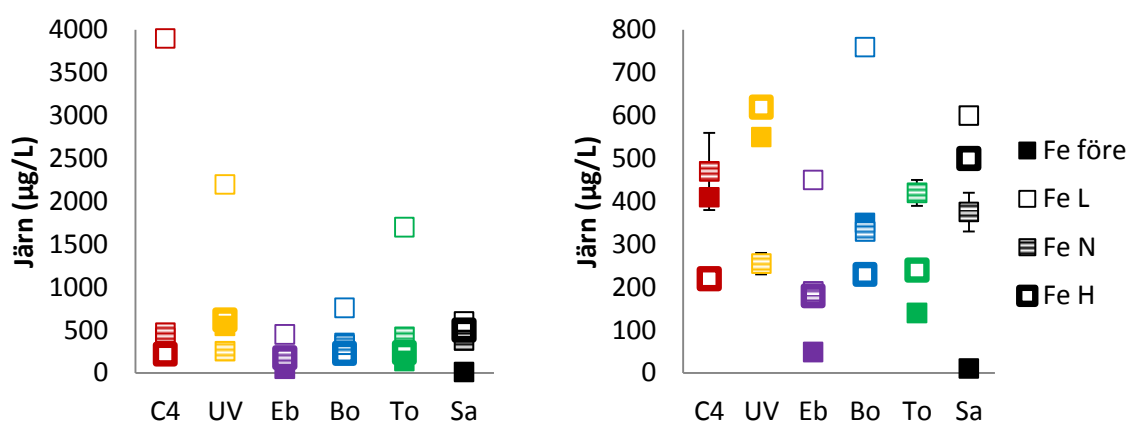
FI ökade i storleksordningen 0,3 för samtliga vatten för både järn och aluminium (Tabell 11) (appendix K). För Sa var ökningen något högre. Ökningen var minst för låg dos och störst för hög dos. HIX minskade för alla vatten utom Sa för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat. Störst minskning var för hög dos, minst minskning för låg dos. Minskningen var större för C4 och UV än för övriga vatten för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat. För Sa skedde i stället en ökning för samtliga doser. $\beta:\alpha$ ökade för

samtliga vatten och doser för både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat med undantag för Sa där det skedde en minskning för alla doser vid järnfällningen. Absorbansen (254 nm) minskade för samtliga vatten och doser med undantag för låg dos på C4 och To där det blev en ökning. Tabell med värden för FI, HIX, $\beta:\alpha$ och absorbans redovisas i appendix K.

Tabell 11. Generell ökning (↑) eller minskning (↓) för fyra parametrar för fällningsförsöken. Observera att majoriteten av värden faller in i det generella mönstret men inte alla

FI ↑	HIX ↓	$\beta:\alpha$ ↑	Abs254 ↓
------	-------	------------------	----------

Halten järn kvar i vatten efter fällning med järn(III)klorid visades vara högst efter fällning med låg dos fällningskemikalie för samtliga vatten. För de vatten som hade låg järnhalt innan fällningen (Eb, To och Sa) har järnhalten ökat oberoende av dos (Figur 31). Halterna järn i vattnen innan och efter fällning med järnklorid redovisas i appendix O. Eftersom järnhalten minskade i de vatten som späddes beräknades halten järn innan spädning (appendix J).



Figur 31. Järn i vatten före och efter fällning med järn(III)klorid (t. v.). Den högra bilden visar samma sak men de tre högsta värdena (låg dos för C4, UV och To) är borttagna och de högsta och lägsta värdena för normaldosen (N och N-rep) visar felstaplar.

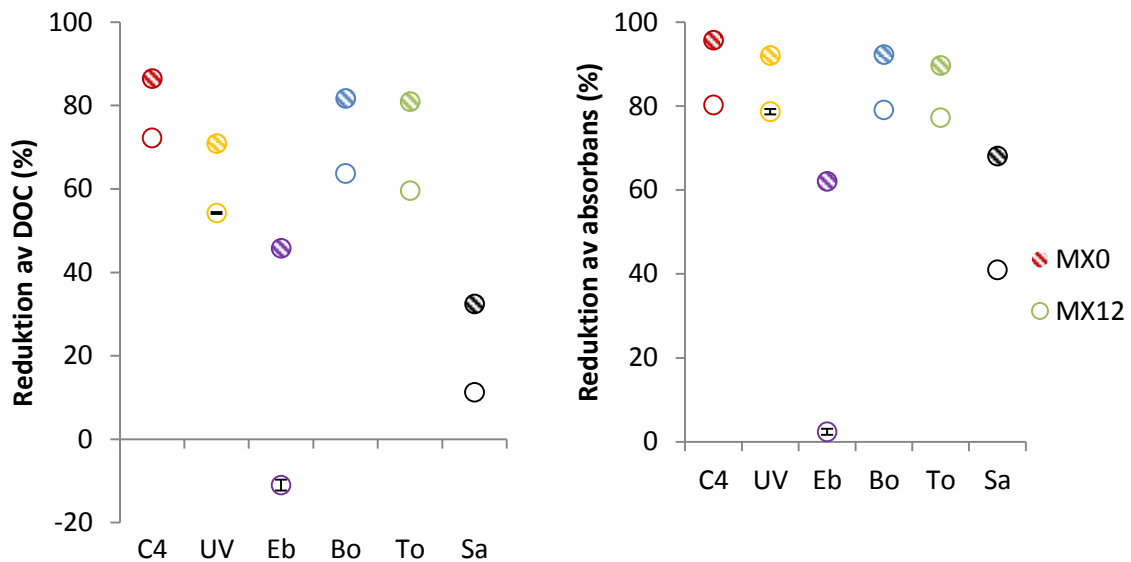
5.2 MIEX[®]

Försök utfördes som tidigare nämnts för både ny och använd MIEX[®] på alla vatten. Reduktionen av DOC blev större för ny MIEX[®] för alla vatten (Figur 33). Noterbart är att för Eb ökade halten DOC vid rening med använd MIEX[®]. Reduktionen blev lägst för Eb och Sa. För absorbans vid 254 nm blev det liknande resultat. Reduktionen blev större för ny än använd MIEX[®].

Det gick att se en tydlig skillnad mellan de två jonbytesmassorna. Den nya MIEX[®]:en innehöll mycket fler småpartiklar vilket syntes eftersom vattnet efter sedimentering var mycket klarare för den använda MIEX[®]:en än den nya (Figur 32). Det syntes också tydlig skillnad då sprutfiltren blev betydligt smutsigare för den nya än den använda MIEX[®]:en.

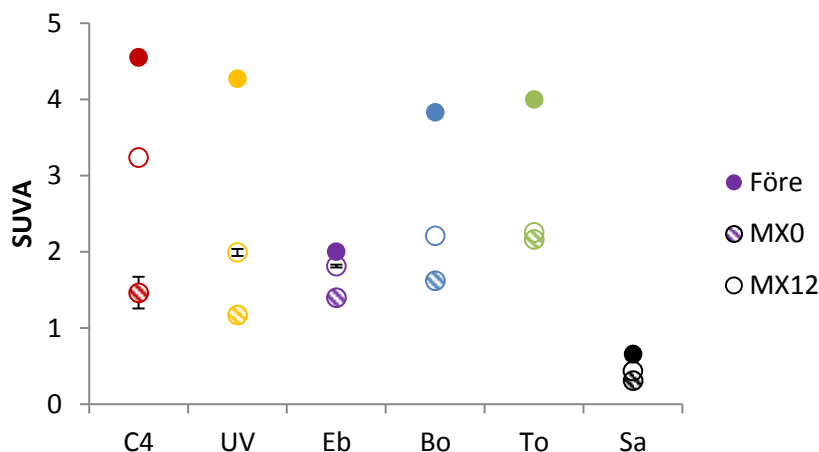


Figur 32. I bilden till vänster har proverna sedimenterat i fem minuter. Den vänstra bägaren innehåller ny MIEX[®] och den högra använd MIEX[®]. I bilden till höger visas två sprutor med filter som använts för att filtrera provet. Den vänstra sprutan för ny MIEX[®] och den högra använd MIEX[®].



Figur 33. Reduktion av DOC samt reduktion av absorbans (254 nm) för ny och använd MIEX[®]. Replikat redovisas som medelvärde med felstaplar för max- och minvärde. MX0 är ny MIEX[®] och MX12 är använd MIEX[®].

SUVA minskade för alla vatten vid behandling med MIEX[®] (Figur 34). Minskningen blev större med ny MIEX[®] än med använd MIEX[®]. Liksom för reduktionen av DOC var förändringen minst för Eb och Sa.



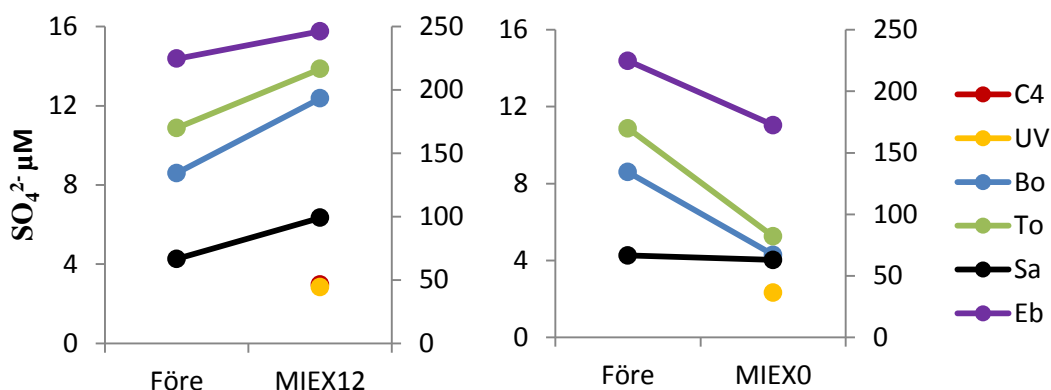
Figur 34. SUVA-värden för MIEX[®]. Replikaten redovisas som ett medelvärde med staplar för max- och minvärden utmärkta.

FI ökade för alla vatten för båda typer av MIEX[®], mer för den nya än den använda med undantag för Sa där ökningen var större för den använda MIEX[®]:en än för den nya (Tabell 12) (appendix K). Ökningen blev större för UV, Bo och To än för övriga vatten. HIX minskade för alla vatten men betydligt mindre för Sa och minst för Eb. Minskningen var större för MX0. $\beta:\alpha$ ökade för alla vatten, mer för MX0 än för MX12. Data för FI, HIX, $\beta:\alpha$, DOC och absorbansen redovisas i appendix K.

Tabell 12. Generell ökning (↑) eller minskning (↓) för fyra parametrar för MIEX[®]-försöken. Observera att majoriteten av värden faller in i det generella mönstret men inte alla.

FI ↑	HIX ↓	$\beta:\alpha$ ↑	Abs254 ↓
------	-------	------------------	----------

Vid försök med den använda MIEX[®]:en ökade halten sulfat i proverna jämfört med innan (Figur 35). För den nya MIEX[®]:en minskade i stället halten. Alla värden för anjoner före och efter MIEX-försöken redovisas i appendix Q.



Figur 35. Förändringen i sulfat för de olika vattnen. Den vänstra grafen visar använd MIEX[®] och den högra visar ny MIEX[®]. Enheten är μM på samtliga y-axlar. Eb som hade betydligt högre halt anjoner kopplas till den högra y-axeln. Övriga vatten till den vänstra y-axeln. Förvärden för C4 och UV samt efter behandling med MX0 för C4 låg under detektionsgräns och är därför inte inritade i diagrammet.

För MIEX[®] gjordes tre replikat, ett för ny MIEX[®] (C4) och två för använd MIEX[®] (UV och Eb). Replikaten blev mer lika för den använda MIEX[®]:en än för den nya sett till parametrar

som till exempel DOC, anjoner och fluorescensparametrar, men skillnaden var fortfarande liten (appendix M).

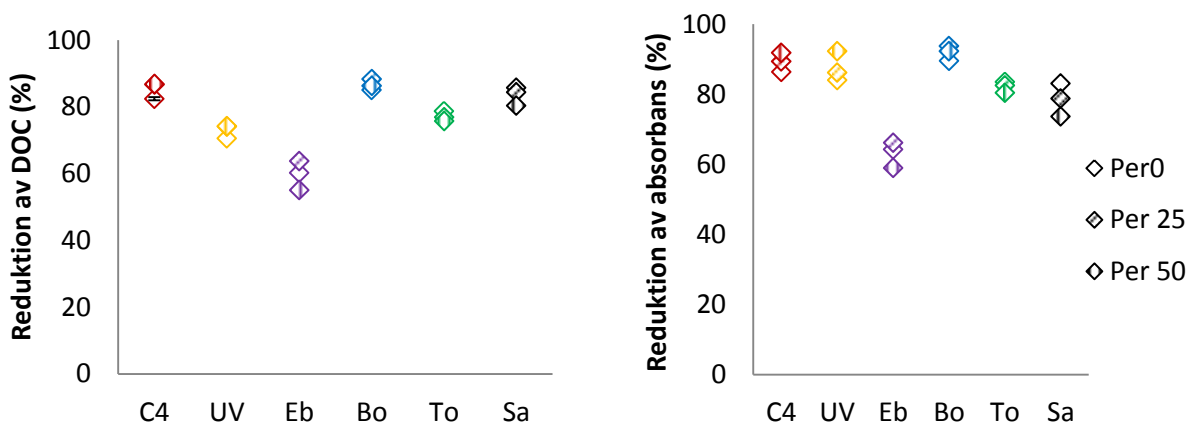
5.3 MEMBRAN

När proverna skulle analyseras med fluorescens och absorbans upptäcktes det att de första proverna som kördes genom membranet (C4) var kontaminerade (appendix N). Detta gjorde att HIX från fluorescensmätningarna inte kunde tas ut för C4 och istället har alla index tagits från C4REP. Även UV och C4REP, som kördes genom membranet efter C4, var något kontaminerade men inte i samma utsträckning som C4 så de proverna kunde analyseras. För de övriga var kontamineringen så liten att de inte påverkade resultatet märkbart (appendix N). Denna kontaminering fluorescerade vid samma excitationsvåglängd som HIX beräknas från, vilket gjorde att HIX-värdena inte är korrekt representerade för membran.

Eftersom index från fluorescens inte kunde undersökas för C4 kunde reproducerbarheten för membran endast undersökas för DOC-reduktionen. Värdena skiljer sig med mindre än 2 procentenheter och de felstaplar som är insatta syns knappt (Figur 36).

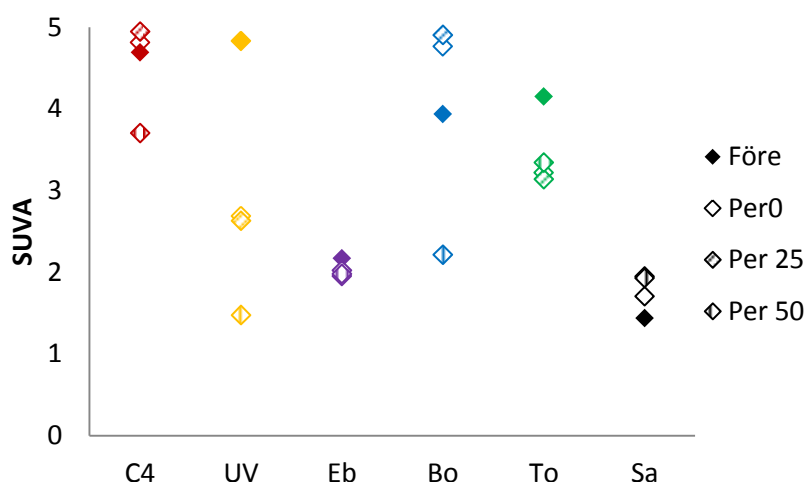
Reduktionen av DOC var i princip konstant (inom felmarginalen för analysen) och oberoende av hur mycket permeat som har tagits ut, trots att koncentrationen i matarvatten-vattnet hade ökat på grund av återcirkulering av retentat (Figur 36). Eb var den som visade störst skillnad i DOC-reduktion efter att 50 % av totala volymen har tagits ut som permeat jämfört med efter 25 %. Detta faller dock förmodligen också in under felmarginalen eftersom det skiljer 0,3 mgC/L mellan 0 % uttaget permeat och 50 % uttaget permeat.

Reduktionen av DOC och absorbans blev mindre för Eb än övriga vatten. Noterbart är att det blev en stor skillnad mellan C4 och UV för reduktion av DOC, för reduktion av absorbans var reduktionen likvärdig (Figur 36).



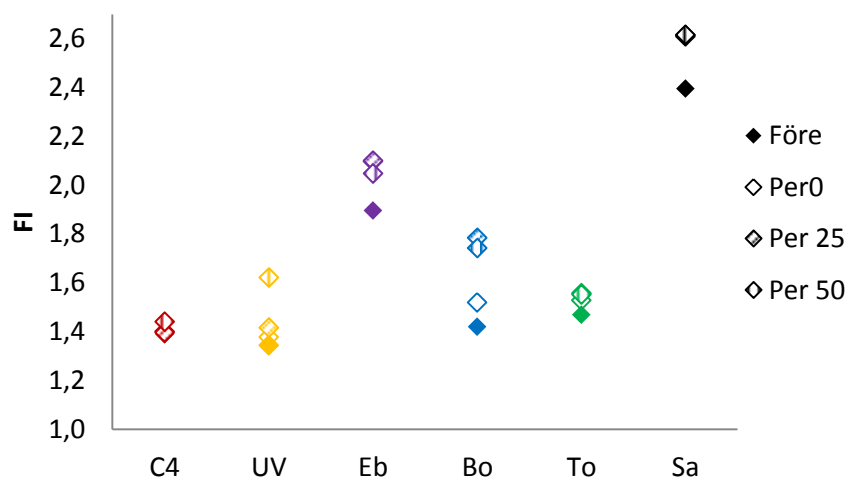
Figur 36. Reduktion av DOC samt reduktion av absorbans för de olika vattenen vid de tre olika provtagningstillfällena för permeatet. C4 visas som medelvärde av C4 och C4 REP med felstaplar för max- och minvärde.

För UV, Eb och To har SUVA-värdena minskat i permeatet, tydligast för UV och To. För Sa har SUVA-värdet istället ökat. För C4 och Bo ligger värdena efter behandling spridda kring förvärdet (Figur 37).



Figur 37. Variation av SUVA-värden för de olika vattnen under försökt.

FI ökade för alla vatten men minst för C4 och To (Figur 38). För de flesta vatten var ökningen ungefär lika stor för alla eftervärden undantaget UV och Bo som hade större spridning. HIX minskade för alla vatten men med mindre spridning på Eb och Sa än övriga (Tabell 13). Både $\beta:\alpha$ och absorbansen minskade för alla vatten. Värden för HIX och $\beta:\alpha$ redovisas i appendix K.



Figur 38. Variation av FI för de olika vattnen under försöket.

Tabell 13. Generell ökning (↑) eller minskning (↓) för fyra parametrar för membran-försöket.

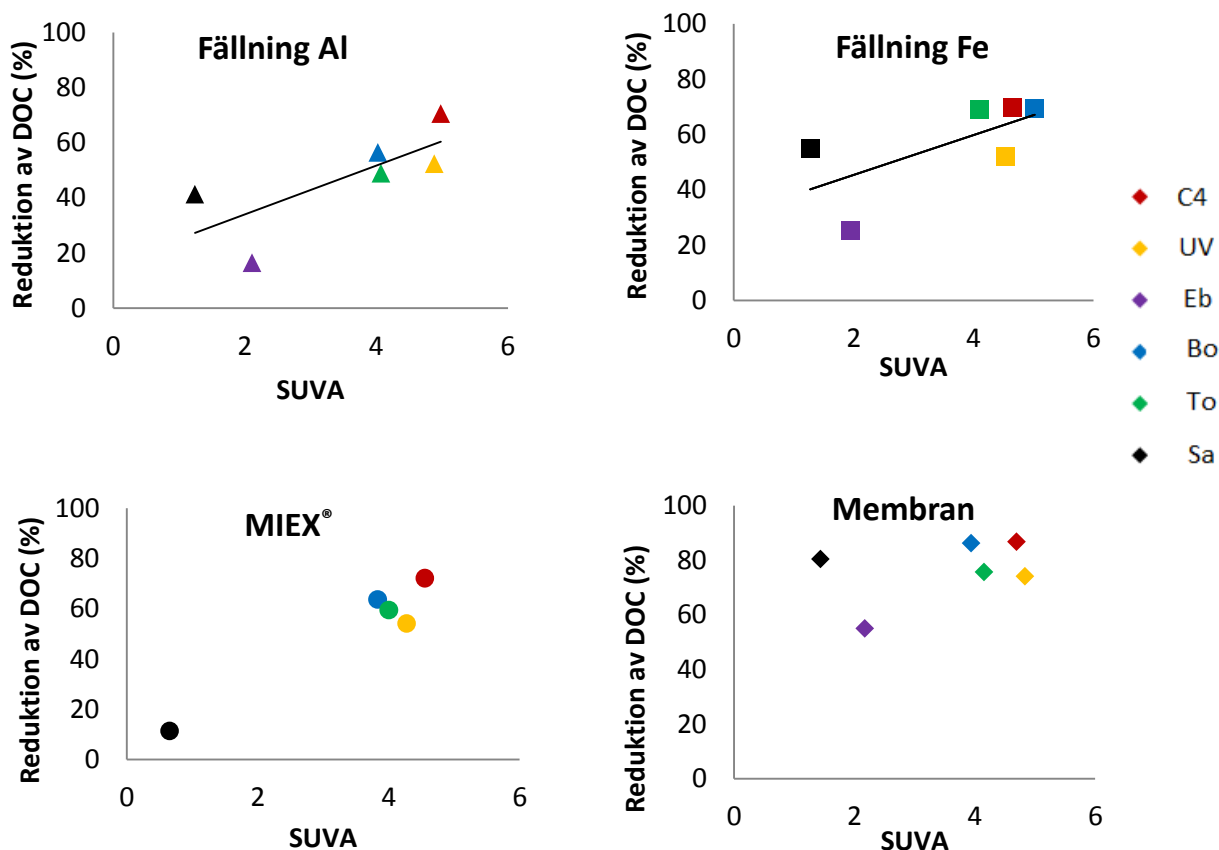
FI ↑	HIX ↓	$\beta:\alpha$ ↑	Abs254 ↓
------	-------	------------------	----------

Koncentrationen DOC hade fördubblats i matarvatten-vattnet efter att halva volymen tagits ut som permeat (appendix P).

Under försöket var trycket och flödet konstant. Mot slutet av försöket ökade dock temperaturen något (appendix R).

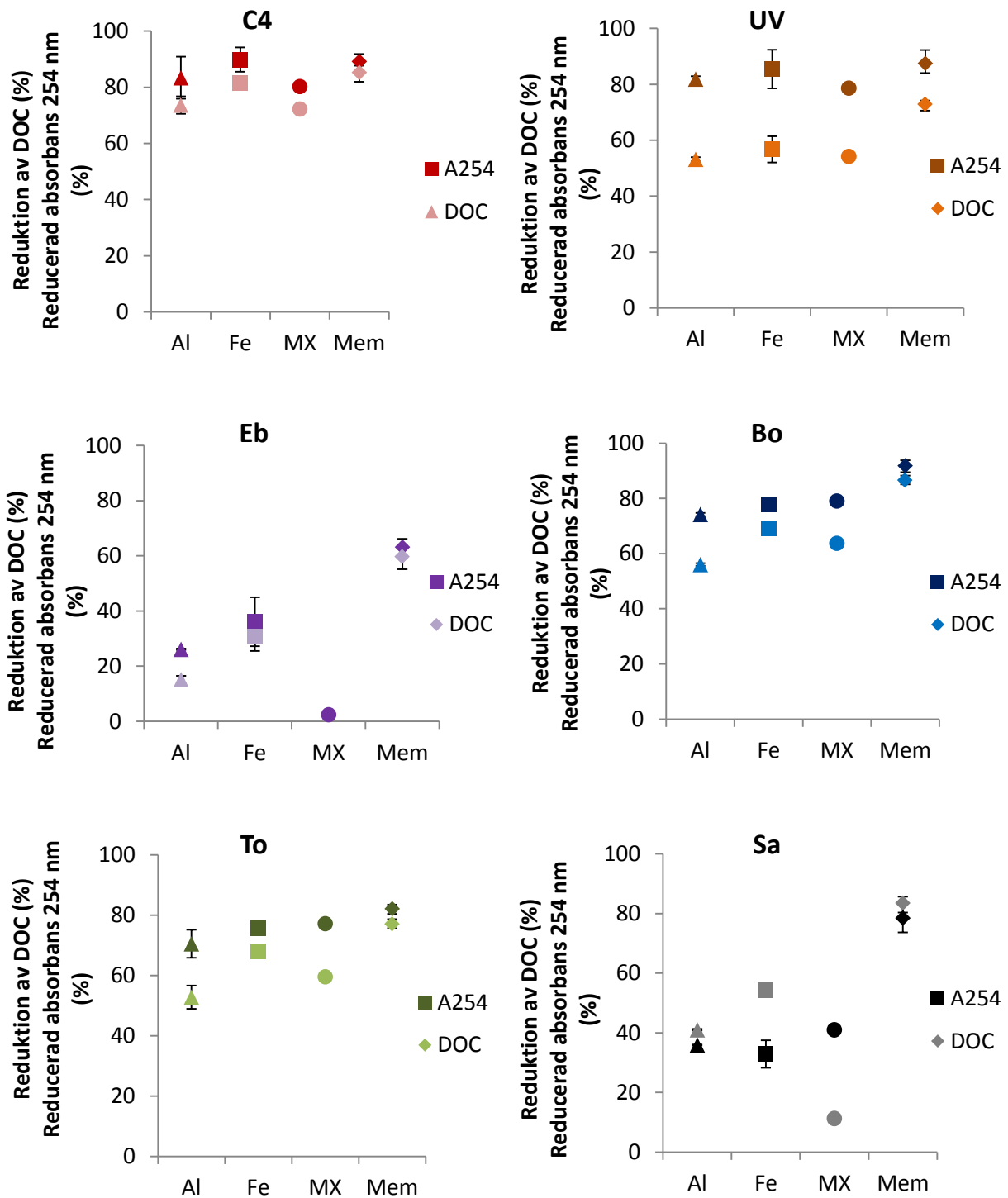
5.4 JÄMFÖRELSE MELLAN DE OLIKA RENINGSTEKNIKERNA

Reduktionen av DOC var störst för membranet följt av järnfällning, aluminiumfällning och MIEX[®]. För järn- och aluminiumfällning verkar det finnas ett svagt samband men med stor spridning mellan SUVA och DOC. För MIEX och membran finns inte ett lika tydligt samband (Figur 39) (appendix S). Sambanden kan påverkas av att DOC finns på både x- och y-axeln.



Figur 39. Hur reduktionen av DOC påverkas av vilket SUVA vattnet hade innan behandling. Resultat för aluminiumfällning (normaldos), järnfällning (normaldos), MIEX[®] (MX12) och membran (50 % permeat). För MIEX[®] är värdet för Eb bortplockat eftersom den höga salthalten gav ett avvikande resultat.

En överblick över reduktion av absorbans (254 nm) och reduktion av DOC för de fyra teknikerna visar att absorbans reducerades i högre utsträckning än DOC med undantag för Sa med fällning och membran (Figur 40).



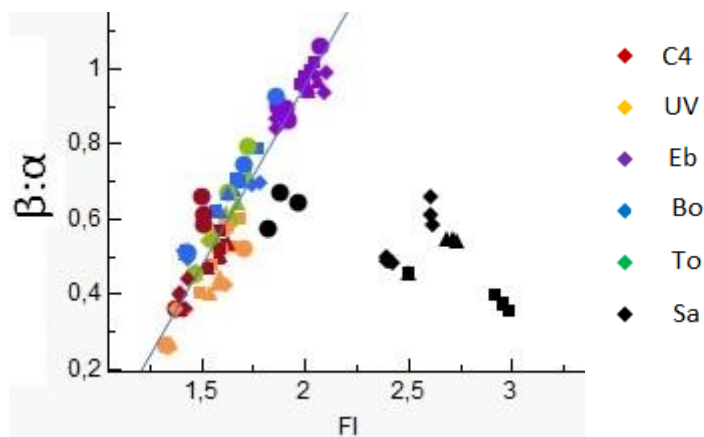
Figur 40. Översikt över reduktionen av för både DOC och absorbans (254 nm) för alla fyra reningstekniker för de olika vattnen. Observera att för Eb ligger en punkt utanför diagrammet, reduktion av DOC för MX12 blev ett negativt värde (-11%). Proverna är redovisade som medelvärden av replikat med felstaplar för max- och minvärden. För MIEX® är felstaplarna så små att de inte syns. De värden som är redovisade är: MX12 för MIEX®, normal dos för fällningarna och ett medelvärde av per0, per25 och per50 för membranet.

5.5 ANALYSPARAMETRAR

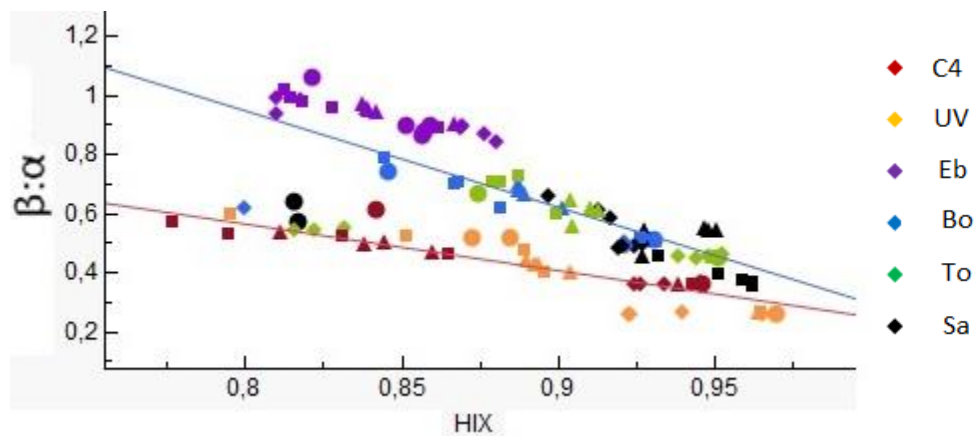
Alla prov plottades (både prov före och efter behandling) och det visades finns ett samband mellan $\beta:\alpha$ och FI för alla vatten utom Sa (Figur 41). För $\beta:\alpha$ och HIX finns samband inom de olika vattenen (Figur 42). C4 och UV följer ett gemensamt mönster. Bo och To följer ett annat gemensamt mönster. För Sa och Eb är något mönster inte lika tydligt.

Det finns också god korrelation mellan absorbans (254 nm) och halten DOC (mg/L) för de olika teknikerna (Figur 43). Absorbansen ökar linjärt med ökad halt DOC. För fällning med aluminium(III)sulfat och membranteknik var sambandet tydligt med R^2 -värden över 0,97 (Figur 44). För fällning med järn(III)klorid och MIEX[®] för Eb och Sa ses ett samband men lägre R^2 -värden, mellan 0,83 och 0,93 (Figur 44).

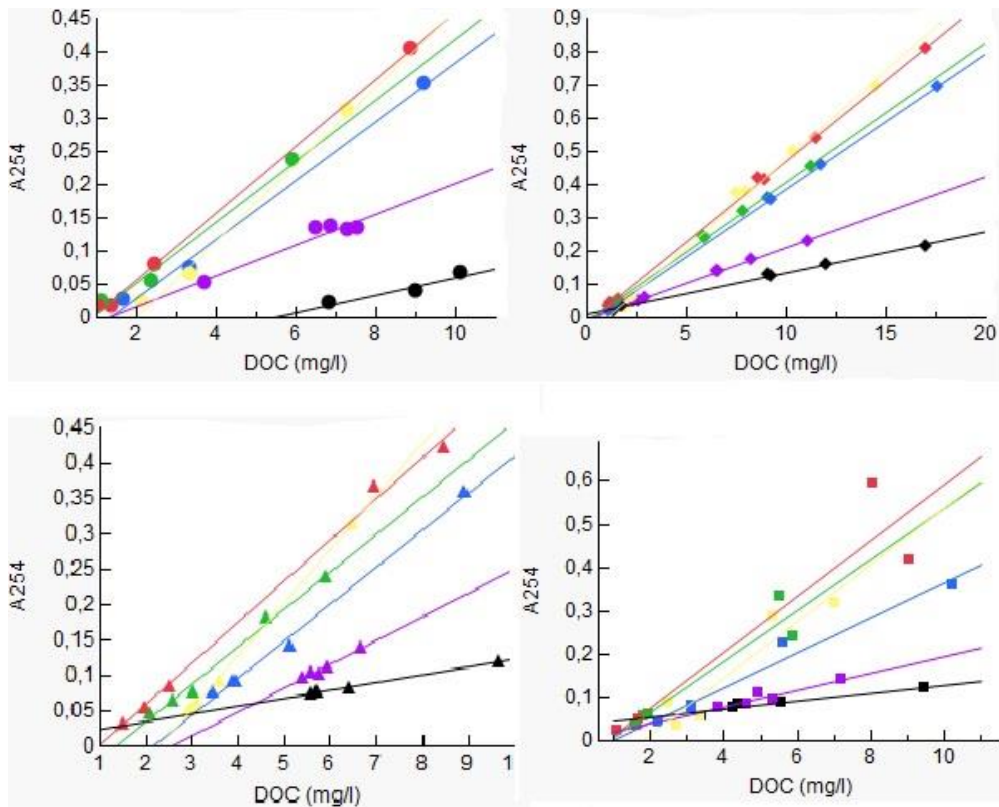
Inga tydliga samband hittades mellan SUVA och övriga parametrar (appendix T).



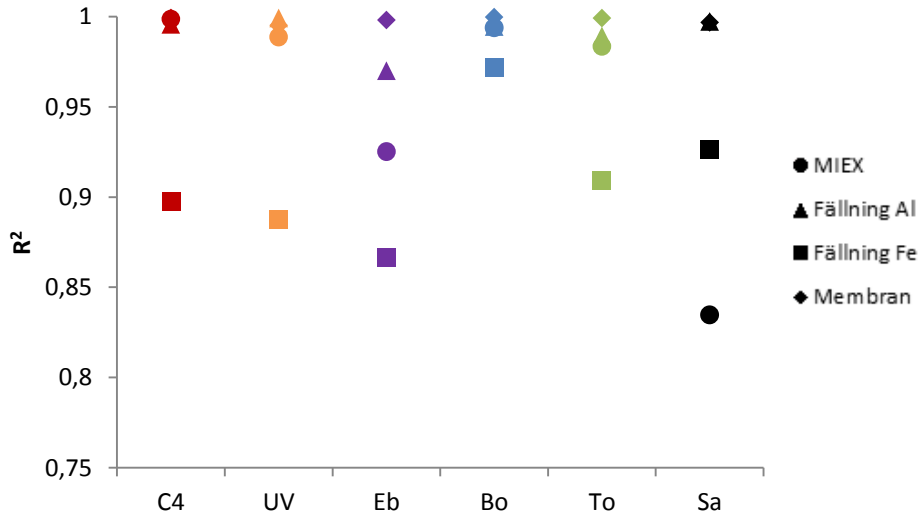
Figur 41. Korrelation mellan $\beta:\alpha$ och FI. Värderna för Sa är exkluderade från korrelationen, $R^2 = 0,91$.



Figur 42. Korrelation mellan $\beta:\alpha$ och HIX. Den röda regressionlinjen är för C4 och UV med $R^2 = 0,92$ och den blå regressionlinjen är för Bo och To med $R^2 = 0,88$.

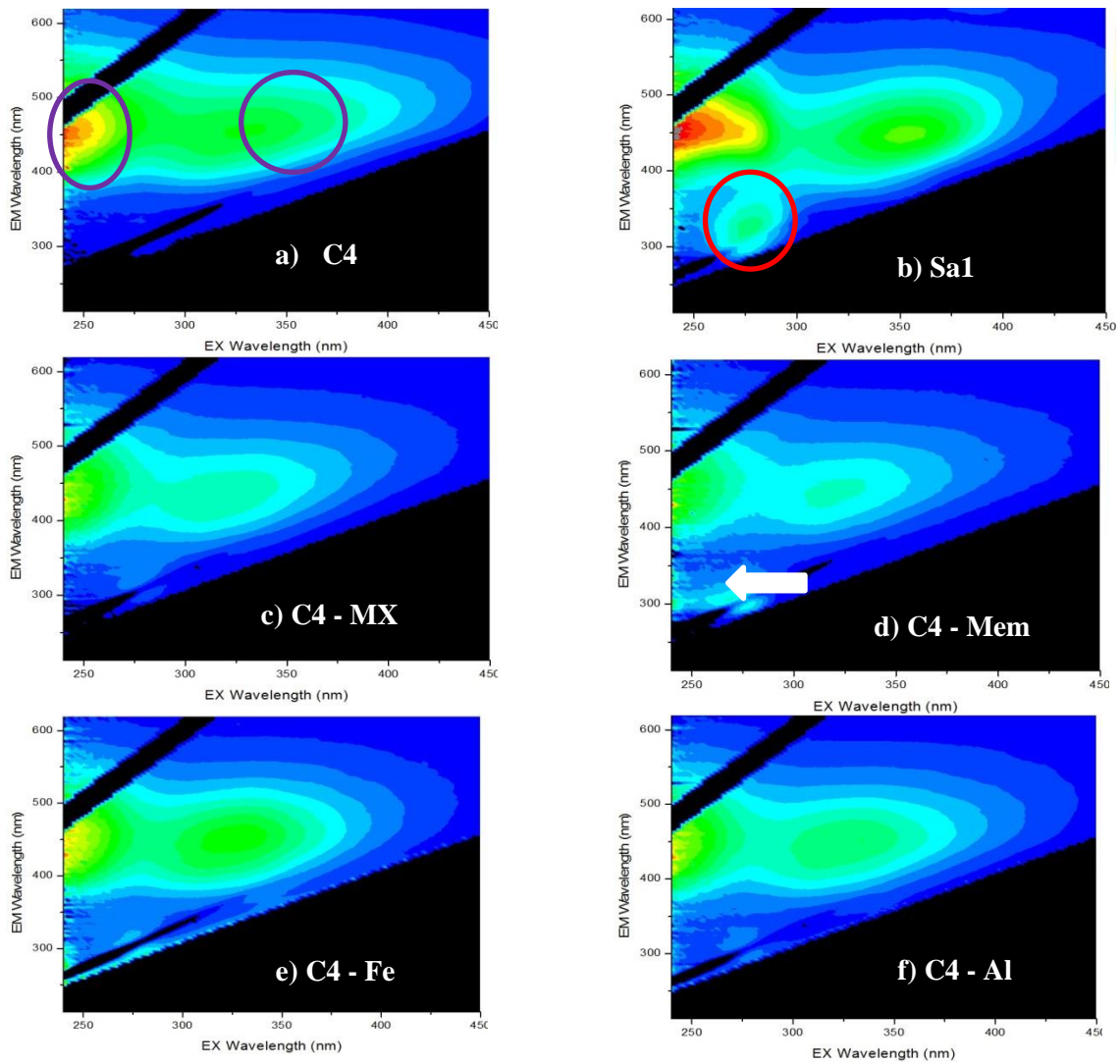


Figur 43. Korrelation mellan absorbans (254nm) och DOC. För MIEX[®] högst upp till vänster, membran högst upp till höger, fällning med aluminium(III)sulfat nere till vänster och fällning med järn(III)klorid nere till höger.



Figur 44. R²-värden för korrelationssambanden i Figur 43.

Att DOC-karaktärer skiljer mellan vatten kan avläsas från fluorescensfigurer (Figur 45). Sa fluorescerar i området för proteinrikt material till skillnad från C4. Området för där proteinmaterial fluoreras har markerats med en röd cirkel och där humusmaterial fluorescerar har markerats med lila cirklar (Figur 4). Efter det att vattnen behandlats har fluorescerande ämnen reducerats i området där humusämnen och där proteinmaterial fluoreras.



Figur 45. Fluorescensfigurer, a) visar förprover för C4 och b) visar förprov för Sa1. De fyra nedre figurerna visar C4 efter behandling med de olika teknikerna c) behandling med MIEX[®] 12, d) behandling med membran permeat vid 25 %, e) behandling med järn(III)klorid normaldosen och f) visar behandling med aluminium(III)sulfat normaldosen. Pilen visar kontamineringsområdet för membranförsöket. Cirklarna visar var det humösa- (lila) och proteinmaterialet (röd) fluorescerar.

6 DISKUSSION

Som förväntat blev reduktionen av DOC bättre för fällning med järn(III)klorid än för aluminium(III)sulfat (Figur 40). Membranet visade sig ge störst reduktion, också det förväntat enligt hypotesen. Däremot fick inte jonbyte med MIEX[®] lika bra resultat som väntat. Spridningen på SUVA hos de undersökta vattnen visade sig vara god och det gjorde det möjligt att undersöka vatten med olika karaktär på DOC vilket var syftet, dock saknades värden kring 3 (Figur 25). De vatten med lägre SUVA-värden (Eb och Sa) var, i enighet med hypotesen, mer svårbehandlade. Vid låga halter av DOC blev FI och $\beta:\alpha$ viktigare för karaktäriseringen än vad SUVA blev på grund av mätosäkerhet i DOC-instrumentet. Ett samband mellan DOC-halt och absorbans vid 254 nm kunde påvisas. Provvattnen ändrade inte karaktär eller egenskaper under lagringstiden, vilket gjorde att försöken med de olika teknikerna blev jämförbara. De replikat som gjordes hade överlag låg spridning vilket ger en säkerhet till resultaten.

6.1 FÄLLNING

Fällning med järn(III)klorid gav större reduktion av DOC än vad fällning med aluminium(III)sulfat gjorde. Det stämmer överens med resultat från andra undersökningar (Fabris m.fl., 3003). Generellt blev reduktionen av DOC sämre för den låga dosen jämfört med normal och hög för både aluminium(III)sulfat och järn(III)klorid (Figur 27 och Figur 28). Det var ett väntat resultat eftersom en mindre tillsats fällningskemikalie innebär färre järn/aluminium-joner som kan neutralisera de negativa laddningarna och därmed fälls mindre mängd DOC. De små skillnaderna mellan normal och hög dos tyder på att en hög dos till slut inte ger någon effekt på reduktionen av DOC. Det är därför onödigt att överdosera eftersom det bara innebär en högre kostnad.

pH-värdet är avgörande för fällning och för de flesta försök hamnade pH-värdet inom det godkända pH-intervallet för både aluminium(III)sulfat och järn(III)klorid (Figur 26). Däremot låg samtliga försök med Eb och Sa något över godkänt pH för båda fällningskemikalierna. Det kan bero på att det bitvis var problem med pH-metern då den tog väldigt lång tid att stabiliseras. Särskilt långsam upplevdes den för just Eb och Sa, som har gemensamt att de har högre alkalinitet än övriga vatten. Alkaliniteten skapar en större buffringsförmåga vilket gör att det tar längre tid att uppnå slutligt pH. Den långsamma pH-mätningen gjorde att det blev svårt att mäta pH under den viktiga snabbomrörningen i fällningsförsöken. Titreringen, som gjordes under för-försöken, utfördes under längre tid, vilket gjorde att önskat pH uppnåddes. När sedan fällningsförsöken gjordes hann inte pH sjunka till önskat pH för Eb och Sa under de första 30 s enligt pH-metern. Det kan ha varit så att pH hamnade inom det godkända intervallet, men att pH-metern var för långsam. I så fall är det inte det dåliga pH-värdet som är förklaringen till den sämre reduktionen av DOC för Eb och Sa jämfört med övriga vatten. De två vattnen har gemensamt att de innehåller större andel autoktont material (lägre SUVA) än övriga vatten vilket kan förklara den sämre reduktionen av DOC.

Om pH blev för högt i fällningsförsöken för Eb och Sa kan det förklara varför järnhalten ökade jämfört med värdet innan fällning (Figur 31). Ett för högt pH innebär att lösligheten för järn blir större och därmed kan en större andel järn lösas i vattnet och inte fällas. Om pH ändå var acceptabelt, alltså att pH-metern bara var för långsam, kan det i stället bero på att halten

före var så låg att det blev en ökning trots att pH var bra. Den teorin styrks också av att även To, som också har låg järnhalt från början, ökade sin järnhalt. Lösligheten för järn vid fällnings-pH innebär att en viss halt järn är i löst form. Startvärdena på järnhalten hos Eb, To och Sa låg förmodligen lägre än lösligheten för järn vid fällnings-pH och därför ökade halten.

Reduktionen av DOC borde bli större för järn än för aluminium eftersom fällningen sker vid ett lägre pH då större andel av DOC är negativt laddat, vilket den också blev (Figur 27 och Figur 28). Den högre reduktionen för järn(III)klorid beror även på att de metallhydroxider som bildas blir mer positiva då pH minskar samt att järnhydroxid har låg lösligt vid intervallet för fällning med järn(III)klorid. En ytterligare anledning till bättre fällning med järn(III)klorid än med aluminium(III)sulfat är att järn bildar större flockar som därmed kan fånga upp fler molekyler (Köhler, 2013).

Eftersom den låga dosen gav låg reduktion av DOC samtidigt som restjärnet ökade markant finns ett samband mellan dålig fällning och mycket restjärn. Det ökade restjärnet kan förklaras med att inte tillräckligt många DOC-molekyler neutraliserades och destabiliserades. Flockbildningen blev då sämre vilket ledde till att mindre järn sedimenterade och istället blev kvar i vattnet. Det är därför viktigt att i vattenverken träffa rätt på både pH och dos för att uppnå önskad reduktion av DOC och för att undvika oönskat restjärn.

Järn bidrar till ökad absorbans vilket leder till att den ökade halten restjärn påverkar SUVA-värdet, vilket blev särskilt tydligt för den låga dosen (järn(III)klorid) med mycket restjärn. SUVA-värdena blev högre för den låga dosen för alla vatten men C4 utmärkte sig som extremt hög. För det försöket blev flockbildningen dålig, vilket även styrks av den låga reduktionen av DOC, och det ledde till att mindre järn fälldes. Om den låga dosen bortses från blir SUVA lägre efter fällning än innan för vatten med högt SUVA-värde (>3). Det indikerar att fällningen reducerar det terrestra materialet till större andel än det autoktona. Autoktont material är generellt mer hydrofilt än alloktont material. Det är därmed mer svårfällt beroende på att hydrofilt material har mindre benägenhet att flocka ihop sig jämfört med hydrofobt. Hydrofoba molekyler som befinner sig i vatten attraherar varandra, vilket gör att de lättare bildar flockar och sedimenterar. För vatten med lågt SUVA (Eb och Sa) ser det annorlunda ut. För Sa har SUVA ökat vid järnfällning, vilket tyder på att en större andel autoktont material har fällt. Det kan bero på att innehållet från början var alloktont till så låg del att det autoktona materialet fälldes mer eftersom det inte fanns något alloktont material att fälla. För Eb, både järn(III)klorid och aluminium(III)sulfat, och Sa, aluminium(III)sulfat, blev förändringen i SUVA mycket liten vilket innebär att lika stor andel alloktont som autoktont material har reducerats.

De generella förändringarna för HIX, FI och $\beta:\alpha$ pekar också mot att DOC efter behandling har en större andel autoktont material än innan behandling, det vill säga det terrestra materialet har selektivt renats bort (Tabell 11).

Reproducerbarheten blev god för både aluminium(III)sulfat och järn(III)klorid. För reduktionen av DOC och SUVA syns felstaplar endast på några vatten för både aluminium(III)sulfat och järn(III)klorid. Det visar att de utförda försöken var reproducerbara.

6.2 MIEX[®]

DOC reducerades i större utsträckning för ny MIEX[®] än använd, vilket berodde på att många av jonbytesplatserna i den använda MIEX[®]:en redan var ockuperade (Figur 33). För Eb ökade halten DOC efter behandling med använd MIEX[®]. På grund av det oväntade resultatet upprepades försöket, vilket gav samma resultat. Det kan då troligen förklaras med det höga innehållet av joner i Eb, som konkurrerar ut DOC som redan fanns i den använda MIEX[®]:en. Det är därmed inte lämpligt att rena vatten som har extrem salthalt med MIEX[®].

Minskningen av SUVA för alla vatten indikerar att andelen autoktont DOC ökade (Figur 34). De generella förändringarna för HIX, FI och $\beta:\alpha$ pekar också mot att materialet har blivit till större andel autoktont och att MIEX[®] således renar terrestert material framför autoktont. Mergen m.fl. (2007) undersökte hur MIEX[®] reducerade DOC från tre olika typer av vatten; en algrik sjö, ett hydrofilt flodvatten och ett hydrofobt ytvatten. Resultaten därifrån visade att den delen av NOM som renades minst med MIEX[®] var små, neutralt eller positivt laddade föreningar med fluorescens som liknar proteiners. Vattnet som karaktäriserades av algogent material innehöll många oladdade ämnen och renades därför mindre än de andra vattnen. Resultatet från den undersökningen stämmer därmed överens med resultaten från den här undersökningen där Sa, som är ett algogent vatten, hade lägst reduktion av DOC (Figur 33).

Mergen m.fl. (2007) gjorde också en sammanställning av andra undersökningar som gjorts gällande effektiviteten på reningen av DOC för MIEX[®]. Hur karaktären på NOM påverkar borttagningen är en fråga som inte är helt besvarad. Undersökningar har visat på bristande förmåga att reducera väldigt stora organiska föreningar (>5000 Da) liksom små, neutrala föreningar. Stora, hydrofila humusämnen (5000-7000 Da) reduceras dåligt. Effektivare rening sker för små anjoniska ämnen, troligtvis innehållande karboxylgrupper. Även mellanstora (500-1500 Da) föreningar verkar generellt renas i stor utsträckning. Eftersom ingen analys av molekylviktsfraktioner genomförts i den här undersökningen är det svårt att direkt säga vilka molekylvikter som renats i större eller mindre utsträckning. Förändringarna i fluorescensparametrarna indikerar ändå att större (eller mellanstora) molekyler renats i stor utsträckning eftersom alloktont material generellt har högre molekylvikt än autoktont material.

Boyer och Singer (2006) har visat att reningen av DOC med MIEX[®] verkar öka med ökat SUVA i råvattnet, alltså att vatten med högt värde på SUVA (> 3) verkar renas bättre än vatten med lågt SUVA-värde (< 3). Det tyder på att MIEX[®] renar hydrofobt NOM i högre grad än hydrofilt. I den här undersökningen reducerades DOC betydligt mer för vatten med SUVA > 3 jämfört med Sa som hade lågt SUVA-värde (Figur 33). I övrigt hittades inget samband mellan SUVA-värde och reducerad DOC.

DOC och sulfat konkurrerar om samma platser på jonbytaren. I den nya MIEX[®]:en fanns förmodligen tillräckligt med lediga platser för att båda typerna skulle kunna binda vilket förklarar den minskade sulfathalten i försöken med ny MIEX[®]. I försöken med den använda MIEX[®]:en ökade halten sulfatjoner vilket indikerar att DOC har bundit in och konkurrerat ut sulfat som redan fanns på jonbytaren. Det indikerar att MIEX[®] har högre affinitet för DOC än sulfat under våra försöksförhållanden.

Att den nya MIEX[®]:en var mer grumlig än den använda tyder på att de minsta partiklarna i MIEX[®] blir kvar i det renade vattnet.

Det är mer realistiskt att göra försök på MIEX[®] som redan använts snarare än ny, eftersom ny MIEX[®] inte kan användas i praktiken, av både ekonomiska och praktiska skäl. I den fullskaliga kontinuerliga processen hålls MIEX[®]:en på en konstant BV eftersom en delström hela tiden regenereras. Ett litet överskott i tillflödet av ny MIEX[®] görs för att kompensera för förluster av MIEX[®]-partiklar.

Den använda MIEX[®]:en hade tidigare använts på vatten från Mälaren. Det kan ha påverkat egenskaperna hos den använda MIEX[®]:en eftersom olika vatten innehåller olika typer av DOC, olika salthalter och halt av sulfat. Hade MIEX[®]:en använts på ett annat vatten än Mälaren hade kanske den använda MIEX[®]:en innehållit mer/mindre av till exempel DOC eller sulfat. Eftersom DOC varierar under året skulle det kunna påverka redueringen i ett vattenverk.

6.3 MEMBRAN

Eftersom både trycket och flödet var stabila under membranförsöken antas att ingen fouling av membranytan uppstod (appendix R). Membranet hade överlägset störst reduktion av både DOC och absorbans av alla de undersökta reningsteknikerna (Figur 40). Tidigare studier av ytvatten med låg turbitet visade att cirka 90 % av DOC reducerades med nanofilter (Siddiqui m.fl., 2000). De värdena för DOC-reduktion nås i den här undersökningen för C4 och Bo vilket indikerar att de båda borde ha större andel alloktont material och därmed större molekylvikt (Figur 36). Det visar också att en reningseffektivitet på 90 % endast nås för vatten med en viss typ av DOC. Liksom för övriga reningstekniker var redueringen av DOC för Eb mindre än för övriga vatten. Däremot blev den betydligt högre för Sa än för Eb vilket var unikt för membranet (Figur 36). En teori är att DOC i Eb generellt har lägre molekylvikt än Sa, trots att de båda innehåller mestadels autoktont DOC. Det skulle innebära att proteinämnena för Sa är större. Proteinerna i Eb har passerat det biologiska reningssteget i reningsverket och är därmed nedbrutna (och därmed mindre) i högre utsträckning. En annan teori är att salthalten påverkar humusmolekylerna struktur. Vid hög salthalt rullar de ihop sig och får en mindre radie. Det skulle göra det lättare för molekyler att ta sig igenom membranet (Stumm & Morgan, 1996).

Eftersom DOC-värdena blev så låga efter behandling är det svårt att dra slutsatser utifrån SUVA (Figur 37) då låga DOC-halter i permeatet (mellan 1,1 ppm och 2,9 ppm) påverkas i stor utsträckning av DOC-maskinens mätosäkerhet ($\pm 0,4$ ppm). Därför blev inte mönstret lika tydligt som för övriga reningstekniker. Inte heller HIX-värdena blev pålitliga eftersom kontamineringen fluorescerade i samma område som HIX beräknas ifrån men minskningen i HIX kan ändå indikera en större andel autoktont material kvar i vattnet efter behandling. FI och $\beta:\alpha$ blir därmed viktigare för karaktäriseringen av DOC än vad SUVA och HIX blir. Båda indexen indikerar större andel autoktont material efter behandling, det vill säga att de större, alloktona molekyler renas av membranet.

När DOC-halten ökade i matarvatten-vattnet blev inte reduktionen av DOC mindre. Det tyder på att halten DOC i det intervall som uppmättes i den här studien inte påverkar membranets reduceringsförmåga.

6.4 ANALYSPARAMETRAR

SUVA visade sig inte alls korrelera så väl med reduktionen av DOC som förväntat. Eftersom högt SUVA tyder på mer alloktont material och reningsteknikerna reducerade främst det alloktont materialet hade ett samband varit naturligt men det visades inte stämma. Antingen är inte aromaticitet linjärt beroende av andelen alloktont/autoktont material, eller så är osäkerheten i DOC-mätning så stor att den påverkar SUVA och DOC så att ett eventuellt samband försvinner. Däremot blev reduktionen av DOC större för högre SUVA-värden (>3). Därför undersöktes även korrelationen mellan parametrarna SUVA, DOC, FI, $\beta:\alpha$ och absorbans 254 nm. En god korrelation mellan DOC och absorbans för fällning med aluminium(III)sulfat och membran för alla vatten kunde fastställas. Korrelation för fällning med järn(III)klorid gav lägre R^2 -värde. Det beror på att järn absorberar i samma område som DOC och restjärnet påverkar därmed mätningen för absorbans för vatten. För MIEX[®] var r^2 -värdet bra för alla vatten utom Eb och Sa. Detta kan bero på att Eb har hög salthalt vilket konkurrerar ut DOC. Sa har stor del autoktont material med låg laddning och det reduceras sämre med MIEX[®] och det material som till störst del reduceras är material med högre laddning.

Detta resultat visar att halten DOC kan bedömas genom att istället mäta absorbansen efter en kalibrering för det specifika vattnet, förutom för järnfällning. Det är en stor fördel att mäta absorbans jämfört med DOC eftersom absorbans kan mätas online vilket underlättar driften för vattenverket. En annan fördel är att mätosäkerheten är betydligt mindre för absorbansmätning (0,17 %) än för DOC-mätning (5 %) (appendix U). Vattenverk som inte har järnfällning skulle kunna kalibrera absorbans efter DOC-halt och sedan endast mäta absorbans. Korrelationen för MIEX[®] kan dock vara något missvisande eftersom den baseras på bara tre värden. Även korrelation mellan HIX och $\beta:\alpha$ finns för de olika vatten. Korrelationen är negativ och beror på att HIX beror av antal dubbelbindningar (innehåll av aromatiska ringar) och $\beta:\alpha$ beror av kvoten på fluorescensen av färskt och nedbrytet (mer humifierat) material. Ett nedbrytet material innehåller färre dubbelbindningar, därav korrelationen. Liknande vatten (C4/UV och Bo/To) samvarierar kan bero på att brytningen av dubbelbindningar har liknande hastighet.

6.5 JÄMFÖRELSE MELLAN DE OLIKA RENINGSTEKNIKERNA

Genomgående för alla reningstekniker renades alloktont material i större utsträckning än autoktont material, vilket också innebär att hydrofobt material renades i större utsträckning än hydrofilt material. Membran hade generellt högre reduktion av DOC än övriga reningstekniker. Det kan förklaras av att för membrantekniken påverkas reningen mestadels av molekylvikten. Molekylvikten hos det organiska materialet varierar och mycket av DOC är förhållandevis stora molekyler. Övriga tekniker fokuserar på att skapa bindningar eller bilda flockar för att reducera DOC. De metoderna styrs mer av DOC:s kemiska egenskaper. Om DOC:s kapacitet att bilda föreningar är olika för olika komponenter av DOC kan det leda till en fraktionering och att delar av DOC inte avskiljs. Reduceringen med MIEX[®] var för tre

vatten (UV, Bo och To) större än för aluminiumfällningen. Överlag var MIEX[®] sämre än övriga tekniker.

Reduktion av absorbans (254 nm) och reduktion av DOC följde generellt samma mönster, men reduktionen av absorbansen var större för alla tekniker. Det tyder på att UV-absorberande ämnen renades i högre utsträckning än halten DOC. Det enda undantaget är Sa där reduktionen av DOC var högre än reduktionen av absorbans för fällningsförsöken och membranet (Figur 40). Det kan bero på att det från början var låg absorbans. Reduceringen av autoktont material var större än reduktionen av alloktont som påverkar absorbansen mer. Att reduktionen av DOC var så låg för MIEX[®] men inte för DOC i förhållande till fällningsteknikerna tyder på att MIEX[®] är mer selektiv och reducerar alloktont material i låg utsträckning på grund av laddningen på det autoktona materialet är låg.

Skillnaden mellan karaktären på DOC mellan barrskog (Bo) och lövskog (To) var inte så stor som förväntat. Reduktionen av både DOC och absorbans var ungefär lika stor för båda vattnen, både för MIEX[®] och för fällningsförsöken (Figur 40). För membranet blev reduktionen av både DOC och absorbans högre för barrskog än lövskog. Eftersom reningen med membranteknik påverkas mestadels av molekylvikten kan det indikera att DOC från barrskog har något större molekyler än DOC från lövskog. Att den procentuella reduktionen var större för både DOC och absorbans kan också bero på att To hade lägre DOC-halt i förproven än Bo. Om andelen lövskog ökar i framtiden bör det inte nämnvärt påverka reningen av DOC.

Med ökad övergödning och varmare klimat har problem med algbloomningar uppkommit i Sverige. Ofta handlar det om blågröna alger (Pansar, 2005) som också var den dominerande algtypen i Sa. Mer blågröna alger i sjöarna kan därmed leda till en karaktärsförändring så att DOC i ytvattnet (det potentiella dricksvattnet) blir mer likt Sa. Reduktionen av DOC var låg för Sa för de undersökta reningsteknikerna med undantag för membranet där reduktionen var större. Det kan innebära att ett vattenverk som får mer alger i råvattnet inte längre skulle klara av att reducera DOC till under gränsvärdet utan att införa till exempel membranteknik.

UV-behandlingen kan inte anses representera verklig fotooxidering eftersom den låg utanför det strålningsintervall som når jordytan. Det är svårt att veta hur stor påverkan det har och om reaktionen ser olika ut. Det är ändå tydligt att det har skett en förändring under UV-behandlingen eftersom det gick att se en förändring i till exempel SUVA och DOC-halt under behandlingens gång. Reduktionen av DOC var genomgående sämre för UV än C4. UV-behandlingen gjorde alltså vattnet mer svårbehandlat. Troligen minskade molekylvikten genom att bindningar bröts under behandlingen vilket styrks av minskningen i SUVA. Det pekar på att råvatten från en sjö vars vatten har lång uppehållstid är mer svårbehandlat än råvatten från en sjö med liknande avrinningsområde men kortare uppehållstid.

Problemet med uppskalning (avsnitt 4.4.1.3) efter titrering kan ha berott på skillnaderna i omröring eller skillnaderna i tillsats orsakat av osäkerhet i pipetterna eftersom det var små volymer. Försöken för fällning och MIEX[®] var satsvis och inte kontinuerliga som i fullskala. Det upptäcktes också, efter det att försöken var genomförda, att UV hade lägre DOC-halt än förväntat. Det kan förklara att UV har lägre reduktion av DOC i förhållande till C4 för alla

tekniker, eftersom reduktionen mättes i procent och det är svårt att reducera DOC under en viss nivå.

Projektet hade kunnat förbättras om fler mätningar hade gjorts av analyser för varje prov för att få en tydligare mätosäkerhet för varje analysmetod. Det hade också varit bra att mäta konduktivitet och alkalinitet fler gånger, innan varje försök särskilt innan och efter MIEX[®]-försöken för att få mer information om hur de parametrarna förändrades. Eftersom Sa varierade i innehåll (vattnet hade varierande SUVA) skulle mer Sa odlats för att underlätta jämförelser mellan teknikerna. Det hade också varit bättre om det funnits tillgång till mer vatten för fler förtester för framförallt fällningsförsöken.

6.6 VIDARE PROJEKT

- Eftersom det var stor skillnad i rening mellan Sa och de vatten med högt SUVA hade det varit intressant att se hur reningen ser ut vid en kombination av Sa och andra vatten.
- Det hade varit intressant att undersöka reduktion av DOC beroende av DOC-karaktär vid kombination av två tekniker.
- Eftersom vatten med högt SUVA hade så mycket bättre rening än vatten med låg SUVA hade det varit intressant att undersöka vatten med SUVA mellan 2 och 4 för att undersöka gränsen för bra och dålig reduktion av DOC.
- Eftersom det fanns ett samband mellan absorbans (254 nm) och DOC-halt som såg olika ut för olika vatten hade det varit intressant att ta fram och kalibrera en modell för ett enskilt vatten för att genom onlinemätning av absorbans kunna få fram DOC-halt.

7 SLUTSATSER

- Membran har generellt högre reducering av DOC än övriga reningstekniker.
- Fällning med järn(III)klorid ger större reducering av DOC än fällning med aluminium(III)sulfat.
- Genomgående renades alloktont material i högre utsträckning än autoktont material.
- Ett vatten med högt SUVA-värde (>3) är mer lättbehandlat än ett med lågt värde, men sambandet är inte linjärt.
- Algogent vatten (Sa) renas dåligt med MIEX[®] och fällning men bra med membran.
- Det finns ett tydligt samband mellan absorbans (245 nm) och DOC-halt som gör det möjligt att med online-mätning av absorbans få fram tillräcklig noggranna värden på DOC-halter.

8 REFERENSER

8.1 PUBLICERAT MATERIAL

Berggren, D., Jonsson, E., Johansson, P. O., Gustafsson, J. P., Abrahamsson, J. 2004. Filter av olivinsand för avskiljning av naturligt organiskt material vid dricksvattenrening. VA-Forsk Rapport Nr 2004-01.

Bertilsson, S. & Tranvik, L. J., 2000. Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnology and oceanography*, 45(4), s. 753-762.

Björks rostfria AB. Membranfiltrering.

Tillgänglig på <http://www.bjorksrostfria.se/membran.html> (2014-04-16).

Bourke, M. & Arias, M., 2009. Ion Exchange for NOM Removal Prior to Membranes. Orica Watercare.

Boyer, T. H. & Singer, P. C., 2006. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions. *Water Research*, 40, s. 2865-2876.

Chow, C. W. K., Fabris, R. & Drikas, M., 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Research and technology – AQUA*, 53, s. 85-92.

Coble, P. G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, s. 325-346.

Cook, D., Chow, C. & Drikas, M., 2001. Laboratory study of conventional alum treatment versus MIEX® treatment for removal of natural organic matter. Orica watercare.

CoW, 2014. Color of water.

Tillgänglig via: http://www.met.uu.se/cow/index_sv.html (Använd 2014-04-10).

CSIROPedia, 2012. MIEX water purification process.

Tillgänglig via: <http://www.csiropedia.csiro.au/pages/viewpage.action?pageId=426149> (Använd 2014-05-12).

Ekström, S. M., Kritzberg, E. S., Kleja, D. B., Larsson, N., Nilsson, P. A., Graneli, W., Bergkvist, B., 2011. Effect of Acid Deposition on Quantity and Quality of Dissolved Organic Matter in Soil-Water. *Environmental Science & Technology*, 45, s. 4733-4739.

Ekström, S. M., Regnell, O., Reader, H. E., Nilsson, P. A., Löfgren, S., Kritzberg, E. S., 2013a. Increasing concentrations of Fe in surface waters as a consequence of reducing conditions in the drainage area. Brownification of freshwaters – the role of dissolved organic matter and iron, akademisk avhandling, Lunds universitet.

Ekström, S. M., Sandahl, M., Nilsson, P. A., Kleja, D. B., Kritzberg, E.S., 2013b. Reactivity of dissolved organic matter in response to acid deposition. Brownification of freshwaters – the role of dissolved organic matter and iron, akademisk avhandling, Lunds universitet.

Environment, The Membrane Research, Molecular weight cut-off.

Tillgänglig via: http://membranes.edu.au/wiki/index.php/Molecular_Weight_Cut-Off (2014-04-24).

Erlandsson, M., Buffam, I., Fölster, J., Laudon, H., Temnerud, J., Weyhenmeyer, G., Bishop, K., 2008. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology*, 14(5), s. 1191-1198.

Fabris, R., Chow, C. & Drikas, M., 2003. The impact of coagulant type on NOM removal. Salisbury. The cooperative research centre for water quality and treatment. Occasional paper 6. Natural organic matter in drinking water: Problems and solutions, s. 17-25.

Fabris, R., Chow, C. W., Drikas, M. & Eikebrokk, B., 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, (42), s. 4188-4196.

Forsberg, C., 1998. Will an increased greenhouse impact in Fennoscandia give rise to more humic and coloured lakes?, *Hydrobiologia*, 229, s. 51-58.

Gaffney, J. S., Marley, N. A. & Clark, S. B., 1996. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment, Washington DC: ASC Symposium Series, *American Chemical Society*.

Hansen, B., 1997. Grundkurs i kemisk fällning 1, Vattenspegeln 1.

Holmquist, A., Adams, B. & Martin, L., 2011. Jar testing protocol for MIEX resin, rev D. Orica Watercare.

Kalén, V., 2006. Inventering av Tostarpsbäcken 2006. Länsstyrelsen i Skåne län.

Kemira Kemi AB, 2013a. *KEMIRA ALG 0,5-3* Aluminiumsulfat Granuler. Produktdatablad. Helsingborg: Kemira Kemi AB.

Kemira Kemi AB, 2013b. *KEMIRA PIX-111*. Järnklorid lösning. Produktdatablad. Helsingborg: Kemira Kemi AB.

Keucken, A., 2012. Kemikaliefri NOM-avskiljning. *Cirkulation*, 8.

Kritzberg, E. S. & Ekström, S. M., 2012. Increasing iron concentrations in surface waters - a factor behind brownification?, *Biogeosciences*, 9, s. 1465-1478.

Köhler, S., Buffam, I., Jonsson, A. & Bishop, K., 2002. Photochemical and microbial processing of stream and soil water dissolved organic matter in a boreal forested catchment in northern Sweden. *Aquatic Sciences*, 64(3), s. 269-281.

Lange, R., Tattersall, J., Botica, C. & Smith, P., 2001. Design and construction of the world's first large scale MIEX® water treatment plant. Orica Watercare. Miexresin.com

Laudon, H., Taberman, I., Ågren, A., Futter, M., Ottosson-Löfvenius, M., Bishop, K., 2013. The Krycklan Catchment Study—A flagship infrastructure for hydrology, biogeochemistry, and climate research in the boreal landscape. *Water resources research*, 49, s. 7154–7158.

Leenheer, J. & Croué, J. P., 2003. Aquatic organic matter: Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environmental science & technology*, s. 18-26.

Machenbach, I., 2007. Drinking water production by coagulation and membrane filtration, Trondheim. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, Department of Hydraulic and Environmental Engineering.

Malcolm, R. L., 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta*, 232, s. 19-30.

Matilainen, A., Gjessing, E. T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere*, 83(11), s. 1431-1442.

Matilainen, A., Vepsäläinen, M. & Sillanpää, M., 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, s. 189-197.

McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., Andersen, D. T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46(1), s. 38-48.

Mergen, M. R., Jefferson, B., Parsons, S. A. & Jarvis, P., 2008. Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use. *Water Research*, 42(8-9), s. 1977-1988.

NE, 2014a. Nationalencyklopedin, absorbans.
Tillgänglig via: <http://www.ne.se/lang/absorbans>
(Använd 2014-04-08).

NE, 2014b. Nationalencyklopedin, excitation.
Tillgänglig via: <http://www.ne.se/lang/excitation/165925>
(Använd 2014-05-06).

NE, 2014c. Nationalencyklopedin, stimulerad emission.
Tillgänglig via: <http://www.ne.se/lang/stimulerad-emission>
(Använd 2014-05-06).

NE, 2014d. Nationalencyklopedin, Konduktivitet.
Tillgänglig via: <http://www.ne.se/lang/konduktivitet>
(Använd 2014-05-06).

NICNAS, 1997. Full public report - Polymer in MIEX, *Sydney: National industrial chemicals notification and assessment scheme.*

Nordström Enkel, A., 1997. Kemisk fällning 2. *Kemwater.*

Orica Watercare, a, Background of the MIEX® System

Tillgänglig via: <http://www.miexresin.com/index.asp?page=5>

(Använd 2014-01-20).

Orica Watercare, b, Chemistry of MIEX® Ion Exchange

Tillgänglig via: <http://www.miexresin.com/index.asp?page=6>

(Använd 2014-01-20).

Orica watercare, c, MIEX treatment systems - high rate configuration - Advanced ion exchange treatment solution, Orica watercare.

Orica Watercare, d, MIEX® Process Description

Tillgänglig via: <http://www.miexresin.com/index.asp?page=7>

(Använd 2014-01-20).

Otago Physics, 2013. About solar energy.

Tillgänglig via: <http://www.physics.otago.ac.nz/nx/eman/about-solar-energy.html>

(Använd 2014-05-08).

Pansar, J., 2005. Om övergödning av sjöar och vattendrag. Stockholm: Länsstyrelsen i Stockholm.

Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, L., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Chemistry*, 31, 1765-1781.

Pentair, 2013. *X-FLOW HFW 1000*. Nanofiltration membrane. Membrane element datasheet. Nederländerna: Pentair.

Reche, I. & Pace, M. L., 2002. Linking dynamics of dissolved organic carbon in a forested lake with environmental factors. *Biogeochemistry*, 61(1), s. 21-36.

Riera, J. L., Schindler, J. E. & Kratz, T. K., 1999. Seasonal dynamics of carbon dioxide and methane in two clear-water lakes and two bog lakes in northern Wisconsin, U.S.A.. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56(2), s. 265-274.

Siddiqui, M., Amy, G., Ryan, J. & Odem, W., 2000. Membranes for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Research*, 34(13), s. 3355-3370.

SLU, 2013. Institutionen för vatten och miljö - databank - omdrevssjöar från 2012.

Tillgänglig via: <http://webstar.vatten.slu.se/db.html>

(Använd 2014-05-19).

Slunjski, M., Bourke, M. & O'Leary, B., 2000. MIEX DOC Process for Removal of Humics in Water Treatment. Orica Watercare. Miexresin.com.

SMHI Vattenwebb, 2013. Bolmen avrinningsområde info. SMHI.

Strålsäkerhetsmyndigheten, 2013. UV-strålning.

Tillgänglig via: <http://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/start/sol-och-solarier/njut-av-solen/uv-stralning/>

(Använd 2014-05-08).

Stumm, W. & Morgan, J. J., 1996. Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. New York: John Wiley & Sons, Inc..

Svenskt Vatten, 2010a. Dricksvattenteknik 3 - Ytvatten, Stockholm: Svenskt vatten.

Svenskt Vatten, 2010b. Dricksvattenteknik 2 - Grundvatten, Stockholm: Svenskt vatten.

Svenskt Vatten, 2014a. Svenskt Vatten.

Tillgänglig via: <http://www.svensktvatten.se/Vattentjanster/Dricksvatten/For-dig-som-soker-information/Vattenverk/>

(Använd 2014-01-21).

Svenskt Vatten, 2014b. Så här renas ditt dricksvatten.

Tillgänglig via: <http://www.svensktvatten.se/Vattentjanster/Dricksvatten/For-dig-som-soker-information/Fakta-om-dricksvatten/>

(Använd 2014-04-10).

Svenskt Vatten, 2014c. Reningsprocess.

Tillgänglig via: <http://www.svensktvatten.se/Vattentjanster/Dricksvatten/Vattenverk-och-reningsprocesser/Reningsprocesser/>

(Använd 2014-01-29).

Sydvatten, 2011. Råvattentäkter.

Tillgänglig via: <http://www.sydvatten.se/ravattentakter>

(Använd 2014-04-02).

Uppsala Vatten. Kungsängsverket.

Available at: <http://www.uppsalavatten.se/sv/omoss/Verksamhet-Drift/Avloppsvatten/Rening-avloppsvatten/Kungsangverket/>

(Använd 2014-04-03).

Vattenteknik AB, 1992. Vattenbehandlingsmetoder: en bok om dricksvatten, badvatten och processvatten, *Vattenteknik*.

Weishaar, J., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science Technology*, 37, s. 4702-4708.

White, D. E., 2013. The use of stable isotopes for the characterisation of natural organic matter and investigation of the different organic precursors of aquatic systems, Curtin University, Department of Chemistry, 2013

Wilson, H. F. & Xenopoulos, M. A., 2009. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2, s. 37-42.

Vogt, R. D., Akkanen, J., Andersen, D.O., Brüggermann, R., Chatterjee, B., Gjessing, E., Kukkonen, J. V. K., Larsen, H. E., Luster, J., Paul, A., Pflugmacher, S., Starr, M., Steinberg, C. E. W., Schmitt-Kopplin, P., Zsolnay, Á., 2004. Key site variables governing the functional characteristics of Dissolved Natural Organic Matter (DNOM) in Nordic forested catchments. *Aquatic Sciences*, 66, s. 195-210.

Zsolnay, Á., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, D., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38(1), s. 45-50.

Zularisam, A., Ismaila, A. F. & Salimc, R., 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Elsevier Desalination*, 194, s. 211-231.

Ågren, A., 2007. Seasonal variation and landscape regulation of dissolved organic carbon concentrations and character in Swedish boreal streams, Umeå universitet.

8.2 MUNTliga REFERENSER

Gottschalk, Steffi. Doktorand, Sveriges lantbruksuniversitet, personlig kontakt, 5 maj 2014.

Köhler, Stephan. Professor, Sveriges lantbruksuniversitet, föreläsning, 17 oktober 2013.

Lavonen, Elin. Doktorand, Sveriges lantbruksuniversitet, personlig kontakt, 29 april 2014.

McCleaf, Philip. Processingenjör, Uppsala vatten och avfall AB, föreläsning, 14 april 2013.

Zhao, Oliver. Technical & Service Manager, Orica Australia Pty Ltd, mailkonversation, 24 april 2012.

APPENDIX

A. APPENDIX – Förtester på DOC-halter i Kungsängsverket

DOC-halten mättes på olika platser under reningsprocessen i Kungsängsverket för att sedan kunna bestämma vilket vatten som skulle användas i försöken.

Tabell A1. Förtester på DOC-halter i Kungsängsverket

Provplats	DOC (mgC/L)
Efter biosteget	9,1
Före biosteget	61,9
Slam	9,7

B. APPENDIX – Recept på näringslösning för algodlingen

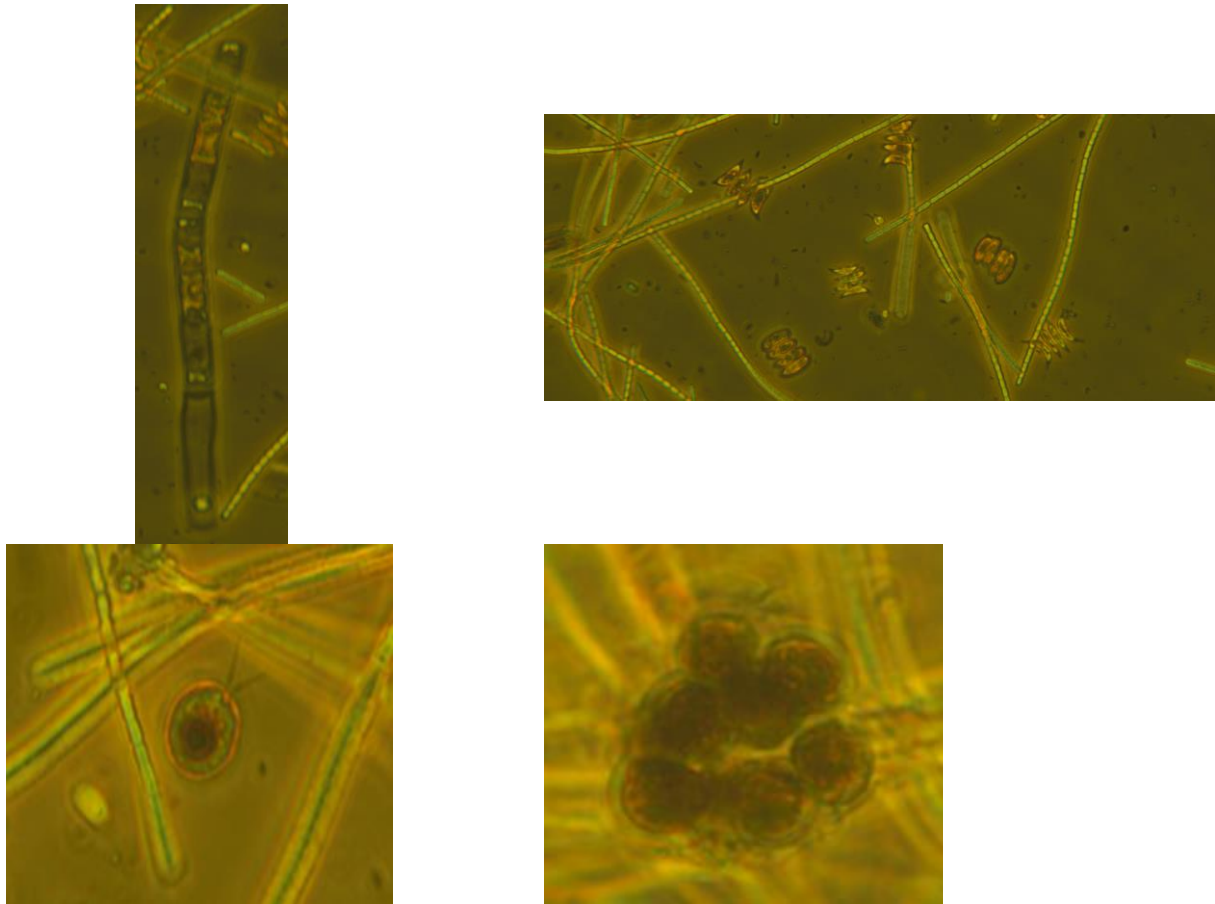
För att framställa artificiellt vatten för algodling användes följande recept.

Tabell B1. Mängd näring som tillsatts per liter medium

Tillsatt ämne	Tillsatt mängd medium (ml/L)	Näringsinnehåll (g/L)
Makronäring		
CaCl ₂ *2H ₂ O	1	36,76
NaNO ₃	1	85,01
K ₂ HPO ₄	1	8,71
MgSO ₄ *12H ₂ O	1	36,97
NaHCO ₃	1	12,6
Na ₂ SiO ₃ *9H ₂ O ^g	1	28,42
Mikronäring 1	1	
Na ₂ *EDTA		4,36
FeNa*EDTA		-
FeCl ₃ *6H ₂ O		3,15
FeSO ₄ *7H ₂ O		-
CuSO ₄ *5H ₂ O		0,01
ZnSO ₄ *7H ₂ O		0,022
CoCl ₂ *6H ₂ O		0,01
MnCl ₂ *4H ₂ O		0,18
Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O		0,006
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O		-
Mikronäring 2	1	
H ₃ BO ₃		1
Thiamin*HCl		0,1
Biotin		0,0005
Vitamin B ₁₂		0,0005

C. APPENDIX – Bilder på alger

Förutom cyanobakterier (som dominerade) var det grönalger i algvattnet, mycket *Acutodesmus sp.* och *Scendesmus sp.* och enstaka *Mougotia sp.*, *Volvolcales* och *Tetrasporales* (Gottschalk, 2014).



Figur C1. Uppe till vänster: Mougotia sp. (grönalger), uppe till höger: Acutodesmus sp. och Scendesmus sp. (grönalger), ner till vänster: Volvovales (grönalger), ner till höger: Tetrasporales (grönalger)

D. APPENDIX – Förändring i DOC-halter under UV-behandling

Tabell E1. Förändring i DOC-halter under UV-behandling

Tid (h)	Bestrålning (h)	DOC (mgC/L)
0	0	33,17
18,75	1,13	28,16
44,42	2,67	25,17
66,25	3,98	22,64
73,75	4,43	22,03

E. APPENDIX– DOC-halter före och efter spädning

För att få liknande DOC-halt i alla vatten späddes de vatten med högre DOC-halt än Bo.

Tabell D1. DOC-halter före och efter spädning. Sa späddes i tre omgångar, därför finns tre olika värden

Vatten	DOC före (mgC/L)	DOC efter spädning (mgC/L)
C4	30,6	8,9
UV	22,0	7,3
Eb	6,9	ej spädd
Bo	9,1	ej spädd
To	6,1	ej spädd
Sa1	62,9	10,1
Sa2	15,3	9,5
Sa3	18,9	9,1

F. APPENDIX – Beräkning av doser för fällningskemikalier

Enligt Ringsjö vattenverk, som tar sitt vatten från Bolmen, använder de 58 mg PIX/L. Densiteten för PIX är 1,42 kg/L vilket ger 40,85 µl PIX/L. Den dosen valdes som normaldos. Som låg och hög dos valdes 50 respektive 150 % av normaldosen (tabell F1). För att få jämförbara resultat beräknades tillsatsen av aluminium(III)sulfat så att tillsatsen av antal mol aluminium blev lika stor som tillsatsen av antal mol järn.

$$\frac{0,058}{1420} = 4,085 \times 10^{-5}$$

Tabell F1. Tillsatser av fällningskemikalier

Järn(III)klorid	Mängd (µL/L)	För 0,7 L (µL)
Normaldos:	40,7	28,5
Låg:	20,6	14,4
Hög:	61	42,7
Aluminium(III)sulfat		
Normaldos:	423,9	296,7
Låg:	214,3	150,0
Hög:	635,6	444,9

Omräkning från tillsats av järn till aluminium redovisas endast för normal dos. Först beräknades tillsatsen av järn i mol (tabell F2).

Tabell F2. Beräkning av moltillsatsen av järn

Variabler/konstanter	Storlek	Enhet	Beräkning
Tillsats PIX	28,5	µL	
Densitet PIX	1420	g/L	
Densitet Fe	7874	g/L	
Innehåll Fe i PIX	13,8	%	
Molvikt Fe	55,8	g/mol	
Tillsatt massa PIX	0,0405	g	= tillsatt PIX * densiteten PIX = tillsatt massa PIX*innehåll
Tillsatt massa Fe	0,0056	g	Fe
Tillsats mol Fe	0,0001	mol	= massa Fe/molmassa Fe

Sedan räknades tillsatsen ALG ut baserat på moltillsatsen av järn (tabell F3).

Tabell F3. Beräkning av ALG-doser

Variabler/konstanter	Storlek	Enhet	Beräkning
Tillsats mol Al	0,0001	mol	
Molmassa Al	27	g/mol	
Tillsats massa Al	0,0027	g	=mol Al*molmassa Al
Konc	100	gALG/L	
Innehåll Al	9,1	%	
Tillsats ALG	0,0297	g	=massa Al/innehåll Al (%)
Tillsats ALG-lösning	0,000297	L	=tillsats ALG/konc
Tillsats ALG-lösning	296,7033	µL	

G. APPENDIX – Tillsatt dos fällningskemikalie

Tabell G1. Tillsatt dos fällningskemikalie till 700 ml vatten

Vatten	Al Låg dos (µL)	Al normal dos (µL)	Al hög dos (µL)	Fe låg dos (µL)	Fe normal dos (µL)	Fe hög dos (µL)
C4	150,0	296,7	444,9	14,4	28,5	42,7
UV	150,0	296,7	444,9	14,4	28,5	42,7
Eb	114,3	226,0	338,9	9,8	19,4	29,1
Bo	150,0	296,7	444,9	14,4	28,5	42,7
To	101,5	200,8	301,0	9,7	19,3	28,9
Sa	150,0	296,7	444,9	14,4	28,5	42,7

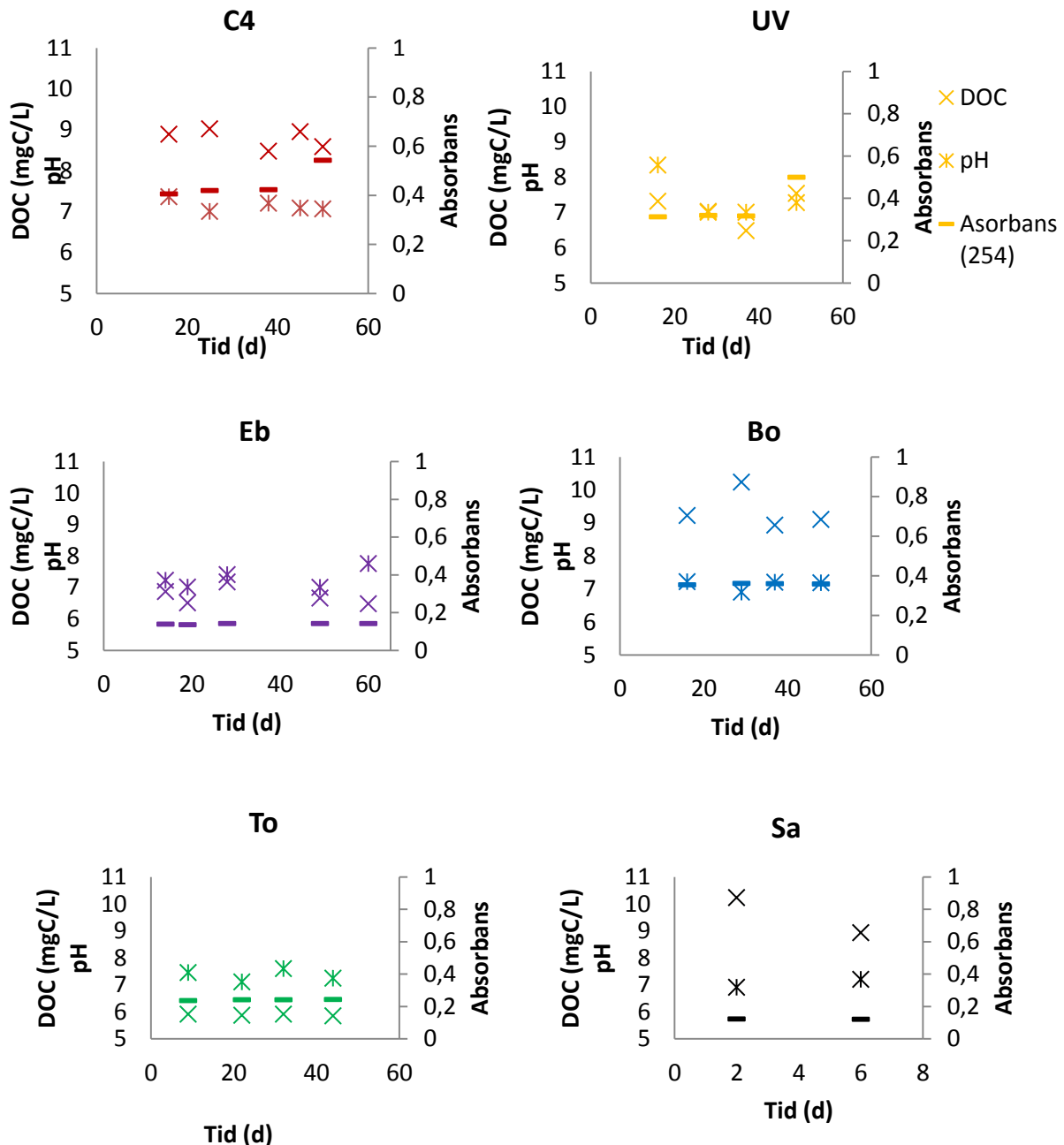
H. APPENDIX – Tillsats under försök med MIEX[®]

Tabell H1. Tillsatser av MIEX[®] i reningsförsöken samt ökning av BV

Vatten	Beräknad tillsats MIEX [®] (sedimenterad mL)	Avrundad tillsats MIEX [®] (+/-0,2) (sedimenterad mL)	Ökning i bäddvolym
C4	5	5	200
UV	5	5	200
Eb	3,81	4	250
Bo	5	5	200
To	3,38	3,5	286
Sa	5	5	200

I. APPENDIX – Förändring över tid för olika vatten

För att se om proverna förändrades under lagringstiden med avseende på DOC-halt, pH och absorbans (254 nm) plottades värden över tid (figur II). Tidsräkningen börjar från den dag vattnet hämtades från provplatsen. Provtagningar gjordes inför varje försök. Algvattnet plockades ut i omgångar, och där börjar tidsräkningen från att vattnet togs från odlingen. Eftersom vatten togs ut vid tre tillfällen såg vattnet olika ut sett till bland annat DOC-halt och SUVA. För de båda fällningsförsöken användes samma vatten och det är från de två proverna som en förändring över tid har tagits fram. Legenden för UV gäller för samtliga diagram.

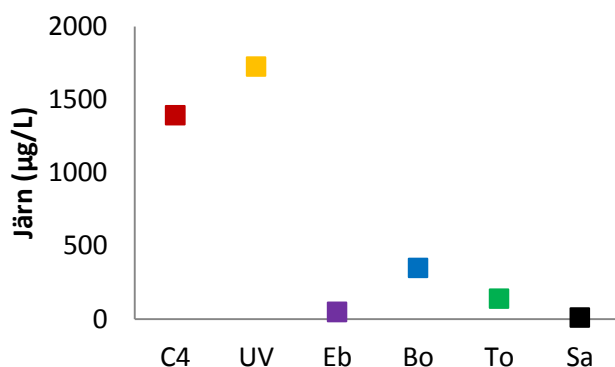


Figur II. Förändringen av DOC, pH och absorbans för alla vatten.

J. APPENDIX – Halt restjärn i vattnet innan spädning

Halten restjärn i vattnen (w) innan spädning räknades ut utifrån spädningsfaktorn (x) och den analyserade järnhalten efter spädning (figur J1).

$$W_{\text{innan spädning}} = x \cdot W_{\text{efter spädning}} \quad (18)$$



Figur J1. Beräknad järnhalt för vattnen innan spädning.

K. APPENDIX – Resultat på DOC och fluorescensparametrar för alla prov

Sammanställt resultat för DOC och fluorescensparametrarna för både förprover och alla prov efter försök.

Tabell K1. Värden för DOC (mgC/L), SUVA, FI, HIX, $\beta:\alpha$ och absorbansen vid 254 nm för alla prover. Grönmarkerade prover är förprover och rödtext visar avvikande resultat i förhållande till andra förprov.

Prov	DOC (mgC/L)	SUVA	FI	HIX	$\beta:\alpha$	A254
C4-MX	8,9	4,6	1,4	0,9	0,4	0,404
C4-MX-MX0	1,4	1,3	1,5	0,7	0,6	0,017
C4-MX-MX0-REP	1,0	1,7	1,5	0,5	0,7	0,018
C4-MX-MX12	2,5	3,2	1,5	0,8	0,6	0,080
UV-MX	7,3	4,3	1,3	1,0	0,3	0,312
UV-MX-MX0	2,1	1,2	1,6	0,7	0,6	0,025
UV-MX-MX12	3,3	1,9	1,6	0,9	0,5	0,065
UV-MX-MX12-REP	3,4	2,0	1,7	0,9	0,5	0,069
Eb-MX	6,9	2,0	1,9	0,9	0,9	0,137
Eb-MX-REP	6,5	2,1	1,9	0,9	0,9	0,135
Eb-MX-MX0	3,7	1,4	2,1	0,8	1,1	0,052
Eb-MX-MX12	7,5	1,8	1,9	0,9	0,9	0,135
Eb-MX-MX12-REP	7,3	1,8	1,9	0,9	0,9	0,133
Bo-MX	9,2	3,8	1,4	0,9	0,5	0,353
Bo-MX-MX0	1,7	1,6	1,9	0,7	0,9	0,027
Bo-MX-MX12	3,3	2,2	1,7	0,8	0,7	0,074
To-MX	5,9	4,0	1,5	1,0	0,4	0,236
To-MX-MX0	1,1	2,2	1,7	0,7	0,8	0,024
To-MX-MX12	2,4	2,3	1,6	0,9	0,7	0,054

Sa-MX	10,1	0,7	1,8	0,8	0,6	0,067
Sa-MX-MX0	6,8	0,3	1,9	0,7	0,7	0,021
Sa-MX-MX12	9,0	0,4	2,0	0,8	0,6	0,039
C4-Al	8,5	5,0	1,4	0,9	0,4	0,422
C4-Al-L	7,0	5,3	1,5	0,9	0,5	0,369
C4-Al-N	2,5	3,4	1,6	0,8	0,5	0,086
C4-Al-N-REP	2,0	2,8	1,6	0,8	0,5	0,054
C4-Al-H	1,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,033
UV-Al	6,5	4,9	1,4	1,0	0,3	0,316
UV-Al-L	3,6	2,6	1,5	0,9	0,4	0,093
UV-Al-N	3,1	1,9	1,6	0,9	0,4	0,059
UV-Al-N-REP	3,0	1,9	1,6	0,9	0,4	0,056
UV-Al-H	2,9	1,7	1,6	0,9	0,4	0,049
Eb-Al	6,7	2,1	1,9	0,9	0,9	0,140
Eb-Al-L	5,9	1,9	2,0	0,8	0,9	0,113
Eb-Al-N	5,6	1,9	2,0	0,8	1,0	0,104
Eb-Al-N-REP	5,7	1,8	2,0	0,8	1,0	0,104
Eb-Al-H	5,4	1,8	2,1	0,8	1,0	0,097
Bo-Al	8,9	4,0	1,4	0,9	0,5	0,359
Bo-Al-L	5,1	2,8	1,6	0,9	0,6	0,142
Bo-Al-N	3,9	2,4	1,6	0,9	0,7	0,094
Bo-Al-N-REP	4,0	2,3	1,7	0,9	0,7	0,092
Bo-Al-H	3,4	2,3	1,7	0,9	0,7	0,077
To-Al	5,9	4,1	1,5	0,9	0,5	0,240
To-Al-L	4,6	3,9	1,6	0,9	0,6	0,182
To-Al-N	3,0	2,5	1,6	0,9	0,6	0,076
To-Al-N-REP	2,6	2,6	1,6	0,9	0,6	0,065
To-Al-H	2,1	2,3	1,7	0,9	0,6	0,049
Sa-Al	9,7	1,2	2,5	0,9	0,5	0,120
Sa-Al-L	6,4	1,3	2,7	0,9	0,5	0,082
Sa-Al-N	5,7	1,4	2,7	0,9	0,5	0,077
Sa-Al-N-REP	5,7	1,3	2,7	0,9	0,5	0,077
Sa-Al-H	5,6	1,3	2,7	1,0	0,5	0,075
C4-Fe	9,0	4,6	1,4	0,9	0,4	0,419
C4-Fe-L	8,0	7,4	1,5	0,9	0,5	0,593
C4-Fe-N	1,6	2,0	1,6	0,8	0,5	0,033
C4-Fe-N-REP	1,7	3,1	1,6	0,8	0,5	0,051
C4-Fe-H	1,1	2,0	1,6	0,8	0,6	0,022
UV-Fe	7,0	4,5	1,3	1,0	0,3	0,319
UV-Fe-L	5,3	5,4	1,5	0,9	0,4	0,288
UV-Fe-N	3,4	1,7	1,6	0,9	0,5	0,057
UV-Fe-N-REP	2,7	1,3	1,6	0,9	0,5	0,035
UV-Fe-H	2,5	3,5	1,7	0,8	0,6	0,088
Eb-Fe	7,2	2,0	1,9	0,9	0,9	0,140
Eb-Fe-L	5,0	2,3	2,0	0,8	1,0	0,112
Eb-Fe-N	5,3	1,8	2,0	0,8	1,0	0,096

Eb-Fe-N-REP	4,6	1,8	2,0	0,8	1,0	0,083
Eb-Fe-H	3,9	2,0	2,0	0,8	1,0	0,075
Bo-Fe	10,2	5,0	1,4	0,9	0,5	0,360
Bo-Fe-L	5,6	4,1	1,6	0,9	0,6	0,228
Bo-Fe-N	3,1	2,5	1,7	0,9	0,7	0,079
Bo-Fe-N-REP	3,1	2,6	1,7	0,9	0,7	0,081
Bo-Fe-H	2,2	1,9	1,8	0,8	0,8	0,042
To-Fe	5,9	4,1	1,5	1,0	0,4	0,241
To-Fe-L	5,5	6,0	1,6	0,9	0,6	0,332
To-Fe-N	1,8	3,1	1,7	0,9	0,7	0,057
To-Fe-N-REP	1,9	3,1	1,7	0,9	0,7	0,060
To-Fe-H	1,6	2,5	1,7	0,9	0,7	0,040
Sa-Fe	9,5	1,3	2,5	0,9	0,5	0,121
Sa-Fe-L	5,6	1,6	2,9	1,0	0,4	0,090
Sa-Fe-N	4,3	1,8	3,0	1,0	0,4	0,079
Sa-Fe-N-REP	4,4	1,9	3,0	1,0	0,4	0,084
Sa-Fe-H	3,4	1,7	3,0	1,0	0,4	0,059
C4-mem	9,0	-	-	-	-	-
C4-mem-per0	1,5	-	-	-	-	-
C4-mem-per25	1,1	-	-	-	-	-
C4-mem-per50	1,3	-	-	-	-	-
C4-mem-feed0	8,9	-	-	-	-	-
C4-mem-feed25	11,4	-	-	-	-	-
C4-mem-feed50	16,3	-	-	-	-	-
C4-mem-REP	8,6	4,9	1,4	0,9	0,4	0,421
C4-mem-per0-REP	1,6	3,7	1,4	0,8	0,4	0,057
C4-mem-per25-REP	1,2	3,8	1,4	0,7	0,4	0,044
C4-mem-per50-REP	1,1	3,3	1,4	0,6	0,4	0,034
C4-mem-feed0-REP	8,9	4,7	1,4	0,9	0,4	0,416
C4-mem-feed25-REP	11,5	4,7	1,4	0,9	0,4	0,541
C4-mem-feed50-REP	17,0	4,8	1,4	0,9	0,4	0,810
UV-mem	7,5	5,0	1,3	1,0	0,3	0,373
UV-mem-per0	2,2	2,7	1,4	0,7	0,4	0,060
UV-mem-per25	2,0	2,6	1,4	0,7	0,4	0,051
UV-mem-per50	1,9	1,5	1,6	0,6	0,4	0,029
UV-mem-feed0	8,0	4,8	1,3	0,9	0,3	0,381
UV-mem-feed25	10,3	4,8	1,3	0,9	0,3	0,499
UV-mem-feed50	14,5	4,8	1,3	0,9	0,3	0,696
Eb-mem	6,5	2,2	1,9	0,9	0,9	0,141
Eb-mem-per0	2,6	2,0	2,1	0,8	0,9	0,050
Eb-mem-per25	2,3	2,0	2,1	0,8	1,0	0,047
Eb-mem-per50	2,9	2,0	2,0	0,8	1,0	0,058
Eb-mem-feed0	6,5	2,1	1,9	0,9	0,9	0,140
Eb-mem-feed25	8,2	2,1	1,9	0,9	0,9	0,174
Eb-mem-feed50	11,1	2,1	1,9	0,9	0,8	0,229

Bo-mem	9,1	3,9	1,4	0,9	0,5	0,358
Bo-mem-per0	1,4	2,8	1,5	0,8	0,6	0,038
Bo-mem-per25	1,1	2,1	1,8	0,7	0,7	0,022
Bo-mem-per50	1,2	2,2	1,7	0,7	0,7	0,028
Bo-mem-feed0	9,3	3,9	1,4	0,9	0,5	0,357
Bo-mem-feed25	11,7	3,9	1,4	0,9	0,5	0,460
Bo-mem-feed50	17,6	3,9	1,4	0,9	0,5	0,693
To-mem	5,8	4,2	1,5	1,0	0,5	0,243
To-mem-per0	1,2	3,2	1,5	0,8	0,5	0,040
To-mem-per25	1,4	3,1	1,6	0,8	0,5	0,042
To-mem-per50	1,4	3,3	1,6	0,8	0,5	0,047
To-mem-feed0	6,0	4,0	1,5	0,9	0,5	0,240
To-mem-feed25	7,8	4,1	1,5	0,9	0,5	0,320
To-mem-feed50	11,2	4,0	1,5	0,9	0,4	0,454
Sa-mem	9,1	1,4	2,4	0,9	0,5	0,130
Sa-mem-per0	1,3	1,7	2,6	0,9	0,7	0,022
Sa-mem-per25	1,4	2,0	2,6	0,9	0,6	0,028
Sa-mem-per50	1,8	1,9	2,6	0,9	0,6	0,034
Sa-mem-feed0	9,2	1,4	2,4	0,9	0,5	0,126
Sa-mem-feed25	12,0	1,3	2,4	0,9	0,5	0,162
Sa-mem-feed50	17,0	1,3	2,4	0,9	0,5	0,217

L. APPENDIX – Beräkning av reduktion

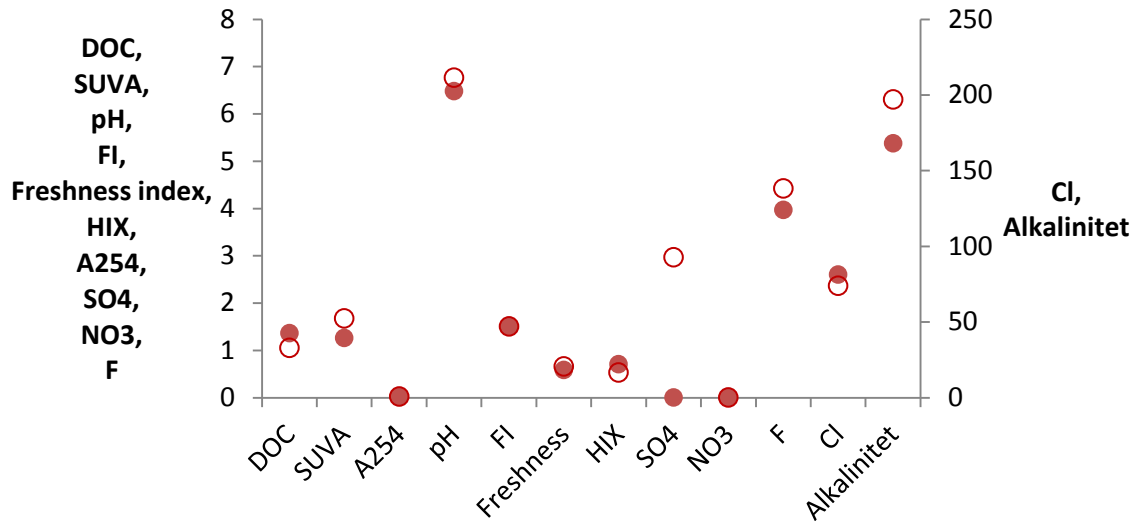
Reduktionen av DOC beräknades enligt:

$$\text{Reduktion av DOC} = \frac{DOC_{\text{före behandling}} - DOC_{\text{efter behandling}}}{DOC_{\text{före behandling}}}$$

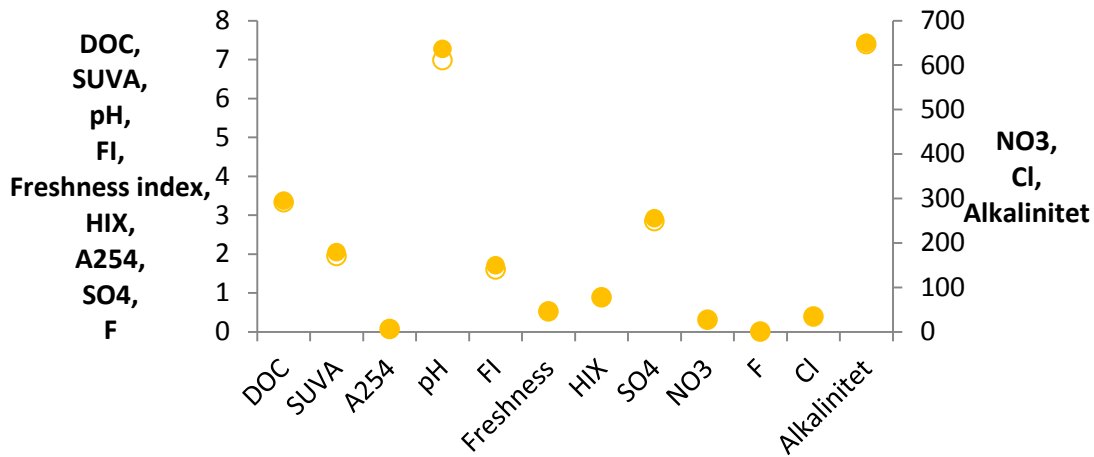
För membranbehandlingen var permeatet $DOC_{\text{efter behandling}}$. Reduktion av absorptions beräknades på samma sätt.

M. APPENDIX – Figurer för felmarginaler för replikat för MIEX®

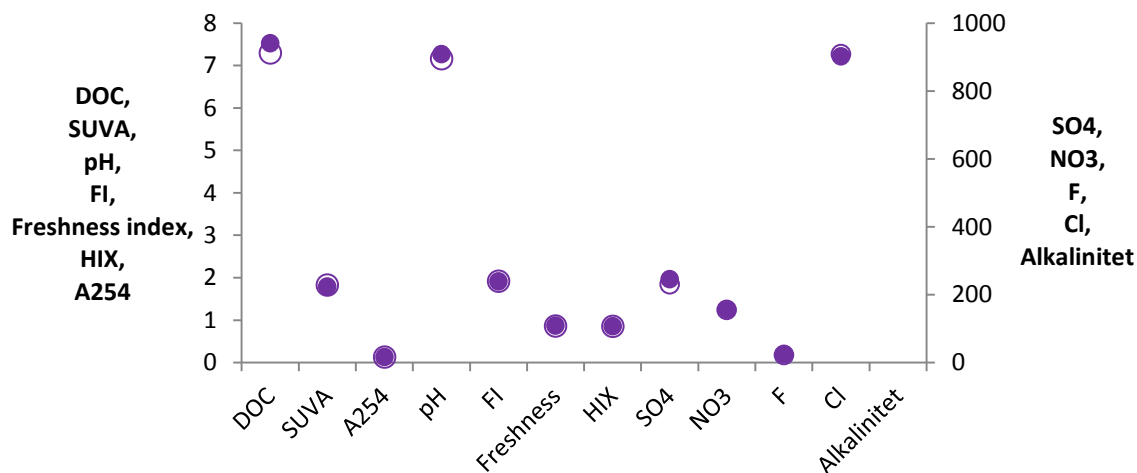
För att få en överblick över säkerheten i försöken plottades resultaten från de som gjordes (Figur M1 & Figur M2). Plottningen gjordes för samtliga variabler och det ena replikatet markerades med fylld cirkel och det andra med ihålig cirkel.



Figur M1. Replik av MIEX®-försök på C4-vatten med ny MIEX®. DOC mäts i mgC/L. Jonerna och alkaliniteten mäts i μM .



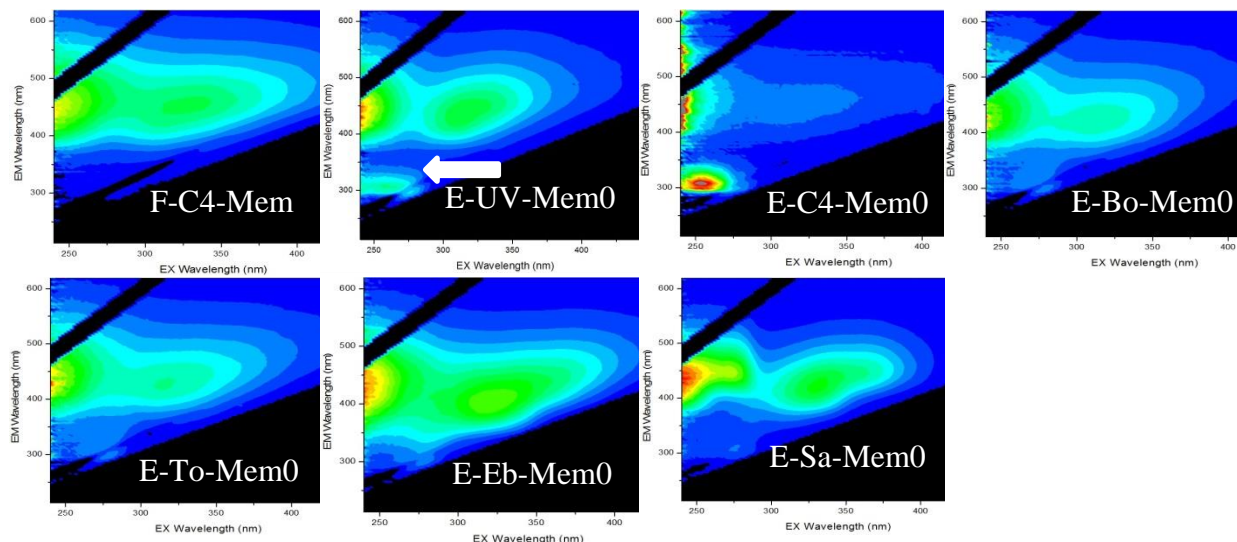
Figur M2. Replik av MIEX®-försök för UV-vatten på använd MIEX®. DOC mäts i mgC/L. Jonerna och alkaliniteten mäts i μM .



Figur M3. Replikat av MIEX[®]-försök för Eb-vatten på använd MIEX[®]. DOC mäts i mgC/L. Jonerna och alkaliniteten mäts i µM.

N. APPENDIX – Fluorescensbilder membrankontaminering, järn bilder

Figur visar kontamineringen från membranet. Man ser tydligt att kontamineringen minskar efter att fler vatten har körts genom membranet.



Figur N1. Kontaminering från membranet. Den första bilden visar för värdet för C4. Därefter visas ordningen som de olika vattnen renades. UV, C4, Bo, To, Eb och till sist Sa. Pilen visat området för kontamineringen.

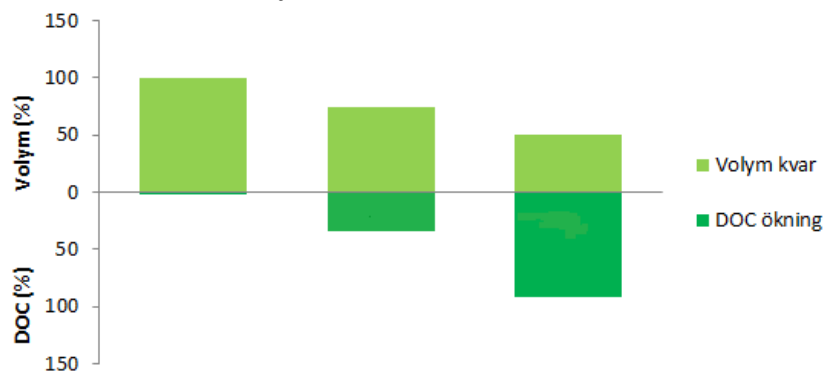
O. APPENDIX – pH-värden och järnanalys för järn- och aluminiumfällning

Tabell O1. pH-mätningar för järn- och aluminiumfällning. pH mättes före och efter försöket samt efter 30 s och 1 min för alla prover. För vissa prover mättes pH även efter 2 och 3 minuter. Förprover är markerade med grönt.

Prov	pH före	pH 30 s	pH 1 min	pH 2 min	pH 3 min	pH efter	Fe
C4-Al	7,2						
C4-Al-L	7,0	6,5	6,5			6,7	
C4-Al-N	6,9	6,5	6,5			6,7	
C4-Al-N-REP	7,0	6,6	6,5			6,6	
C4-Al-H	7,0	6,8	6,7			6,6	
UV-Al	7,0						
UV-Al-L	7,0	6,5	6,4			6,4	
UV-Al-N	7,0	6,6	6,6			6,4	
UV-Al-N-REP	7,0	6,6	6,6			6,5	
UV-Al-H	7,0	6,8	6,6			6,4	
Eb-Al	7,0						
Eb-Al-L	7,4	6,7	6,5	6,3		6,5	
Eb-Al-N	7,4	6,9	6,6	6,4		6,6	
Eb-Al-N-REP	7,4	6,9	6,6	6,5		6,5	
Eb-Al-H	7,5	7,0	6,8	6,5		6,6	
Bo-Al	7,2						
Bo-Al-L	6,8	6,4	6,4			6,4	
Bo-Al-N	6,8	6,4	6,4			6,4	
Bo-Al-N-REP	6,8	6,5	6,4			6,4	
Bo-Al-H	6,9	6,6	6,5			6,4	
To-Al	7,6						
To-Al-L	7,0	6,8	6,7			6,5	
To-Al-N	7,0	6,8	6,7			6,6	
To-Al-N-REP	7,0	6,8	6,7			6,6	
To-Al-H	7,0	6,7	6,7			6,6	
Sa-Al	7,6						
Sa-Al-L	7,4	7,1	6,8	6,7	6,6	6,7	
Sa-Al-N	7,3	7,0	6,9	6,7	6,6	6,8	
Sa-Al-N-REP	7,4	7,0	6,9	6,7	6,6	6,7	
Sa-Al-H	7,7	7,3	7,1	6,9	6,7	6,7	
C4-Fe	7,0	7,0	7,0			7,0	410
C4-Fe-L	7,0	5,0	5,1			5,3	3900
C4-Fe-N	7,1	5,0	5,0			5,2	380
C4-Fe-N-REP	7,1	4,9	4,9			5,2	560
C4-Fe-H	7,0	5,2	5,1			5,4	220

UV-Fe	7,0	7,0	7,0	7,0	550
UV-Fe-L	7,1	5,2	5,1	5,2	2200
UV-Fe-N	7,1	5,0	5,0	5,1	280
UV-Fe-N- REP	7,0	5,1	5,1	5,2	230
UV-Fe-H	7,0	4,6	4,6	4,6	620
Eb-Fe	7,4	7,4	7,4	7,4	49
Eb-Fe-L	7,5	5,6	5,2		450
Eb-Fe-N	7,4	5,5	5,2	5,3	190
Eb-Fe-N- REP	7,4	5,2	5,1	5,2	190
Eb-Fe-H	7,6	6,0	5,3		180
Bo-Fe	6,9	6,9	6,9	6,9	350
Bo-Fe-L	6,8	5,0	5,0	5,4	760
Bo-Fe-N	6,9	5,1	5,0	5,1	340
Bo-Fe-N- REP	6,9	5,1	5,0	5,1	320
Bo-Fe-H	6,9	4,7	4,7	4,8	230
To-Fe	7,1	7,1	7,1	7,1	140
To-Fe-L	7,1	4,9	4,8	5,2	1700
To-Fe-N	7,1	5,0	4,9	4,9	390
To-Fe-N- REP	7,0	4,9	4,9	4,9	450
To-Fe-H	7,1	5,2	5,2	5,6	240
Sa-Fe	7,3	7,3	7,3	7,3	<10
Sa-Fe-L	7,0	5,6	5,0	5,2	600
Sa-Fe-N	7,4	5,5	5,1	5,0	330
Sa-Fe-N- REP	7,4	5,1	4,8	4,8	420
Sa-Fe-H	7,3	5,9	5,4	5,3	500

P. APPENDIX – Koncentration DOC i cirkulerande matarvatten-vatten i förhållande till minskad volym



Figur P1. Koncentration DOC i cirkulerande matarvatten-vatten i förhållande till minskad volym för To.

Q. APPENDIX – Anjoner och pH för MIEX®

Tabell Q1. Resultat från anjonsanalys på MIEX®-prover. Grönmarkerade prover är förprover. Prover markerade med streck är under detektionsgränsen

Prov	Alkalinitet (µM)	SO ₄ ²⁻ (µM)	NO ₃ ⁻ (µM)	Cl ⁻ (µM)	F ⁻ (µM)	pH
C4-MX	202,7	-	-	35,6	0,8	7,4
C4-MX0	168,0	-	-	81,2	4,0	6,5
C4-MX0-REP	197,0	3,0	-	73,7	4,4	6,8
C4-MX12	561,4	3,0	27,4	34,9	1,2	6,7
UV-MX	216,3	-	-	35,3	-	8,3
UV-MX0	195,0	2,3	-	81,5	3,7	6,7
UV-MX12	646,8	2,8	26,6	33,8	-	7,0
UV-MX12- REP	649,6	2,9	27,0	34,7	-	7,3
Eb-MX	7798,0	224,7	150,8	892,4	25,7	7,2
Eb-MX-REP	7798,0	241,5	156,5	877,8	21,1	7,0
Eb-MX0	-	172,4	553,6	2522,7	25,5	7,2
Eb-MX12	-	246,2	156,9	902,3	25,1	7,3
Eb-MX12-REP	6888,0	230,3	154,8	908,8	22,3	7,2
Bo-MX	798,9	8,6	58,9	73,9	6,8	7,2
Bo-MX0	-	4,3	-	149,6	9,9	6,9
Bo-MX12	-	12,4	48,6	72,2	7,8	6,9
To-MX	573,4	10,9	50,1	74,3	4,6	7,5
To-MX0	-	5,3	-	138,1	7,0	7,0
To-MX12	-	13,9	48,1	72,1	4,9	7,0
Sa-MX	1765,0	4,3	26,7	42,9	5,1	8,2
Sa-MX0	1210,0	4,0	-	147,0	9,3	7,1
Sa-MX12	2120,0	6,3	27,0	43,2	4,3	7,0

R. APPENDIX – Fullständiga värden under membranförsök

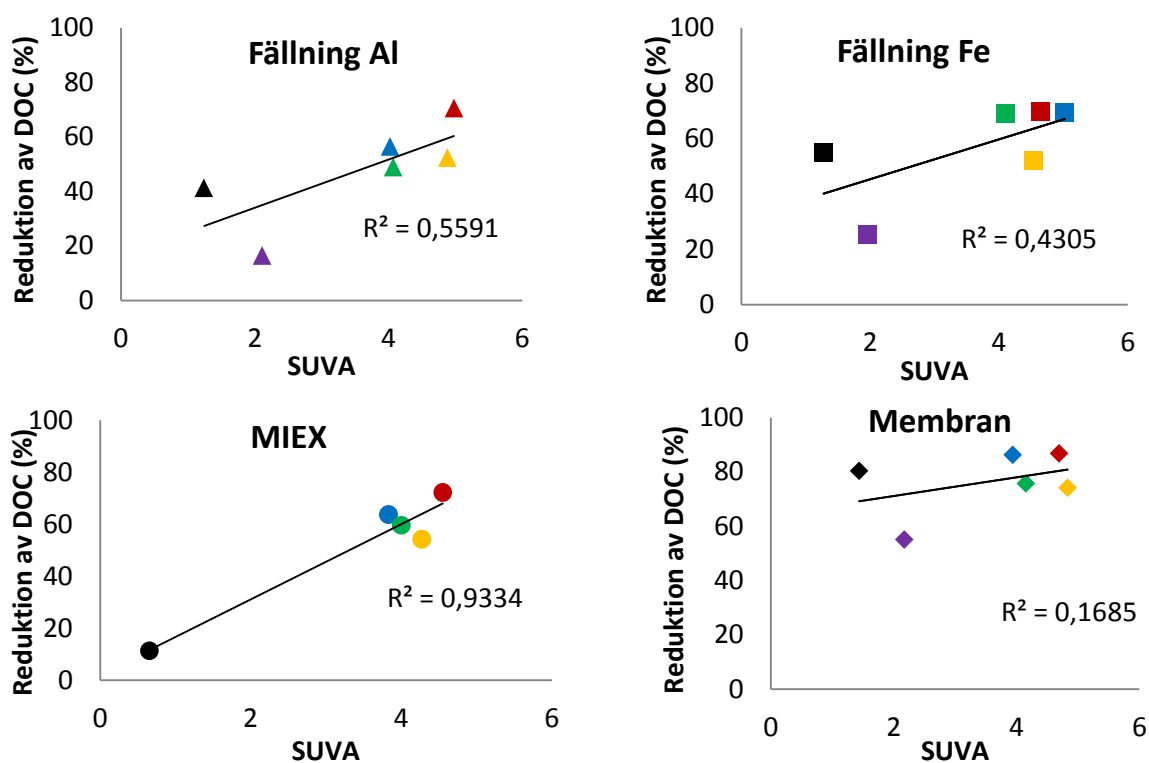
Tabell R1. Variation av tryck, flöde och pH under försöket för membran

Vatten	Tid (h)	Tryck P1 (bar)	Tryck P2 (bar)	Tryck P3 (bar)	Temp (C°)	Flöde Permeat (L/h)	Flöde Retentat (L/h)	pH innan	pH permeat	pH retentat
C4	0	0	0,85	1,20	17,00			7,08	7,24	7,18
	0,5	0	0,85	1,20	17,30	0,58				
	1	0	0,85	1,20	20,10					
	1,5	0	0,82	1,20	21,50					
	2	0	0,85	1,20	22,00				7,18	7,14
	2,5	0	0,87	1,20	20,30	0,64				
	3	0	0,87	1,20	20,90					
	3,5	0	0,90	1,23	20,00					
	4	0	0,90	1,23	21,00				7,24	7,24
Medel		0	0,86	1,21	20,01	0,61				
C4	0	0	0,85	1,15	18,40	0,62	305	7,07	7,04	7,01

REP									
	0,5	0	0,85	1,15	20,90				
	1	0	0,85	1,17	21,20				
	1,5	0	0,82	1,18	20,80				
	2	0	0,85	1,20	20,70			7,20	7,17
	2,5	0	0,85	1,20	21,00				
	3	0	0,85	1,20	21,40				
	3,5	0	0,88	1,20	22,00	0,65	312		
	4	0	0,85	1,17	22,40	0,65		7,20	7,20
Medel		0	0,85	1,18	20,98	0,64	308,5		
UV	0	0	0,85	1,15	19,70			7,27	7,22
	0,5	0	0,85	1,15	19,80				
		0	0,30	0,50					
	1	0	0,90	1,10	20,00				
	1,5	0	0,90	1,10	20,60	0,6			
	2	0	1,60	1,75	22,00	1,06		7,10	7,20
	2,5	0	0,80	1,20	22,00	0,65			
	3	0	0,80	1,20	21,60	0,65	240		
	3,5	0	0,80	1,20	21,30				
	4	0	0,80	1,20	22,40			7,22	7,24
Medel		0	0,86	1,16	21,04	0,74	240		
Eb	0	0	0,85	1,15	19,30			7,75	7,92
	0,5	0	0,85	1,15	21,00				
	1	0	0,85	1,15	21,50	0,71	277		
	1,5	0	0,87	1,15	22,10				
	2	0	0,90	1,20	22,20			8,18	8,09
	2,5	0	0,88	1,20	22,50	0,7	270		
	3	0	0,90	1,20	23,00				
	3,5	0	0,87	1,15	23,20			8,18	8,14
Medel		0	0,87	1,17	21,85	0,705	273,5		
Bo	0	0	0,85	1,15	18,80			7,18	7,30
	0,5	0	0,80	1,15	19,60				
	1	0	0,85	1,17	21,30	0,65	280		
	1,5	0	0,83	1,14	22,10				
	2	0	0,87	1,17	22,70			7,24	7,29
	2,5	0	0,80	1,15	21,40	0,65	290		
	3	0	0,80	1,12	22,00				
	3,5	0	0,80	1,10	22,30	0,63	281		
	4	0	0,80	1,10	22,50			7,26	7,36
Medel		0	0,82	1,14	21,41	0,643333	283,6667		
To	0	0	0,85	1,15	17,10			7,24	7,44
	0,5	0	0,85	1,15	20,30				
	1	0	0,85	1,15	21,50	0,72	281		
	1,5	0	0,85	1,15	22,10				
	2	0	0,85	1,17	22,50			7,24	7,30
	2,5	0	0,87	1,20	23,00	0,72			

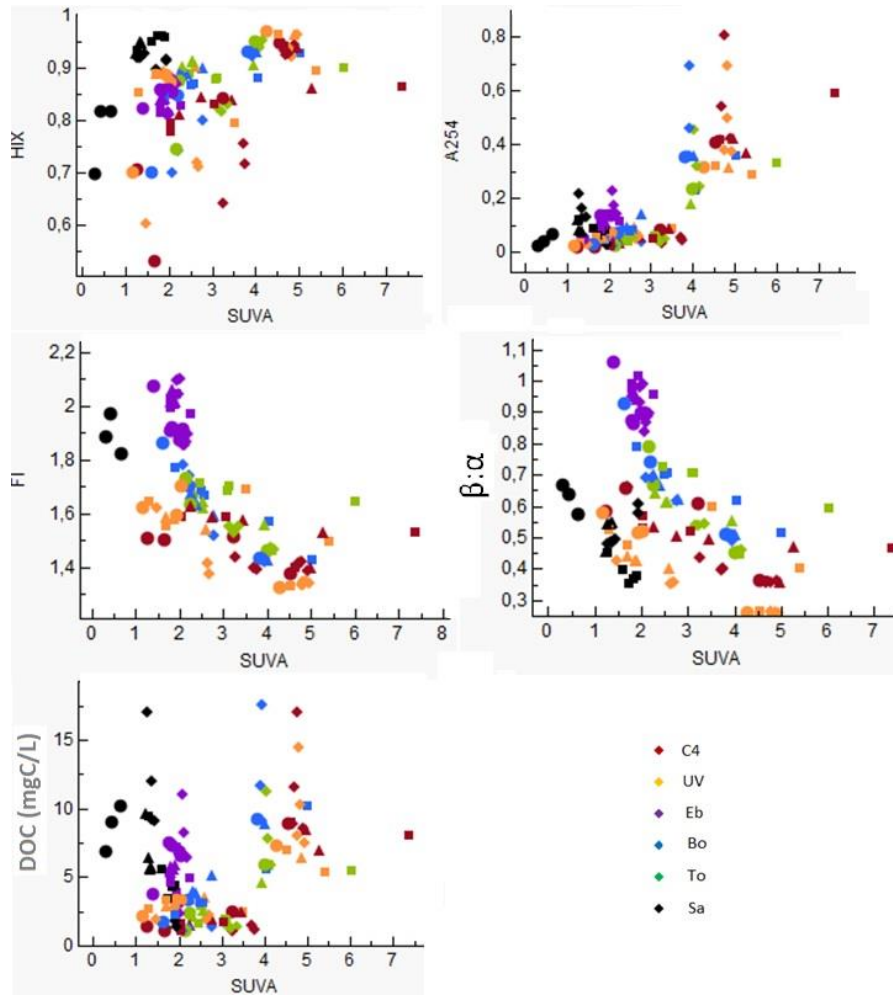
	3	0	0,85	1,15	22,80					
	3,5	0	0,90	1,15	23,00				7,13	7,41
Medel		0	0,86	1,16	21,54	0,72	281			
Sa	0	0	0,85	1,15	21,00			8,09	7,75	8,14
	0,5	0	0,87	1,15	22,70					
	1	0	0,87	1,12	23,40	0,67	271			
	1,5	0	0,87	1,15	22,80				7,95	8,09
	2	0	0,88	1,17	22,80	0,67	271			
	2,5	0	0,89	1,17	22,80					
	3	0	0,90	1,17	23,50	0,67	271		8,01	8,11
Medel		0	0,88	1,15	22,71	0,67	271			

S. APPENDIX – Förhållande mellan reduktion av DOC och SUVA



Figur S1. Hur reduktionen av DOC påverkas av vilket SUVA vattnet hade innan behandling. Resultat för membran (50 % permeat), järnfällning (normaldos), aluminiumfällning (normaldos) och MIEX® (MX12). För MIEX® är värdet för Eb bortplockat eftersom den höga salthalten gav ett avvikande resultat. R2 värdena är missvisande eftersom att det endast finns ett värde nere till vänster för MIEX®. Det är bara för fällning med aluminium(III)sulfat som ett klart samband ses.

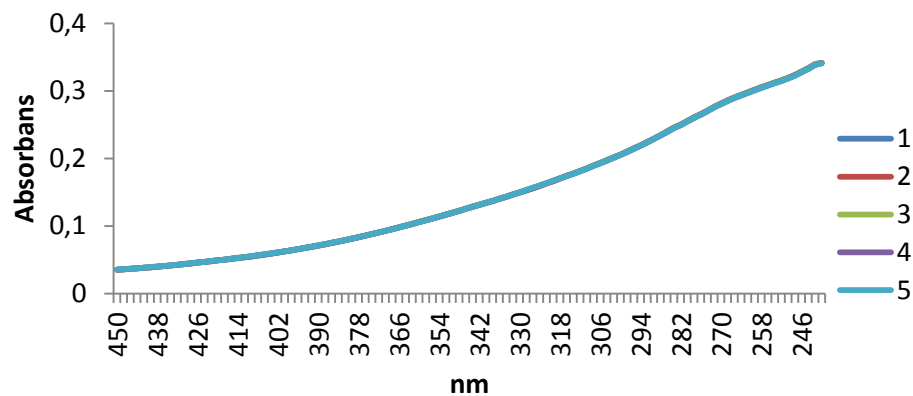
T. APPENDIX – Korrelation mellan SUVA och övriga parametrar



Figur T1. Korrelation mellan SUVA och parametrarna HIX, absorbans 254 nm (A254) FI, $\beta:\alpha$ och DOC (mgC/L).

U. APPENDIX – Mätfel absorptionsmätning

Fem absorptionsmätningar för UV-vattnet för behandling jämfördes för att få en uppfattning om osäkerheten. De fem mätningarna hade en standardavvikelse på 0,000235 (ett medel på standardavvikelsen för varje våglängd). Felet var i snitt 0,17 %.



Figur U1. De fem olika absorptionsmätningarna. Skillnaderna är så små att endast den sista mätningen (5) ses i figuren.