UPPSALA UNIVERSITET

SLU

UPTEC W 16013
Examensarbete 30 hp
Maj 2016

Utvärdering av processen vid Hofors vattenverk med avseende på avskiljning av NOM

Fällning och membranfilterteknik

Julia Tirén Ström

REFERAT

Utvärdering av processen vid Hofors vattenverk med avseende på avskiljning av NOM – fällning och membranfilterteknik
Julia Tirén Ström

De senaste årtiondena har en ökning av naturligt organiskt material (NOM) observerats i ytvatten i norra Europa och Nordamerika. NOM i vattnet innebär utmaningar för vattenverk som använder ytvatten i dricksvattenproduktionen då det kan ge upphov till lukt, smak och färg och svårigheter i driften. För att åtgärda och förebygga problemen behövs mer kunskap om NOM samt hur kvantiteten och sammansättningen förändras i olika reningsprocesser. Vid Hofors vattenverk används råvatten från sjön Hyen i dricksvattenproduktionen. Driftstörningar upplevs i perioder då råvattnets färgtal (mått på halten NOM) är högt. Därför undersöktes det hur väl den nuvarande reningsprocessen vid Hofors vattenverk fungerar med avseende på avskiljning av NOM samt vilken typ av NOM som avskiljs. Resultaten jämfördes med pilotförsök med direktfällning på ultrafiltermembran för att se om detta kan ge bättre avskiljning. Olika analysmetoder, absorbans, fluorescens och mätning av löst organiskt kol (DOC), användes för att avgöra kvantitet och karaktär på NOM i vattenproverna. Även eventuell förekomst av trend i råvattnets färgtal undersöktes. Likt i många andra ytvatten har färgtalet i Hyen har ökat de senaste åren (1997-2015). Råvattnet är svårfällt och innehåller en blandning av olika NOM-fraktioner. Huvudsakligen avskiljs humuslikt, alloktont NOM i Hofors vattenverk. Avskiljningen var störst i första reningssteget, direktfällning på sandfilter. Förändringen i efterföljande reningssteg, kolfilter samt desinfektions- och pH-höjande steg, var dock svår att bestämma till följd av mycket små förändringar och motsägande analysresultat. Tre ultrafiltermembranförsök gav liknande avskiljningsresultat som sandfilter, men i två av fallen är det troligt att igensättning av membranen spelade in. Det krävs ytterligare försök för att säkert uttala sig om huruvida ultrafiltermembran är en teknik som är lämplig att använda vid Hofors vattenverk i framtiden för avskiljning av NOM.

Nyckelord: absorbans, direktfällning, DOC, dricksvatten, fluorescens, fällningskemikalie, färgtal, NOM, ultrafiltrering, vattenrening

Institutionen för vatten och miljö, Geokemi och hydrologi, Sveriges lantbruksuniversitet, Lennart Hjelms väg 9, SE-750 05 Uppsala, ISSN 1401-5765

ABSTRACT

Evaluation of the process at Hofors water treatment plant with respect to the separation of NOM - flocculation and membrane filtration technology
Julia Tirén Ström

In recent decades, an increase in natural organic matter (NOM) has been observed in surface waters in Northern Europe and North America. NOM in the water poses challenges for water treatment plants (WTP) using surface water in the drinking water production. It can cause odor, taste and color of the water and cause difficulties in the treatment process. To prevent all these problems, more information about NOM and how the quantity and composition changes in various treatment processes is needed. At Hofors WTP, raw water from the lake Hyen is used in the production of drinking water. Disruptions in running the process have been experienced in periods when the raw water color (measure of the NOM content) has been high. In this thesis, it was investigated how well the current treatment process at Hofors WTP works with respect to the separation of NOM and what type of NOM that is separated. The results were compared with pilot tests with direct filtration using an ultrafilter membrane to see if this can provide better separation. Various analytical methods as absorbance, fluorescence and measurement of dissolved organic carbon (DOC) were used to quantify and determine the composition of NOM in the water samples. It was also examined whether there is a trend in the raw water color. As in many other surface waters the color of the water has increased in Hyen in recent years (1997-2015). The raw water contains a mixture of different NOM fractions and the character indicates difficulties in removing DOC by coagulation and flocculation. It is primarily the humic like, allochtonous NOM that is separated in the treatment process with the greatest separation in the first treatment step, direct filtration with sand filter. What happens in the subsequent treatment steps, carbon filter, disinfection and pH-raising step, was however unclear due to small changes and inconsistent analysis results. Three experiments with ultrafilter membrane yielded similar results as sand filters, but in two of the cases it is likely that clogging of the membranes contributed. Further membrane pilot tests are needed to be sure whether ultrafilter membrane is a is suitable technique to use at Hofors WTP in the future for separation of NOM.

Keywords: absorbance, direct filtration, DOC, drinking water, flocculation agent, fluorescence, color, NOM, ultrafiltration, water treatment

Department of Aquatic Sciences and Assessment, Geochemistry and Hydrology, Swedish University of Agricultural Sciences, Lennart Hjelms väg 9, SE-750 05 Uppsala, ISSN 1401-5765

FÖRORD

Detta examensarbete motsvarande 30 hp är den avslutande delen på civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och Sveriges lantbruksuniversitet (SLU). Arbetet har genomförts under 2015/2016 på uppdrag av Gästrike Vatten AB där processingenjör Karolina Stenroth vid Avdelningen för teknik och utveckling har varit handledare. Kathleen Murphy, forskarsassistent vid Institutionen för bygg- och miljöteknik, Chalmers tekniska högskola, har varit biträdande handledare. Stephan Köhler, professor vid Institutionen för vatten och miljö, SLU, har varit ämnesgranskare och Fritjof Fagerlund, universitetslektor vid Institutionen för geovetenskaper, luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala universitet har varit examinator.

Jag vill tacka Gästrike Vatten AB för möjligheten att genomföra detta examensarbete hos er. Ett särskilt tack till Karolina Stenroth för all din hjälp, ditt engagemang och stöd under hela arbetets gång. Det har varit mycket värdefullt, särskilt i perioder då det inte har gått riktigt som planerat. Tack även till Niels Christensen för att du tog dig tid att svara på mina frågor och hjälpte till med inkoppling av membranpiloten, Johnny Roslund som hjälpte mig fylla dunkar med vatten och Jonny Öström som hjälpte till med pumpar och slangar till membranpiloten. Jag vill även tacka alla övriga medarbetare på Gästrike Vatten AB som också bidragit till en trevlig och lärorik tid.

Jag vill även rikta ett stort tack till min biträdande handledare Kathleen Murphy och min ämnesgranskare Stephan Köhler. Tack Kate för att du hjälpte mig med PARAFAC-modellen och ytterligare öppnade mina ögon för användningen av fluorescensanalyser. Tack Stephan för allt ditt engagemang, dina idéer och för att du bidragit med dina expertkunskaper. Tack också för att du bidragit till att jag har fått en stor inblick i dricksvattenforskningen. Jag vill även passa på att tacka Alexander Keucken, VIVAB, samt Olof Bergstedt, Göteborg Vatten, för intressanta studiebesök på Varberg vattenverk samt Lackarebäck vattenverk. Slutligen vill jag tacka vänner och familj, särskilt till min man Joel, som har stöttat mig under hela studietiden och projektet. Tack för att ni alltid finns där!

Gävle, april 2016

Julia Tirén Ström

Copyright © Julia Tirén Ström och Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet. UPTEC W 16013, ISSN 1401-5765. Publicerad digitalt vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Uppsala, 2016.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Utvärdering av processen vid Hofors vattenverk med avseende på avskiljning av NOM – fällning och membranfilterteknik

Julia Tirén Ström

I Sverige används främst ytvatten, vatten från sjöar och vattendrag, vid produktion av dricksvatten. Detta vatten innehåller ofta mycket naturligt organiskt material som transporterats dit från kringliggande områden eller producerats i vattnet. Det organiska materialet utgörs av en blandning av ämnen som producerats av mark- och vattenlevande organismer och nedbrytningsprodukter av växtdelar. Reningsprocessen vid vattenverk syftar bland annat till att minska mängden organiskt material i vattnet innan det distribueras till konsumenterna. På många platser i norra Europa och Nordamerika har halterna organiskt material ökat i ytvattnen de senaste årtiondena. Innehåll av organiskt material i vattnet försvårar dricksvattenproduktionen. Det kan bland annat ge upphov till oönskad lukt, färg och smak. Det bidrar till högre förbrukning av kemikalier som används för att ta bort dessa ämnen ur vattnet och kan ge högre tillväxt av mikroorganismer i vattenledningarna som bland annat kan öka risken för vattenburen smitta. Vid reaktion med desinfektionsmedel som exempelvis klor som används för att motverka tillväxten av mikroorganismer i vattenledningarna, kan det bildas ämnen som är skadliga för människors hälsa.

I Hofors vattenverk tas råvattnet från den närliggande sjön Hyen och renas i vattenverket i tre huvudsteg. Genom tillsats av en kemikalie som bland annat innehåller aluminium binds organiskt material, partiklar och andra större föroreningar i vattnet ihop till klumpar, så kallade flockar. Flockarna avskiljs när vattnet passerar ett sandfilter. I nästa steg filtreras vatten genom ett filter med granulerat kol istället för sand. Här avskiljs mindre föroreningar som kan ge lukt och smak. Därefter passerar vattnet UV-ljus som inaktiverar mikroorganismer (parasiter, bakterier och virus). Efter pH-justering och tillsats av klor pumpas sedan vattnet ut på ledningsnätet hem till konsumenterna i Hofors. Reningsprocessen anpassas efter kvaliteten på råvattnet. Mängden organiskt material mäts med hjälp av färgtal där mycket färg indikerar mycket organiskt material. Vid höga färgtal fungerar driften av reningsprocessen sämre. För att slippa de problem som kan uppstå och för att kunna hantera en pågående ökning i vattnets färg så har nya reningsalternativ börjat studeras. Ett av dessa är ultrafiltermembran. Membranfilter består av ett poröst material som vatten får passera igenom. Porerna är mycket små och vid passagen är tanken att föroreningar ska avlägsnas vid membranytan och inte gå igenom membranet. Porerna i ultrafiltermembran är dock inte tillräckligt små för att ta bort organiskt material som finns löst i vattnet. Filtreringen genom membranet måste därför kombineras med ett flockningssteg. Det är dock inte enbart storleken som har betydelse för avskiljningen utan även olika attraktionskrafter mellan föroreningarna och membranen har betydelse. Membranfilter kan sättas igen av föroreningar. Detta motverkas genom frekventa backspolningar där renat vatten spolas bakvägen genom membranen och genom tvätt med kemikalier som löser upp föroreningarna.

I detta projekt undersöktes det hur väl reningsprocessen vid Hofors vattenverk fungerar med avseende på avskiljning av organiskt material. Vattenprov togs på råvattnet samt efter de olika reningsstegen och halten löst organiskt kol (DOC) som är ett mått på organiskt material samt karaktären på DOC analyserades. Analyserna gjordes med flera olika metoder. Resultaten jämfördes sedan mellan reningsstegen för att avgöra om någon förändring i vattnets innehåll av organiskt material skett. Laboratorieförsök

gjordes för att undersöka hur mycket fällningskemikalie som bör tillsättas för att få god avskiljning av organiskt material. Därefter gjordes försök med en mindre reningsanläggning med ultrafiltermembran. Olika mängder fällningskemikalie tillsattes till råvattnet för att undersöka om det fanns någon dos som med ultrafiltermembran kunde avlägsna mer organiskt material från vattnet än vad befintliga sandfilter gör. Slutligen undersöktes det om vattenkvaliteten i Hyen har förändrats sedan 1997 då vatten från Hyen började användas i dricksvattenproduktionen.

Likt i många andra ytvatten visade det sig att färgen i Hyen har ökat de senaste åren (1997-2015). Råvattnet innehåller en blandning av olika typer av organiskt material. Både nedbrutna växtdelar från land och ämnen producerade av organismer i vattnet, föreningar som ger färg och föreningar som inte ger färg. I den nuvarande reningsprocessen tas nästan hälften av allt löst organiskt kol bort i sandfiltren. Det är främst organiskt material som ger upphov till färg som tas bort. I kolfilter och desinfektionssteg förändrades karaktären på det organiska materialet även om inte den totala mängden förändrades. Detta gjorde att det inte gick att dra några säkra slutsatser om vilka processer som påverkar förekomsten av organiskt material i dessa reningssteg. Laboratorieförsöken visade på att den bästa dosen fällningskemikalie som bör tillsättas för att få god avskiljning av organiskt material är något högre än den som används i vattenverket idag. Detta kan bero på att försöken inte genomfördes vid optimalt pH som är en viktig faktor i flockningsprocessen. Det kan också visa på svårigheten att jämföra ett laboratorieförsök med en fullskalig reningsprocess. Vid försök med membranpiloten blev avskiljningen av organiskt material liknande den som erhålls med sandfilter i tre av sex försök. På grund av problem med igensättning av membranen kan det i två av dessa försök inte uteslutas att igensättningen bidrog till förbättrad rening under förhållanden som för membranpiloten inte är optimala. En vidare utredning om vad som orsakade igensättningen är därför av stor vikt. Det enda försök där igensättning av membran inte antas ha påverkat reningsresultatet gav inte bättre avskiljning än i sandfilter. Det krävs därför ytterligare försök för att säkert uttala sig om huruvida ultrafiltermembran är en teknik som är lämplig att använda vid Hofors vattenverk i framtiden för avskiljning av naturligt organiskt material.

ORDLISTA OCH FÖRKORTNINGAR

A254	Absorbans mätt vid 254 nm. Används som mått på halten organiskt material [cm^{-1}].
Alkalinitet	Ett mått på vattnets förmåga att stå emot försurning [mg $HCO_3^- L^{-1}$].
Alloktont organiskt material	Organiskt material från marken, även kallat terrestert material. Nedbrytningsprodukter från växter samt utsöndringsprodukter från organismer.
Autoktont organiskt material	Organiskt material producerat i ytvatten. Nedbrytningsprodukter och utsöndringsprodukter från växter, bakterier och alger.
COD_{Mn}	Kemisk syreförbrukning, från engelskans *chemical oxygen demand*. Ett mått på halten organiskt material i vatten [mg $O_2 L^{-1}$].
DBP	Desinfektionsbiprodukter, kan bildas vid desinfektion genom reaktion med organiskt material.
DOC	Löst organiskt kol, från engelskans *dissolved organic carbon*. Den fraktion av totalt organiskt kol som kan filtreras genom ett filter med porstorlek 0,45 µm. Kvantitativt mått på vattnets innehåll av naturligt organiskt material [mg C L^{-1}].
EEM	Excitations-emissions-matris. Matris med värden för intensiteten hos emitterat (utsänt) ljus av en viss våglängd som funktion av exciterat (upptaget) ljus av en viss våglängd.
FI	Fluorescensindex.
Flux	Ett mått på flödet över ett membranfilter [$Lm^{-2}s^{-1}$].
Fouling	Igensättning av membranfilter.
FR	Freshness index.
Färgtal	Mått på kvantiteten organiskt material i vatten där mer färg indikerar mer organiskt material. Vatten färgas av lösta organiska humussubstanser, lösta oorganiska föreningar som järn och mangan samt partiklar. I rapporten används även benämningen färg istället för färgtal med samma betydelse.
HIX	Humifieringsindex.

Matarvatten	Vatten som matas in i membranfilter, vattnet som ska renas.
NOM	Naturligt organiskt material.
Permeat	Vatten renat med membranfilter.
Restaluminium	Aluminium från fällningskemikalie som inte reagerat och bildat flockar [mg Al L^{-1}].
SUVA	Specifik UV-absorbans, definierat som kvoten mellan UV-absorbansen för ett vattenprov, vanligtvis vid 254 nm, och DOC-koncentrationen för provet. Används som indikation på behandlingsbarheten av ett råvatten samt aromaticitet [L $mg^{-1}m^{-1}$].
THM	Trihalometan, en form av desinfektionsbiprodukt.
TMP	Tryckskillnad över membran, från engelskans *transmembrane pressure* [bar].
TOC	Totalt organiskt kol, från engelskans *total organic carbon*. Kvantitativt mått på vattnets innehåll av naturligt organiskt material i ett ofiltrerat prov [mg C L^{-1}].
Total korrigerad vattenföring	Modellberäknad vattenföring vid utloppet som korrigerats med mätdata och tar hänsyn till att flödet är reglerat [m^3s^{-1}].
Turbiditet	Mått på vattnets grumlighet. Mäts i enheten *formazin nephelometric units* [FNU].
UF	Ultrafilter.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1 INLEDNING 1
1.1 SYFTE OCH MÅL 1
1.2 FRÅGESTÄLLNINGAR OCH TILLVÄGAGÅNGSSÄTT FÖR ATT BESVARA DEM 2
1.3 AVGRÄNSNINGAR 2

2 BAKGRUND 3
2.1 HOFORS VATTENVERK 3
2.2 RÅVATTENTÄKT HYEN 4
2.3 DRIFTPROBLEM 5

3 TEORI 6
3.1 FÖREKOMST AV OCH UTMANINGAR MED NOM 6
3.2 METODER FÖR ANALYS AV NOM 7
3.2.1 TOC och DOC 8
3.2.2 Färgtal 8
3.2.3 COD_{Mn} 8
3.2.4 Absorbans 8
3.2.5 SUVA 9
3.2.6 Fluorescens 9
3.3 METODER FÖR AVSKILJNING AV NOM 12
3.3.1 Kemisk fällning 12
3.3.2 Membranteknik 15

4 METOD 17
4.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET 17
4.2 UTVÄRDERING AV NUVARANDE RENINGSPROCESS 17
4.3 BÄGARFÖRSÖK 18
4.3.1 Urval – optimal dos fällningskemikalie 19
4.4 DIREKTFILTRERING PÅ UF-MEMBRAN 19
4.5 ANALYS AV VATTENPROV 21
4.5.1 Analyser på Hofors vattenverk 21
4.5.2 Analyser på SLU 22
4.5.3 Statistiska analyser 23

5 RESULTAT 25
5.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET 25
5.2 NUVARANDE RENINGSPROCESS 26
5.2.1 DOC, A254 och SUVA 26
5.2.2 FI, HIX och FR 29
5.2.3 PARAFAC-modell 30
5.3 BÄGARFÖRSÖK 33
5.3.1 Urval 35
5.4 PILOTFÖRSÖK 35
5.4.1 DOC, A254, SUVA, index och PARAFAC 36

6 DISKUSSION 39
6.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET 39
6.2 NUVARANDE BEREDNINGSPROCESS 40
6.2.1 DOC, A254 och SUVA 40
6.2.2 FI, HIX och FR 41
6.2.3 PARAFAC 43
6.2.4 Sammanfattning av olika NOM-indikatorer 44
6.3 BÄGARFÖRSÖK 44
6.4 URVAL 45
6.5 PILOTFÖRSÖK 45

6.6 FORTSATTA STUDIER 48
7 SLUTSATSER 49
8 REFERENSER 50
APPENDIX A. PARAFAC-MODELLERING 55
APPENDIX B. BERÄKNING AV MÄTFEL SAMT MOLTILLSATS LUT OCH SALTSYRA 56
APPENDIX C. STATISTISKA TESTER 58
APPENDIX D. FÄRGTAL - VARIATION OCH SAMBAND 59
APPENDIX E. ANALYSRESULTAT NUVARANDE BEREDNINGSPROCESS 61
APPENDIX F. BÄGARFÖRSÖK 69
APPENDIX G. MEMBRANPILOTFÖRSÖK 73

1 INLEDNING

För att upprätthålla god hälsa är tillgången till rent vatten tillsammans med god hygien nödvändig för det mänskliga samhället. I Sverige är tillgången på vatten god och råvatten till produktion av dricksvatten tas främst från grundvatten och ytvatten. Ytvatten från sjöar innehåller ofta mycket organiskt material till skillnad från grundvatten som filtrerats genom marklagren vilket istället kan ge höga halter av exempelvis järn och mangan. Hälften av den kommunala dricksvattenproduktionen i Sverige sett till volym sker idag vid ytvattenverk. Branschen står inför utmaningar som huruvida vattentillgången kommer att vara fortsatt god samt om vattenkvaliteten kommer att förändras och i så fall hur (Lidström, 2013). De senaste årtiondena har exempelvis en ökning av naturligt organiskt material (NOM) och färg i ytvatten i norra Europa och Nordamerika observerats. Orsaker till detta kan vara förändringar i klimatet som temperatur och nederbörd, förändrad markanvändning inom jord- och skogsbruk samt en minskning av surt nedfall (Lavonen, 2015). Ökningen av NOM i råvattnet innebär utmaningar för vattenverken då halten av NOM påverkar beredningsprocessen och kan medföra försämrad dricksvattenkvalitet. För att kunna bibehålla en fortsatt hög dricksvattenkvalitet krävs förbättrade reningsprocesser i vattenverken. Detta kräver i sin tur ökade kunskaper om NOM och hur dess kvantitet och karaktär påverkas i olika beredningssteg (Matilainen m.fl., 2011).

Hofors vattenverk är ett traditionellt svenskt ytvattenverk där huvudprocessen består av kemisk fällning på sandfilter. Sedan slutet på 1980-talet har vattenverket haft problem med höga färgtal och snabba ändringar i färgtal i råvattnet vilket ledde till att man 1997 bytte råvattentäkt till sjön Hyen (med lägre färgtal) och installerade kolfilter för att hantera lukt- och smakproblem. Även med Hyen som råvattentäkt har dagens reningsprocess problem att hantera råvattnets kvalitet med avseende på färg och NOM. För att komma till rätta med problemen krävs förändringar i reningsprocessen där bland annat direktfällning på ultrafiltermembran ses som en möjlig teknisk lösning.

1.1 SYFTE OCH MÅL

Syftet med studien var att undersöka hur väl den nuvarande reningsprocessen fungerar med avseende på avskiljning av NOM och vilken typ av NOM som avskiljs samt att jämföra befintlig process med den reducering av NOM som erhålls genom direktfällning på ultrafiltermembran (UF). Målet var att finna en processlösning som ger minst lika bra dricksvattenkvalitet med avseende på absorbans och löst organiskt kol (DOC) som Hofors vattenverk ger idag. Syftet var även att undersöka hur råvattenkvaliteten i Hyen har förändrats över tid.

1.2 FRÅGESTÄLLNINGAR OCH TILLVÄGAGÅNGSSÄTT FÖR ATT BESVARA DEM

För att uppnå syfte och mål användes följande frågeställningar och tillvägagångssätt:

- Vad har Hyen för råvattenkvalitet med avseende på organiskt material och hur har den förändrats över tid?
  - Historiska data från vattenverket analyserades. Resultat från provtagningar och analyser av DOC, absorbans och fluorescens i råvattnet genomförda sedan 2014 användes också i utvärderingen.
- Hur väl fungerar reningsprocessen i Hofors vattenverk med avseende på avskiljning av NOM?
  - Resultat från provtagningar och analyser av DOC, absorbans och fluorescens för fyra provtagningspunkter i Hofors vattenverk genomförda sedan 2014 användes i utvärderingen.
- Vilken typ av NOM avskiljs i de olika reningsstegen i vattenverket idag?
  - Resultat från provtagningar och analyser av DOC, absorbans och fluorescens för fyra provtagningspunkter i Hofors vattenverk genomförda sedan 2014 användes i utvärderingen.
- Vilken dos fällningskemikalie är optimal för god avskiljning av NOM i råvatten från Hyen och beroende på avskiljningsprocess?
  - Försök med olika doser fällningskemikalie genomfördes både i laboratorie- och pilotskala.
- Hur mycket och vilken typ av NOM avskiljs vid direktfällning på ultrafiltermembran?
  - Tre försök med direktfällning på en ultrafiltermembranpilot genomfördes med olika doser fällningskemikalie i januari 2016. Analys av DOC, absorbans och fluorescens på bland annat råvatten och permeat genomfördes. Resultat från tre pilotförsök genomförda av Karolina Stenroth på Gästrike Vatten AB under 2015 användes också i utvärderingen.

1.3 AVGRÄNSNINGAR

- Vid analys av den historiska råvattenkvaliteten låg fokus enbart på den nuvarande råvattentäkten Hyen.
- Försök med membranpiloten genomfördes endast under en kort period.
- Några försök att optimera driften med membranpiloten med avseende på tvättcykler och flux gjordes inte och antalet doser som testades var begränsat.
- Försök gjordes endast med en typ av membran.
- Försök gjordes endast med en typ av fällningskemikalie. Det går därmed inte att utesluta att bättre resultat erhållits med en annan typ av fällningskemikalie.
- Reningseffekten på andra parametrar utöver NOM analyserades inte i någon större utsträckning.

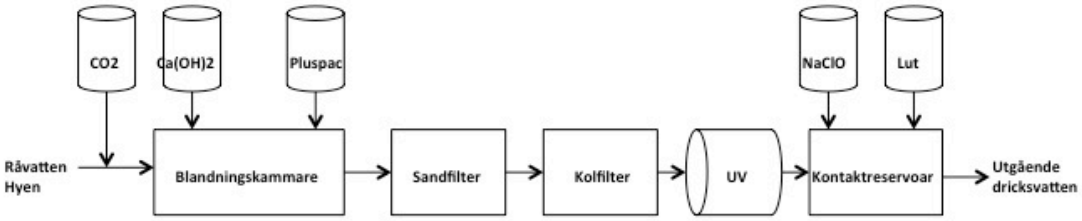
2 BAKGRUND

I detta kapitel ges en kort introduktion till Hofors vattenverk, de reningsprocesser som används där idag (kapitel 2.1), råvattentäkten Hyen (kapitel 2.2) samt de driftproblem som upplevts vid vattenverket (kapitel 2.3).

2.1 HOFORS VATTENVERK

Vid Hofors vattenverk i Hofors produceras mellan 2600 och 3500 m^3 dricksvatten varje dygn för att förse boende i Hofors, Torsåker och Robertsholm samt ett antal verksamheter med dricksvatten. Vattenverket är dimensionerat för en produktion av 10000 m^3/dygn. Under 2015 producerades totalt 1101997 m^3 dricksvatten. Råvattnet som används i produktionen hämtas från sjön Hyen, även kallad Hyn (Christensen, personlig kommunikation, 2016).

Översiktligt består processen i Hofors vattenverk av kemisk fällning på sandfilter följt av kolfilter, UV-ljus och klorering (Figur 1). Vattenverket byggdes på 1940-talet och har sedan dess byggts om i olika omgångar. Uppströmssandfilter byggdes 1984 och 1996 gjordes en större ombyggnation med automatisering och installation av kolfilter i samband med byte av råvattentäkt (från Hammardammen till Hyen). UV-ljus installerades 2013 som mikrobiologisk barriär.



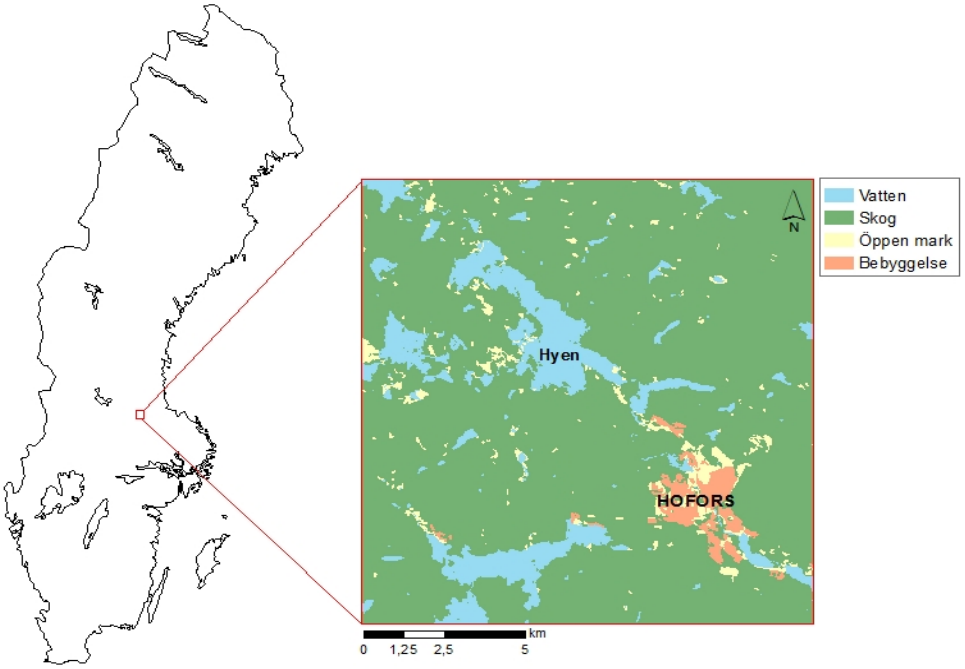
Figur 1. Förenklad processbild av beredningsprocessen från råvatten till färdigt dricksvatten vid Hofors vattenverk.

Vid råvattenintaget, som sker på ett djup av fem till sex meter där maxdjupet är cirka åtta meter, är ledningen försedd med en sil som hindrar fiskar och större objekt att komma in. Vattnet pumpas till ett trumfilter med en porstorlek av 90 µm där bland annat alger avskiljs, och därefter vidare till ett svalltorn. Genom självfall transporteras vattnet cirka 3 km till vattenverket där koldioxid (CO_2) och släckt kalk ($Ca(OH)_2$) blandas in för att höja vattnets alkalinitet och pH. Nästa steg i processen är direktfällning med fällningskemikalie, Pluspac s1465 (en typ av polyaluminiumklorid), på uppströmssandfilter (Christensen, personlig kommunikation, 2016). Vattnet med Pluspac, som enkelt beskrivet har som syfte att klumpa ihop föroreningar, förs in vid botten av sandfiltren och strömmar sedan uppåt genom sanden. Klumpar av föroreningar filtreras därmed bort (Svenskt vatten, 2011). På detta sätt reduceras turbiditet, färg och NOM mätt som kemisk syreförbrukning (*chemical oxygen demand, COD*). Råvattnets färg styr doseringen av fällningskemikalie vilket görs manuellt. Tillsatsen av CO_2 och $Ca(OH)_2$ styrs i sin tur av det pH som råder efter tillsats av fällningskemikalie. Önskvärt pH efter tillsats av Pluspac s1465 är 6,2. Sandfiltren spolas med vatten från Hammardammen, den gamla vattentäkten som idag även fungerar som reservvattentäkt. Filtratet leds vidare till kolfilter (spolas med UV-behandlat vatten) för reduktion av lukt och smak och därefter till UV-aggregat för desinfektion. Slutligen kloreras vattnet med natriumhypoklorit för desinfektion i

ledningsnätet och lut tillsätts för att höja pH till omkring 8 för att minska korrosionsrisken innan vattnet går ut i ledningsnätet. Det tar cirka 10 timmar för vattnet att gå genom vattenverket från råvatten till utgående dricksvatten (Christensen, personlig kommunikation, 2015).

2.2 RÅVATTENTÄKT HYEN

Hyen är en sjö som ligger i Hofors och Falun kommun (**Fel! Hittar inte referenskälla.**). Sjön tillhör huvudavrinningsområdet för Gavleån och delavrinningsområdet *Utloppet av Hyn*. Knappt en tredjedel av delavrinningsområdet är sjöar medan den resterande ytan utgörs av skogsmark. Hyen har en area av 8,3 km^2 med ett medeldjup på cirka 6 meter och ett maxdjup på cirka 15 meter (Vattenmyndigheterna m.fl., u.å.; SMHI, u.å.b). Utloppet av Hyen är dämt och flödet regleras för hand med luckor för att styra flödet till sjön Tolven nedströms där det finns en kraftstation (Dahlman, personlig kommunikation, 2016).



Figur 2. Karta över Hofors och Hyen (Lantmäteriet, u.å.).

Råvattnet från Hyen har mycket låg alkalinitet (8,8 mg $HCO_3^- L^{-1}$) och i medel har halten organiskt kol mätt som COD_{Mn} legat runt medelvärdet för svenska sjöar (cirka 7 mg L^{-1}) (Tabell 1) (Köhler & Lavonen, 2015).

Tabell 1. Maxvärde, minvärde och medelvärde för några råvattenkemiparametrar i Hyen 2007-2015 (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015). COD_{Mn} står för kemisk syreförbrukning, TOC för totalt organiskt kol

	# prov	Medel	Max	Min
Alkalinitet (mg $HCO_3^- L^{-1}$)	26	8,8	11	7,5
COD_{Mn} (mg $O_2 L^{-1}$)	26	6,0	9,1	4,2
$Färg_{410\ nm}$ (mg Pt L^{-1})	26	29	51	19
pH	26	7	7,2	6,5
TOC (mg L^{-1})	17	6,3	7,3	5,5
Turbiditet (FNU)	26	0,46	1,1	0,24

2.3 DRIFTPROBLEM

Ett exempel på tillfälle då höga färgtal har gett upphov till utmaningar i driften av Hofors vattenverk är sommaren 2012. Kraftiga regn i kombination med stora avverkningar sammanföll med höga färgtal (mycket färg på vattnet) som höll i sig till midsommar året därpå. Detta ledde till högre dosering av fällningskemikalie, flockar som trängde igenom sandfiltren, höga halter restaluminium liksom mer frekventa spolningar av filtren. Det har vid höga färgtal hänt att kolfiltren mättats med organiskt material då sandfiltren inte klarat av att reducera tillräcklig mängd organiskt material. Kolfiltren har då fått fungera som polerfilter, det vill säga de har tagit bort de sista flockarna och restaluminium. Detta ger en nedsättning av kolfiltrens förmåga att ta bort lukt- och smakstörande ämnen (Christensen, personlig kommunikation 2016). Dessutom har organiska klorerade föreningar, trihalometaner (THM), uppmätts i halter över Livsmedelsverkets gränsvärde för tjänligt med anmärkning vid några tillfällen i utgående dricksvatten och provpunkter hos användare (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015). Trihalometaner kan bildas då NOM reagerar med desinfektionsmedel som klor och tros vara cancerogent (Matilainen m.fl., 2011). Högre halter organiskt material i råvattnet leder även till risk för försämrad funktion hos UV-aggregaten (Crittenden m.fl., 2012).

3 TEORI

I detta kapitel ges en beskrivning av vad NOM är (kapitel 2.4), metoder som kan användas vid karakterisering och kvantifiering (kapitel 2.5) samt metoder för avskiljning av NOM (kapitel 2.6).

3.1 FÖREKOMST AV OCH UTMANINGAR MED NOM

Naturligt organiskt material (NOM) finns i alla vattenförekomster och utgörs av en komplex blandning av olika komponenter med ursprung i naturliga källor som biologisk aktivitet hos växter, djur och mikroorganismer, både på land och i vattnet. Kvantiteten och karaktären på NOM varierar mellan olika vattenmassor beroende av de lokala mark-, klimat- och hydrologiska förhållandena (Matilainen m.fl., 2011; Crittenden m.fl., 2012).

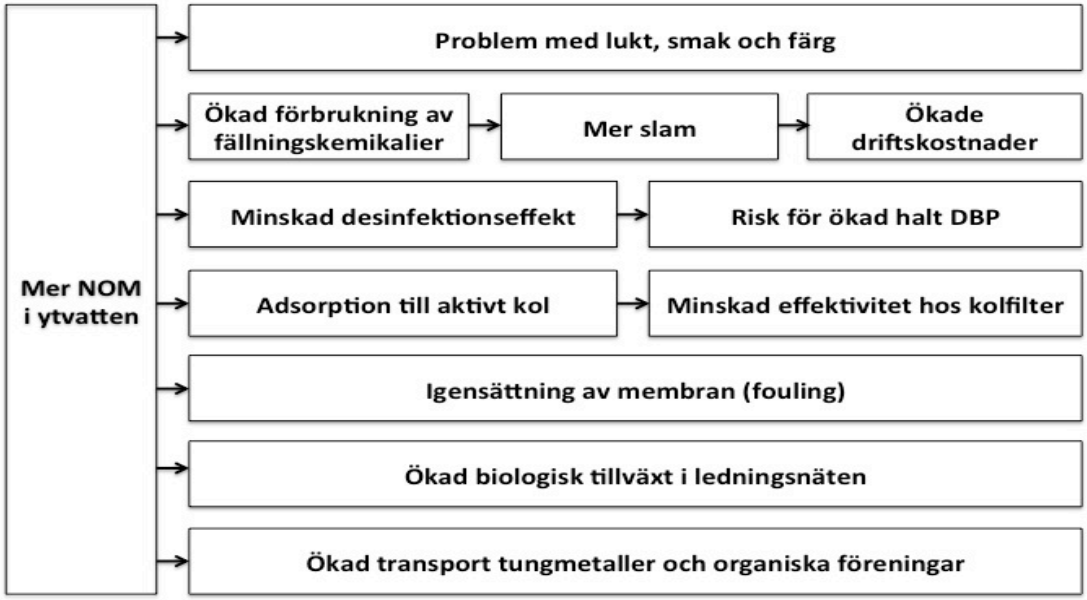
Akvatiskt NOM kan grovt delas in i två grupper: humösa och icke-humösa substanser. Till icke-humösa substanser räknas bland annat aminosyror, kolväten, kolhydrater, fett, vax och lågmolekylära syror. Humösa ämnen härstammar från restprodukter från nedbrytning av organiskt material. Det går ej helt skilja grupperna åt då icke-humösa substanser kan utgöra en del i uppbyggnaden av humösa substanser (Fabris m.fl., 2008). De hydrofoba humusämnena utgör den största fraktionen NOM och mer än hälften av det lösta organiska kolet (*dissolved organic carbon, DOC*) (används som mått på NOM, NOM går inte att mäta) (Matilainen m.fl., 2011) och är det som ger naturliga vatten en gulaktig färg (Thurman, 1985). De består av ett skelett av alifatiska kolkedjor och aromatiska ringar med funktionella grupper som exempelvis karboxylsyror och ketoner (Gaffney m.fl., 1996).

Källan har betydelse för karaktären på NOM. Den största andelen NOM i ytvatten har sitt ursprung i urlakning av skogs- och torvmarker och kallas vanligtvis terrestert eller alloktont NOM. Alloktont NOM har genomgått en förändring under transporten till vattnet till följd av olika nedbrytningsprocesser i mark och organismer. NOM som bildats i sjöar kallas autoktont NOM och utgörs av nedbrytningsprodukter och utsöndringsprodukter från växter, bakterier och alger (Köhler & Lavonen, 2015). Autoktont NOM är mer biologiskt lättnedbrytbart än alloktont NOM (Leenheer & Croué, 2003). Autoktont DOC har relativt högt innehåll av kväve och lågt innehåll av aromatiskt kol och fenoler. DOC från terrestra källor har däremot lågt kväveinnehåll men stor andel aromatiskt kol och fenoler (Fabris m.fl., 2008).

Utöver variationer mellan olika vattenmassor varierar även halterna NOM under året. Exempelvis ger snösmältningen men även nederbörd i form av regn upphov till ökad vattenföring samt ett större läckage av kol från marken till vattnet vilket ökar halterna NOM. Även under sommaren ökar halterna till följd av algtillväxt samtidigt som vattenföringen minskar (Thurman, 1985).

De senaste decennierna har en ökning i halten NOM observerats i norra Europa och Nordamerika. Även en förändring i kvaliteten har skett med en större ökning i färg och absorbans än i totalt organiskt kol (TOC) (Eikebrokk m.fl., 2004). Huvuddelen av NOM är inte skadlig men det finns fraktioner som kan ge problem som lukt, smak och färg (Meyn, 2011) vilka då kan öka med ökande halter NOM. För att avlägsna högre halter av NOM kan en ökad dosering av fällningskemikalier krävas vilket ger upphov till mer slam (Matilainen m.fl., 2011). Även ett ökat behov av desinficering kan krävas till följd av att NOM reagerar med kemiska desinfektionsmedel (Crittenden m.fl., 2012). Detta

ökar risken för bildande av desinfektionsbiprodukter (DBP), däribland trihalometaner (THM), som kan vara skadliga för människors hälsa, vissa tros vara cancerframkallande. Alla desinfiktionsmetoder som olika klorföreningar och UV-strålning kan bilda DBP:er vid reaktion med NOM, främst NOM med hydrofob och högmolekylär karaktär (Matilainen m.fl., 2011). Högre halter av NOM i dricksvattnet kan som en följd av att det är biologiskt nedbrytbart (Crittenden m.fl., 2012) ge ökad biologisk tillväxt i ledningsnäten vilket utgör en mikrobiell risk samt kan ge smak och lukt. Tungmetaller och organiska föroreningar, exempelvis pesticider kan komplexbinda och adsorbera till NOM (Matilainen m.fl., 2011). Därigenom blir de mer lösliga och svårare att avskilja i reningsprocessen. NOM kan även ha en direkt påverkan på reningsprocessens effektivitet. Till exempel kan NOM orsaka igensättning av membranfilter, så kallad fouling (Matilainen & Sillanpää, 2010) och adsorberar även till aktivt kol i kolfilter vilket minskar kolfiltrens adsorptionskapacitet av lukt, smak och organiska föroreningar (Crittenden m.fl., 2012). Effekterna av ökade halter NOM sammanfattas i Figur 3 (Köhler & Lavonen, 2015).



Figur 3. Sammanfattning av möjliga effekter vid vattenverk vid ökad förekomst av naturligt organiskt material (NOM) i råvattnet. Modifierad från (Köhler & Lavonen, 2015).

3.2 METODER FÖR ANALYS AV NOM

Karakterisering och kvantifiering av NOM är viktigt för att kunna utveckla reningsteknikerna för avskiljning av NOM. På grund av komplexiteten hos NOM är det svårt att göra en direkt kvantifiering av NOM utan istället mäts andra parametrar för att prediktera halten av NOM i vatten, så kallade indikatorer. Exempel på sådana indikatorer är UV-vis som mäter alla komponenter som absorberar UV-ljus, TOC, löst organiskt kol (*dissolved organic carbon*, DOC), specifik UV-absorbans (SUVA) och kemisk syreförbrukning (*chemical oxygen demand*, COD). Även färg kan användas för att få en indikation på mängden NOM i vatten då NOM är den största bidragande faktorn till brunfärgning av vatten, men även då vattnet är lite färgat och färgtalet lågt kan halten NOM vara hög. För karakterisering av NOM används andra metoder som exempelvis gelfiltrering (*size exclusion cromatography*, SEC) som delar upp NOM i fraktioner baserat på molekylstorlek och fluorescensspektroskopi vilket användes i detta

projekt (Matilainen m.fl., 2011). I stycke 3.2.1 – 3.2.6 beskrivs de indikatorer som användes i denna studie mer utförligt.

3.2.1 TOC och DOC

TOC är summan av partikulärt organiskt kol (*particulate organic carbon*, POC) och DOC. DOC definieras som den fraktion organiskt kol som går att filtrera genom ett 0,45 μm filter medan POC är den fraktion som inte går att filtrera (Matilainen m.fl., 2011). Skillnaden mellan TOC och DOC är liten i de flesta ytvatten då DOC utgör omkring 90 % av TOC. Halten POC varierar dock med storlek på vattendrag och flöde med högre halt POC i större vattendrag (Thurman, 1985). TOC-koncentrationen i grundvatten är vanligtvis omkring 0,1-2 mg/l, i ytvatten 1-20 mg/l och kan i våtmarksområden vara så hög som 100-200 mg/l (Crittenden m.fl., 2012).

3.2.2 Färgtal

Vattnets färg kan antingen uttryckas i synlig färg eller sann färg. Sann färg mäts på vattenprover filtrerade genom 0,45 μm filter och uppstår till följd av att lösta föreningar i vattnet (organiska humussubstanser och oorganiska föreningar som järn och mangan), absorberar synligt ljus. Även suspenderade ämnen, partiklar, bidrar till färg och genom att analysera ofiltrerade prover erhålls därmed den synliga färgen (Crittenden m.fl., 2012). Färgtal kan därmed ge en uppfattning om kvantiteten av humussubstanser men inte den totala halten NOM eftersom humussubstanserna endast utgör en del av NOM.

Färgtalet kan visuellt bestämmas genom jämförelse med färglösningar med kända platina-kobolt-koncentrationer och anges i färgenheter (Crittenden m.fl., 2012). Färgtalet kan även bestämmas med en spektrofotometer genom jämförelse med platina-kobolt-färgskalan. En färgenhet motsvarar ett milligram platina per liter (mg Pt L^{-1}) (Hach Company, 2007). Därmed motsvarar starkare färg en högre koncentration platina. I detta projekt analyserades färg vid 455 nm (i Hofors) samt 410 nm (externt).

3.2.3 COD_{Mn}

COD är ett mått på förbrukningen av syrgas vid kemisk oxidation av organiska föreningar, lösta och suspenderade, till oorganiska slutprodukter med hjälp av ett oxidationsmedel (Göta älvs vattenvårdsförbund, 2011). Det är inte enbart humusämnen som kan oxideras utan även oorganiska ämnen som exempelvis reducerat järn och mangan (Crittenden m.fl., 2012). Vanligtvis används kaliumpermanganat som oxidationsmedel, därav beteckningen COD_{Mn} (Nationalencyklopedin, u.å.a). Gränsvärdet för COD_{Mn}-i dricksvatten hos användare är 4,0 mg O_2 L^{-1} (Livsmedelsverket, 2001).

3.2.4 Absorbans

Absorbans är ett mått på hur ljus absorberas i en vätska, gas eller fast substans. Absorbans definieras enligt Ekvation 1.

$$a = log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

där a är absorbans, I_0 är ljusintensiteten före och I är intensiteten efter ljusets passage genom ett ämne. Absorbansen beror på ljusets våglängd, koncentrationen av ämnet,

sträckan som ljuset passerar genom ämnet samt ämnets förmåga att absorbera ljus (Simonsen, 2005).

Absorbansen hos ett vattenprov med organiskt material mäts vanligtvis vid 254 nm (A254). Det är bara vissa specifika molekylstrukturer i NOM-molekylerna som absorberar UV-ljus, så kallade kromoforer. Eftersom NOM kan variera i sammansättning både under året men även mellan olika vattenmassor innebär det att förhållandet mellan A254 och koncentrationen NOM kan variera (Mopper m.fl., 1996; Crittenden m.fl., 2012). Motsvarande gäller för färg. A254 används som indikator för aromatiskt DOC (Matilainen m.fl., 2011).

3.2.5 SUVA

SUVA är definierat som kvoten mellan UV-absorbansen för ett vattenprov, vanligtvis vid 254 nm (A254), och DOC-koncentrationen för provet. SUVA≥4 L $mg^{-1}m^{-1}$ har visat sig motsvara vatten med främst hydrofoba, aromatiska och högmolekylära fraktioner av organiskt material medan vatten med SUVA 2-4 L $mg^{-1}m^{-1}$ tyder på en blandning av olika sorters NOM, både hydrofila och hydrofoba fraktioner med blandade molekylvikter. SUVA≤2 L $mg^{-1}m^{-1}$ tyder på innehåll av främst hydrofila, lågmolekylära och icke-humösa fraktioner (Karanfil m.fl., 2002; Edzwald & Tobiason, 1999). Weishaar m.fl. (2003) bekräftar i sin studie att det finns en korrelation mellan SUVA vid 254 nm och aromaticitet uppmätt med C-NMR (*carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy)*. Högre SUVA innebär mer aromatiskt kol. SUVA ger även en indikation om möjligheten att reducera DOC genom koagulering och flockulering. För vatten med SUVA ≥4 L $mg^{-1}m^{-1}$ kan en reduktion upp mot 80 % av DOC, främst hydrofoba fraktioner, erhållas medan reduktionen i vatten med SUVA≤3 L $mg^{-1}m^{-1}$ typiskt är mindre än 30 %. SUVA ger även indikation om bildningspotential av DBP:er. Aromatiska strukturer i organiskt material tros vara en viktig faktor vid reaktion med oxidanter som klordioxid och därmed bildande av DBP:er (Karanfil m.fl., 2002).

3.2.6 Fluorescens

Fluorescensspektroskopi kan användas för att analysera karaktären på NOM. När elektromagnetisk strålning som exempelvis ljus träffar ett ämne kan en del av strålningsenergin absorberas (Nationalencyklopedin, u.å.b). Energitillskottet leder till att molekyler exciteras, det vill säga övergår från ett lägre till ett högre energitillstånd vilket är instabilt (Nationalencyklopedin, u.å.c). Då molekylerna återgår till den ursprungliga energinivån kan fotoner, ljus, avges. Detta ljus kallas fluorescens. Molekylerna ger ifrån sig energi i form av värme eller vibrationer vilket gör att emissionsenergin är mindre och därmed våglängden längre än excitationsenergin och excitationsvåglängden (University of Washington, 1999). Olika molekylutformningar som avger fluorescens, så kallade fluoroforer, har specifika excitations- och emissionsvåglängder. Det gör att fluoroforer kan användas för att beskriva den strukturella sammansättningen hos humusämnen (Matilainen m.fl., 2011). Fluoroforer utgör den fraktion av kromoforer som återremitterar absorberat ljus (Mopper m.fl., 1996).

Genom att mäta emissionsintensiteten i ett visst våglängdsintervall samtidigt som excitationsintensiteten ändras erhålls en 3D-matris, en så kallad 3DEEM (threedimensional excitation/emission matrix), där intensiteten uttrycks i färg med emissions- och excitationsvåglängd på x- respektive y-axeln (Köhler & Lavonen, 2015). Matrisen får olika utseende, eller så kallat tumavtryck, beroende på vilka fluoroforer

som finns i vattnet. Analys av tumavtrycket ger därmed information om vad vattnet innehåller för typ av organiskt material. Utifrån fluorescensdata har tre index tagits fram som kan användas för att identifiera olika egenskaper hos ett prov: fluorescensindex (FI) (Mc Knight m.fl., 2001), humifieringsindex (HIX) (Ohno, 2002) och freshness index (FR) (Parlanti m.fl., 2000).

Fluorescensindex (FI)

FI ger en indikation om vilken typ av källa som det organiska materialet härstammar från och beräknas som kvoten mellan fluorescensintensiteten för emissionsvåglängderna 450 nm och 500 nm vid excitationsvåglängden 370 nm (Figur 4). Ett FI-värde på ungefär 1,9 visar på organiskt material från mikrobiella processer, autoktont material, medan ett värde på ungefär 1,4 visar på substanser från terrestra källor, alloktont material. Mikrobiella källor är exempelvis ämnen producerade av alger och bakterier medan terrestra källor är nedbrytningsprodukter av organiskt material från växter och marken. Terrestert material har generellt sett högre aromaticitet än material med mikrobiellt ursprung (Mc Knight m.fl., 2001).

Humifieringsindex (HIX)

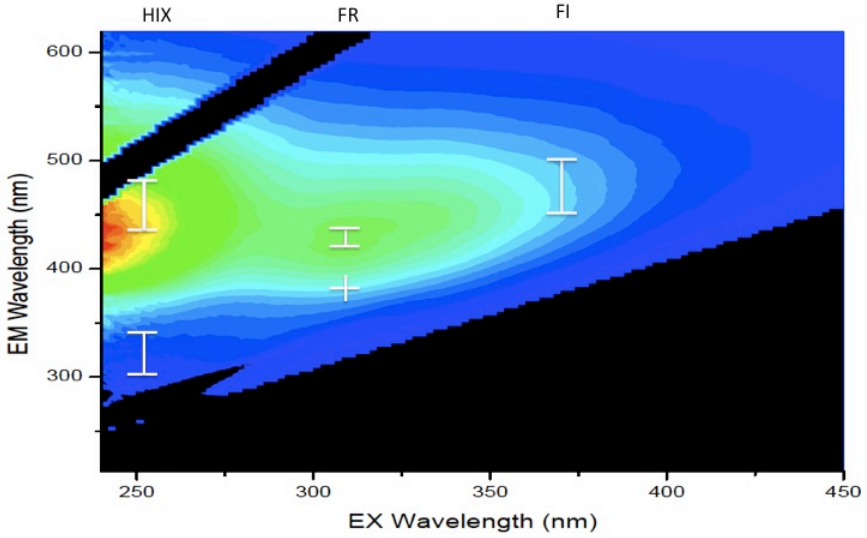
HIX är ett mått på graden av humifiering, det vill säga graden av nedbrytning. Genom främst mikrobiella synteser omvandlas organiska föreningar med låg molekylvikt från växt- och djurprodukter till föreningar med högre molekylvikt. HIX kan beräknas enligt Ekvation 2.

$$HIX = \frac{\sum I_{435\rightarrow480}}{\sum I_{300\rightarrow345} + \sum I_{435\rightarrow480}} \qquad (2)$$

där I är fluorescensintensiteten för varje emissionsvåglängd i intervallen 435-480 nm och 300-345 nm vid excitationsvåglängden 254 nm (Figur 4). Kvoten varierar mellan noll och ett där ett högre värde indikerar mer humifierat material (Ohno, 2002).

Freshness index (FR)

Freshness index är kvoten mellan två fluorescerande komponenter; β och α. β är fluorescensintensiteten för emissionsvåglängden 380 nm vid excitationsvåglängden 310 nm och motsvarar nyligen producerat organiskt material. α är den maximala intensiteten i emissionsintervallet 420-435 nm vid excitationsvåglängden 310 nm och motsvarar till stor del nedbrutet organiskt material (Figur 4). FR ger därmed en uppfattning om förhållandet mellan alloktont och autoktont material i ett vattenprov. Ett högt värde innebär en större andel färskt material, det vill säga autoktont (Parlanti m.fl., 2000; Wilson and Xenopoulos, 2008).



Figur 4. Fluorescens excitations-emissionsmatris (EEM) med markerade områden för vilka index beräknas: humifieringsindex (HIX), freshness index (FR) och fluorescensindex (FI). Modifierad från (Köhler & Lavonen, 2015).

Parallellfaktoranalys (Parallel factor analysis, PARAFAC)

Ett annat sätt att analysera fluorescens-EEM:s som blir allt vanligare är med hjälp av en PARAFAC-modell. Med PARAFAC görs en uppdelning av matriser med så kallad flervägsdata. Detta underlättar identifiering och kvantifiering av kemiska oberoende fluorescenssignaler, så kallade komponenter, eller grupper av dessa med liknande fluorescensegenskaper som spektralt överlappar varandra. Metoden kan tillämpas på data från matriser av tredje ordningen eller högre. Vid tillämpning av PARAFAC på EEM:s som är en typ av flervägsdata, utgörs matrisen av ett flertal prov, excitationsvåglängder och emissionsvåglängder (Murphy m.fl., 2013).

En flervägsmatris av tredje ordningen delas med PARAFAC upp i ett set med trilinjära termer och en residualmatris enligt Ekvation 3.

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^{F} a_{if}\, b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk} \qquad (3)$$

där i=1, …, I; j=1, …, J och k=1, …, K.

För EEM motsvaras x_{ijk} av fluorescensintensiteten för det i:te provet vid emissionsvåglängd j och excitationsvåglängd k. f motsvarar de ingående PARAFAC-komponenterna av vilka det finns F stycken. För varje komponent f definieras den relativa koncentrationen a i prov i, den relativa emissionen b emitterad vid våglängd j samt den relativa mängd ljus c som absorberas vid excitationsvåglängd k. Residualmatrisen ε_{ijk} representerar variabiliteten som modellen inte tar hänsyn till (Stedmon m.fl., 2003; Ohno & Bro, 2006).

PARAFAC-analyser kan genomföras med hjälp av MATLAB. En kort beskrivning av tillvägagångssätt ges i APPENDIX A. En modell med för få komponenter leder till att en PARAFAC-komponent beskriver en kombination av flera kemiskt distinkta komponenter. En modell med för många PARAFAC-kompontenter leder istället till att flera komponenter beskriver samma kemiska komponent. Enligt Murphy m.fl. (2013) har färre än sju PARAFAC-komponenter identifierats i majoriteten av de studier publicerade 2003-2010 där PARAFAC-modellering gjorts med avseende på NOM.

Detta trots att antalet naturliga fluoroforer troligtvis är större. Det är även så att de flesta komponenterna som identifieras mer sannolikt beskriver en grupp av organiska föreningar med liknande fluorescensegenskaper och inte enskilda fluoroforer (Baghoth m.fl., 2011).

Från PARAFAC-modellen erhålls för varje identifierad komponent dess karakteristiska excitations- och emissionsspektrum och för varje prov anges hur stor fraktion av varje komponent som finns i provet. I och med att de flesta PARAFAC-komponenter som identifierats inte går att koppla till specifika organiska föreningar så går det inte att räkna om fraktioner till koncentrationer. Det går däremot att visa på skillnader i sammansättningen av NOM inom ett analyserat dataset genom att jämföra skillnader i fraktionsstorlekarna på de olika komponenterna mellan olika vattenprov (Baghoth m.fl., 2011).

3.3 METODER FÖR AVSKILJNING AV NOM

Den vanligaste metoden för avskiljning av NOM är koagulering och flockulering som kombineras med sedimentering och filtrering men det finns även andra metoder som magnetisk jonbytarteknik (MIEX®), filtrering med aktivt kol och membranfiltrering (Matilainen m.fl., 2011). Olika tekniker kan vara olika effektiva för olika typer av NOM. Detta visades i en studie av Nilsson och Wängdahl (2014) där reduceringen av olika typer av NOM jämfördes mellan fyra olika reningstekniker; fällning med aluminiumsulfat och järnklorid, jonbyte med MIEX® och membranfiltrering med NF. Studien visade att membranfiltrering gav störst reduktion av DOC i jämförelse med de övriga teknikerna. Det var även den teknik som bäst renade autoktont DOC medan jonbyte med MIEX® var sämst på att rena denna fraktion. I detta avsnitt ligger fokus på kemisk fällning och membranfiltrering vilka är de tekniker som är aktuella för den nuvarande reningsprocessen och försöksuppställningen med direktfällning på UF.

3.3.1 Kemisk fällning

Vid höga halter NOM i råvattnet är det vanligt att använda sig av kemisk fällning i beredningsprocessen av dricksvatten (Svenskt Vatten, 2010a). Huvudsyftet är att genom tillsats av fällningskemikalier få organiskt material och partiklar att aggregera och bilda flockar vilket gör de lättare att separera från vattnet (Kemira Kemwater, 2003). Kemisk fällning avskiljer främst den NOM-fraktion som utgörs av stora hydrofoba humusmolekyler vilka ger upphov till färg, medan hydrofila lågmolekylära föreningar, som ger lukt och smak, avskiljs i mycket mindre utsträckning (Svenskt Vatten, 2010a).

Flockningsterori

Det första steget vid fällning är koagulering som innebär att kolloider genom kemisk behandling destabiliseras så att partikeltillväxt kan uppstå vid flockulering. Det finns huvudsakligen två mekanismer för detta: laddningsneutralisation och svepkoagulering. Kolloidala ämnen samt NOM har vanligtvis negativ laddning som ger upphov till en repellerande kraft mellan ämnena vilken normalt är större än den attraherande kraften (van der Waals-kraft). Vid laddningsneutralisation gör tillsatsen av en fällningskemikalie att dess positivt laddade metalljon neutraliserar den negativa laddningen (Svenskt Vatten, 2010a; Crittenden m.fl., 2012). Reaktionen sker mycket fort, 0,01-1 sekund (Kemira Kemwater, 2003). Neutralisering av laddningen gör att föreningarna i vattnet kan slå sig samman till oladdade mikroflockar och växa till vid kontakt med varandra. Flockarna avskiljs sedan genom sedimentering och/eller

filtrering (Svenskt Vatten, 2010a). Är fällningskemikaliedosen för hög kan dock föreningarna få positiv laddning och därmed hålla sig stabila, vilket hämmar flockbildningen (Crittenden m.fl., 2012). Vid svepkoagulering sluts kolloider, suspenderade partiklar och lösta ämnen in av metallhydroxider, som bildas vid reaktion mellan fällningskemikaliens metalljon och vatten, genom adsorption (Svenskt Vatten, 2010a). Denna reaktion sker långsammare än laddningsneutralisation, 1-7 sekunder. De insvepta föroreningarna börjar sjunka och en stor del av återstående föroreningar sveps med nedåt (Kemira Kemwater, 2003). Laddningsneutralisation och svepkoagulering sker normalt samtidigt men den ena eller den andra kan dominera beroende på typ av fällningskemikalie och pH (Svenskt Vatten, 2010a). I vattenverken sker huvudsakligen svepkoagulering men laddningsneutralisation är mer effektivt att fälla ut föroreningar. Detta gör det viktigt med bra omblandning initialt för att öka sannolikheten att metalljonerna binds till föroreningarna istället för att reagera med vattenmolekylerna och bilda metallhydroxider (Kemira Kemwater, 2003).

Faktorer som påverkar flockningsbildningen är dosen fällningskemikalie, typ av fällningsmedel, pH-värdet under flockning, omrörningshastighet, flockningstid och temperatur (Svenskt Vatten, 2010a).

Fällningskemikalier

De vanligast förekommande fällningskemikalierna baseras på aluminium- och järnsalter, exempelvis aluminiumsulfat och järnklorid (Meyn, 2011). I Sverige är aluminiumsulfat vanligast, den är väl beprövad och kan köpas till lågt pris. Ju högre laddningen hos metalljonen är, desto effektivare flockning erhålls vilket är orsaken till att trevärda aluminium- och järnsalter används (Svenskt Vatten, 2010a). Detta är även orsaken till framställningen av förpolymeriserade produkter, exempelvis polyaluminiumklorid (PACl), med högre laddning än den enskilda aluminiumjonen vilket gör den effektivare på att neutralisera partikelladdningar (Kemira Kemwater, 2003). Vid Hofors vattenverk används polyaluminiumkloriden Pluspac s1465 med 7,3 vikt% aluminium och en basicitet på 64 vikt% (Feralco Nordic AB, 2014). När metallsalterna löser sig i vatten sker hydrolysreaktioner, hydroxylgrupper binds in, reaktioner som konsumerar alkalinitet och minskar den positiva laddningen hos metalljonen. Vid dessa reaktioner sjunker pH (Meyn, 2011). Vatten med låg alkalinitet kan därför kräva tillsats av alkalinitetshöjande ämne innan dosering av fällningskemikalie (Svenskt Vatten, 2010a). Detta behov är inte lika stort vid användning av förpolymeriserade produkter.

Vid tillsats av aluminiumsulfat kan reaktioner ske enligt Ekvation 4 (Kemira Kemwater, 2003).

$$Al_2(SO_4)_3 + 6HCO_3^- \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CO_2 + 3SO_4^{2-} \quad (4)$$

Tillsats av polyaluminiumklorid med motsvarande molmängd aluminium som i Ekvation 4 skulle kunna se ut enligt Ekvation 5 (Kemira Kemwater, 2003),

$$2Al(OH)_{1,5}Cl_{1,5} + 3HCO_3^- \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 3Cl^- \quad (5)$$

vilket därmed innebär en mindre sänkning av alkalinitet och pH. Detta beror på att det förpolymeriserade aluminiumsaltet redan innehåller OH^-, detta kallas basicitet, vilket gör att antalet vätejoner som frigörs per aluminiumatom är mindre än för ett icke-basiskt salt. Ju högre basicitet, desto mindre sänkning av pH (Kemira Kemwater, 2003).

Eftersom förpolymeriserade produkter inte behöver hydrolyseras först kan de reagera fortare i vattnet och kräver därmed kortare flockningstid (Meyn, 2011).

pH har betydelse för hur väl koaguleringsreaktionerna sker. pH bör dessutom hållas i ett intervall där metallhydroxiderna har så låg löslighet som möjligt för att minska koncentrationen restmetall (Svenskt Vatten, 2010a). Optimalt pH-intervall för aluminiumsulfat är 5,5- 7,7 och ungefär 5-8,5 för järnsalter. Polyaluminiumklorid är mindre känsligt för pH och kan därför användas i intervallet 4,5- 9,5 (Crittenden m.fl., 2012). Den positiva laddningen hos metallhydroxiderna ökar med minskat pH samtidigt som detta neutraliserar laddningen hos NOM, särskilt den hydrofoba NOM-fraktionen. Eftersom järnhydroxid går att använda vid ett lägre pH än aluminiumsulfat ger järnsalt bättre avskiljning av NOM än aluminiumsulfat. Lägre pH kräver dock större kemikaliedos först för att sänka pH och sedan för att höja det i utgående vatten för att minska korrosionsrisken (Svenskt Vatten, 2010a).

Olika NOM-fraktioner har olika egenskaper vad gäller exempelvis avskiljning genom koagulering och behov av fällningskemikalie. Hydrofoba fraktioner med hög molekylvikt tas lätt bort genom koagulering och halten avgör dosen fällningskemikalie då det är denna fraktion som står för mest laddning. Den hydrofila fraktionen har försumbar laddning (Fabris m.fl., 2008). I ett vatten med låg turbiditet är det halten NOM som bestämmer dosering av fällningskemikalie (Svenskt Vatten, 2010a).

Den optimala dosen fällningskemikalie liksom optimalt fällnings-pH fastställs antingen genom erfarenheter från praktisk drift eller genom laboratorieförsök, så kallade bägarförsök, utifrån bedömning av vattnets kvalitet efter rening som aluminiumrest, färg, organiskt material och turbiditet (Svenskt Vatten, 2010a). Bägarförsök har som syfte att efterlikna rådande förhållanden i ett vattenverks koagulerings-flockuleringsprocess. I ett första steg simuleras koaguleringsprocessen genom snabb inblandning av fällningskemikalie i råvattnet. Vanligtvis sänks därefter omrörningshastigheten vilket simulerar flockning för att slutligen låta vätskan stå orörd och låta sedimentera och därefter filtrera den klara vätskan vid ytan. Genom att blanda in olika doser fällningskemikalie till ett vatten och analysera för turbiditet, eller som i detta projekt DOC, kan den dos som ger bäst reducering identifieras. Avskiljningen ökar med ökad dos för att vid en viss dos avta igen (Crittenden m.fl., 2012).

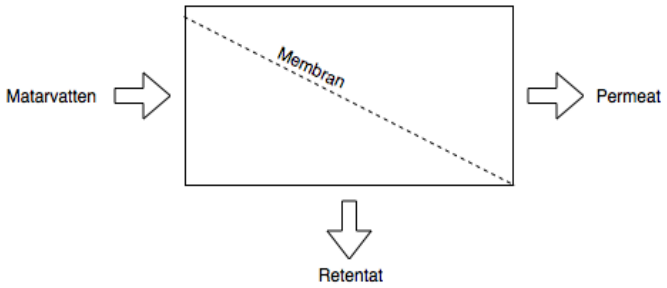
Kontaktfiltrering

Vid kontaktfiltrering, eller direktfiltrering, sker flockning och separering i samma enhet, ett sandfilter, och för denna process krävs mycket kortare flockningstider än vid konventionell flockning. Nackdelen med den korta flockningstiden är att mer restflock slipper igenom filtret än vid användning av en konventionell anläggning med separata flocknings-, sedimenterings- och filtreringssteg. Vid kontaktfiltrering krävs därmed ofta ett efterföljande steg i form av kol- eller långsamfilter för att fånga upp dessa. Fällningskemikalien doseras i vattenledningen som går in till filtren. Används uppströmsfilter som i Hofors sker flockning och separation i filterbädden, i annat fall sker flockningen ovanför filterbädden (Svenskt Vatten, 2010a). Filtermaterialet har en sileffekt som gör att partiklar större än porerna stannar, men avlägsnande av föroreningar sker även genom adsorption. Under filterförloppet minskar filtrets porvolym och genomsläpplighet och tryckförhållanden förändras. När motståndet i filtret byggts upp till ett visst värde backspolas filterbädden.

Dosen fällningskemikalie är viktig eftersom för låg dos kan leda till höga restmetallkoncentrationer och otillräcklig reducering samtidigt som för hög dos kräver tätare backspolning för att inte orsaka filtergenombrott (föroreningar tränger igenom filtret) och större mängder slam (Meyn, 2011).

3.3.2 Membranteknik

Membrantekniken är en separeringsteknik som bygger på skillnaden i permeabilitet mot olika föreningar i vattnet. Matarvatten, orenat vatten, pumpas mot den semipermeabla membranytan, vilket innebär att vissa ämnen i vattnet lätt passerar membranytan medan andra ämnen har svårare att passera eller inte kan passera alls. Detta ger upphov till koncentrat (retentat) bestående av impermeabla komponenter och renat vatten (permeat) bestående av permeabla komponenter (Figur 5) (Crittenden m.fl., 2012).



Figur 5. Schematisk bild av vattenrening med membranfilter.

Det finns fyra typer av tryckdrivna membranfilter; mikrofilter (MF), ultrafilter (UF), nanofilter (NF) och omvänd osmos (RO). Dessa skiljer sig åt med avseende på vad de avskiljer, drifttryck och nominell porstorlek. Membranen kan sedan delas in i två klasser; lågtrycksmembran (MF och UF) och högtrycksmembran (NF och RO) (Crittenden m.fl., 2012).

MF och UF har porstorlekar större än 0,1 μm respektive 0,01-0,1 μm. Med dessa membran avskiljs suspenderade ämnen som alger, bakterier, protozoer, virus och kolloider. Tekniken bygger främst på storleksexkludering men även adsorption och kakbildning har betydelse. Med högtrycksmembran (NF och RO) avskiljs utöver suspenderade ämnen även lösta ämnen som exempelvis humusämnen och olika joner. Dessa tekniker bygger på diffusion. Effektiviteten beror därmed på koncentrationen av lösta ämnen i matarvattnet, tryck och flux (ett mått på flödet över membranytan). Eftersom det är diffusionsprocesser som styr transporten över membranet definieras avskiljningsförmågan i molekylvikts-cut-off (*molecular weight cut-off*, MWCO) istället för porstorlek, det vill säga minsta molekylvikt som avskiljs (Crittenden m.fl., 2012; Svenskt Vatten, 2010b). NF kan ge hög reducering av NOM, för UF krävs ett försteg med koagulering, det vill säga direktfällning (Lavonen, 2015).

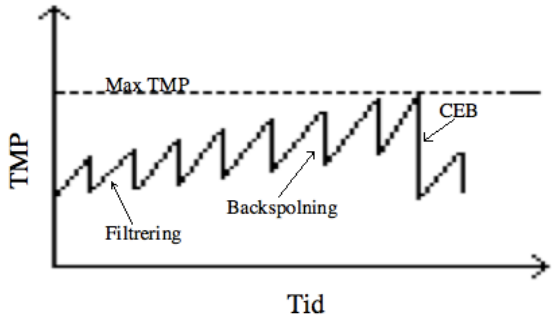
Det finns två olika typer av filtreringsstrategier: cross-flow och dead-end. Cross-flow används vid flöde inifrån och ut och är vanligast hos högtrycksmembran (Svenskt Vatten, 2010b). Matarvattnet strömmar då parallellt med membranytan vilket motverkar ackumuleringen av föroreningar på membranytan. Det uppstår även ett tvärflöde som gör att vatten filtreras genom membranet vilket ger permeat. Retentatet recirkuleras som matarvatten. Vid dead-end-filtrering som är vanligast hos lågtrycksmembran sker allt flöde vinkelrätt mot membranytan. Retentatet stannar därmed kvar på matarvattensidan och föroreningar ackumuleras lätt på membranytan (Crittenden m.fl., 2012).

Fortsättningsvis beskrivs endast ultrafiltermembran även om flera principer är desamma för övriga membrankategorier.

Vanligaste utformningen på UF är hålfibermembran, men det förekommer även andra utformningar som exempelvis keramiska membran utformade som rör med många parallella kanaler inuti. Vid filtrering med hålfiber sker filtreringen då vattnet passerar genom fiberväggarna antingen inifrån och ut eller utifrån och in. Tusentals hålfiber packas i moduler vilket ger stor membranarea på liten golvyta (Crittenden m.fl., 2012).

Då koncentrationen av suspenderade ämnen ökar på retentatsidan ökar trycket över membranet för att uppehålla konstant flux (flöde över membranet). Tryckskillnaden mellan retentat- och permeatsidan kallas transmembrantryck (*transmembrane pressure*, TMP) och ligger vanligtvis i intervallet 0,2-1 bar för ultrafilter (Crittenden m.fl., 2012).

Membranfiltrering sker i en cykel om två steg: ett filtreringssteg och ett backspolningssteg. Vid backspolning används luft eller permeat som spolas baklänges för att få bort föroreningar som har ackumulerat på filtren. Backspolning tar dock inte bort alla föroreningar vilket leder till kontinuerlig minskning i permeabilitet vilket kallas fouling. För att motverka fouling tillsätts kemikalier vid backspolning emellanåt, vilket kallas kemiskt förstärkt backspolning (*chemically enhanced backwash*, CEB). TMP går då tillbaka till sin ursprungliga nivå (Figur 6) (Crittenden m.fl., 2012).



Figur 6. Förändring i transmembrantryck (TMP) över tid för filter i driftläge konstant flux. Modifierad från (Crittenden m.fl., 2012).

Fouling uppstår till följd av partiklar som blockerar porerna, adsorption av föroreningar inne i porerna eller uppbyggandet av en så kallad filterkaka av ämnen som är så stora att de inte får plats i porerna och därför stannar kvar på membranytan. Filterkakan kan bidra till förbättrad filtrering eftersom filterkakan kan hålla kvar föreningar som är mindre än membranets porstorlek. Den mest problematiska typen av fouling orsakas av NOM som adsorberar till membranytan. Ett alternativ för att motverka detta är förbehandling genom koagulering men de kemiska egenskaperna hos membranet är också av betydelse Är membranytan exempelvis hydrofob skyr membranet vatten och föroreningar i vattnet ackumulerar då vid membranytan för att minimera kontakten mellan vatten och membran. Är ytan hydrofil, är risken för fouling mindre. En annan faktor är membranets ytladdning. NOM är oftast negativt laddat liksom de flesta UF. Genom att öka den elektrostatiska repulsionen kan fouling motverkas. Detta kan göras genom en höjning av pH då högre pH ökar den negativa laddningen hos både membran och DOC. Även vattnets kvalitet har betydelse för fouling. Exempelvis kan kalciumjoner fungera som positivt laddade bryggor mellan membranytan och NOM vilket ökar adsorptionen av NOM och därmed risken för fouling. Även metaller som järn och mangan kan fälla ut och orsaka fouling (Crittenden m.fl., 2012).

4 METOD

För att få en uppfattning om råvattenkvaliteten i Hyen har förändrats genom åren studerades historiska data över färgtal som har samlats in vid Hofors vattenverk. Eventuella samband med nederbörd och vattenföring undersöktes för att eventuellt kunna förklara variationer. Denna analys gjordes för att få en förståelse för när problem vid beredningen av dricksvatten i Hofors uppstår (se kapitel 4.1).

För att undersöka huruvida införandet av ett beredningssteg med direktfällning på ultrafiltermembran kan ge bättre vattenkvalitet främst med avseende på avskiljning av DOC och absorbans jämfört med nuvarande uppströmssandfilter, genomfördes försök i laboratorie- och pilotskala (kapitel 4.3 respektive 4.4). Analysresultat från dessa försök jämfördes med resultat från den nuvarande reningsprocessen (kapitel 4.2).

4.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET

Färgtal har kontinuerligt analyserats vid Hofors vattenverk långt tillbaka (i genomsnitt 170 gånger per år sedan 1997). Råvattnets synliga färg analyseras på Hofors vattenverk med hjälp av en spektrofotometer, HACH DR/2010 vid 455 nm. All tillgänglig data över färgtal i Hyen användes för att undersöka om det 1) finns någon ökande trend, 2) finns samband mellan färgtal och nederbörd (den kumulativa summan nederbörd för fem dagar), och 3) finns samband mellan färgtal och total stationskorrigerad vattenföring. Data över dygnsnederbörd för Hofors hämtades från SMHI Öppna data Meteorologiska observationer (SMHI, u.å.a). Data över total stationskorrigerad vattenföring i Hyen hämtades från SMHI Vattenwebb (SMHI, u.å.b). Total stationskorrigerad vattenföring är modellberäknad vattenföring vid utloppet som korrigerats med mätdata och tar hänsyn till att flödet är reglerat (SMHI, 2014).

Eftersom färgtal idag används som ett mått på halten organiskt material i vattnet vid Hofors vattenverk undersöktes det hur väl färgtalet beskrivs av TOC, men även av total koncentration järn. Till denna jämförelse användes data från externt analyserade prover (Eurofins) (färgtal vid 410 nm).

4.2 UTVÄRDERING AV NUVARANDE RENINGSPROCESS

I perioder med höga färgtal har problem uppstått i driften som genomträngning av flockar i sandfiltren, höga koncentrationer restaluminium efter sandfiltren samt mer frekvent spolning av filtren. Sambandet mellan färgtal och restaluminium undersöktes därför. Data från 2007-2015 användes i analysen.

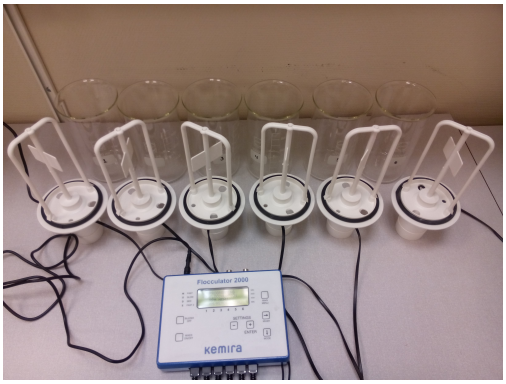
Oktober 2014 till maj 2015 har vattenprover med avseende på NOM tagits vid fyra provpunkter i Hofors vattenverk: inkommande råvatten, efter sandfilter, efter kolfilter samt utgående dricksvatten, det vill säga efter desinficering (UV och klor) och tillsats av lut (se Figur 1). Ytterligare provtagning gjordes i denna studie. Alla vattenprov har filtrerats omgående eller vid ankomst till SLU med Sartorius vakuumfiltreringsutrustning genom brända glasfiberfilter med porstorlek 0,7 μm (GF/F Whatman) som först sköljts med cirka 150 ml destillerat vatten (15,0 MΩ 22°C) och 50 ml provvatten. Filtreringen gjordes för att erhålla den fraktion organiskt kol som motsvarar DOC. Som nämnts i kapitel 3.2.1 definieras DOC egentligen som den fraktion av TOC som passerar genom ett 0,45 μm filter, men andelen partikulärt organiskt kol (POC) antas här vara försumbar. Proverna har sedan analyserats DOC, fluorescens, absorbans och i några fall för TOC.

Utifrån absorbans och DOC beräknades SUVA och med resultat från fluorescensresultaten beräknades fluorescensindexen FI, HIX och FR. En PARAFAC-modell togs fram av Kathleen Murphy på Chalmers tekniska högskola med fluorescensresultat från vattenprover tagna i den nuvarande beredningsprocessen samt från försök med ultrafiltermembranpilot. Variationen i DOC, absorbans, SUVA, index och PARAFAC-komponenter under beredningsprocessen studerades. Även samband mellan olika NOM-indikatorer som absorbans, DOC och PARAFAC-komponenter undersöktes.

4.3 BÄGARFÖRSÖK

Bägarförsök gjordes för att identifiera de doser Pluspac s1465 som gav bäst resultat utifrån ett antal uppställda kriterier (kapitel 4.3.1). De framtagna doserna skulle användas i inledande försök med direktfällning på ultrafiltermembranpilot för att identifiera förhållanden som ger bättre reducering av DOC och absorbans än direktfällning på sandfilter i den nuvarande reningsprocessen. Proverna filtrerades direkt efter den snabba inblandningen för att simulera direktfiltering.

Till bägarförsöken användes en Flocculator 2000 från Kemira bestående av sex enlitersbägare med omrörare med iställningsbar omrörningshastighet och omrörningstider (Figur 7). Bägarna fylldes med 1000 g råvatten uppvägt med hushållsvåg. Vald dos fällningskemikalie tillsattes med en micropipett och därefter startades omrörningen vid 300 rpm i 45 sekunder. Doseringen av Pluspac s 1465 gjordes med utgångspunkten att doseringen i vattenverket idag är 28 ml m^{-3} då färgtalet ligger omkring 30 mg Pt L^{-1} och 48-52 ml m^{-3} då färgtalet ligger omkring 60 mg Pt L^{-1}. Beräkning av micropipettens mätosäkerhet redovisas i APPENDIX B. Vid några försök gjordes en pH-justering. Då blandades utspädd saltsyra eller lut i vattnet vid 300 rpm i 30 sekunder innan tillsats av fällningskemikalie. Beräkning av moltillsats syra och bas redovisas i APPENDIX B. Efter alla tillsatser och omblandning filtrerades vattnet på två olika sätt beroende på vidare analys. Prover som skulle analyseras för pH, turbiditet och restaluminium filtrerades genom ett veckat Munktellfilter kvalitet V5 med partikelretention på åtta till tio µm (VWR, u.å.). Prover som skulle analyseras för DOC och absorbans filtrerades med 0,7 µm glasfiberfilter (kapitel 4.2).



Figur 7. Utrustning, flockulator, för bägarförsök bestående av omrörare, bägare och dosa för inställning av omrörningshastighet och tid.

Bägarförsöken gjordes vid sex tillfällen med råvatten från Hyen taget vid tre tillfällen. Alla försök gjordes därmed inte på precis samma vatten, men någon större förändring antogs inte ske under den period som försök pågick, november och december 2015.

Innan varje försök mättes pH, temperatur och turbiditet på råvattnet och detta analyserades även för DOC, absorbans och fluorescens.

Reducering av DOC, absorbans och turbiditet undersöktes men även variation i koncentration restaluminium och pH.

4.3.1 Urval – optimal dos fällningskemikalie

För att välja ut den dos fällningskemikalie som utifrån bägarförsöken var intressant att utgå från vid pilotförsöken ställdes två urvalskriterier upp: 1) procentuell reducering av absorbans > procentuell reducering av absorbans vid direktfällning på sandfilter i nuvarande reningsprocess och 2) restaluminiumkoncentration <0,1 mg/l. Det första kriteriet utgår från att bägarförsöken är mest jämförbara med direktfällning på sandfilter och målet med den nya processen är att den ska ge minst lika bra kvalitet som den nuvarande. Det andra kriteriet har sin grund i att gränsvärdet för totalhalten aluminium i dricksvatten hos användaren är 0,1 mg Al L^{-1} (Livsmedelsverket, 2001).

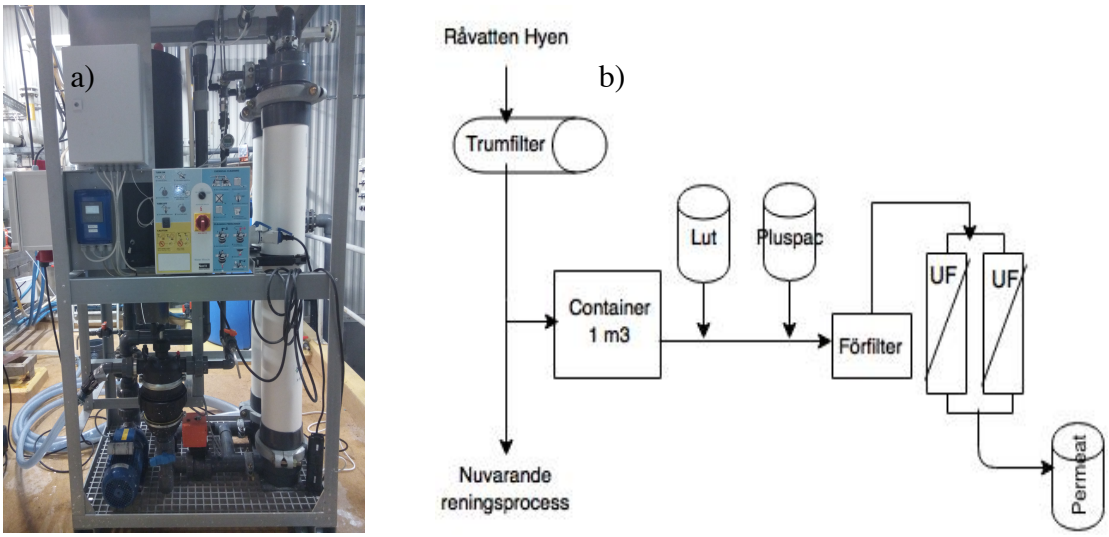
4.4 DIREKTFILTRERING PÅ UF-MEMBRAN

Membranpiloten som användes var en Water Miracle från Pentair utrustad med ett partikelfilter med porstorlek 300 µm samt två hålfiberultrafiltermembranmoduler, Aquaflex 40, med en area på 40 m^2 vardera. Membranen som har en nominell porstorlek på 20 nm är hydrofila och sammansatta av polyvinylpyrrolidon och polyetersulfon (Pentair, 2015). Filtreringen sker inifrån och ut (Pentair, u.å.) och det går att köra i feed-and-bleed-läge (en del av retentatet går till avlopp) med ett mindre crossflow eller i dead-end läge med regelbunden backspolning (Pentair, 2015). Piloten har en flux på mellan 32 och 44 l/m^2h och en produktionskapacitet på 2000-3000 l/h (NORIT Process Technology B.V., 2013). Sensorer placerade före och efter membranmodulerna mäter tryck, flöde och temperatur. Sensorerna är kopplade till en logger. Piloten är även utrustad med två provtagningskranar: en för matarvatten och en för permeat.

Totalt har sex olika provtagna försök genomförts med membranpiloten sedan 2015 varav tre utfördes av Karolina Stenroth på Gästrike Vatten AB utanför detta examensarbete. Ytterligare försök var tänkta att utföras i detta examensarbete, men tekniska problem förhindrade det. Vid samtliga försök har vatten pumpats via en plasttank på 1000 m^3 till partikelfiltret och vidare in i membranen. Permeatet samlades upp i en permeattank på 0,1 m^3 från vilken en slang gick ut i toppen för utflöde av bräddat permeat. Backspolning gjordes var 10:e minut under 15 sekunder med permeat som pumpades baklänges från permeattanken och ut som avlopp. Vid indikation från tvättindikatorn gjordes kemtvätt av membranen. Försök med membranpiloten genomfördes enligt Tabell 2.

Tabell 2. Tillvägagångssätt vid försök med ultrafiltermembran

Försök	Datum	Tillvägagångssätt
1	2015-03-18	Piloten inkopplad på enbart råvatten. Dead-end-filtrering. Genomfört av Gästrike Vatten AB.
2	2015-05-18	Piloten inkopplad efter inblandning av CO_2, NaOH och fällningskemikalie men före sandfilter i nuvarande beredningsprocess. Samma dos fällningskemikalie i piloten som för hela vattenverket. Dead-end-filtrering. Genomfört av Gästrike Vatten AB.
3	2015-10-28	Piloten inkopplad på samma sätt som vid försök 2. Piloten går dock med minskat flöde och ökat TMP. Dead-end-filtrering. Genomfört av Gästrike Vatten AB.
4	2016-01-19	Nya membran installerade. Piloten kopplad från råvattenledningen till plasttanken. Därifrån pumpades det vidare till membranpiloten. På matarvattenslangen mellan plasttanken och piloten kopplades det på en slang för fällningskemikalie, Pluspac s1465 (Figur 8). Doseringen styrdes med pumpfrekvens och slaglängd på doserpumpen. För att beräkna dosen fällningskemikalie mättes tiden det tog att fylla ett 10 ml mätglas. Piloten fick gå med fällningskemikalie ett flertal timmar innan vattenprov togs. Därefter gjordes kemtvätt med kalciumhypoklorit som minskar fouling till följd av bakterieväxt på membranet, lut för avlägsnande av organiska beläggningar, samt saltsyra för att lösa upp utfällda metaller. Cross-flow-filtrering.
5	2016-01-20	Som försök 4 men med annan dos fällningskemikalie. Cross-flow-filtrering.
6	2016-01-20	Som försök 4 och 5 men med annan dos fällningskemikalie. Cross-flow-filtrering.



Figur 8. Water Miracle membranpilot utrustad med två UF-membran, Aquaflex 40 (a) samt principskiss av inkopplingar och utrustning vid försök 4-6 med membranpilot genomförda i detta examensarbete (b).

Matarvatten och permeat filtrerades genom 0,7 µm glasfiberfilter (kapitel 4.2). Proverna analyserades för DOC, absorbans och fluorescens. Utifrån detta beräknades SUVA, index och förekomst av identifierade PARAFAC-komponenter utvärderades med hjälp av framtagen PARAFAC-modell.

Förändringen i DOC, absorbans, SUVA, index och PARAFAC-komponenter i permeat i förhållande till råvatten jämfördes med prover tagna efter sandfilter vid samma tillfälle som pilotförsöken genomfördes.

Utöver DOC, absorbans och fluorescens gjordes en extern analys av bland annat turbiditet, färgtal, restaluminium och COD på prover tagna i råvatten, vatten efter sandfilter, matarvatten och permeat. Dessa parametrar var ytterligare hjälp vid utvärdering av försöken.

4.5 ANALYS AV VATTENPROV

Analys av vattenprover gjordes på plats i Hofors vattenverk och på Sveriges lantbruksuniversitet (SLU). Externa analyser gjordes av Eurofins.

4.5.1 Analyser på Hofors vattenverk

pH

pH mättes med en pH-elektrod SenTix 949 av märket PLUS. Kalibrering gjordes dagligen.

Turbiditet

Turbiditet mättes med turbiditetsmätare Hach 2100Qis. Innan mätning rengjordes provflaskan och en tunn hinna med silikonolja ströks på för att täppa igen eventuella repor. Flaskan vändes några gånger. För varje prov upprepades mätningen minst fyra gånger och ett medelvärde för dessa beräknades.

Restaluminium

Restaluminium mättes med spektrofotometer Hach DR/2010. Till 50 ml provvatten tillsattes en reagenspulverkudde med erichrome cyanine R (ECR) och detta blandades om i 30 sekunder. En bufferreagenskudde innehållande hexametylentetramin tillsattes därefter och allt blandades om. Lösningen fördelades på två 25 ml fyrkantiga kyvetter i vilken den ena tillförts två droppar maskeringsreagenslösning. Då aluminium finns i provet färgas lösningen rödorange. Mycket aluminium ger rosalila färg. Kyvetterna skakades om och fick sedan stå fem minuter. Kyvetten med maskeringslösning ändrar då färg mot mer orange. Spektrofotometern nollställdes med kyvett med maskeringslösning och därefter mättes aluminiuminnehållet i den andra kyvetten. Detektionsgränsen var 0-0,22 mg Al/l och mätosäkerheten ±0,004 mg Al/l.

4.5.2 Analyser på SLU

Analys av DOC, absorbans och fluorescens genomfördes på forskningslaboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö vid SLU, Uppsala.

DOC

Analys av DOC gjordes med en Shimadzu TOC-VCPH Analyzer och tillhörande automatisk provväxlare. En kalibreringskurva erhölls med fem olika koncentrationer av en standardlösning innehållande 20 ppm kaliumväteftalat (KHftalat) 0-20 mg C/l. För kontroll av analysen gjordes vid varje analystillfälle dubbla mätningar med 10 ppm etylendiamintetraättikssyra (EDTA). För de mätningar som gjorts under projekttiden låg resultaten på 9,9± 0,2 mg C/l (medel±standardavvikelse) med max- och minvärden på 10,1 respektive 9,6 mg C/l. Som blankprov användes ultrarent vatten (MilliQ, 18,2 MΩ). Mätosäkerheten i DOC antas därmed vara 0,2 mg C/l.

Före analys tillsattes 200 µl 2 M HCl till vattenproverna för att erhålla pH under 2. Detta gör att allt oorganiskt kol i form av karbonater och vätekarbonater omvandlas till koldioxid vilken avdrivs genom luftning med koldioxidfri luft i instrumentet (Ekvation 6 och Ekvation 7). Därmed återstår endast organiskt kol i proverna.

$$Me_2CO_3 + 2\mathrm{HCl} \rightarrow CO_2 + 2MeCl + H_2O \quad (6)$$

$$\mathrm{Me}\mathrm{H}CO_3 + \mathrm{HCl} \rightarrow CO_2 + MeCl + H_2O \quad (7)$$

Efter luftning av provet förbränns det organiska kolet som är kvar till koldioxid som mäts. Resultatet ges i form av en peak vars area är proportionell mot provets TOC-eller DOC-koncentration beroende på om provet är filtrerat eller ej. Ekvationen som utrycker förhållandet mellan TOC och peakarean erhålls med kalibreringskurvan (Shimadzu corporation, 2003). Instrumentet gjorde tre replikat för varje prov och beräknade utifrån dessa ett medelvärde. I de fall variationskoefficienten var större än 2 % gjordes ytterligare replikat, dock inte mer än totalt fem stycken för varje prov.

4.5.2.1 Absorbans och fluorescens

Absorbans- och fluorescensmätningar gjordes simultant på filtrerade vattenprover med en Horiba Scientific Aqualog Hobin Yvon. Analyserna gjordes i en 1 cm kvartskyvett, främst med hjälp av automatisk provväxlare ASX-260 AutoSampler CETAC, men vid några tillfällen gjordes mätningarna manuellt. Absorbansen mättes i intervallet 240-450 nm, emission vid 213-619 nm och excitation vid 240-450 nm. Fluorescensanalyserna gjordes vid olika integrationstider för att minimera brus. Integrationstiden väljs utifrån DOC-koncentrationen där låg DOC-koncentration kräver högre integrationstid än hög DOC-koncentration. Integrationstider på mellan en och tio sekunder användes i detta projekt.

Absorbansmätningarna antogs ha en mätosäkerhet på ±2%.

För alla EEM-matriser gjordes fyra korrigeringar innan beräkning av index: 1) subtraktion av blank som uppmätts med en RM-H_2O-kyvett (Starna scientific) för att ta bort vatten-raman-signalen, 2) med excitations- och emissionskorrigeringsfaktorer specifika för instrumentet för att ta hänsyn till instrumentspecifik detektionskänslighet, 3) för så kallade inner filter effects med hjälp av absorbansen och 4) genom att ersätta värden till följd av Rayleigh- spridning med noll (Lavonen, 2015).

Från erhållna 3DEEM:s beräknades HIX, FI och FR och med hjälp av absorbansen och DOC-koncentrationen beräknades SUVA.

Analys av 3DEEM:s gjordes även med den framtagna PARAFAC-modellen. Modellen gjordes i MATLAB med verktygslådan drEEM 0.3.0. På all data tillämpades begränsningen att ett värde ej får vara negativt och modellen validerades genom ”split-half” analys.

Med hjälp av modellen identifierades ett antal komponenter som motsvarar fluoroforer eller grupper av fluoroforer. Fraktionen av varje identifierad komponent i varje enskilt vattenprov beräknades med modellen givet som fluorescensintensitet. För att erhålla resultat i raman-enheter och rätt förhållande mellan olika integrationstider dividerades fluorescensintensitetsmaximum (F_{max}) för varje komponent och prov med raman-arean för blankprovet med samma integrationstid som analyserat prov. F_{max} jämfördes sedan mellan de olika reningsstegen för att få en uppfattning om hur den relativa koncentrationen av varje komponent förändrades.

För att få en uppfattning om vilken typ av organiskt material som komponenterna utgör gjordes en jämförelse med komponenter identifierade i tidigare studier. Detta gjordes i den öppna databasen OpenFluor (OpenFluor, u.å.). Komponenter med minst 95 % överensstämmelse med de i detta projekt identifierade komponenterna filtrerades ut.

4.5.3 Statistiska analyser

För att statistiskt verifiera trender i råvattnets färgtal användes Mann-Kendalls icke parametriska test samt Sens lutning (APPENDIX C). Linjär regression var inte lämpligt att använda då det finns både ökningar och minskningar i färgtal i datasetet (Miljostatistik.se, u.å.). Som indata användes hela tidsserien med färgtal för Hyens råvatten från 1997 till 2015.

Linjär regression med signifikansnivå $p<0,05$ användes för att analysera samband mellan följande variabler:

- färgtal som beroende variabel (den som påverkas) och nederbörd, total korrigerad vattenföring, TOC samt järn som oberoende variabel (den som påverkar)
- koncentrationen restaluminium som beroende variabel och färgtal som oberoende
- A254 och F_{max} för identifierade PARAFAC-komponenter som beroende variabler och DOC som oberoende variabel
- F_{max} för identifierade PARAFAC-komponenter som beroende variabel och A254 som oberoende variabel

För att statistiskt verifiera en förändring mellan två reningssteg gjordes tvåsidigt parat t-test. Detta kräver att data är normalfördelad (Miller & Miller, 2010) varför analysen endast gjordes på dataset som var normalfördelade. Normalfördelning testades med Anderson-Darling normalitetstest i statistikprogrammet Minitab. Data från två olika reningssteg antogs vara signifikant skilda då $p<0,05$ (APPENDIX C). För dataset som ej var normalfördelade undersöktes det om de var log-normalfördelade. Andra tester går att använda för dataset som inte uppfyller kravet på normalfördelning, detta gjordes dock inte.

Medelvärde, $\bar{x}$, (Ekvation 8) och spridningen från medelvärdet som standardavvikelse, s, (Ekvation 9) beräknades för de flesta variabler. För att kunna jämföra spridningen i resultat under en mätperiod mellan variabler med värden på olika skalor beräknades variationskoefficienten, CV, (Ekvation 10) som anger spridningen i förhållande till medelvärdet i procent (Miller & Miller, 2010).

$$\bar{x} = \sum x_i / n \tag{8}$$

där x_i är värdet för varje värde och n antalet mätningar.

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} \tag{9}$$

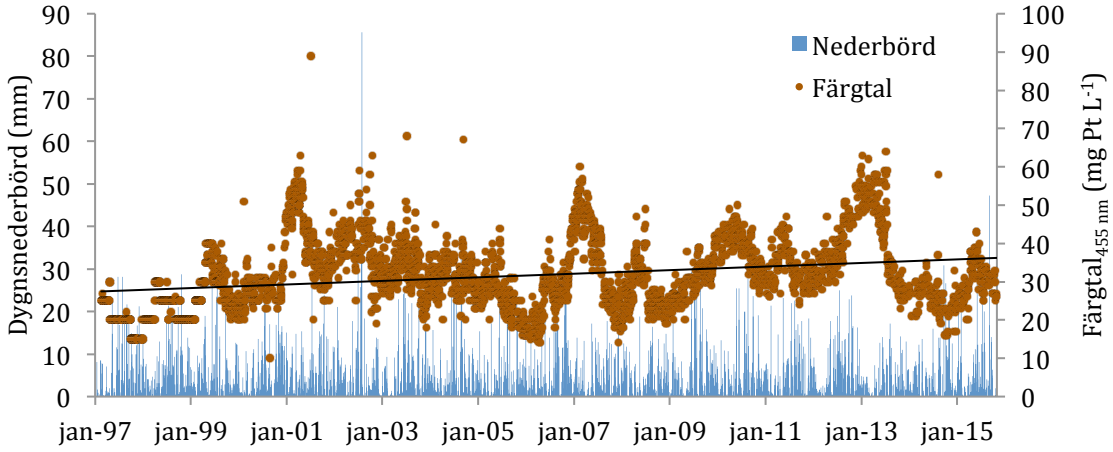
$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \tag{10}$$

5 RESULTAT

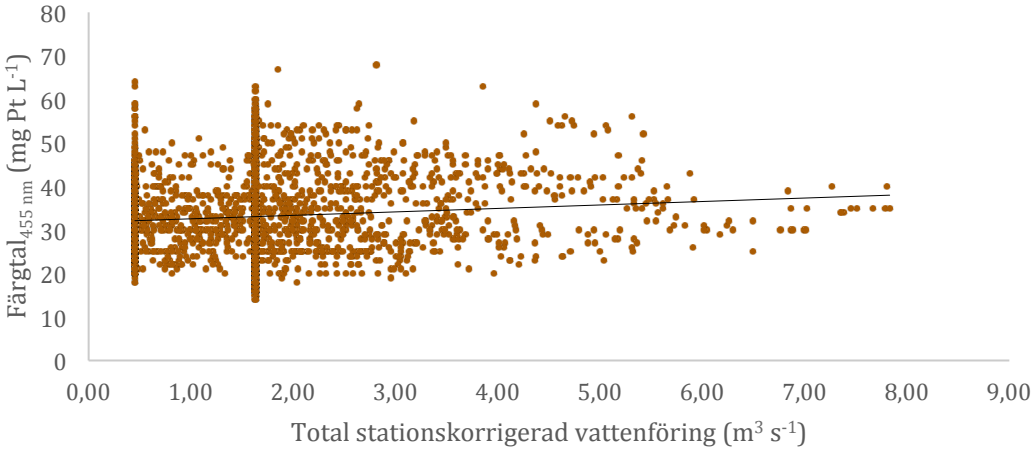
5.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET

Sedan bytet av råvattentäkt 1997 har färgtalet i Hyen fram till december 2015 varierat mellan 10 och 89 mg Pt L^{-1} med ett medel på 31 mg Pt L^{-1} (Figur 9). Några tydliga säsongsvariationer går inte att se (APPENDIX D). Trendanalysen med Mann-Kendalls icke parametriska trendtest visade på en signifikant positiv trend under perioden. Det är inga abrupta förändringar svängningar mellan de allra högsta och lägsta färgtalen utan det sker en gradvis uppgång eller nedgång.

Inget direkt samband mellan nederbördsmängd (samma dygn eller summan av nederbörd för fem föregående dygn) och färg kunde iakttas (Figur 9 och APPENDIX D). Däremot fanns ett svagt positivt samband mellan total korrigerad vattenföring och färg (regressionsanalys r^2=0,012; p<0,05) (Figur 10).



Figur 9. Tidsserie över dygnsnederbörd i Hofors och färgtal mätt vid 455 nm i råvatten från Hyen för perioden februari 1997 till oktober 2015. Färgtalen har mätts vid 455 nm (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015; SMHI, u.å.b).



Figur 10. Färgtal mätt vid 455 nm på råvatten från Hyen som funktion av total stationskorrigerad vattenföring vid Hyens utlopp för perioden januari 1999 till december 2013. Den svarta linjen är regressionslinjen för färgmätningarna med r^2=0,012; p<0,05 (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015; SMHI, u.å.b).

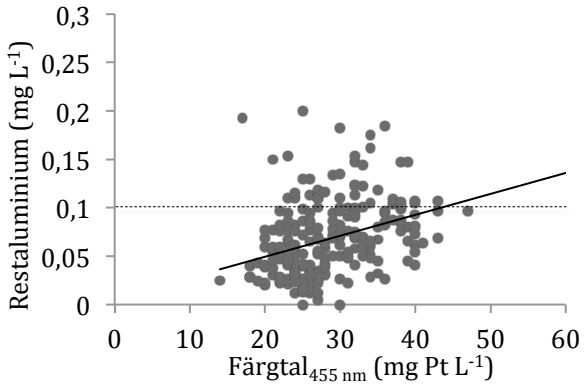
Regressionsanalysen av färgtal som funktion av TOC respektive järn visade på ett signifikant positivt samband ($p<0,05$) för båda parametrarna. Sambandet var något starkare mot järn som förklarade 64 % av variationen i färgtal medan TOC förklarade omkring 43 % av variationen (APPENDIX D). Järnkoncentrationen i Hyens råvatten var under perioden 2012-2015 i medel 0,09 mg/l.

5.2 NUVARANDE RENINGSPROCESS

I detta avsnitt används följande färgkodning för de olika reningsstegen i Hofors vattenverk: råvatten (blå), efter sandfilter (röd), efter kolfilter (grön) och efter desinfektion (lila) där efter desinfektion syftar på desinficering med UV och natriumhypoklorit samt justering av pH med lut. Analysresultat redovisas i sin helhet i APPENDIX E. Där redovisas även resultat för färgtal och COD_{Mn}.

Under 2015 varierade doseringen av Pluspac s1465 i Hofors vattenverk mellan 26 och 29 ml m^{-3} vilket motsvarar mellan 2,51 och 2,79 mg Al L^{-1}.

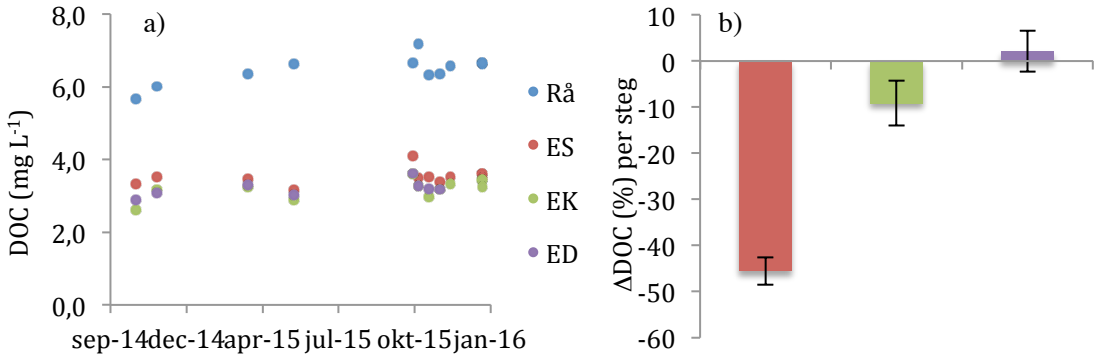
Regressionsanalys av koncentrationen restaluminium i vatten efter sandfilter som funktion av råvattnets färgtal visade på ett signifikant positivt samband ($r^2=0,11$, $p<0,05$) (Figur 11).



Figur 11. Koncentration restaluminium i vatten efter sandfilter som funktion av färgtal i råvattnet för perioden 2007-2015. Regressionslinjen (hel svart linje) har $r^2=0,11$, $p<0,05$ (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015). Den streckade linjen anger gränsvärdet för aluminium i dricksvatten hos användare (Livsmedelsverket, 2001)

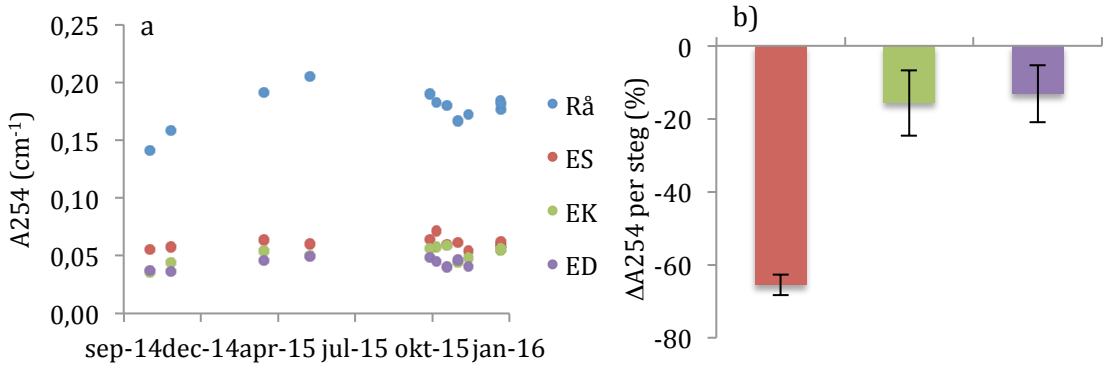
5.2.1 DOC, A254 och SUVA

Halten DOC i råvatten från Hyen var 6,5±0,4 mg C/l (medel±standardavvikelse) under perioden oktober 2014 till januari 2016. Variationen i halten DOC var störst vid denna provpunkt under perioden. Reduktionen av DOC i vattenverket var som störst vid direktfällning på uppströmssandfilter. Skillnaden mellan vatten efter sandfilter och vatten efter kolfilter samt vatten efter kolfilter och vatten efter desinfektion låg inom mätosäkerheten på 0,2 mg C/l vid majoriteten av mättillfällena. Den procentuella reduktionen varierade mest i kolfilter och efter desinfektion (Figur 12). För hela reningsprocessen var reduktionen av DOC under mätperioden mellan -48,0% och -54,4% (APPENDIX E).



Figur 12. Förändring i halten löst organiskt kol (DOC) över tid (a) och procentuell förändring i DOC i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) för fyra olika provpunkter i Hofors vattenverk tagna vid 12 tillfällen från oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). I januari 2016 togs inga prover på utgående dricksvatten, det vill säga efter desinfektion.

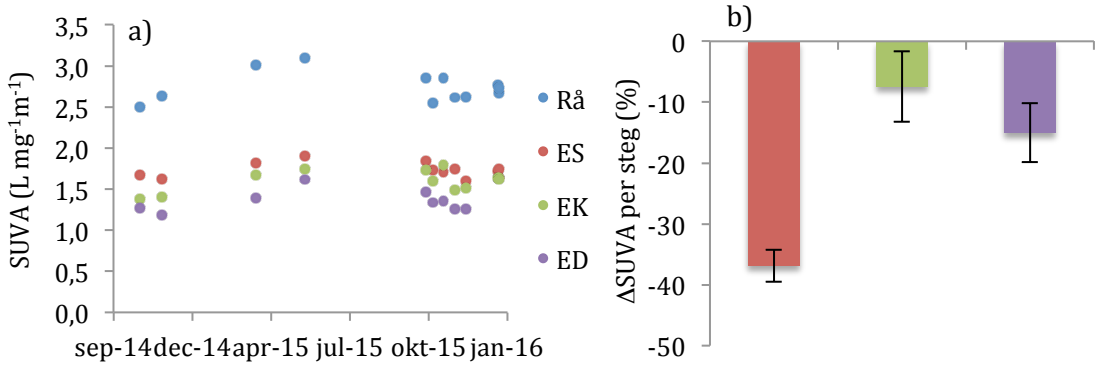
A254 var under mätperioden 0,18±0,02 cm^{-1} i råvattnet. Variationen i A254 var som störst vid denna provpunkt under mätperioden (Figur 13). Variationen i A254 var större än DOC i råvattnet, med en variationskoefficient på 9,0 % jämfört med 5,6 % för DOC (APPENDIX E). Även den procentuella reduceringen var större för A254 än för DOC. Som för DOC skedde störst reduktion av A254 vid direktfällning på uppströmssandfilter där reduceringsförmågan även var mest stabil. För hela reningsprocessen var reduktionen av A254 under mätperioden mellan 73,5 % och 77,1 % (APPENDIX E).



Figur 13. Förändring i absorbans mätt vid 254 nm (A254) över tid (a) och procentuell förändring i A254 i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) för fyra provpunkter i Hofors vattenverk tagna vid 12 tillfällen från oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). I januari 2016 togs inga prover på utgående dricksvatten.

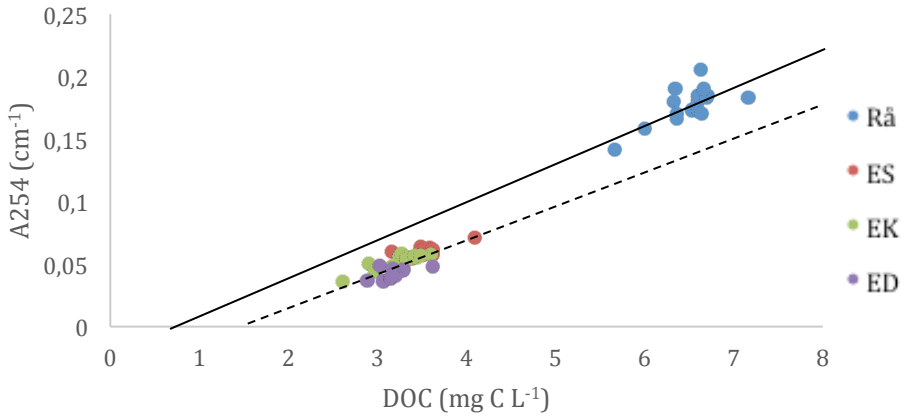
Råvattnets SUVA låg i medel på 2,7 $Lmg^{-1}m^{-1}$ under mätperioden vilket antyder att det är ett mer svårfällt vatten (SUVA<3 $Lmg^{-1}m^{-1}$) med en blandning av hydrofoba och hydrofila NOM-komponenter och olika molekylvikter. Vatten efter desinfektion har ett SUVA på ≤2 vilket indikerar innehåll av främst hydrofila, lågmolekylära och icke-humösa NOM-fraktioner (Karanfil m.fl., 2002; Edzwald & Tobiason, 1999). Värdet var

som högst på försommaren 2015 i råvattnet som en följd av högre A254. Störst minskning av SUVA i reningsprocessen skedde vid direktfällning på sandfilter (Figur 14).



Figur 14. Förändring i specifik UV-absorbans (SUVA) över tid (a) och procentuell förändring i SUVA i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) för fyra provpunkter i Hofors vattenverk tagna vid 12 tillfällen från oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). I januari 2016 togs inga prover efter desinfektion.

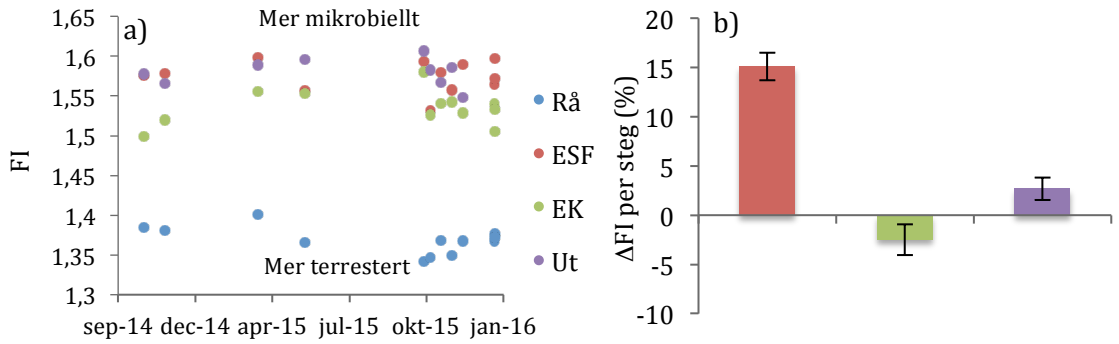
Analysen av sambandet mellan DOC och A254 i vatten från de fyra provpunkterna i Hofors vattenverk visar på en signifikant ($p<0,05$) ökad A254 vid ökad DOC-koncentration. Sambandet antyder också att det kan finnas DOC som inte kan mätas som A254 även om något sådant inte uppmättes. Förhållandet mellan A254 och DOC skiljer sig åt mellan råvattnet och vatten efter fällning. A254 mäts först vid högre DOC-koncentration i vatten efter fällning än i råvattnet vilket antyder att det främst är ämnen som absorberar som avskiljs. DOC-halten förklarar variationen i A254 bättre för prover efter fällning ($r^2=0,63$) än för råvattnet ($r^2=0,48$) (Figur 15).



Figur 15. Absorbans vid 254 nm (A254) som funktion av halten löst organiskt kol (DOC) för råvatten (Rå) från Hyen liksom tre provpunkter inne i Hofors vattenverk: efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). Den svarta heldragna linjen är regressionslinjen för råvattnet med $r^2=0,48$; $p<0,05$. Den svarta streckade linjen är regressionslinjen för provpunkterna inne i vattenverket med $r^2=0,63$; $p<0,05$. Prover togs oktober 2014 till januari 2016.

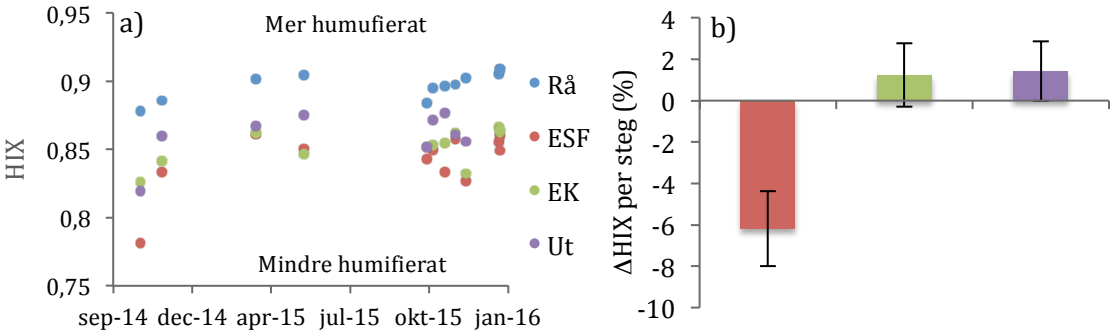
5.2.2 FI, HIX och FR

FI i råvattnet var 1,37±0,02 (medel±standardavvikelse) vilket innebär innehåll av mer terrestert NOM, nära det lägsta FI som rapporterats av McKnight m.fl. (2001) i vatten med organiskt material främst från terrestra källor. Det skedde en ökning i FI genom reningsprocessen i vattenverket vid jämförelse mellan råvatten och vatten efter desinfektion (1,58±0,02) vilket innebär att terrestert NOM avskildes bättre än mikrobiellt NOM. Störst förändring skedde i sandfiltret där FI ökade med ungefär 15 %. I kolfiltret minskade FI vilket indikerar större avskiljning av NOM med mikrobiellt ursprung i förhållande till sandfiltret alternativt tillförsel av terrestert NOM. I desinfektionssteget skedde åter en ökning (Figur 16). Ökningarna samt minskningen i FI under reningsprocessen var signifikanta ($p<0,0001$, t-test) (APPENDIX E).



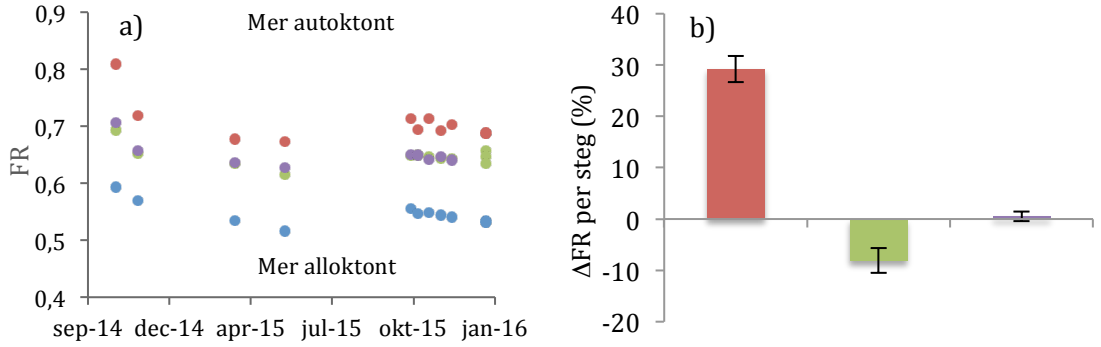
Figur 16. Förändring i fluorescensindex (FI) under reningsprocessen i Hofors vattenverk över tid (a) och som procentuell förändring i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), sandfilter (ES), kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED).

HIX i råvattnet var under mätperioden 0,90±0,01 (medel±standardavvikelse) vilket innebär högt innehåll av mer humifierat NOM eftersom kvoten varierar mellan 0 och 1. Värdet på HIX minskade i sandfiltret med cirka 6 % vilket innebär att reduceringen av humifierat NOM var effektivare än för icke-humifierat NOM. Efter kolfiltret och desinfektion ökade HIX ($p=0,01$, t-test). Lägst HIX erhölls efter sandfiltret i oktober 2014, ett värde som skiljer sig från övriga provtillfällen. Det var även i sandfiltret som variationen i HIX var som störst som en följd av det avvikande provet (Figur 17; APPENDIX E).



Figur 17. Förändring i humifieringsindex (HIX) under reningsprocessen i Hofors vattenverk över tid (a) och som procentuell förändring i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), sandfilter (ES), kolfilter (ED) och efter desinfektion (ED).

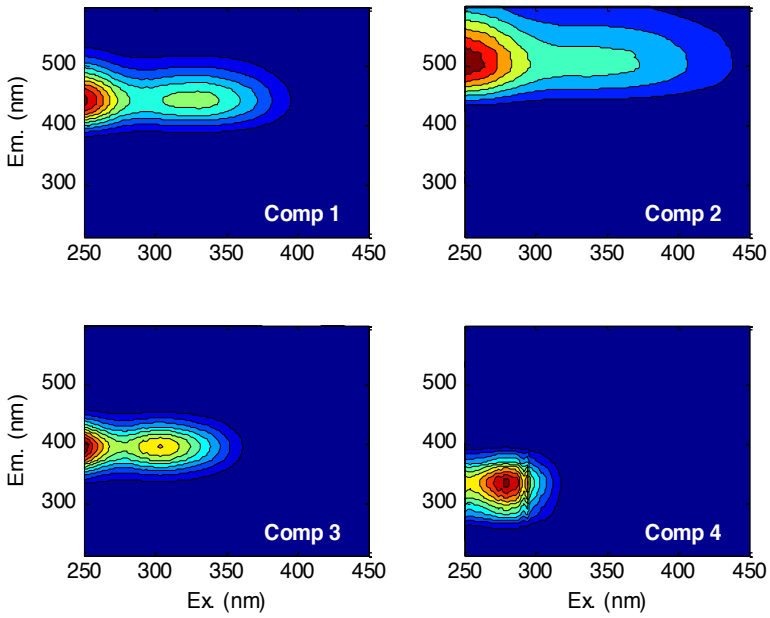
FR i råvattnet var under mätperioden 0,55±0,02 (medel±standardavvikelse) vilket innebär att NOM främst utgörs av äldre, alloktont material (Parlanti m.fl., 2000). FR ökade vid direktfällning på sandfilter under mätperioden vilket innebär en reduktion av äldre NOM. I kolfiltret minskade FR och därmed halten autoktont, yngre NOM. Någon förändring i vatten efter desinfektion jämfört med vatten efter kolfilter gick ej att se (Figur 18; APPENDIX E).



Figur 18. Förändring i freshness index (FR) under reningsprocessen i Hofors vattenverk över tid (a) och som procentuell förändring i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (blå), sandfilter (röd), kolfilter (grön) och efter desinfektion (lila).

5.2.3 PARAFAC-modell

Med hjälp av PARAFAC-modellen identifierades fyra olika komponenter. Dessa representerar olika grupper av fluoroforer som i större eller mindre utsträckning förekommer i det analyserade datasetet. Olika kombinationer av komponenterna ger därmed upphov till olika 3DEEM för varje vattenprov (Figur 19 och APPENDIX E).



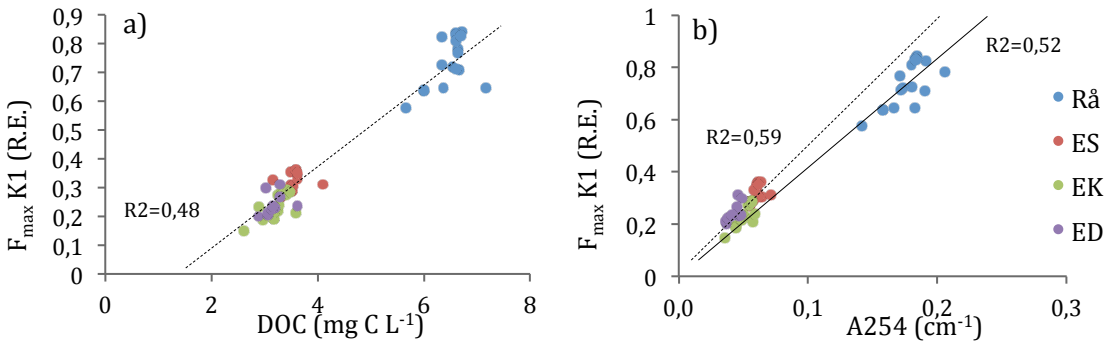
Figur 19. Konturplottar, så kallade fingeravtryck, för de fyra identifierade komponenterna från PARAFAC-modellering av fluorescens-emissions-excitationsspektrum. Färgskalan går från blått (låg intensitet) till rött (hög instensitet).

Identifierade PARAFAC-komponenter jämfördes med komponenter identifierade i tidigare studier med hjälp av den öppna databasen OpenFluor. Denna jämförelse visade att komponent 1-3 var humuslika från terrestra källor och komponent 4 proteinlik från autokton mikrobiell- och algproduktion (Tabell 3).

Tabell 3. Positioner för fluorescensmaximum för identifierade PARAFAC-komponenter i vattenprover tagna vid Hofors vattenverk samt jämförelse med liknande komponenter från tidigare studier och beskrivning av komponenterna. Värden inom parentes representerar dubbelpeak eller puckel

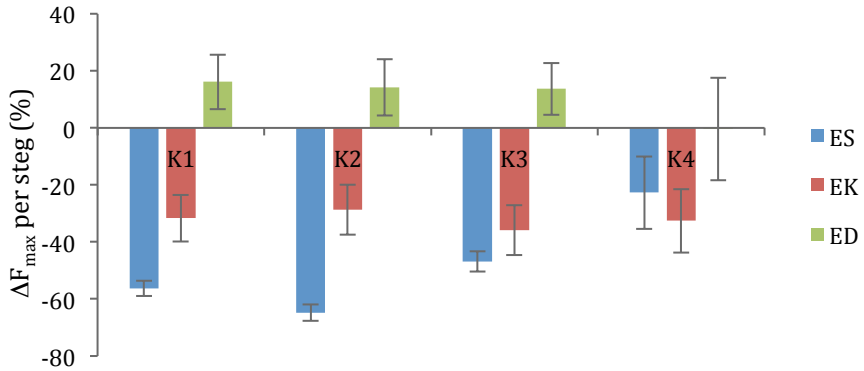
Komponent	**Ex_{max}/Em_{max} (nm)**	**Beskrivning, källa, överensstämmande komponent**
K1	<250(330)/442	Humusliknande komponent från terrestra källor. Kan vara produkt från nedbrytning av lignin Peak C1: <270(344)/435 (Murphy m.fl., 2014) Peak C1: <250(336)/441 (Stedmon m.fl., 2007a)
K2	<250 (336)/499	Humusliknande komponent från terrestra källor. Kan vara en nedbrytningsprodukt från fotokemisk nedbrytning av terrestert organiskt material Peak C2: <270(376)/504 (Murphy m.fl., 2014) Peak C2: <250(378)/504 (Stedmon m.fl., 2007a)
K3	<250 (292)/396	Humusliknande komponent från terrestra källor Peak C4: 310/396 (Murphy m.fl., 2014) Peak C2: <250(306)/396 (Stedmon m.fl., 2007b)
K4	280/334	Proteinlik komponent från autoktona producerade av mikrober och alger Peak C5: 280/315 (Stedmon m.fl., 2007b) Peak C7: 275/326 (Yamashita m.fl., 2010)

På samma sätt som för A254 och DOC förhåller sig PARAFAC-komponenterna till A254 och DOC på olika sätt för vattenprover före och efter fällning. Det fanns ett signifikant samband mellan F_{max} för alla identifierade PARAFAC-komponenter och DOC (linjär regression, $p<0,0001$, $r^2=0,48$; 0,28; 0,47 samt $p=0,0011$,$r^2=0,24$ för komponent 1-4) respektive A254 (linjär regression, $p<0,0001$, $r^2=0,59$; 0,59; 0,61; 0,43 för komponent 1-4) i vattenprover efter fällning (vatten efter sandfilter, efter kolfilter och efter desinfektion). I prover tagna på råvatten var sambandet med DOC endast signifikant för komponent 2 (linjär regression, $p=0,04$, $r^2=0,28$) och med A254 för komponent 1-3 (linjär regression, $p=0,002$, $r^2=0,52$; $p=0,0008$, $r^2=0,56$ samt $p=0,02$, $r^2=0,37$). Högre DOC respektive A254 gav högre F_{max} i dessa prover. Sambanden antyder att DOC kan uppmätas utan närvaro av en enskild PARAFAC-komponent, men detta gäller inte för A254. Det är därmed inte någon av komponenterna som utgör hela DOC-fraktionen. A254 beskrev variationen i F_{max} bättre än DOC. Sämst samband mellan F_{max} och DOC respektive A254 erhölls för komponent 4 (Figur 20, APPENDIX E).



Figur 20. Fluorescensintensitetsmaximum (F_{max}) givet i ramanenheter (R.E.) för PARAFAC-komponent 1 som funktion av halten löst organiskt kol (DOC) (a) samt absorbans mätt vid 254 nm (A254) (b) för råvatten från Hyen (Rå) liksom tre provpunkter inne i Hofors vattenverk: efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). Hel svart regressionslinje är för råvatten, streckad linje för prover efter fällning. För regressionslinjerna gäller $p<0,05$. Prover togs oktober 2014 till januari 2016.

Det skedde en reduktion av samtliga PARAFAC-komponenter genom reningsprocessen i Hofors vattenverk. Direktfällning på sandfilter reducerade 32-61 % av F_{max} för samtliga PARAFAC-komponenter. Reduktionen var som störst av komponent 1 och 2. I kolfiltret var reduktionen av komponenterna 29-36 %. I vatten efter desinfektion ökade F_{max} för komponent 1-3 i förhållande till vatten behandlat i kolfilter. För komponent 1-3 var variationen som störst i vatten efter kolfilter och minst i vatten efter sandfilter. För komponent 4 var variationen i F_{max} som störst i vatten efter sandfilter vilket troligtvis är en följd av det avvikande provet i oktober 2015 (Figur 21; APPENDIX E). Förändringen i reningsprocessen var endast signifikant ($p<0,05$, t-test) i alla reningssteg för komponent 1. För komponent 2 och 3 var förändringen signifikant ($p<0,05$, t-test) i sandfilter och kolfilter.



Figur 21. Procentuell förändring i medeltal av maximal fluorescensintensitet (F_{max}) för de fyra identifierade PARAFAC-komponenterna (K1-K4) över beredningsprocessen av dricksvatten vid Hofors vattenverk: sandfilter (ES), kolfilter (EK) och vatten efter desinfektion (ED). Reduktionen avser förhållandet före och efter varje reningssteg. Felstaplarna visar standardavvikelsen för hela mätperioden.

För att ge en överblick över hur de olika NOM-indikatorerna förhåller sig till varandra visas en sammanställning av den procentuella reduktionen i varje reningssteg i Tabell 4. Olika parametrar är olika känsliga för förändring i olika reningssteg. A254 och F_{max} för

komponent 2 förändras mest i sandfiltret, F_{max} för komponent 3 ändras mest i kolfiltret och SUVA och F_{max} för komponent 1 ändras mest i desinfektionssteget. HIX var den NOM-indikator som förändrades minst i sandfilter och kolfilter.

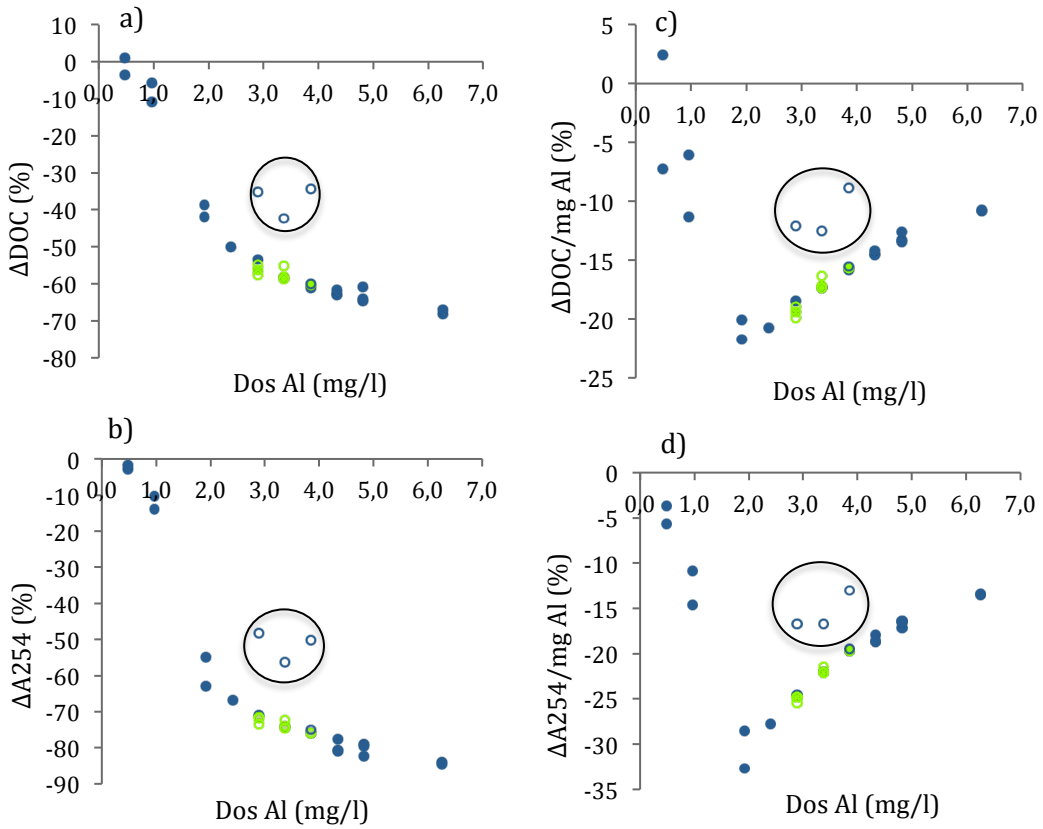
Tabell 4. Sammanställning av procentuell reduktion i medeltal och standardavvikelse (s) av organiskt material givet i olika mått för varje reningssteg i Hofors vattenverk

	Sandfilter		**Kolfilter**		**Desinfektion**	
	Δred_{medel} (%)	**s (%)**	**Δred_{medel} (%)**	**s (%)**	**Δred_{medel} (%)**	**s (%)**
DOC	-45,5	3,0	-9,1	4,9	2,1	4,4
A254	-65,6	2,8	-15,7	9,0	-13,1	7,8
SUVA	-36,9	2,6	-7,4	5,8	-15,0	4,8
FI	15,1	1,4	-2,5	1,6	2,7	1,2
HIX	-6,2	1,8	1,2	1,5	1,4	1,4
FR	29,2	2,4	-8,1	2,4	0,5	0,9
F_{max} K1	-56,3	2,7	-31,6	8,2	16,1	9,6
F_{max} K2	-64,8	2,8	-28,7	8,8	14,3	9,9
F_{max} K3	-46,8	3,6	-35,8	8,8	13,7	9,1
F_{max} k4	-22,7	12,7	-32,6	11,1	-0,4	18,0

5.3 BÄGARFÖRSÖK

Vid bägarförsöken testades doser mellan 5 och 65 µl Pluspac s1465 L^{-1} vilket motsvarar 0,48 respektive 6,26 mg Al L^{-1} (APPENDIX F). Analysresultat för DOC, A254, SUVA, restaluminium, turbiditet, konduktivitet redovisas i sin helhet i APPENDIX F. Någon pH-optimering gjordes inte.

Råvattnet hade vid försöken en DOC-koncentration mellan 6,3 mg C L^{-1} och 7,0 mg C L^{-1} och en A254 mellan 0,18 cm^{-1} och 0,19 cm^{-1}. Behandlat vatten erhöll en DOC-koncentration på 2,1- 6,4 mg C L^{-1} samt en A254 på 0,03-0,18 cm^{-1}. Reduceringen av både DOC och A254 i förhållande till råvattnet ökade med ökad dos fällningskemikalie. Mest reducering erhölls med den högsta dosen motsvarande 6,3 mg Al L^{-1} men då var också restaluminiumkoncentrationen hög, över detektionsgränsen på 0,2 mg Al L^{-1}. Även de lägsta aluminiumdoserna gav höga restaluminiumkoncentrationer. På samma sätt som i sandfiltren i den nuvarande reningsprocessen var reduceringen av A254 större än DOC. Däremot minskade reduceringen av A254 och DOC med ökad dos aluminium om reduceringen avsågs per milligram tillsatt aluminium vid en viss aluminiumdos, det vill säga det fanns en maximalt effektiv aluminiumdos som här utläses till 1,9 mg Al L^{-1}. pH för doser mellan 0,48 och 3,85 mg Al L^{-1} låg i intervallet 6,0- 6,9 och för 4,34- 6,26 mg Al/l i intervallet 5,2- 5,8. Tre prover stack ut genom att ha lägre reducering av DOC och A254 i förhållande till försök med motsvarande dos. Vid dessa tre försök gjordes tillsats av lut eller saltsyra (Figur 22) (APPENDIX F). Även vid andra försök gjordes tillsats av lut eller saltsyra som dock inte gav avvikande resultat.



Figur 22. Procentuell förändring av löst organiskt kol (DOC) (a) respektive absorbans vid 254 nm (A254) (b) som funktion av aluminiumdos samt procentuell förändring av DOC (c) respektive A254 (d) per mg aluminium som funktion av aluminiumdos i förhållande till råvatten vid bägarförsök. pH för doser mellan 0,48 och 3,85 mg Al L^{-1} låg i intervallet 6,0- 6,9 och för 4,34- 6,26 mg Al L^{-1} i intervallet 5,2- 5,8. Avvikande datapunkter är inringade. Datapunkter som markeras med en tom cirkel är pH-justerade, grön färg indikerar att proverna uppfyller ett antal urvalskriterier.

Restaluminiumkoncentrationen låg över detektionsgränsen på 0,2 mg Al L^{-1} för doser under 1,9 mg Al L^{-1} och doser över 4,3 mg Al L^{-1} (APPENDIX F).

De doser som användes vid bägarförsöken och bäst motsvarar de doser som användes vid direktfällning på sandfilter i Hofors vattenverk under 2015 (2,5- 2,8 mg Al L^{-1}) var 2,4 och 2,9 mg Al L^{-1}. Vid bägarförsöken erhölls reducering av DOC och A254 på 50 % respektive 66,9 % med 2,4 mg Al L^{-1} och 53,5-57,6 % respektive 70,9-73,4 % med 2,9 mg Al L^{-1}. I vattenverket har reduceringen av DOC och A254 legat på 41,3-52,3 % respektive 60,8-70,8 % vid direktfällning på sandfilter under mätperioden 2014-2016 (APPENDIX E). Reducering över 50 % respektive 70 % har då endast uppmätts vid ett tillfälle av 12. Bägarförsöken visade därmed på bättre reducering av både DOC och A254 än sandfiltren för liknande doser.

Turbiditeten visade ej upp samma samband som reduceringen av DOC och A254 med ökad reducering med ökad dos fällningskemikalie. Turbiditeten minskade med ökad dos för att omkring 2,9 mg Al L^{-1} åter öka (APPENDIX F).

5.3.1 Urval

För att välja ut den dos fällningskemikalie som utifrån bägarförsöken var intressant att utgå från vid pilotförsöken användes två urvalskriterier: 1) procentuell reducering av A254 var större än 71 % i förhållande till råvatten (nuvarande beredningsprocess visade som mest på 70,8 % avskiljning av A254) och 2) lägre koncentration restaluminium än 0,1 mg Al L^{-1}.

De laboratorieförsök som uppfyllde de uppställda kriterierna hade en tillsatt dos på mellan 30 och 40 μl Pluspac s1465 L^{-1}, motsvarande 2,89 respektive 3,85 mg Al L^{-1} (grön markering i Figur 22). Dessa försök gav en reducerad A254 på mellan 71,7 och 76,1 % i förhållande till råvattnet som vid försöken hade en A254 på 0,19. Absolut bäst resultat erhölls med den högsta dosen, 3,85 mg Al L^{-1} (APPENDIX F). Störst reducering av A254 men även DOC erhölls vid pH nära 6 samtidigt som ett lägre pH gav högre koncentration restaluminium. Utöver en bättre reducering av A254 än vattenverkets sandfilter gav försöken en bättre reducering av DOC på mellan 54,9 % och 60,3 % i förhållande till sandfiltren där reduceringen av DOC som mest har varit 50,2 % vid mättillfällen 2014-2016 (APPENDIX E). Doserna i urvalet var dock något högre än vad som användes i vattenverket under 2015 (2,51- 2,79 mg Al L^{-1}).

5.4 PILOTFÖRSÖK

Eftersom försöken med ultrafiltermembranpiloten genomfördes på olika sätt gjordes jämförelser med sandfilter inom de enskilda försöken och inte som för nuvarande reningsprocess mellan medelvärdet av alla försök. HIX var den NOM-indikator som var minst känslig för förändring i nuvarande reningsprocess och redovisas därför enbart i APPENDIX G.

Vid membranpilotförsöken gjordes dosering av fällningskemikalie enligt Tabell 5. Vid försök 1 var endast råvatten inkopplat och någon dosering av fällningskemikalie gjordes inte. De högsta doserna som testades var då membranpiloten var inkopplad på vatten innan sandfilter, försök 2 och 3, med samma dos som för nuvarande reningsprocess, då 2,7 respektive 2,79 mg Al L^{-1}. Vid försök 3 var transmembrantrycket högt (omkring 4 bar). Rekommenderat maximalt TMP är 3 bar (Pentair, 2015). Upprepade tvättar med lut och syra gav ingen effekt varpå nya membran installerades. Efter rekommendation från leverantör av ultrafiltermembranen gjordes inga försök under projekttiden (försök 4-6) med de doser som urvalet vid bägarförsöken visade var de bästa (se kapitel 5.3). Dosen varierades istället mellan ungefär 0,59 och 1,2 mg Al L^{-1}. Vid försök 5 återgick inte TMP till det ursprungliga värdet (omkring 0,6 bar) efter kemtvätt varpå vidare försök avbröts efter försök 6. Det visade sig dessutom att TMP ökade vid kemtvätt efter försök 5. En kortare luttvätt tillsammans med kalciumhypoklorit sänkte TMP från 1,5 till 1,3 bar, syratvätt gav ingen effekt medan en ny luttvätt höjde TMP till 2 bar. Under försök 4 ökade TMP från 0,6 till 1,6 bar, under försök 5 från 0,7 till 1,5 bar och under försök 6 var TMP 2-2,1 bar (APPENDIX G).

Utifrån kloridkoncentrationen i matarvattnet beräknades den teoretiskt tillsatta dosen fällningskemikalie givet som aluminiumkoncentration vid försök 4-6 (APPENDIX G). Uträkningen visade på lägre tillsatt dos givet i aluminium än vad som var tänkt då doserpumpen ställdes in. Uträkningen visade även på en teoretiskt högre tillsats av aluminium än den aluminiumkoncentration som uppmättes i matarvattnet (jämför Tabell 5 och APPENDIX G).

Tabell 5. Dosering av Pluspac s1465 vid membranpilotförsök. Försök 1 genomfördes mars 2015, försök 2 maj 2015, försök 3 oktober 2015 och försök 4-6 januari 2016. Doseringen är given som tänkt dos fällningskemikalie givet som aluminiumkoncentration, beräknad dos utifrån kloridkoncentration i matarvatten vid membranpilotförsök 4-6 samt uppmätt aluminiumkoncentration i matarvattnet vid försök 4-6

Försök nr	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
$Dos_{tänkt}$ (mg Al/l)	-	2,7	2,79	1,2	0,88	0,59
$Dos_{beräknad}$ (mg Al/l)				0,63	0,56	0,21
$Dos_{uppmätt}$ (mg Al/l)				0,44	0,27	0,15

pH i matarvatten och permeat påverkades inte vid tillsats av fällningskemikalie vid försök 4 och 5. Vatten efter sandfilter, där dosen fällningskemikalie varit högre, visade däremot på lägre pH i förhållande till råvattnet. COD_{Mn} och färgtal minskade i vatten efter sandfilter samt permeat vid alla analyserade försök i förhållande till råvattnet. Avskiljningen var störst vid direktfällning på sandfilter i majoriteten av försöken. Turbiditeten var lägst i permeat vid alla analyserade försök (APPENDIX G).

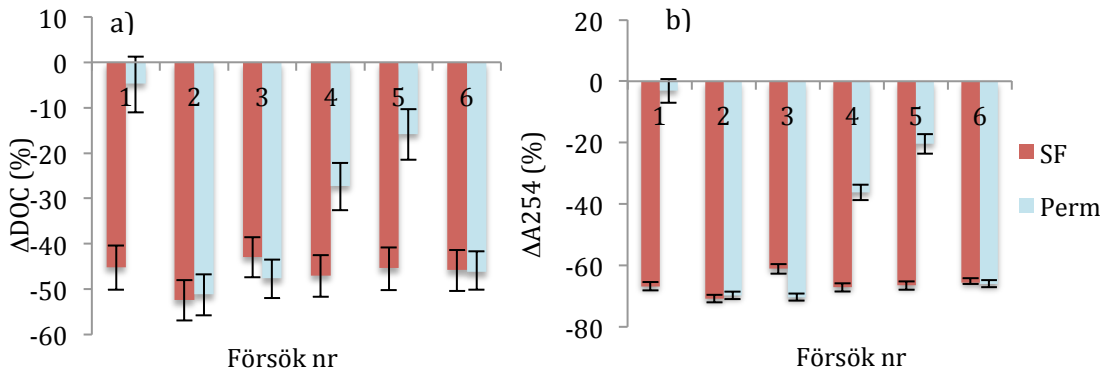
5.4.1 DOC, A254, SUVA, index och PARAFAC

Reducering av DOC, A254 och index beräknades i förhållande till råvatten för vatten efter sandfilter och permeat. Resultat för DOC, A254 och SUVA presenteras i sin helhet i APPENDIX E och för index i APPENDIX G.

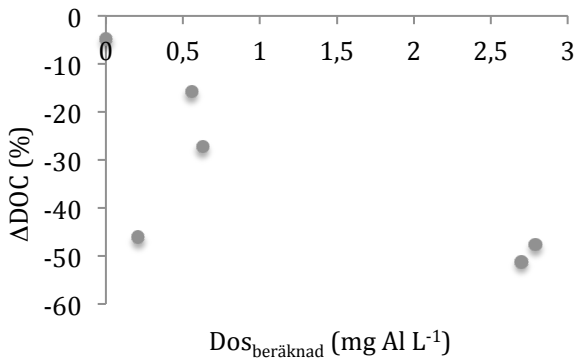
DOC i råvattnet var vid pilotförsöken mellan 6,3 och 7,2 mg C L^{-1} och A254 i råvattnet var mellan 0,18 och 0,21 cm^{-1} (Tabell 6). Reduceringen av DOC och A254 i vatten efter sandfilter var större eller lika stor som i permeat vid alla försök utom försök 3. Där avskilde permeat en större andel A254. Störst reduktion med membranpiloten erhölls vid försök 2 och 3 då dosen fällningskemikalie var som störst och densamma som i nuvarande reningsprocess, samt vid försök 6 då den lägsta dosen testades. Minst avskiljning erhölls vid försök 1 där matarvattnet endast utgjordes av råvatten (Figur 23 och Figur 24).

Tabell 6. Halten löst organiskt kol (DOC) och absorbans mätt vid 254 nm (A254) i råvattnet vid pilotförsök med ultrafiltermembran

Försök	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
DOC (mg C L^{-1})	6,3	6,6	7,2	6,7	6,6	6,6
A254 (cm^{-1})	0,19	0,21	0,18	0,18	0,18	0,18

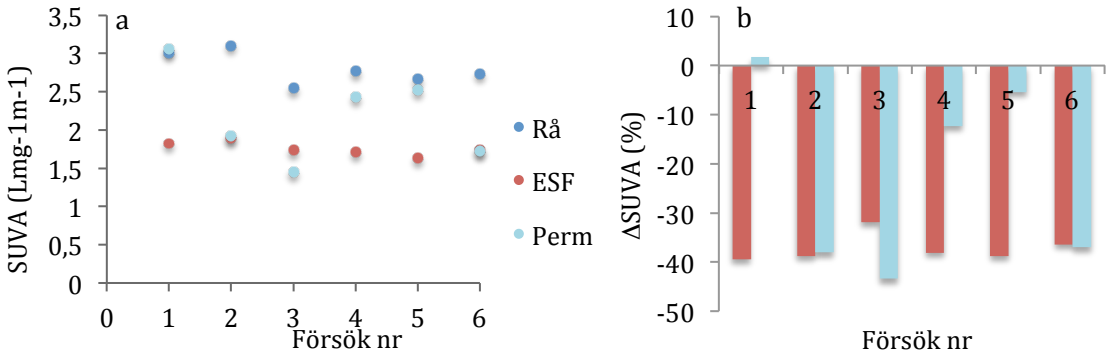


Figur 23. Procentuell förändring av halten löst organiskt kol (DOC) (a) och absorbans vid 254 nm (b) för direktfällning på sandfilter (röd) och permeat (ljusblå) i förhållande till ingående råvatten vid Hofors vattenverk vid sex olika försök 2015-2016. Felstaplarna visar på mätosäkerheten.



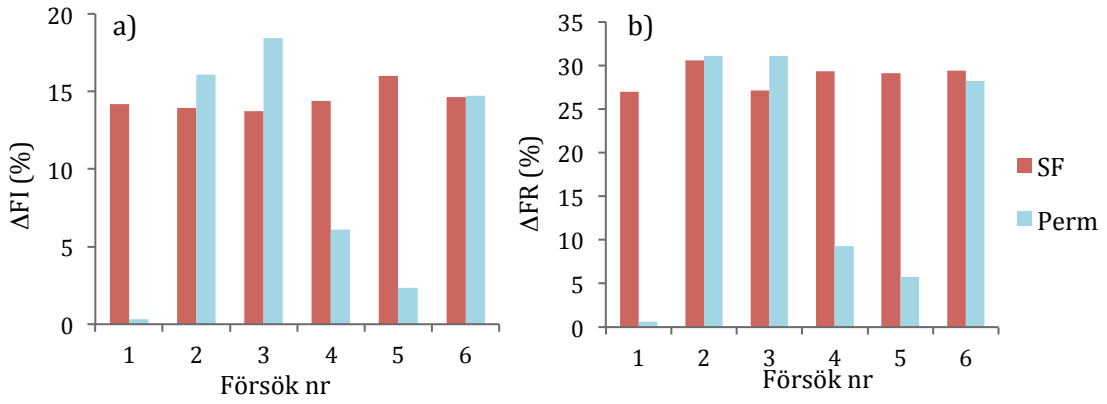
Figur 24. Procentuell förändring av halten löst organiskt kol (DOC) som funktion av beräknad dos fällningskemikalie.

Störst reduktion av SUVA erhölls för permeat i försök 3. Vid försök 3 var även SUVA i råvattnet som lägst som en följd av hög DOC-koncentration och låg A254. I övriga försök var reduktionen av SUVA lika stor eller större i vatten efter sandfilter. Vid försök 1 var förändringen av SUVA positiv i permeat som en följd av mindre reduktion i A254 än i DOC (Figur 25).



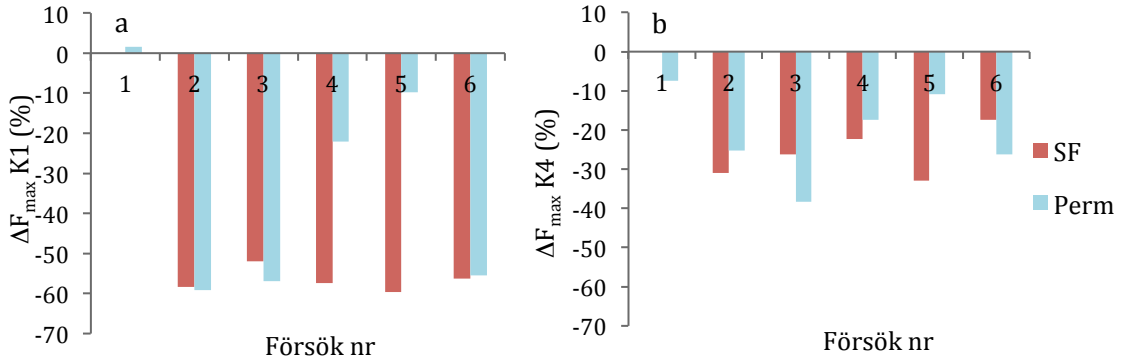
Figur 25. Förändring i specifik UV-absorbans (SUVA) över tid (a) och procentuell förändring av SUVA i förhållande till råvatten (b) för tre provpunkter vid sex membranpilotförsök 2015-2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES) och permeat (Perm).

Reduktionen av FI och FR i sandfilter var någorlunda stabil mellan försöken. Negativ reduktion av FI och FR innebär större avskiljning av NOM med terrestert, alloktont ursprung och därmed en större fraktion mikrobiellt, autoktont NOM kvar. Vid försök 2, 3 och 6 var reduktionen av FI och FR i permeat större eller ungefär lika stor som i vatten efter sandfilter. I försök 1 var dock reduktionen knappt märkbar (Figur 26). Beräknade index redovisas i sin helhet i APPENDIX G.



Figur 26. Procentuell förändring av fluorescensindex (FI) (a) och freshness index (FR) (b) i vatten efter sandfilter (ES) och permeat (PERM) i förhållande till råvatten vid sex membranpilotförsök 2015-2016.

Reduktionen av F_{max} i behandlat vatten i förhållande till råvatten följde samma mönster för komponent 1-3. För dessa var reduktionen av F_{max} i permeat ungefär lika stor som i vatten efter sandfilter vid försök 2 och 6 och något större i försök 3. Komponent 1 och 2 avskildes mest i både permeat och sandfilter. I försök 1 var förändringen av komponent 1-3 positiv för permeatet vilket innebär att dessa ökade i förekomst i förhållande till råvattnet (Figur 27 och APPENDIX G). Reduktionsmönstret av komponent 4 var generellt lägre än för övriga komponenter. Reduktionen av komponent 4 i permeat jämfört med vatten efter sandfilter var lika stor eller större endast i försök 3 och 6 och därmed mindre i försök 2, 4 och 5. Däremot verkar skillnaden i reduktionen av komponent 4 mellan permeat och vatten efter sandfilter för försök 3 och 6 vara större än för övriga komponenter.



Figur 27. Procentuell förändring av F_{max} för PARAFAC-komponent 1 (a) och 4 (b) i vatten efter sandfilter (ES) och permeat (Perm) i förhållande till råvatten vid sex membranpilotförsök 2015-2016. Resultat för vatten efter sandfilter saknas i försök 1.

6 DISKUSSION

6.1 HISTORISK RÅVATTENKVALITET

Vid Hofors vattenverk används färgtal som ett mått på innehåll av organiskt material i råvattnet. Vad som är tydligt vid analysen av tidsserien för färg är att den har varierat över tid. Det finns perioder med ökande färgtal och samtidigt perioder med minskningar (Figur 9). Trendtest med Mann-Kendall och Sen's slope visade på en svagt ökande trend för hela perioden (1997-2015). I och med att data över färgtal inte finns tillgängligt längre tillbaka i tiden går det inte att säga något om hur den svagt ökade trenden förhåller sig till ett mycket längre perspektiv.

Vad variationerna i färgtal i Hyen beror på har inte klargjorts i detta examensarbete. Att nederbörden inte har någon signifikant påverkan på färgtalet ur ett längre perspektiv kan vara en konsekvens av att Hyen är reglerad men det bör även tas i beaktande att flödet av organiskt material från marken påverkas av andra faktorer som markegenskaper och tidigare nederbördstillfällen. Det finns dock exempel på perioder med ökande färgtal där den kumulativa årsnederbörden har varit högre än kringliggande år (exempelvis år 2000, 2006 och 2012) (APPENDIX D). Vattenregleringen inverkar troligtvis på vattnets uppehållstid i sjön vilket kan ha betydelse för sammansättningen av NOM. En studie av Köhler m.fl. (2013) visar på hur sammansättningen av löst organiskt material (*dissolved organic matter*, DOM) förändrades med flödesvägen och uppehållstiden i en sjö. Förekomsten av terrestert DOM med hög molekylvikt minskade med ökad uppehållstid samtidigt som förekomsten av autoktont DOM med låg molekylvikt ökade. Förändring i NOM-sammansättningen mot mer autoktont och mindre alloktont NOM vid längre uppehållstid påverkar SUVA och samtidigt fällbarheten av NOM. Lägre SUVA (det vill säga mer autoktont NOM) innebär sämre avskiljning av NOM genom fällning. Av den anledningen vore det intressant att göra en djupare analys av de bakomliggande orsakerna till variationerna i vattenkvalitet i Hyen och se om det finns något samband med vattenregleringen. Utifrån vattenregleringen går det att ta fram ett uttryck för den teoretiska uppehållstiden i sjön. Att det fanns ett signifikant samband, om än svagt, med vattenföringen i Hyens utlopp är en indikation på att vattenregleringen styr kvaliteten på råvattnet som går in i vattenverket (Figur 10). Ytterligare en faktor som vore intressant att studera närmare med avseende på Hyens råvattenkvalitet är huruvida avverkningar har någon påverkan. Detta med tanke på de iakttagelser som gjordes vid Hofors vattenverk 2012 då driftpersonal kopplade samman höga färgtal (Figur 9) med mycket nederbörd och skogsavverkning i området. Detta är inget som vidare utreddes i detta projekt. Det finns studier som visar på att kalavverkning kan bidra till ökad DOC-koncentration i vattendrag. I en studie av Laudon m.fl. (2009) uppmättes en signifikant ökad DOC-koncentration i fösta ordningens strömmar, de minsta förekommande vattendragen med kontinuerligt flöde, i ett kalavverkat avrinningsområde under växtsäsongen. Orsaken tros vara bland annat höjd grundvattennivå och ökad avrinning som gör att vattnet kommer i kontakt med jordlager med högre halter organiskt material. Halten organiskt material förändras vertikalt i markprofilen till följd av bland annat nedbrytning och utfällningsprocesser (Köhler & Lavonen, 2015). En annan studie av Schelker m.fl. (2014) visade på att det avverkade områdets storlek har betydelse för att få en signifikant effekt på DOC-koncentrationen i större vattendrag nedströms. Att få en förståelse för vilka faktorer som påverkar vattenkvaliteten kan ha betydelse för driften och hur effektiv reningen av NOM blir.

Järn visade sig ha något bättre samband med färgtal än TOC (APPENDIX D). Detta är viktigt att ha i åtanke eftersom dosering av fällningskemikalie görs utifrån färgtalet och ett högt färgtal behöver därmed inte enbart bero på högt innehåll av organiskt material utan även av innehållet av järn. Innehållet av järn i Hyen är dock lågt, medel 0,09 mg Fe_{tot} L^{-1} och vid membranpilotförsöken i januari 2016 var halten löst järn ungefär 0,06 mg L^{-1}. Livsmedelsverkets gränsvärde för tjänligt med anmärkning är för utgående dricksvatten 0,1 mg Fe L^{-1} (Livsmedelsverket, 2001). Studien av Köhler m.fl. (Köhler m.fl., 2013) visade förutom förändrad sammansättning av DOC vid ökad uppehållstid även på förändring i koncentrationen kolloidalt järn, det vill säga järn som är bundet till organiskt material och järnoxiden ferrihydrit. Järnkoncentrationen minskade vid ökad uppehållstid.

6.2 NUVARANDE BEREDNINGSPROCESS

De driftproblem som har upplevts i samband med höga färgtal är bland annat ökad dosering av fällningskemikalie, filtergenombrott och höga koncentrationer restaluminium efter sandfilter. Endast sambandet mellan höga färgtal och restaluminiumkoncentrationer undersöktes närmare. Utifrån data tillgänglig från perioden 2007-2015 visade det sig att koncentrationen restaluminium ökade signifikant med ökade färgtal (Figur 11). Hur detta samband förhåller sig till doserad mängd fällningskemikalie har inte gått att utvärdera då data över dosering endast sparas under ett år. Det är dock troligt att doseringen av fällningskemikalie har ökat vid ökade färgtal. Inte heller halten restaluminium och mängden restflock undersöktes. Höga koncentrationer restaluminium skulle kunna bero på över- eller underdosering av fällningskemikalie som båda ger försämrad flockbildning. Är dosen fällningskemikalie för hög hämmas flockbildningen (Crittenden m.fl., 2012) och metallsalt som blir över går då igenom sandfiltret. Höga färgtal i Hyens råvatten behöver inte bero enbart på hög koncentration organiskt material utan kan även bero på högre koncentrationer järn i råvattnet (APPENDIX D). Därmed kan en ökad dosering på grund av höga färgtal leda till en överdosering eftersom en del av färgtalet utgörs av järn och inte organiskt material. I detta resonemang har ingen hänsyn tagits till att filtergenombrott har uppstått vid höga färgtal vilket borde innebära att även organiskt material följer med igenom sandfiltret och inte bara aluminium.

6.2.1 DOC, A254 och SUVA

Reduceringen av NOM givet som DOC och A254 var som störst i vattenverket vid direktfällning på sandfilter (Figur 12 och Figur 13). Avskiljningen av absorbans var större än DOC vilket tyder på att DOC inte enbart utgörs av hydrofoba, aromatiska humusämnen utan även av andra fraktioner, och även att det är den färgade humusfraktionen som lättast avskiljs i fällningsprocessen. Även analysen av sambandet mellan A254 och DOC (Figur 15) visar på en selektiv borttagning av A254 vid fällning eftersom regressionslinjen förflyttas mot högre DOC-koncentrationer efter fällning. Att det är den färgade humusfraktionen, UV-absorberande substanser, som lättast avskiljs i detta reningssteg stämmer väl överens med litteraturen (Svenskt Vatten, 2010a) och tidigare studier (Köhler m.fl., 2016; Baghoth m.fl., 2011) och är därmed väntat. Skillnaden i reducering av absorbans och DOC skulle även kunna vara en följd av innehållet av löst järn i vattnet som komplexbundit till humus och därmed bidrar till högre absorbans i råvattnet än vad som uppmätts utan järn och som också reducerats i fällningssteget. A254 är dock inte lika känsligt för järninnehåll som absorbans mätt vid högre våglängder (där färgtal mäts) (Köhler & Lavonen, 2015). Dock är

järnkoncentrationen i Hyens råvatten låg (i medeltal 0,09 mgL^{-1} 2012-2015) och förklarar därmed sannolikt inte skillnaden i avskiljning mellan DOC och A254. Ytterligare reducering av A254 skedde i kolfiltren och sedan i desinfektionssteget, även om den var mycket låg (någon förändring i desinfektionssteget var inte väntad). Däremot var reduktionen av DOC inom mätosäkerheten i majoriteten av fallen för båda dessa reningssteg. I kolfilter kan koncentrationen och sammansättningen av NOM påverkas genom adsorption och nedbrytning av mikroorganismer (Lavonen, 2015). Minskningen i A254 men frånvaro av förändring av DOC (förändringen är inom mätosäkerheten) går att tolka som att hydrofoba humusfraktioner adsorberas i kolfiltret samtidigt som nedbrytningsprodukter eller utsöndringsprodukter avges. Reduktionen av A254 i desinfektionssteget går att tolka som transformering av NOM. Vid UV-behandling kan större hydrofoba fraktioner av NOM omvandlas till mindre, hydrofila och mer biotillgängliga fraktioner och reducerar därmed färg- och UV-absorbans (Thompson m.fl., 2016) även om inte DOC-koncentrationen förändras. Detta tros dock inte ske vid normala UV-doser utan är möjligtvis en risk vid signifikant överdosering (Murphy, personlig kommunikation, 2016a). Tolkningen av vad som händer i kolfilter och desinfektionssteg är därmed osäker och den förändring som går att se är mycket liten.

Att variationen uttryckt som variationskoefficient i A254 var större än variationen i DOC tyder på att den färgade DOC-fraktionen (här mätt som A254) varierar mer än den totala DOC-koncentrationen. Det samband mellan A254 och DOC som erhölls för vattenprover efter fällning (Figur 15) kan möjligtvis tydliggöras ytterligare genom att undersöka regressionen för varje provtagningspunkt, men då krävs fler mätvärden. Dessa samband skulle gå att utnyttja vid optisk övervakning.

Det låga SUVA-värdet (2,7 $Lmg^{-1}m^{-1}$) på råvattnet indikerar ett svårfällt vatten med innehåll av en blandning av olika sorters NOM, både hydrofila, hydrofoba, aromatiska och icke-aromatiska fraktioner (Karanfil m.fl., 2002) (Figur 14). Avskiljningen av DOC och A254 på i medeltal 46 % respektive 66 % är något bättre än den reducering som erhållits vid Råberga vattenverk på (45 % DOC, 65 % A254, SUVA 2,8 $Lmg^{-1}m^{-1}$) men något sämre än reduceringen vid Görvälnverket (49 % DOC, 67 % A254, SUVA 2,9 $Lmg^{-1}m^{-1}$) samt Lovö vattenverk (50 % DOC, 67 % A254, SUVA 2,7 $Lmg^{-1}m^{-1}$) vid kemisk fällning med aluminiumsulfat och efterföljande sedimentering och snabbfiltrering. Vid Ringsjöverket har ännu högre reducering erhållits (71 % DOC, 87 % A254) men för ett betydligt högre SUVA (3,9 $Lmg^{-1}m^{-1}$) och med järnklorid som fällningskemikalie vilket är mer effektivt än aluminium. Även där fanns ett sedimenteringssteg före snabbfiltreringen (Lavonen, 2015; Köhler & Lavonen, 2015). Minskningen i SUVA genom beredningsprocessen i Hofors är en konsekvens av att absorbansen minskar mer än DOC-koncentrationen vilket innebär en reducering av den aromatiska karaktären på NOM. SUVA skilde reningsstegen åt mer tydligt än A254 och DOC och visade på en avskiljning i varje steg, även i desinfektionssteget, dock utan hänsyn tagen till mätosäkerhet. Tillsammans ger DOC och absorbans därmed mer information om NOM än vad de gör var för sig.

6.2.2 FI, HIX och FR

Att det är den hydrofoba humusfraktionen som reduceras i störst utsträckning i beredningsprocessen bekräftades ytterligare vid beräkning av index. Ökningen i fluorescensindex samt freshness index vid direktfällning på sandfilter indikerar en selektiv reducering av äldre NOM med terrestert ursprung, alloktont NOM (Figur 16

och Figur 18), NOM från mikrobiella källor som nyligen producerats, autoktont NOM, reduceras i mindre utsträckning. Även minskningen i humifieringsindex visar på samma mönster där mer humifierat material avskiljs (Figur 17). För kolfiltren skiljer sig dock tolkningen av vad som avskiljs mellan index och A254 och SUVA. Fluorescensindex och freshness index ser ut att minska i kolfiltren (tolkningen av HIX är mer osäker) vilket tyder på en större avskiljning av NOM med mer mikrobiell, autokton karaktär jämfört med avskiljningen av alloktont NOM, medan reduceringen av A254 och SUVA i förhållande till DOC tyder på större avskiljning av alloktont NOM. Större reduktion av autoktont NOM än alloktont NOM tyder på att kolfiltret främst fungerar som ett biofilter. Vid biologisk aktivitet sker en större minskning av autoktont NOM eftersom det är mer biologiskt lättnedbrytbart än alloktont NOM (Leenheer & Croué, 2003; Baghoth m.fl., 2011). Alloktont NOM reduceras primärt genom adsorption (Velten m.fl., 2011). Detta ger därmed inget stöd till teorin att det utsöndrings- eller restprodukter från biologisk aktivitet skulle tillkomma i kolfiltret. Å andra sidan behöver inte tolkningen av A254 och SUVA skilja sig från indexen. Indexen visar på hur olika NOM-fraktioner förändras i förhållande till varandra vilket ju även SUVA gör på ett sätt, men eftersom DOC hålls oförändrad visar SUVA och A254 endast på en förändring i den färgade humusfraktionen medan indexen visar på en större förändring i autoktont NOM i förhållande till alloktont NOM. Eftersom DOC inte förändras så borde det innebära att om det tillkommer något i kolfiltret så påverkar det inte fluorescens och absorbans. En möjlighet som finns är att det är aktivt kol från kolfiltren som släpper och ger upphov till att DOC inte förändras i detta reningssteg. Mätning av TOC tillsammans med DOC hade gett information om förändringen i POC vilket hade gett insikt om huruvida kolfiltrens kol är orsaken eller inte. Om ytterligare provtagning och analys genomförs vore det därmed intressant att utöver DOC även analysera TOC. Det är dock fortfarande små förändringar det handlar om. I desinfektionssteget skedde åter en ökning av fluorescensindex vilket indikerar reduktion av alloktont NOM vilket stämmer överens med avskiljningen av A254 som också skedde här (tolkningen av humifieringsindex är osäker även här). Freshness index förändrades inte i desinfektionssteget. På samma sätt som för A254 är förändringen i fluorescensindex och freshness index i kolfilter och desinfektionssteg liten i förhållande till vatten efter sandfilter.

För humifieringsindex var det tydligt att det fanns ett avvikande provtagningstillfälle, oktober 2014, där indexet var lägre än vid övriga provtagningstillfällen (Figur 17). Det lägre värdet på HIX efter sandfilter i förhållande till övriga provtillfällen innebär antingen lägre emissionsintensitet i våglängdsområdet 435 till 480 nm eller högre emissionsintensitet i våglängdsområdet 300 till 345 nm. Granskning av ursprungsdata visade att det var det senare. Den högre intensiteten skulle kunna bero på föroreningar i proverna som avger fluorescens i det våglängdsområdet. Detta förklarar också varför oktober 2014 inte avvek för fluorescensindex eller freshness index.

En faktor som kan ha inverkat på fluorescens- men även absorbansresultaten är pH. Spencer m.fl. (2007) visade i sin studie på en ökning i både fluorescensintensitet och absorbans med ökat pH (2-10). Responsen varierade för olika våglängder och var som störst vid extrema pH-värden. Detta är något som bör tas hänsyn till vid jämförelse mellan prover med stor skillnad i pH. I denna studie varierade pH troligtvis mellan ungefär 6,2 och 8 för samtliga provpunkter med lägst pH efter sandfilter och kolfilter och högst pH i vatten efter desinfektion där tillsats av lut görs. Har någon skillnad i resultat uppstått till följd av detta, är det mest troligt att det påverkat jämförelsen mellan vatten efter kolfilter och vatten efter desinfektion eftersom den största pH-skillnaden råder mellan dessa prover. Någon närmare analys av detta gjordes inte.

Fluorescensmätningarna gjordes manuellt vid några analystillfällen och med provhämtare vid några analystillfällen. Det är möjligt att det har bidragit till en skillnad i resultat för prover analyserade vid olika tidpunkter, men detta har inte utretts närmare.

6.2.3 PARAFAC

De i denna studie identifierade PARAFAC-komponenterna har endast ett emissionsmaximum vardera (Figur 19) vilket tyder på att PARAFAC-modellen grupperat fluoroforer med liknande fluorescensspektrum väl. Hade det funnits flera emissionsmaximum för samma komponent så hade en komponent representerat grupper av fluoroforer med skilda fluorescensstrukturer (Stedmon m.fl., 2003). Jämförelsen med tidigare studier visade på tre humuslika fluoroforer med terrestert ursprung (komponent 1-3) och en proteinlik fluorofor med ursprung i mikrobiell- och algproduktion (komponent 4) (Tabell 3).

De samband som undersöktes mellan F_{max} och DOC samt A254 var signifikanta för prover efter fällning för samtliga PARAFAC-komponenter. Komponent 4 var den komponent som förklarade variationen av DOC och A254 sämst medan komponent 2 förklarade variationen bäst. För råvattnet var sambandet mellan F_{max} och DOC endast signifikant för komponent 2 och med A254 för komponent 1-3. Komponent 2 är alltså den av komponenterna som bäst beskriver samma del av NOM som DOC och A254 både före och efter fällning. Att komponent 4 var den komponent som sämst beskrev variationen av NOM mätt som A254 skulle kunna bero på att den är mindre humuslik med lägre aromaticitet än övriga komponenter vilket stödjer antagandet att den beskriver mer proteinlikt, autoktont NOM (Figur 20). Utifrån dessa samband går det att använda F_{max} för att få uppfattning om NOM-koncentrationen i vatten efter fällning, för råvattnet går endast komponent 2 att använda. Är bulken DOC främst av intresse är det dock bättre att utgå från A254 som förklarade variationen i DOC bättre än F_{max} för någon av PARAFAC-komponenterna och visade på ett signifikant samband både före och efter fällning (Figur 15). Att A254 förklarar DOC bättre än PARAFAC-komponenternas F_{max} skulle kunna bero på att PARAFAC-komponenterna beskriver en mindre fraktion av NOM än vad A254 gör eftersom fluoroforer utgör en del av de absorberande kromoforerna.

PARAFAC-analysen överensstämde med tolkningen av DOC, A254, SUVA och index i fråga om avskiljning av NOM i sandfiltret. I det reningssteget skedde den största reduktionen av NOM. Främst avskildes de terrestra, humuslika komponenterna, men även den proteinlika komponenten reducerades vilket gick att se på reduktionen av F_{max} för samtliga komponenter (Figur 21). I kolfiltret var reduktionen av de humuslika och den proteinlika komponenten procentuellt sett i ungefär samma storleksordning medan fluorescensindex och freshness index visade på något större avskiljning av autoktont NOM i förhållande till alloktont NOM i och med att värdet på dessa index minskade (Tabell 4). Det troliga är att avskiljningen av autoktont och alloktont NOM är ungefär lika stor i kolfiltret men det går inte att utifrån detta dra några vidare slutsatser om huruvida det tillförs något till vattnet i kolfiltret. Köhler m.fl. (2016) fann i sin studie vid Görväln vattenverk också en reduktion i fluorescens i just kolfiltret utan att se någon förändring i DOC-koncentrationen. Där var reduktionen av proteinlikt material större (15±11 %) än avskiljningen av humuslikt material (3 ± 1 %) varför slutsatsen drogs att kolfiltret vid Görväln vattenverk främst fungerat som ett biofilter. I desinfektionssteget vid Hofors vattenverk visar PARAFAC-analysen på en ökning av F_{max} för komponent 1-3 (endast signifikant för komponent 1) vilket motsäger teorin om att det skulle ske en

transformering av NOM. Möjligheten finns att vattnets sammansättning förändras vid inblandningen av natriumhypoklorit och lut efter UV-aggregaten. En annan möjlighet är att pH har haft en inverkan på resultatet genom att bidra till högre fluorescensintensitet i vatten efter desinfektion i förhållande till vatten efter kolfilter. På samma sätt som HIX visade sig komponent 4 vara känslig för förorening i prov. K4 är den PARAFAC-komponent som är svårast att mäta korrekt då den är känsligast för just den här kontamineringen (Murphy, personlig kommunikation, 2016b).

6.2.4 Sammanfattning av olika NOM-indikatorer

Sammanfattningsvis tyder informationen från DOC-, absorbans- och fluorescensmätningarna på att Hyens råvatten innehåller en blandning av hydrofoba humusliknande NOM-fraktioner från terrestra källor och proteinlikt NOM från autoktona källor. Vid direktfällning på sandfilter avskiljs främst aromatiska, hydrofoba humusmolekyler med terrestert ursprung, men det sker även avskiljning av autoktont NOM. Vad som sker i kolfilter och desinfektionssteg går inte att säkert uttala sig om då förändringarna är små och NOM-indikatorerna ger något olika bild av förändringen i sammansättningen. Det ser dock inte ut att ske någon reduktion av DOC.

En jämförelse mellan de olika NOM-indikatorerna pekar på att A254 och F_{max} för komponent 2 var de känsligaste NOM-indikatorerna för vad som hände med NOM i sandfiltret, det vill säga de förändrades mest procentuellt sett (Tabell 4). Dessa indikatorer visade dessutom på ett signifikant samband med DOC både i råvattenprover och vattenprover tagna efter fällning. A254 och F_{max} går därmed att använda som indikatorer både på halten DOC men även ge viss information om sammansättningen av NOM. F_{max} för komponent 3 var känsligast för förändringar i kolfilter medan SUVA och F_{max} för komponent 1 var känsligast för förändring i desinfektionssteget. HIX var den indikator som förändrades minst i sandfilter och kolfilter.

6.3 BÄGARFÖRSÖK

Bägarförsöken visade på en ökad borttagning av både A254 och DOC med ökad koncentration fällningskemikalie för de doser som testades (0,5-6,3 mg Al L^{-1}). Högst aluminiumkoncentration gav störst avskiljning av A254 och DOC. Effektiviteten minskade dock vid en aluminiumkoncentration på omkring 1,9 mg L^{-1}, det vill säga reduceringen minskade per mg aluminium (Figur 22). De höga koncentrationerna restaluminium för väldigt låga (under 1,9 mg Al L^{-1}) och höga (över 4,3 mg Al L^{-1}) doser hänger troligtvis samman med effektiviteten och visar på vikten av att hitta den optimala dosen. Både över- och underdosering försämrar flockbildningen och ger ökad koncentration restaluminium (Crittenden m.fl., 2012). Avskiljningen av absorbans var högre än avskiljningen av DOC vilket tyder på större avskiljning av den färgade NOM-fraktionen på samma sätt som i vattenverkets sandfilter (Figur 12 och Figur 13) vilket är att vänta vid kemisk fällning (Svenskt Vatten, 2010a).

Till skillnad från avskiljning av DOC och A254 erhölls störst avskiljning av turbiditet vid en alumniniumkoncentration på omkring 2,9 mg L^{-1}, det vill säga lägre än för avskiljning av DOC, för att sedan minska med ökande aluminiumdos. Detta kan bero på att i ett vatten med låg turbiditet är det halten NOM som bestämmer dosering av fällningskemikalie (Svenskt Vatten, 2010a), det vill säga det krävs högre dos för att reducera NOM än turbiditet. Orsaken till att turbiditeten var som högst och dessutom högre än i råvattnet för de högsta doserna fällningskemikalie där reduceringen av DOC var som bäst är oklar.

En jämförelse mellan reningsresultat erhållna vid bägarförsök med doser liknande de som användes i Hofors vattenverk 2015 och reningsresultat från sandfiltren i nuvarande reningsprocess visade på högre reducering av både A254 och DOC vid bägarförsöken. Detta kan bero på bättre flockning vid bägarförsöken eller bättre filtreringseffekt med det veckade Munktell-filtret än den som uppnås med sandfiltren. Det visar på svårigheten att jämföra laboratorieförsök som genomförts under kontrollerade förhållanden med en fullskalig process. Mätosäkerheten hos doseringspipetten innebär att lägre dos tillsattes än vad som var tänkt, som mest omkring 6 % för de lägsta doserna. Detta har dock ingen betydelse vid jämförelsen med reningseffekten i vattenverket.

Någon större pH-förändring med doser motsvarande de som används i vattenverket erhölls inte. De högsta doserna gav störst förändring i pH. I vattenverket tillsätts koldioxid och kalk för att stabilisera pH till optimal nivå vid tillsats av fällningskemikalie. Vad skillnaden beror på är svårt att fastställa, men kan visa på svårigheten att översätta laboratorieförsök till full skala eller vara ett tecken på osäkerhet i pH-mätningen. För ett antal prov uppmättes något lägre pH för låga doser än för de som var lite högre, men generellt gav de högsta doserna lägst pH och de lägsta doserna högst pH enligt förväntan eftersom fällningskemikalien surgör vattnet.

De prover som avvek i analysen av DOC och A254 genom att ge en lägre reduktion än vad andra försök med samma doser gjorde, hade före inblandning av fällningskemikalie pH-justerats något med lut eller saltsyra. Att pH skulle vara orsaken till den stora skillnaden verkar inte vara fallet då pH för andra försök med motsvarande doser studeras vilka visar på liknande pH utan pH-justering. Skulle det dock vara fel på pH-mätningen är det rimligt att anta att tillsats av lut har gett ett högre pH i förhållande till andra försök med samma dos och tillsats av saltsyra ett lägre pH. Högre pH leder till större negativ laddning hos NOM vilket gör det svårare att laddningsneutralisera, medan lägre pH neutraliserar laddningen hos NOM (Svenskt Vatten, 2010a). Det förklarar dock inte varför reduceringen var lägre för ett prov där saltsyra hade tillsats. Något annat som skulle kunna förklara den avvikande reduceringen för dessa tre prover har inte identifierats.

6.4 URVAL

De försök som uppfyllde uppställda urvalskriterier visade på större avskiljning av DOC och absorbans än vad som mest reducerats vid direktfällning på sandfilter i den nuvarande beredningsprocessen vid något av de 12 mättillfällena 2014-2016. Att en högre dos fällningskemikalie visade sig ge bättre avskiljning än de doser som används i vattenverket idag kan bero på att någon pH-optimering inte gjordes. Hade bägarförsöken genomförts vid optimalt fällnings-pH är det möjligt att den bästa dosen hade visat sig vara lägre än vad som var fallet i den här studien. Detta är i så fall mer fördelaktigt ur ett ekonomiskt och miljömässigt perspektiv.

6.5 PILOTFÖRSÖK

Vid pilotförsök med endast råvatten var reduceringen med UF-membran mycket liten. Det som är intressant är att reduceringen av A254 såg ut att vara lägre än reduceringen av DOC, det omvända gällde vid övriga försök. Skillnaden mellan reduceringen av A254 och DOC gav därmed ett högre SUVA i permeat än i råvattnet. Reduceringen av både DOC och A254 låg dock inom mätosäkerheten för detta försök (Figur 25).

För övriga försök visade UF-piloten på samma mönster i avskiljning av samtliga NOM-indikatorer (DOC, A254, SUVA, FI, FR samt F_{max} för K1-K4) som direktfällning på sandfilter med avskiljning av främst aromatiska, hydrofoba humusmolekyler med terrestert ursprung, men även av autoktont NOM. Absolut bäst reducering av samtliga indikatorer med ultrafiltermembranpiloten i förhållande till direktfällning på sandfilter erhölls vid försök 2, 3 och 6, det vill säga försöken med de högsta testade doserna fällningskemikalie samt den lägsta dosen (Figur 23). Vid dessa försök var avskiljningen med UF-membran likvärdig den med sandfilter, undantaget försök 3 som visade på högre reducering i permeat än vatten efter sandfilter (bortsett från DOC som låg inom mätosäkerheten). Även försök 6 stack ut med avseende på avskiljningen av komponent 4 som var högre i permeat än vatten efter sandfilter. Detta skulle kunna tyda på mindre selektivitet hos UF-membranen. Vid försök 1, 4 och 5 var avskiljningen av samtliga parametrar mycket lägre i permeat än i vatten efter sandfilter vilket troligtvis beror på obefintlig samt otillräcklig flockningsbildning.

I permeat uppnåddes de krav som ställs av Livsmedelsverket på turbiditet på 0,5 FNU vid samtliga analyserade försök (1, 2, 4, 5 och 6), vilket troligtvis beror på den låga porstorleken på membranen. Kraven på färg (15 mg Pt L^{-1}) uppnåddes vid försök 2, 4 och 6 medan endast försök 2 och 6 klarade kraven på COD_{Mn} (4,0 mg O_2 L^{-1}) (Livsmedelsverket, 2001).

De mycket låga doserna fällningskemikalie vid försök 4-6 var troligtvis orsaken till att det inte skedde någon förändring i pH i matarvatten och permeat i likhet med de låga doseringarna vid bägarförsöken. pH uppmättes inte vid försök 1-3.

Försök 2 och 3 var de försök som mest liknar nuvarande reningsprocess eftersom samma matarvatten gick igenom sandfilter som UF-membranen. Vid försök 3, 5 och 6 fanns indikationer på igensättning av membranen genom höga TMP och lägre flux (främst försök 3). Det är därmed möjligt att det hade bildats en filterkaka som bidrog till högre reducering av NOM med UF-piloten jämfört med sandfilter vid försök 3 och gav god avskiljning även i försök 6. TMP låg vid försök 3 på omkring 4 bar vilket är högre än maximalt rekommenderat TMP på 3 bar. Det skulle även kunna förklara skillnaden i resultat mellan försök 4, 5 och 6 där TMP var högre vid försök 6 (1,6, 1,5 jämfört med 2,1 bar för respektive försök). Vid dessa tre försök var TMP högre än vad som är vanligt förekommande vid UF-filtrering (0,2-1 bar) (Crittenden m.fl., 2012) men fortfarande lägre än maximalt rekommenderat TMP (3 bar) (Pentair, 2015). TMP vid försök 1 och 2 är inte känt, men antagande har gjorts om att mer normal TMP rådde då i och med att piloten inte indikerade att kemikalietvätt var nödvändig vid dessa försök. Ordinarie kemtvätt (basisk med kalciumhypoklorit och syratvätt) hjälpte inte för att få tillbaka TMP till det ursprungliga vid försök 3, 5 och 6 vilket tyder på fouling av membranen. Syratvätt gav inte resultat efter försök 5 vilket antyder att foulingen inte berodde på beläggning av aluminium eller kalcium då den skulle ha lösts upp med syra. Däremot gav kemtvätt med lut- och kalciumhypoklorit effekt på TMP vilket indikerar att foulingen uppstått till följd av organisk beläggning och/eller bakterieväxt. Det som dock är märkligt är att TMP ökade vid luttvätt nummer två efter försök 5, från 1,3 bar till 2 bar. Det mest troliga är att fouling har uppstått till följd av adsorption av NOM och att låga doser har gett dålig flockbildning. NOM har visat sig vara en viktig faktor vid fouling av UF-membran och olika NOM-fraktioner tros orsaka olika typer av fouling. Forskningsresultaten i fråga om vilka NOM-fraktioner som orsakar fouling går dock isär (Kennedy m.fl., 2008). Med tanke på att membranen inte sattes igen då piloten kördes med enbart råvatten (försök 1) så är det möjligt att även fällningskemikalien har

haft en inverkan på igensättningen. Hade en pH-sänkning observerats vid försök 4-6 hade en möjlig förklaring till fouling varit att lägre pH hade lett till minskad repulsion mellan NOM och membranytan och därmed ökat risken för adsorption av NOM. I det här fallet skedde ingen större pH-förändring vid tillsats av fällningskemikalie och det är inte heller känt vilken laddning membranytan erhåller vid filtrering. Membranytans hydrofobicitet är också av betydelse för fouling. I detta fall var membranytan hydrofil vilket ska motverka fouling (Crittenden et al., 2012). Andra faktorer som kan ha påverkan på fouling är järn och mangan (Crittenden m.fl., 2012). Innehållet av dessa metaller visade sig vara något högre i matarvattnet (medel 0,085 mg Fe L^{-1}, 0,0036 mg Mn L^{-1}) än i råvattnet (0,073 mg Fe L^{-1}, 0,0032 mg Mn L^{-1}) vid försök 4-6 vilket kan visa på förorening i fällningskemikalien. Ökningen var dock mycket liten. För att kunna göra ytterligare membranförsök och förebygga fouling är det viktigt att kunna konstatera vad som låg bakom foulingen vid försöken i detta projekt.

Leverantören av UF-membranen rekommenderade att inte använda högre dos än maximalt 1,5 mg Al L^{-1} vid membranpilotförsök 4-6 och det gick därmed inte att testa de doser som vid bägarförsöken uppfyllde uppställda urvalskriterier. Dessa försök gjordes därför med en betydligt lägre dos än försök 2 och 3. Vid försök 2 och 3 blandades fällningskemikalie in i blandningskammare med omrörare före sandfilter i nuvarande beredningsprocess och inblandningen förutsätts därför ha varit god. Vid försök 4-6 användes ingen särskild mixer eller liknande vid inblandningspunkten av fällningskemikalie och det finns därmed en osäkerhet i hur väl inblandningen blev.

Uträkningen av den teoretiskt tillsatta dosen aluminium vid pilotförsök 4-6 utifrån kloridkoncentrationen i matarvattnet visade på att den teoretiskt tillsatta aluminiumdosen var betydligt lägre än den tänkta doseringen (Tabell 5). Beräkningen kunde göras utifrån antagandet att klorid inte reagerar med NOM eller aluminium (Kemira Kemwater, 2003). Orsaken till den stora skillnaden mellan beräknad och tänkt dos är troligtvis svårigheterna att ställa in doseringen av fällningskemikalie med doserpumpen. Inställningen av doseringen gjordes då doseringsslangen var löskopplad från matarvattenslangen vilket innebär att det inte fanns något mottryck. Detta skulle kunna innebära en lägre dosering till följd av ett mottryck när doseringsslangen väl kopplades på matarvattenslangen. Vid doseringsinställningen räknades dosen ut genom att ta tiden det tog att fylla ett 10 ml mätglas. Mätglaset fylldes droppvis och det dröjde omkring 7 sekunder innan en droppe var tillräckligt stor för att falla ner i mätglaset. En viss osäkerhet fanns därmed vid inkopplingen på matarvattenslangen huruvida doseringen till matarvattnet skedde stötvis med långt mellanrum eller mer kontinuerligt. Antagandet gjordes att det inte skedde stötvis på samma sätt som vid doseringsinställningen med mätglas eftersom inkopplingen på matarvattenslangen inte krävde att en tillräckligt stor droppe hade bildats innan den släpptes iväg. Utöver klorid analyserades även aluminiumkoncentrationen i matarvattnet. Denna analys visade på något lägre aluminiumkoncentration i matarvattnet än den beräknade. En förklaring till detta är att en del flockar och därmed aluminium kan ha filtrerats bort redan i förfiltret före tappkranen där matarvattenproverna togs.

Eftersom membranen sattes igen vid fällningsförsöken med membranpiloten går det inte utifrån dessa resultat att dra några slutsatser om huruvida membranfilter är en alternativ lösning för Hofors vattenverk. Det går inte att säkert säga om det var dosering eller igensatta filter som bidrog till hög reduktion i försök 3 och 6. Om antagandet görs att membranen inte var igensatta vid försök 2 så indikerar detta dock att det går att uppnå likvärdiga reningsresultat som sandfilter med UF-membran om dosen

fällningskemikalie är hög. Dock bör ytterligare försök genomföras för att säkerställa detta och risken för fouling i kombinationen råvatten från Hyen, fällning och ultrafilter behöver utredas ytterligare innan tekniken förkastas helt.

6.6 FORTSATTA STUDIER

En vidare utredning av vad som påverkar halten och kvaliteten NOM i Hyen skulle kunna ha betydelse för driften av vattenverket och ge en förståelse för hur effektiv reningen av NOM kan bli. Två faktorer som är av intresse är vilken inverkan regleringen av Hyen har liksom skogsavverkning i området.

För att säkert kunna uttala sig om huruvida UF-membran kan ge bättre avskiljning av NOM jämfört med sandfilter vid Hofors vattenverk eller inte krävs det ytterligare försök men även vidare utredning av vad som orsakade igensättning av membranen. Om fler försök görs bör de pågå under en längre period för att fånga variationen i vattenkvalitet. Det kan även vara intressant att utvärdera olika sorters membran.

7 SLUTSATSER

- Analys av tidsserien med färgtal uppmätta i Hyens råvatten visade på en signifikant ökande trend 1997-2015.
    - Högre vattenföring bidrar till högre färgtal i Hyens råvatten.
- Vid direktfällning på sandfilter avskiljs främst aromatiska, hydrofoba humusmolekyler med terrestert ursprung, men det sker även en mindre avskiljning av autoktont NOM. Detta visade analysen av de olika NOM-indikatorerna.
- Det sker en förändring i NOM:s karaktär men inte i kvantitet i kolfilter och desinfektionssteg. Utifrån dessa resultat går det inte säkert att uttala sig om vad som orsakar förändringen som en följd av att förändringen är liten och analysresultaten till viss del motsäger varandra.
- I denna studie uppnåddes inte bättre vattenkvalitet med avseende på NOM vid något tillförlitligt försök med UF-membran jämfört med sandfilter. Liknande resultat med avseende på NOM erhölls vid ett tillförlitligt försök. Ytterligare försök med UF-membran krävs för att dra några slutsatser om huruvida membranfilter är en alternativ lösning för Hofors vattenverk med avseende på avskiljning av NOM.

8 REFERENSER

Baghoth, S.A., Sharma, S.K., Amy, G.L. (2011). Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC. *Water Res*. vol. 45, ss. 797–809.

Crittenden, J.C., Trussel, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water treatment: principles and design*, 3. uppl. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.

Edzwald, J.K. & Tobiason, J.E. (1999). Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Sci. Technol*. vol. 40, ss. 63–70.

Eikebrokk, B., Vogt, R.D., Liltved, H. (2004). NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Sci. Technol*. vol. 4, ss. 47–54.

Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Eikebrokk, B. (2008). Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Res*. vol. 42, ss. 4188–4196.

Feralco Nordic AB (2014). *Pluspac s 1465-Produktspecifikation*. [Online] Tillgänglig via: http://www.feralco.com/SE/SE/page567-pluspac-s-1465.php. [Hämtad 2016-02-21].

Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (1996). Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment. *Am. Chem. Soc*. vol. 651, ss. 2–16.

Göta älvs vattenvårdsförbund (2011). *COD* [Online]Tillgänglig via: http://www.gotaalvvvf.org/resultat/begreppsforklaringar/cod.4.271d6b7512e53cf0cf980 00854.html [Hämtad 2016-01-12].

Hach Company (2007). *DR 2800 Spectrophotometer- Procedures manual*. [Online] tillgänlig via: www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639982436 [Hämtad 2016-01-14].

Karanfil, T., Schlautman, M.A., Erdogan, I. (2002). Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Am. Water Works Assoc*. vol. 94, ss. 68–80.

Kemira Kemwater (2003). *Konsten att rena vatten*. Kemira Kemwater, Helsingborg.

Kennedy, M.D., Kamanyi, J., Heijman, B.G.J., Amy, G., 2008. Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size. *Desalination* vol. 220, ss. 200–213.

Köhler, S.J., Kothawala, D., Futter, M.N., Liungman, O., Tranvik, L. (2013). In-lake processes offset increased terrestrial inputs of dissolved organic carbon and color to lakes. *PLoS ONE 8*.

Köhler, S.J., Lavon, E., Keucken, A., Schmitt-Kopplin, P., Spanjer, T., Persson, K. (2016). Upgrading coagulation with hollow-fibre nanofiltration for improved organic matter removal during surface water treatment. *Water Res*. vol. 89, ss. 232.240.

Köhler, S.J. & Lavonen, E. (2015). *Löst organiskt kol i dricksvatten - En syntes av erfarenheter av GenoMembranprojektet*. Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala. (SVU-rapport 2015-13).

Lantmäteriet (u.å.). *Hämta öppna geodata* [Online]. Tillgänglig via: https://www.lantmateriet.se/sv/Kartor-och-geografisk-information/Kartor/oppna-data/hamta-oppna-geodata/ [Hämtad: 2016-03-07].

Laudon, H., Hedtjärn, J., Schelker, J., Bishop, K., Sørensen, R., Ågren, A. (2009). Response of dissolved organic carbon following forest harvesting in a boreal forest. *Ambio* vol. 38, ss. 381–386.

Lavonen, E. (2015). *Tracking changes in dissolved natural organic matter composition - Evaluating drinking water production using optical and molecular level tools* Diss. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala. (Nr. 2015:42).

Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* vol. 37, ss. 18–26.

Lidström, V., 2013. *Vårt vatten- Grundläggande lärobok i vatten- och avloppsteknik*, 2. uppl. Svenskt Vatten AB, Lund.

Livsmedelsverket (2001). *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten*. (SLVFS 2001:30).

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

Matilainen, A. & Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* vol. 80, ss. 351–365.

Mc Knight, 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. *Limnol. Oceanogr.* vol. 46, ss. 38–48.

Meyn, T. (2011). *NOM removal in drinking water treatment using dead-end ceramic microfiltration - Assessment of coagulation/flocculation pretreatment*. Diss. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.

Miljostatistik.se (u.å.) *Mann-Kendall test* [Online]. Tillgänglig via: http://www.miljostatistik.se/mannkendall.html [Hämtad 2016-02-13].

Miller, J.N. & Miller, J.C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6. uppl. Pearson Education Limited, Essex.

Minitab Inc. (2016). *The Anderson-Darling statistic* [Online]. Tillgänglig via: http://support.minitab.com/en-us/minitab/17/topic-library/basic-statistics-and-graphs/introductory-concepts/data-concepts/anderson-darling/ [Hämtad 2016-02-03].

Mopper, K., Feng, Z., Bentjen, S.B., Chen, R.F. (1996). Effects of cross-flow filtration on the absorption and fluorescence properties of seawater. *Mar. Chem.* vol. 55, ss. 53–74.

Murphy, K., Bro, R., Stedmon, C.A. (2014). Chemometric analysis of organic matter fluorescence, I: Coble, P. G. (red), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, Cambridge.

Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal. Methods* vol. 5, ss. 6557–6566.

Nationalencyklopedin (u.å.a) *Kemisk syreförbrukning* [Online]. Tillgänglig via: http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/kemisk-syreförbrukning [Hämtad 2016-01-11].

Nationalencyklopedin (u.å.b) *Absorption* [Online]. Tillgänglig via: http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/absorption [Hämtad 2015-11-23].

Nationalencyklopedin (u.å.c) *Excitation* [Online]. Tillgänglig via: http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/excitation [Hämtad 2015-11-23].

Nationalencyklopedin (u.å.d), *Icke-parametrisk metod* [Online]. Tillgänglig via: http://www.ne.se.ezproxy.its.uu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/icke-parametrisk-metod [Hämtad 2016-02-12].

Nilsson, S., Wängdahl, S. (2014). *Reducering av DOC beroende av karaktär med fyra dricksvattenberedningstekniker - Jämförelse mellan fällning ($FeCl_3$ och $Al_2(SO_4)_3$), membranfiltrering och jonbyte med MIEX*. Institutionen för vatten & miljö, Geokemi och hydrologi, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala. (Examensarbete UPTEC-W14024).

NORIT Process Technology B.V. (2010). *Manual- Water Miracle*.

Ohno, T. (2002). Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* vol. 36, ss. 742–746.

Ohno, T. & Bro, R. (2006). Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes. *Soil Sci. Soc. Am.* vol. 70, ss. 2028–2037.

OpenFluor (u.å.). *OpenFluor* [Online]. Tillgänglig via: http://openfluor.org [Hämtad 2016-02-24].

Parlanti, E., Wörz, K., GEoffroy, L., Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* vol. 31, ss. 1765–1781.

Pentair (2015). *X-flow Aquaflex 40 Ultrafiltration membrane - membrane element datasheet*. [Online] Tillgänglig via: http://xflow.pentair.com/en/products/Aquaflex [Hämtad 2015-12-08].

Pentair (u.å.) *X-Flow Aquaflex* [Online]. Tillgänglig via: https://xflow.pentair.com/en/products/Aquaflex [Hämtad 2016-02-13].

Schelker, J., Öhman, K., Löfgren, S., Laudon, H. (2014). Scaling of increased dissolved organic carbon inputs by forest clear-cutting- What arrives downstream? *J. Hydrol.* vol. 508, ss. 299–306.

Shimadzu corporation (2003). *PC-Controlled TOtal Organic Carbon Analyzer - TOC-VCPH/CPN & TOC_Control V Software - User Manual*. [Online] Tillgänglig via: http://www.ecs.umass.edu/eve/facilities/equipment/TOC/TOCV/TOC-V_CP_Users_Manual_E.pdf [Hämtad 2015-12-11].

Simonsen, F. (2005). *Analysteknik- Instrument och metoder*. Studentlitteratur, Lund.

SMHI (2014). *Modellberäknad vattenföring och vattenkvalitet* [Online]. Tillgänglig via: http://www.smhi.se/professionella-tjanster/professionella-tjanster/miljo-och-klimat/modellberaknad-vattenforing-och-vattenkvalitet-1.19274 [Hämtad 2016-02-18].

SMHI (u.å.a). *SMHI Öppna data Meteorologiska observationer - Hofors* [Online] Tillgänglig via: http://opendata-download-metobs.smhi.se/explore/ [Hämtad 2015-12-08].

SMHI (u.å.b). *Modelldata per område - Utloppet av Hyn* [Online]. Tillgänglig via: http://vattenwebb.smhi.se/modelarea/ [Hämtad 2015-11-20].

Spencer, R.G.M., Bolton, L., Baker, A. (2007). Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Res*. vol. 41, ss. 2941–2950.

Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem*. vol. 83, ss. 239–254.

Stedmon, C.A., Thomas, D.N., Granskog, M., Kaartokallio, H., Papadimitriou, S., Kuosa, H. (2007a). Characteristics of dissolved organic matter in baltic coastal sea ice: Allochthonous or autochthonous origins? *Environ. Sci. Technol*. vol. 41, ss. 7273–7279.

Stedmon, C.A., Markager, S., Tranvik, L., Kronberg, L., Slatis, T., Martinsen, W. (2007b). Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea. *Mar. Chem*. vol. 104, ss. 227–240.

Svenskt vatten (2011). *Dricksvattenteknik 4 - Efterbehandling och distribution*. svenskt Vatten AB, Solna.

Svenskt Vatten (2010a). *Dricksvattenteknik 3 - Ytvatten*. Svenskt Vatten AB, Solna.

Svenskt Vatten (2010b). *Dricksvattenteknik 2 - Grundvatten*. Svenskt Vatten AB, Solna.

Svenskt Vatten (u.å.). *Mikrobiologiska säkerhetsbarriärer* [Online]. Tillgänglig via: http://www.svensktvatten.se/Vattentjanster/Dricksvatten/Takt-till-kran/Mikrobiologiska-barriarer/ [Hämtad 2016-02-21].

Thompson, C., Gillespie, S., Goslan, E. (2016). *Disinfection by-products in drinking water*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Thurman, E.M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk publishers, Dordrecht.

University of Washington (1999). *Manual for using fluorescent microspheres to measure regional organ perfusion*. Fluorescent microsphere resource center, Seattle.

Vattenmyndigheterna, Länsstyrelserna, Havs och Vattenmyndigheten (u.å.) *VISS Vatteninformationssystem Sverige - Hyn* [Online]. Tillgänglig via: http://viss.lansstyrelsen.se//Waters.aspx?waterEUID=SE671850-152458 [Hämtad 2015-11-20].

Velten, S., Knappe, D.R.U., Traber, J., Kaiser, H.-P., von Gunten, U., Boller, M., Meylan, S. (2011). Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res*. vol. 45, ss. 3951–3959.

VWR (u.å.) *Filterpapper, kvalitativa, Munktell* [Online]. Tillgänglig via: https://se.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=512-6074 [Hämtad 2016-01-14].

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Jufii, R., Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol*. vol. 37, ss. 4702–4708.

Wilson, H.F. & Xenopoulos, M.A. (2008). Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nat. Geosci*. vol. 2.

Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffé, R. (2010). Dissolved organic matter characteristics across a subtropical wetland's landscape: Application of optical properties in the assessment of environmental dynamics. *Ecosystems* vol. 13, ss. 1006–1019.

Personlig kommunikation

Christensen, Niels (2016). Processtekniker, Gästrike Vatten AB, muntl., 2016-01-27.

Christensen, Niels (2015). Processtekniker, Gästrike Vatten AB, muntl. 2015-12-10.

Dahlman, Nils (2016). Hofors elverk, muntl. 2015-02-24.

Gästrike Vatten AB (2015). Vattenkvalitetsdata analyserade av Eurofins AB

Murphy, Kathleen (2016a). Forskarassistent vid Institutionen för Bygg- och miljöteknik, Chalmers, skriftl., e-post 2016-03-02

Murphy, Kathleen (2016b). Forskarassistent vid Institutionen för Bygg- och miljöteknik, Chalmers, skriftl., e-post 2016-02-24

APPENDIX A. PARAFAC-MODELLERING

Tillvägagångssättet för att erhålla en PARAFAC-modell utgörs huvudsakligen av 5 steg: 1) import av data till MATLAB (eller annan mjukvara som stödjer PARAFAC-analys) och sammanfogande av data, 2) förbehandling av datasetet genom att korrigera för bland annat systematiska fel och spridning orsakat av annat än fluorescens, 3) utforska data, ta bort outliers och icke representativ data samt ta fram en preliminär modell, 4) ta fram den slutgiltiga modellen med rätt antal komponenter genom validering med exempelvis split-half analys där identiska modeller skapas för lika stora oberoende delar av datasetet, och 5) exportera och tolka resultat (Murphy m.fl., 2013).

APPENDIX B. BERÄKNING AV MÄTFEL SAMT MOLTILLSATS LUT OCH SALTSYRA

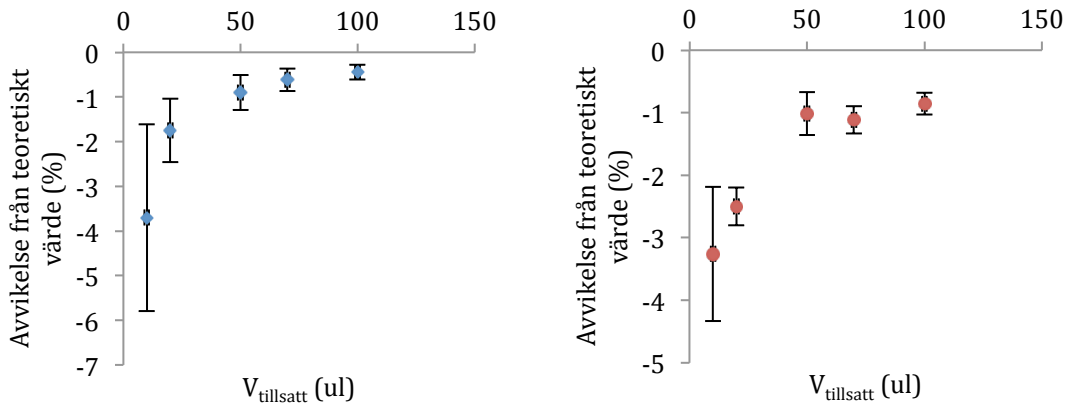
BERÄKNING AV MÄTFEL HOS MICROPIPETT FÖR DOSERING AV PLUSPAC S1465 VID BÄGARFÖRSÖK

Tabell C. I. Densitet för vatten och fällningskemikalien Pluspac s1465 (Feralco Nordic AB, 2014)

	Densitet (g μL^{-1})
Vatten	0,000999
Pluspac s 1465	0,00132

Tabell C. II. Uträkning av teoretisk vikt vatten/Pluspac s1465 för olika volymer doserade med micropipett

	Teoretisk vikt (g)	
V (μl)	**Vatten**	**Pluspac s 1465**
10	0,00999	0,0132
20	0,01998	0,0264
50	0,04995	0,066
70	0,06993	0,0924
100	0,0999	0,132



Figur C. I. Procentuell avvikelse i medeltal (punkter) och standardavvikelse (heldragna streck) från teoretisk doserad mängd vatten (vänster) och Pluspac s1465 (höger) med micropipett. Varje dosering upprepades fem gånger vid två tillfällen, totalt 10 replikat per dos.

Tabell C. III. Beräknad moltillsats lut (NaOH) och saltsyra (HCl) vid spädning av koncentrat

	NaOH	**HCl**	**Beräkning**
Vikt % NaOH/HCl	25	5	
$\rho_{koncentrat}$ (g/ml)	1,27	1,023	
$m_{NaOH/HCl}$ per ml koncentrat (g/ml)	0,318	0,051	=viktprocent*$\rho_{koncentrat}$
$V_{outspädd\ lösning}$ (ml)	1	1,25	
$m_{NaOH/HCl}$ i utspädd lösning (g)	0,318	0,064	=$m_{NaOH/HCl}$ per ml koncentrat*$V_{outspädd\ lösning}$
$V_{spädning}$ (ml)	500	250	
$m_{NaOH/HCl}$ per volymsenhet utspädd lösning (g/ml)	6,35E-04	2,558E-04	=$m_{NaOH/HCl}$ i utspädd lösning/$V_{spädning}$
$M_{NaOH/HCl}$ (g/mol)	40	34,46	
$Molmängd_{NaOH/HCl}$ per ml utspädd lösning (μmol/ml)	15,9	7,01	=$m_{NaOH/HCl}$ per volymsenhet utspädd lösning/$M_{NaOH/HCl}$

APPENDIX C. STATISTISKA TESTER

TRENDTEST MED MANN-KENDALL OCH SEN'S SLOPE

Mann-Kendall test är ett icke-parametriskt trendtest (Miljostatistik.se, u.å.), det vill säga metoden förutsätter inte att data har en specifik fördelning (Nationalencyklopedin, u.å.d). Testet kan ge svar på om en det finns en signifikant trend eller ej. För att skatta förändringen över tid används en annan metod kallad Sen eller Theil slope. Mann-Kendall test bygger på att observationer rangordnas. För varje tidpunkt ges observationerna ett värde utifrån hur många tidigare observationer som har haft ett lägre värde och därmed en lägre rang samt hur många tidigare observationer som har haft ett högre värde. Dessa värden summeras över alla tidpunkter vilket ger S1, summan av alla värden för observationer som varit lägre, samt S2, summan av alla värden för observationer som varit högre. Skillnaden mellan S1 och S2 kallas teststatistikan för Mann-Kendall test och antas vara normalfördelad. Detta gör att z-test kan användas för att avgöra om Mann-Kendall statistikan är signifikant skild från 0. Är differensen mellan S1 och S2 positiv tyder det på en positiv trend, medan en negativ differens tyder på en negativ trend. En skattning av trenden i datasetet görs utifrån medianen av alla beräknade differenser (Miljostatistik.se, u.å.).

ANDERSON-DARLING NORMALITETSTEST

Anderson-Darling används för att testa om ett dataset kommer från en population med en specifik fördelning (i denna studie normalfördelning) utifrån hypoteserna:

- H_0: data följer en specifik fördelning
- H_1: data följer inte den specifika fördelningen

Ett p-värde beräknas i testet. För $p<\alpha$ (signifikansnivå, här $\alpha=0{,}05$) förkastas nollhypotesen. För $p>\alpha=0{,}05$ kan inte nollhypotesen förkastas och antagandet görs då att datasetet har den specifika fördelningen (Minitab Inc., 2016).

T-TEST

Tvåsidigt parat t-test användes för att undersöka om signifikant skillnad förelåg mellan dataset från olika reningssteg. Vid testet användes hypoteserna:

- H_0: ingen skillnad föreligger, skillnaderna *d* tillhör en population med medelvärde $\mu_d=0$
- H_1: skillnad föreligger

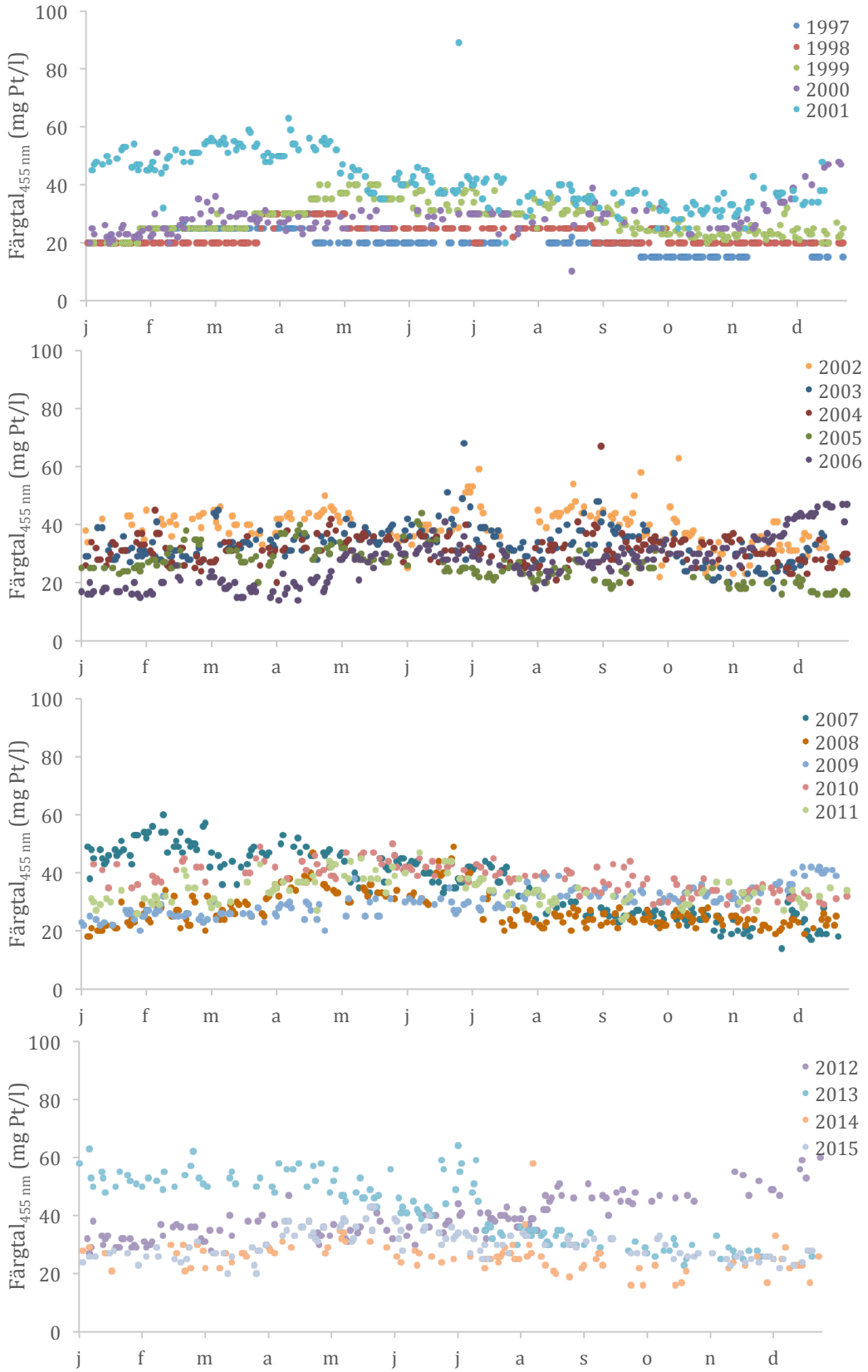
Nollhypotesen testas genom att undersöka om medelvärdet för skillnaderna *d* signifikant avviker från 0 genom beräkning av statisiska *t*. *t* beräknas enligt Ekvation C.I.

$$t = \bar{d}\frac{\sqrt{n}}{s_d} \qquad \text{(C.I.)}$$

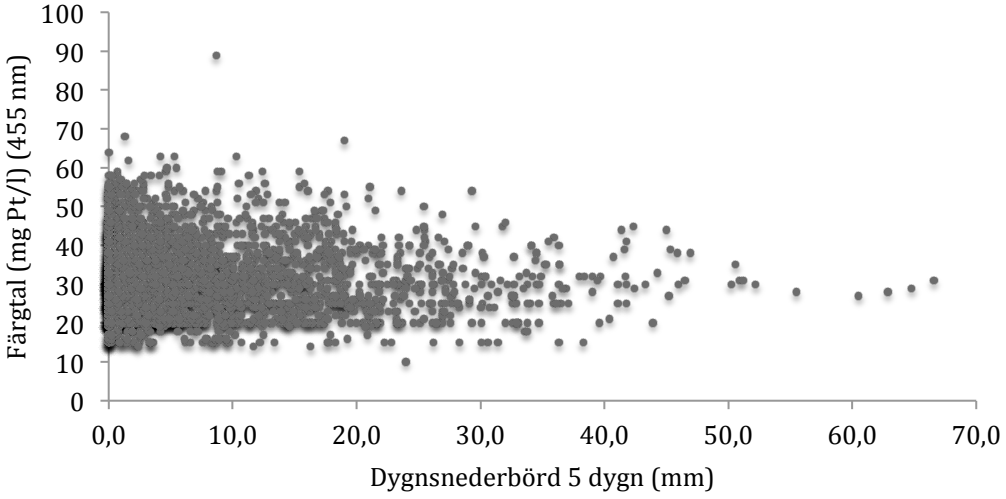
där $\bar{d}$ och s_d är medel och standardavvikelse för skillnaden *d* mellan *n* parade värden.

För signifikansnivå $\alpha=0{,}05$ är det kritiska t-värdet=2,26. Om beräknat t är mindre än detta kan nollhypotesen inte förkastas och tvärtom om beräknat t är större än kritiskt t (Miller & Miller, 2010).

APPENDIX D. FÄRGTAL - VARIATION OCH SAMBAND



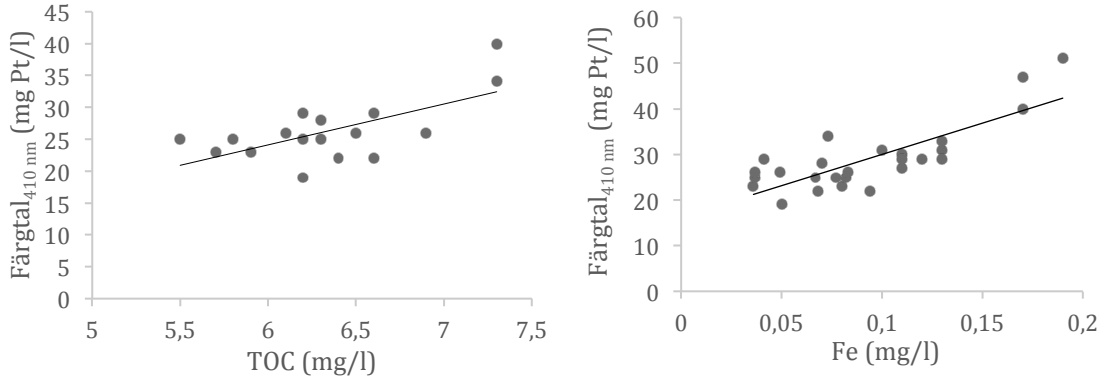
Figur D. I. Årsvariation i färgtal i råvatten från Hyen uppmätt vid 455 nm vid Hofors vattenverk för perioden februari 1997 till december 2015 (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015).



Figur D. II. Färgtal mätt vid 455 nm på råvatten från Hyen som funktion av den totala dygnsnederbörden för varandra följande dygn för perioden februari 1997 till augusti 2015 fem på (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015; SMHI, u.å.a).

Tabell D. I. Kumulativ årsnederbörd i Hofors 1998-2014 (SMHI, u.å.a)

Årtal	**Kumulativ årsnederbörd (mm)**	**Årtal**	**Kumulativ årsnederbörd (mm)**	**Årtal**	**Kumulativ årsnederbörd (mm)**
1998	719,9	2004	676,8	2010	650
1999	682,3	2005	563,5	2011	631,4
2000	780,7	2006	712,3	2012	738,7
2001	657,1	2007	608,4	2013	436,4
2002	786,1	2008	629,9	2014	583,2
2003	715,8	2009	752,5		



Figur D. III. Färgtal mätt vid 410 nm som funktion av halten totalt organiskt kol (TOC) (vänster) och total halt järn för råvattenprover tagna vid Hofors vattenverk mellan 2011-12-12 och 2015-09-08. De svarta heldragna linjerna är regressionslinjerna med r^2= 0,43 respektive 0,64, $p<0,05$ (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation, 2015).

APPENDIX E. ANALYSRESULTAT NUVARANDE BEREDNINGSPROCESS

DOC, A254 OCH SUVA

Tabell E. I. Analysresultat för vattenprover tagna vid fyra provpunkter i Hofors vattenverk: råvatten (Rå), efter sandfilter (ESF), efter kolfilter (EKS) och utgående dricksvatten (DV) samt två provpunkter från försök med ultrafiltermembranpilot: matarvatten (Mv) och permeat (Perm). Prover som är tagna som replikat är numrerade 1 och 2. De sista proverna är numrerade efter membranpilotförsök. Resultaten redovisas för löst organiskt kol (DOC), total procentuell reducering DOC (ΔDOC_{tot}), procentuell reducering DOC per reningssteg (ΔDOC per steg), absorbans mätt vid 254 nm (A254), total procentuell reducering A254 ($\Delta A254_{tot}$), procentuell reducering A254 per reningssteg och specifik UV-absorbans (SUVA). Procentuell reducering för matarvattnet och permeatet är beräknat i förhållande till råvattnet

Prov	Datum	DOC (mg/l)	ΔDOC tot (%)	ΔDOC per steg (%)	A254	ΔA254 tot (%)	ΔA254 per steg (%)	SUVA ($Lmg^{-1}m^{-1}$)
Rå	14-10-22	5,7			0,14			2,5
ES	14-10-22	3,3	-41,4	-41,4	0,06	-60,8	-60,8	1,7
EK	14-10-22	2,6	-54,1	-21,6	0,04	-74,5	-34,9	1,4
ED	14-10-22	2,9	-49,1	10,8	0,04	-74,0	2,1	1,3
Rå	14-11-18	6,0			0,16			2,6
ES	14-11-18	3,5	-41,3	-41,3	0,06	-63,8	-63,8	1,6
EK	14-11-18	3,2	-47,2	-10,1	0,04	-72,0	-22,7	1,4
ED	14-11-18	3,1	-49,0	-3,3	0,04	-77,1	-18,2	1,2
Rå	15-03-18	6,3			0,19			3,0
ES	15-03-18	3,5	-45,1	-45,1	0,06	-66,8	-66,8	1,8
EK	15-03-18	3,2	-48,9	-6,9	0,05	-71,5	-14,4	1,7
ED	15-03-18	3,3	-48,0	1,7	0,05	-76,0	-15,7	1,4
Perm	15-03-18	6,0	-4,7	-4,7	0,18	-3,1	-3,1	3,1
Rå	15-05-18	6,6			0,21			3,1
ES	15-05-18	3,2	-52,3	-52,3	0,06	-70,8	-70,8	1,9
EK	15-05-18	2,9	-56,3	-8,2	0,05	-75,5	-15,9	1,7
ED	15-05-18	3,0	-54,4	4,2	0,05	-76,2	-3,0	1,6
Mv	15-05-18	4,9	-26,1	-26,1	0,12	-40,8	-40,8	2,5
Perm	15-05-18	3,2	-51,1	-51,1	0,06	-69,7	-69,7	1,9
Rå	15-10-20	6,7			0,19			2,9
ES	15-10-20	3,5	-47,7	-47,7	0,06	-66,2	-66,2	1,8
EK	15-10-20	3,3	-51,2	-6,8	0,06	-70,4	-12,3	1,7
ED	15-10-20	3,2	-52,4	-2,5	0,05	-75,7	-17,9	1,5
Rå	15-10-28	7,2			0,18			2,6
ES	15-10-28	4,1	-42,8	-42,8	0,07	-61,1	-61,1	1,7
EK	15-10-28	3,6	-49,8	-12,2	0,06	-68,7	-19,5	1,6
ED	15-10-28	3,6	-49,5	0,6	0,05	-73,5	-15,4	1,3
Mv	15-10-28	4,0	-44,0	-44,0	0,07	-63,5	-63,5	1,7
Perm	15-10-28	3,8	-47,6	-47,6	0,05	-70,3	-70,3	1,4

Prov	Datum	DOC (mg/l)	ΔDOC tot (%)	ΔDOC per steg (%)	A254	ΔA254 tot (%)	ΔA254 per steg (%)	SUVA (Lmg^{-1}m^{-1})
Rå	15-11-11	6,3			0,18			2,8
ES	15-11-11	3,5	-44,7	-44,7	0,06	-66,7	-66,7	1,7
EK	15-11-11	3,3	-48,3	-6,4	0,06	-67,5	-2,2	1,8
ED	15-11-11	3,3	-48,1	0,4	0,04	-75,3	-24,0	1,4
Rå	15-11-25	6,4			0,17			2,6
ES	15-11-25	3,5	-44,6	-44,6	0,06	-63,0	-63,0	1,7
EK	15-11-25	3,0	-53,4	-15,9	0,04	-73,5	-28,4	1,5
ED	15-11-25	3,2	-49,8	7,7	0,04	-75,8	-8,6	1,3
Rå1	15-12-09	6,5			0,17			2,7
Rå2	15-12-09	6,6			0,17			2,6
ES1	15-12-09	3,4			0,05			1,6
ES2	15-12-09	3,4	-48,4	-48,4	0,05	-68,5	-68,5	1,6
EK1	15-12-09	3,2			0,05			1,5
EK2	15-12-09	3,2	-51,7	-6,4	0,05	-72,0	-11,4	1,5
ED1	15-12-09	3,1			0,04			1,2
ED2	15-12-09	3,2	-52,0	-0,6	0,04	-76,9	-17,4	1,3
Rå14	16-01-19	6,7			0,18			2,7
Rå24	16-01-19	6,6			0,18			2,8
ES14	16-01-19	3,6			0,06			1,7
ES24	16-01-19	3,5	-46,9	-46,9	0,06	-67,1	-67,1	1,7
EK14	16-01-19	3,3			0,06			1,7
EK24	16-01-19	3,3	-50,0	-5,9	0,05	-70,5	-10,1	1,6
Mv14	16-01-19	6,5			0,18			2,7
Mv24	16-01-19	6,4	-3,0	-3,0	0,18	-2,4	-2,4	2,8
Perm14	16-01-19	4,8			0,12			2,4
Perm24	16-01-19	4,9	-27,2	-27,2	0,12	-36,2	-36,2	2,4
Rå15	16-01-20	6,6			0,18			2,8
Rå25	16-01-20	6,6			0,17			2,6
ES15	16-01-20	3,6			0,06			1,7
ES25	16-01-20	3,6	-45,4	-45,4	0,06	-66,6	-66,6	1,6
EK15	16-01-20	3,4			0,06			1,6
EK25	16-01-20	3,4	-48,2	-5,2	0,06	-68,3	-5,2	1,7
Mv15	16-01-20	6,5			0,18			2,8
Mv25	16-01-20	6,5	-1,9	-1,9	0,18	1,1	1,1	2,7
Perm15	16-01-20	5,6			0,14			2,5
Perm25	16-01-20	5,6	-15,8	-15,8	0,14	-20,3	-20,3	2,5
Rå16	16-01-20	6,6			0,18			2,7
Rå26	16-01-20	6,7			0,18			2,7
ES16	16-01-20	3,6			0,06			1,8
ES26	16-01-20	3,6	-45,8	-45,8	0,06	-65,5	-65,5	1,7
EK16	16-01-20	3,4			0,05			1,6
EK26	16-01-20	3,5	-48,1	-4,3	0,06	-69,4	-11,1	1,6
Perm16	16-01-20	3,6			0,18			2,8
Perm26	16-01-20	3,6	-46,2	-46,2	0,18	0,5	0,5	2,7
Mv16	16-01-20	6,6			0,06			1,7
Mv26	16-01-20	6,6	-0,5	-0,5	0,06	-66,1	-66,1	1,7

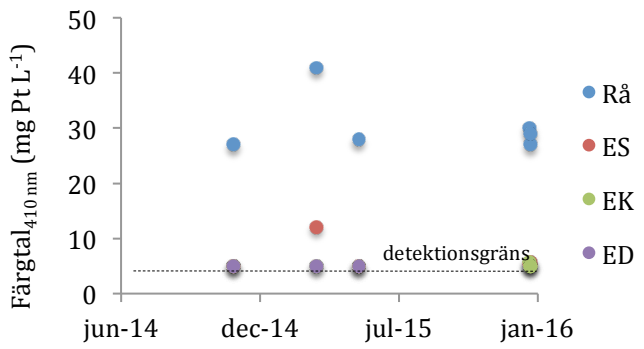
Tabell E. II. Beräknat medelvärde, standardavvikelse (s), variationskoefficient (CV) och p-värde från t-test för löst organiskt kol för vattenprover tagna på fyra provtagningspunkter vid Hofors vattenverk under perioden oktober 2014 till januari 2016. p-värdet gäller för det aktuella samt nästkommande reningssteg. - anger att t-test inte genomfördes då data ej var normalfördelad

Provpunkt	Medel (mg C/l)	s (mg C/l)	CV (%)	p-värde t-test
Råvatten	6,5	0,4	5,6	-
Efter sandfilter	3,5	0,2	6,0	-
Efter kolfilter	3,2	0,3	8,1	0,23
Efter desinfektion	3,2	0,2	6,1	

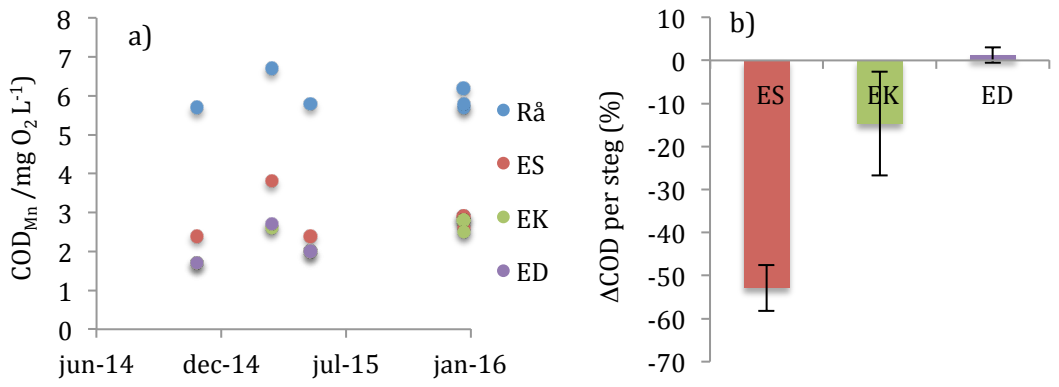
Tabell E. III. Beräknat medelvärde, standardavvikelse (s), variationskoefficient (CV) och p-värde från t-test för absorbans mätt vid 254 nm för vattenprover tagna på fyra provtagningspunkter vid Hofors vattenverk under perioden oktober 2014 till januari 2016. p-värdet gäller för det aktuella samt nästkommande reningssteg. - anger att t-test inte genomfördes då data ej var normalfördelad

Provpunkt	Medel	SD	CV (%)	p-värde t-test
Råvatten	0,18	0,02	9,0	2,07E-11
Efter sandfilter	0,06	0,00	7,0	-
Efter kolfilter	0,05	0,01	12,8	-
Efter desinfektion	0,04	0,00	10,6	

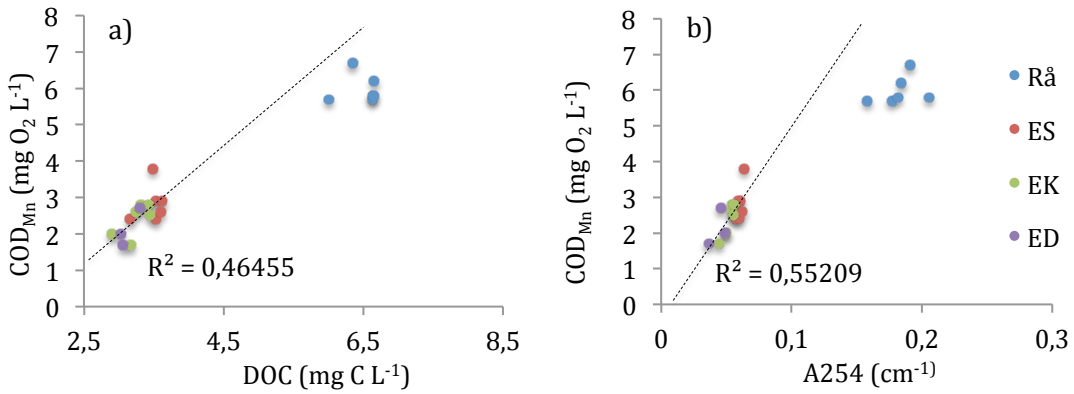
COD OCH FÄRG



Figur E. I. Förändring i färgtal mätt vid 410 nm för fyra olika provpunkter i Hofors vattenverk tagna vid sex tillfällen november 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). Datapunkter på detektionsgränsen har ett värde mindre än detta (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation 2015).



Figur E. II. Förändring i kemisk syreförbrukning (COD) över tid (a) och procentuell förändring av COD i förhållande till föregående reningssteg med felstaplar (standardavvikelse) (b) för fyra olika provpunkter i Hofors vattenverk tagna vid 6 tillfällen november 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). I januari 2016 togs inga prover på utgående dricksvatten.



Figur E. III. Kemisk syreförbrukning (COD_{Mn}) som funktion av halten löst organiskt kol (DOC) (a) och absorbans vid 254 nm (A254) (b) för råvatten (Rå) från Hyen liksom tre provpunkter inne i Hofors vattenverk: efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). De svarta streckade linjerna är regressionslinjer för provpunkterna efter fällning, $p<0,05$. Prover togs vid sex tillfällen november 2014 till januari 2016**.**

FI, HIX OCH FR

Tabell E. IV. Medelvärde, standardavvikelse (s) och p-värde från t-test för fluorescensindex för vattenprover tagna vid Hofors vattenverk oktober 2014 till januari 2016. p-värdet gäller för det aktuella samt nästkommande reningssteg

Provpunkt	# prov	Medel	s	CV (%)	p-värde t-test
Råvatten	12	1,37	0,016	1,7	6,17E-17
Efter sandfilter	12	1,57	0,019	1,2	2,73E-05
Efter kolfilter	12	1,54	0,021	1,4	9,62E-05
Efter desinfektion	9	1,58	0,017	1,1	

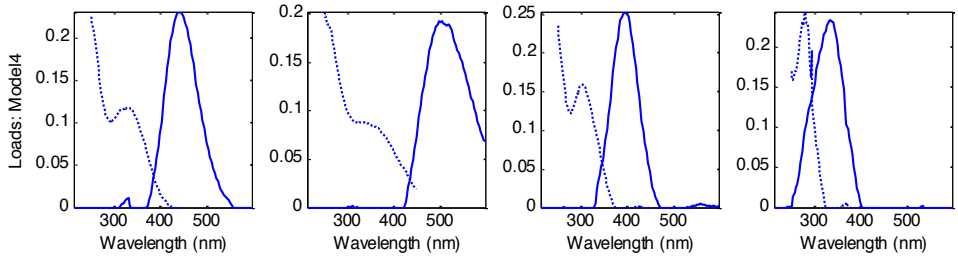
Tabell E. V. Medelvärde, standardavvikelse (s), variationskoefficient (CV) samt resultat från t-test för humifieringsindex för vattenprover tagna vid Hofors vattenverk oktober 2014 till januari 2016. p-värdet gäller för det aktuella samt nästkommande reningssteg. - anger att t-test inte genomfördes då data ej var normalfördelad

Provpunkt	# prov	Medel	s	CV (%)	p-värde t-test
Råvatten	12	0,90	0,010	1,1	-
Efter sandfilter	12	0,84	0,021	2,5	-
Efter kolfilter	12	0,85	0,013	1,5	0,01
Efter desinfektion	9	0,86	0,016	1,9	

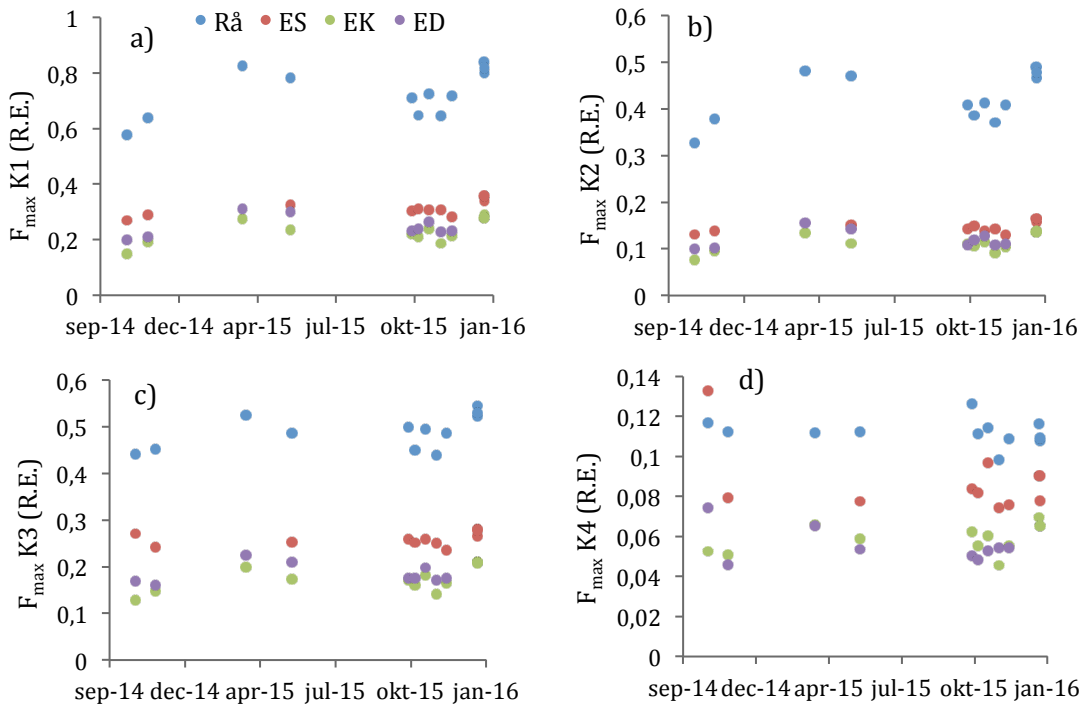
Tabell E. VI. Medelvärde, standardavvikelse (s) och variationskoefficient (CV) för freshness index för vattenprover tagna vid Hofors vattenverk oktober 2014 till januari 2016. p-värdet gäller för det aktuella samt nästkommande reningssteg. - anger att t-test inte genomfördes då data ej var normalfördelad

Provpunkt	# prov	Medel	s	CV (%)	p-värde t-test
Råvatten	12	0,55	0,020	3,6	-
Efter sandfilter	12	0,70	0,034	4,9	-
Efter kolfilter	12	0,65	0,017	2,7	-
Efter desinfektion	9	0,65	0,021	3,3	

PARAFAC-MODELL



Figur E. IV. Excitations- (streckad kurva) och emissionsspektrum (heldragen kurva) för de fyra identifierade komponenterna genom PARAFAC-modellering av fluorescens-emissions-excitationsspektrum.

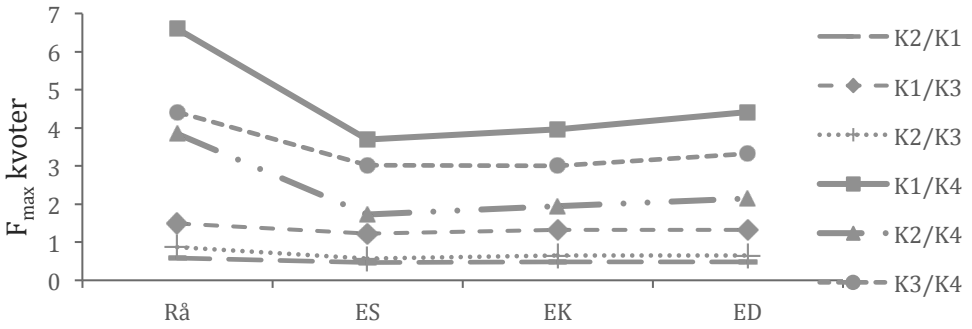


Figur E. V. Förändring i maximal fluorescensintensitet (F_{max}) över tid givet i ramanenheter för identifierade PARAFAC-komponenter K1-K4 (a-d) i vattenprover tagna i beredningsprocessen av dricksvatten vid Hofors vattenverk: råvatten (blå), efter sandfilter (röd), efter kolfilter (grön) och efter desinfektion (lila). Prover togs vid 12 tillfällen oktober 2014 till januari 2016. Analysresultat saknas för vatten efter sandfilter mars 2015.

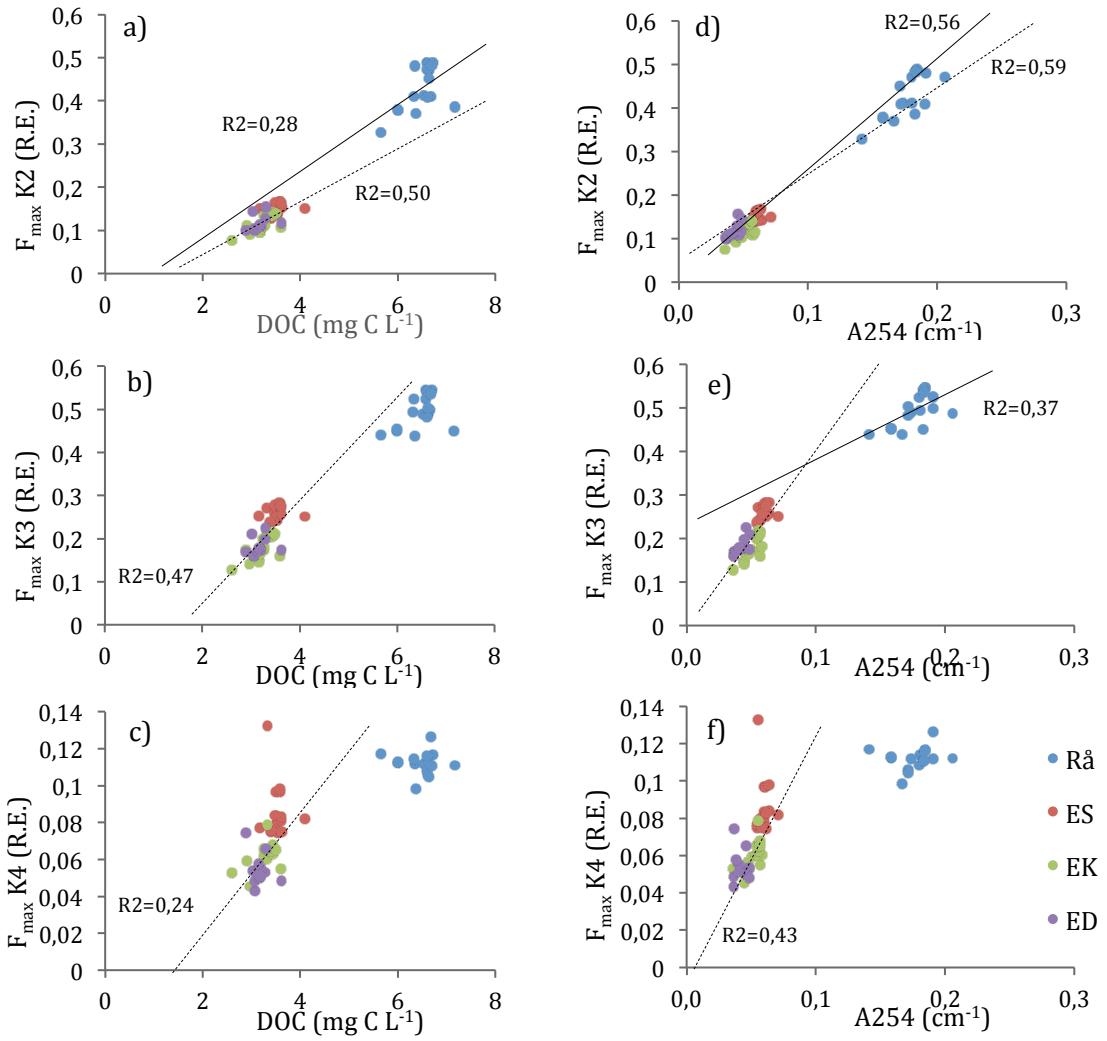
Tabell E. VII. Medelvärde, standardavvikelse och variationskoefficient (CV) för PARAFAC-komponenter K1-K4 för vattenprover tagna vid Hofors vattenverk oktober 2014 till januari 2016. Råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED)

	$K1_{medel}$ (R.E.)	$K1_{standardav}$ (R.E.)	$K1_{CV}$ (%)	$K2_{medel}$ (R.E.)	$K2_{standardav}$ (R.E.)	$K2_{CV}$ (%)
Rå	0,74	0,08	11,3	0,43	0,05	11,5
ES	0,32	0,03	9,4	0,15	0,01	8,8
EK	0,24	0,04	17,9	0,12	0,02	17,1
ED	0,24	0,03	14,4	0,12	0,02	14,8

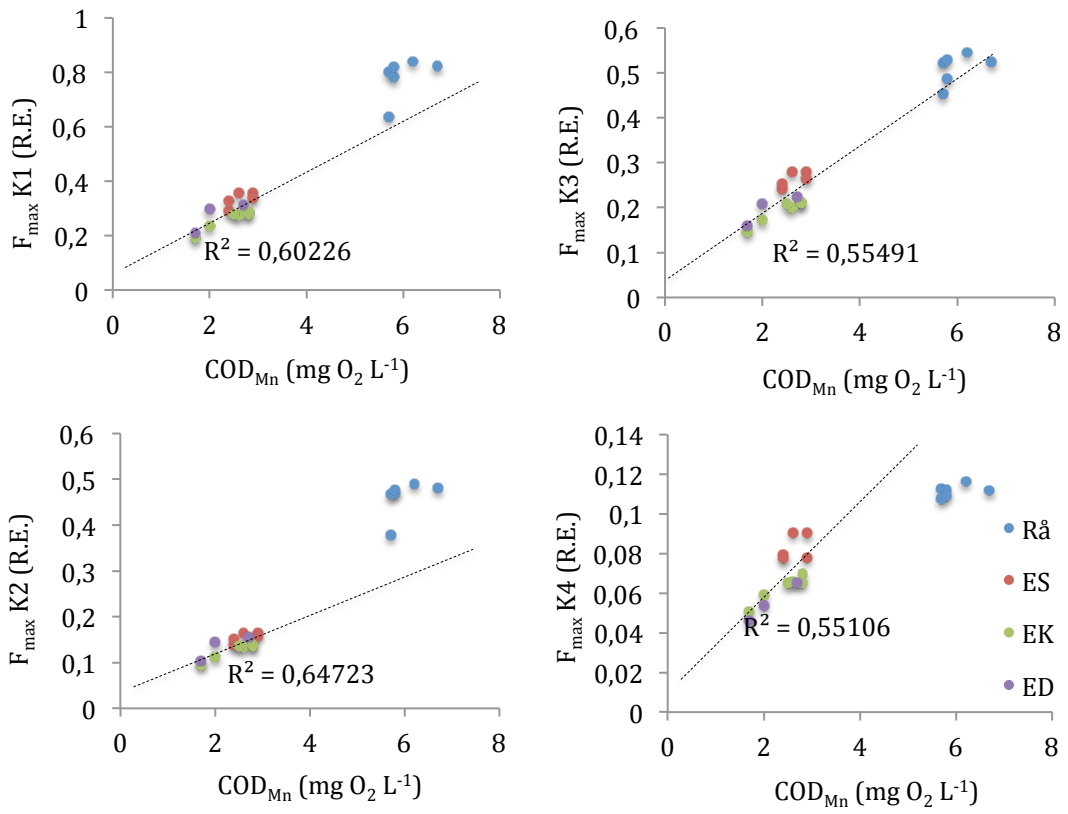
	$K3_{medel}$ (R.E.)	$K3_{standardav}$ (R.E.)	$K3_{CV}$ (%)	$K4_{medel}$ (R.E.)	$K4_{standardav}$ (R.E.)	$K4_{CV}$ (%)
Rå	0,49	0,04	7,4	0,11	0,01	5,2
ES	0,26	0,02	6,0	0,09	0,01	16,6
EK	0,18	0,03	15,6	0,06	0,01	13,0
ED	0,18	0,02	10,9	0,05	0,01	15,1



Figur E. VI. Variation i förhållandet mellan F_{max} för identifierade PARAFAC-komponenter (K1-K4) över beredningsprocessen av dricksvatten vid Hofors vattenverk: råvatten (Rå), efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED).



Figur E. VII. Fluorescensintensitetsmaximum (F_{max}) givet i ramanenheter (R.E.) för PARAFAC-komponent 2-4 som funktion av halten löst organiskt kol (DOC) (a-c) samt absorbans mätt vid 254 nm (d-f) (A254) för råvatten (Rå) från Hyen liksom tre provpunkter inne i Hofors vattenverk: efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) och efter desinfektion (ED). Hel svart regressionslinje är för råvatten, streckad linje för prover efter fällning. För regressionslinjerna gäller $p<0,05$. Prover togs oktober 2014 till januari 2016.



Figur E. VIII. Fluorescensintensitetsmaximum (F_{max}) givet i ramanenheter (R.E.) för PARAFAC-komponent 1-4 som funktion av kemisk syreförbrukning (COD) för råvatten (Rå) från Hyen liksom tre provpunkter inne i Hofors vattenverk: efter sandfilter (ES), efter kolfilter (EK) samt efter desinfektion (ED). Streckad linje är regressionslinje för prover efter fällning, $p<0,05$. Prover togs oktober 2014 till januari 2016.

APPENDIX F. BÄGARFÖRSÖK

UTRÄKNING AV TILLSATT MÄNGD ALUMINIUM

Tabell F.I. Exempel på uträkning av mängd aluminium som motsvaras av en volym Pluspac s1465 (Feralco Nordic AB, 2014)

Variabler	Storlek	Beräkning
$\rho_{Pluspac\ s1465}$ (g/dm^3)	1320	
ρ_{Al} (g/dm^3)	2700	
Vikt % Al i Pluspac s1465	7,3	
$V_{Pluspac\ s1465}$ (ml)	0,029	
$m_{Pluspac\ s1465}$ (mg)	38,28	$= V_{Pluspac\ s1365}\rho_{Pluspac\ s1465}$
m_{Al} (mg)	2,79	$= \frac{m_{Pluspac\ s1465} vikt\%Al}{100}$

Tabell F. II. Doser som testades vid bägarförsök givet som volym fällningskemikalie Pluspac s1465 samt motsvarande aluminiumdos

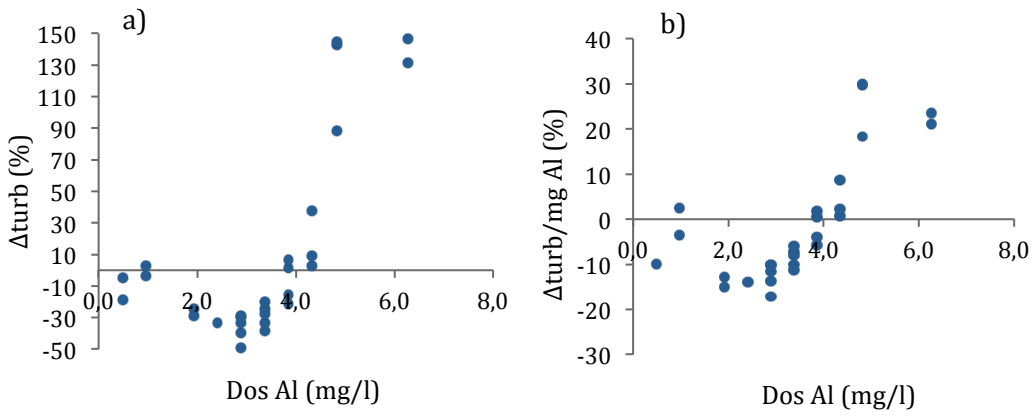
$Dos_{Pluspac\ s1465}$ (µl/l))	Dos_{Al} (mg/l)
65	6,26
50	4,82
45	4,34
40	3,85
35	3,37
30	2,89
25	2,41
20	1,93
10	0,96
5	0,48

ANALYSRESULTAT

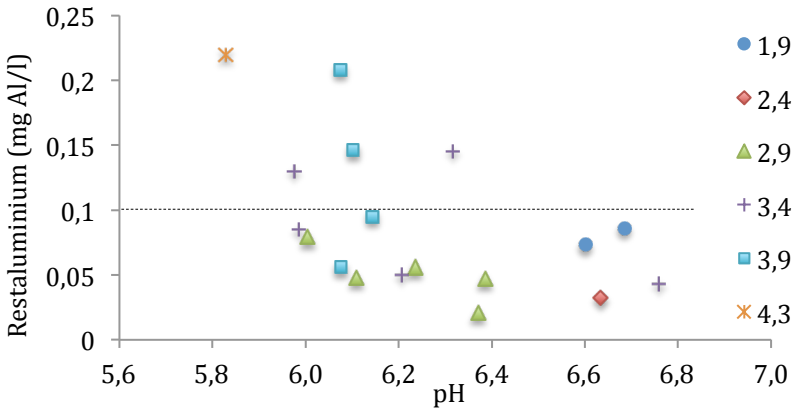
Tabell F. III. Analysresultat från bägarförsök samt dosering av lut (NaOH) och saltsyra (HCl). Samma råvatten användes vid försök 23 och 26 oktober, 28 och 29 oktober samt 10 och 11 november. Rödmarkeringarna är försök som gav avvikande förändring av DOC samt A254 i förhållande till andra försök med samma doser

Dag	Dos_{Al} (mg/l)	NaOH (µM)	HCl (µM)	DOC (mg/l)	A254	SUVA	Turb (FNU)	pH	Al_{rest} (mg/l)	Kond (mS/m)
okt										
23				6,9	0,19	2,7	0,70	6,9		
23	2,41			3,5	0,06	1,8	0,36	6,6	0,03	
23	2,89			3,2	0,05	1,7	0,20	6,4	0,02	
23	3,37			2,9	0,05	1,7	0,36	6,2	0,05	
23	3,85			2,7	0,04	1,6	0,48	6,1	0,06	
23	4,34			2,6	0,04	1,6	1,07	5,8	0,22	
26	4,82			2,4	0,04	1,6	2,13	5,6	4,82*	
26				7,0	0,18	2,6	0,59			
26	3,85			2,7	0,04	1,6	0,60	6,1	0,21	
26	3,85	32		2,8	0,05	1,7	0,65	6,1	0,15	
26	3,85	64		4,6	0,09	2,0	0,43	6,1	0,10	
28				7,1	0,19	2,6	0,61	6,7		
28	3,37			2,9	0,05	1,6	0,36	6,3	0,15	
28	2,89			3,1	0,05	1,7	0,31	6,2	0,06	
28	2,89	32		4,6	0,10	2,1	0,32	6,4	0,05	
28	3,37	64		3,2	0,05	1,6	0,33	6,8	0,04	
28	2,89		14	3,2	0,05	1,6	0,21	6,1	0,05	
28	3,37		14	2,9	0,05	1,6	0,22	6,0	0,09	
29				7,0	0,19	2,6	0,56	6,6		
29	2,89		35	3,0	0,05	1,7	0,22	6,0	0,08	
29	3,37		28	4,1	0,08	2,0	0,36	6,0	0,13	
nov										
10				6,6	0,18	2,8	0,60	7,0		3,5
10	0,48			6,3	0,18	2,8	0,56	6,9	0,48*	3,7
10	0,96			5,9	0,16	2,7	0,63	6,8	0,96*	3,9
10	1,93			4,0	0,08	2,0	0,36	6,7	0,09	4,3
10	4,34			2,4	0,03	1,4	0,63	5,8	4,34*	5,4
10	4,82			2,4	0,03	1,4	1,49	5,5	4,82*	5,6
10	6,26			2,1	0,03	1,4	2,07	5,2	6,26*	6,5
11				6,3	0,18	2,8	0,69	6,7		3,6
11	0,48			6,4	0,18	2,8	0,50	6,9	0,48*	3,7
11	0,96			6,0	0,16	2,7	0,66	6,8	0,96*	3,8
11	1,93			3,7	0,07	1,8	0,40	6,6	0,07	4,3
11	4,34			2,4	0,03	1,4	0,78	5,8	4,34*	5,4
11	4,82			2,5	0,04	1,5	2,13	5,5	4,82*	5,5
11	6,26			2,1	0,03	1,3	2,00	5,2	6,26*	6,4

*Maximal möjlig koncentration aluminium efter försök för prov som vid analys hade högre koncentration än mätintervallet för analysinstrumentet. Maximal koncentration är given som tillsatt aluminiumdos.



Figur F. I. Procentuell förändring av turbiditet som funktion av aluminiumdos (a) samt procentuell förändring av turbiditet per mg aluminium som funktion av aluminiumdos (b) i förhållande till råvatten vid bägarförsök.



Figur F. II. Restaluminium som funktion av pH för genomförda bägarförsök vid dosering av fällningskemikalie med motsvarande 1,9- 4,3 mg Al/l. Den streckade linjen motsvarar Livsmedelsverkets gränsvärde för tjänligt med anmärkning i dricksvatten hos användare på 0,1 mg Al/l. Vid försök med de högsta doserna, motsvarande 4,8 och 6,2 mg Al/l, var koncentrationen restaluminium utanför mätintervallet. Den maximala koncentrationen restaluminium i dessa prover motsvaras därmed av den tillsatta aluminiumkoncentrationen i fällningskemikalien och redovisas ej i denna figur.

URVAL

Tabell F. IV. Analysresultat för laboratorieförsök som uppfyller urvalskriterier: 1) ΔA254>71% samt 2) restaluminium<0,1 mg/l. DOC och A254 är resulterande halter efter fällning

Dag	Dos_{Al} (mg Al L^{-1})	DOC (mg C L^{-1})	ΔDOC (%)	A254 (cm^{-1})	ΔA254 (%)	pH	$Rest_{Al}$ (mg L^{-1})
28/10	2,89	3,1	-56,1	0,05	-71,7	6,2	0,06
28/10	2,89*	3,2	-54,9	0,05	-71,7	6,1	0,05
29/10	2,89**	3,0	-57,6	0,05	-73,4	6,0	0,08
23/10	3,37	2,9	-58,1	0,05	-74,1	6,2	0,05
28/10	3,37***	3,2	-55,2	0,05	-72,3	6,8	0,04
28/10	3,37*	2,9	-58,7	0,05	-74,6	6,0	0,09
23/10	3,85	2,7	-60,3	0,04	-76,1	6,1	0,06

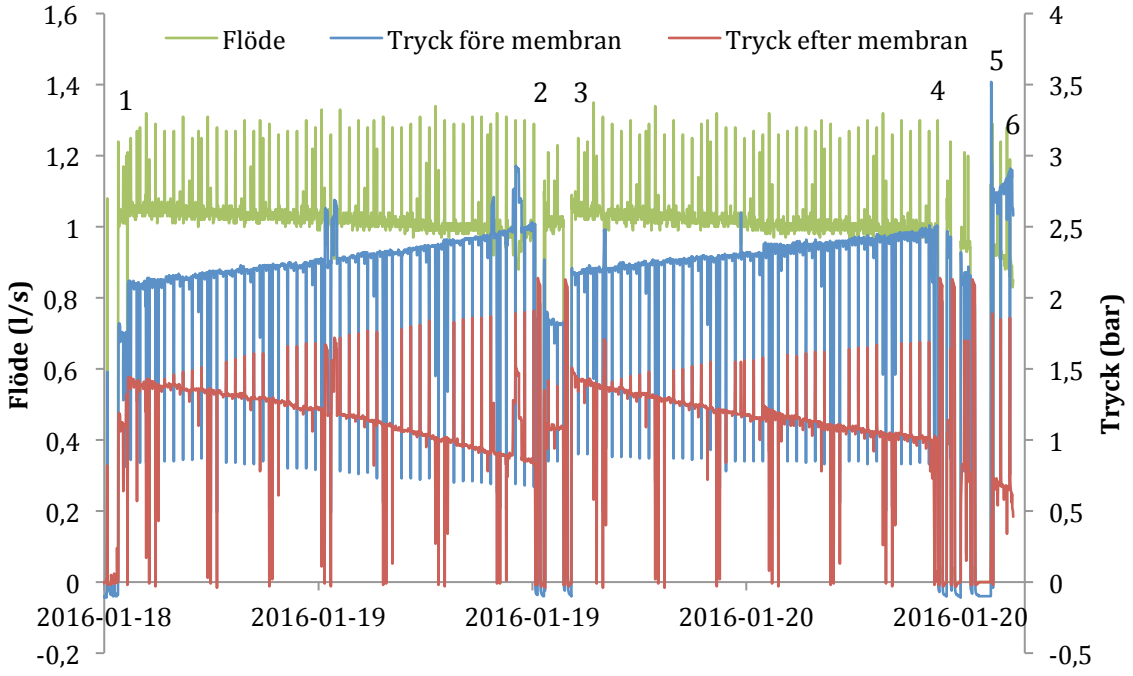
*Tillsats av 14 µmol HCl L^{-1}; **Tillsats av 35 µmol HCl L^{-1};***Tillsats av 64 µmol NaOH L^{-1}

Tabell F. V. Råvattenkvalitet vid bägarförsök som uppfyllde urvalskriterier. DOC står för löst organiskt kol och A254 är absorbans mätt vid 254 nm

Dag	DOC (mg C L^{-1})	A254 (cm^{-1})	pH
23/10	6,9	0,19	6,9
28/10	7,1	0,19	6,7
29/10	7,0	0,19	6,6

APPENDIX G. MEMBRANPILOTFÖRSÖK

TRYCK- OCH FLÖDESÄNDRING VID MEMBRANPILOTFÖRSÖK 4-6

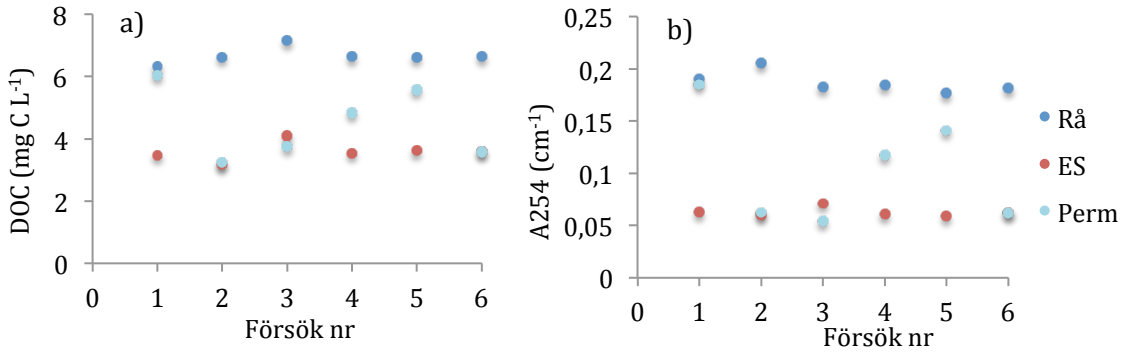


Figur G. I. Förändring i flöde genom membran samt tryck före och efter membran vid membranpilotförsök 2016. 1) start av försök 1, 2) kemisk tvätt först med lut och kalciumhypoklorit och därefter saltsyra, 3) start av försök 2, 4) kemisk tvätt med lut och kalciumhypoklorit, därefter syra och sist en luttvätt, 5) start av försök 3, 6) försök 3 avbryts.

ANALYSRESULTAT VATTENKVALITET

Tabell G. I. Analysresultat från membranpilotförsök 1-6 vid Hofors vattenverk under 2015-2016. Parametrar som analyserats var pH, kemisk syreförbrukning (COD_{Mn}), färg mätt vid 410 nm, konduktivitet, aluminiumkoncentration, kloridkoncentration samt turbiditet. pH mättes på plats i Hofors, övriga analyser gjordes externt (Gästrike Vatten AB, personlig kommunikation 2015)

Nr	Provpunkt	pH	COD_{Mn} (mg O_2/l)	Färg$_{410\ nm}$ (mg Pt/l)	Kond. (mS/m)	Al (mg/l)	Cl^- (mg/l)	Turb. (FNU)
1	Rå/Mv		6,7	41	3,7		1,1	0,3
	ESF		3,8	12	10		7	0,56
	Perm		6,2	22	3,5		1,4	<0,10
2	Rå		5,8	28	3,3	0,042	1,5	0,61
	ESF		2,4	< 5,0	8,3	0,17	9,2	0,23
	Mv							
	Perm		2,2	< 5,0	8,9	0,037	8,9	<0,10
3	Rå							
	ESF							
	Mv							
	Perm							
4	Rå	6,5	6,2	30	3,5	0,019	1,6	0,3
	ESF	6,3	2,9	5,4	11	0,12	8,8	0,24
	Mv	6,5	6	29	3,7	0,44	2,5	0,38
	Perm	6,5	4,4	12	3,6	0,044	2,5	0,1
5	Rå	6,6	5,7	27	3,5	0,019	1,5	0,29
	ESF	6,3	2,9	5,8	11	0,17	8,6	0,26
	Mv	6,6	5,7	29	3,6	0,27	2,3	0,33
	Perm	6,6	4,9	29	3,5	0,04	2,1	0,1
6	Rå	6,6	5,8	29	3,5	0,02	1,6	0,31
	ESF	6,3	2,6	5,2	11	0,081	8,9	0,18
	Mv	6,7	5,8	27	3,6	0,15	1,9	0,31
	Perm	6,9	2,9	6,9	3,4	0,017	1,9	<0,10



Figur G. II. Förändring i halten löst organiskt kol (DOC) (a) och absorbans vid 254 nm (A254) (b) för tre provpunkter vid Hofors vattenverk tagna vid sex pilotförsök 2015-2016. Råvatten (blå), vatten efter sandfilter (röd) och permeat (ljusblå).

BERÄKNING AV TEORETISK TILLSATS FÄLLNINGSKEMIKALIE

Allmän formel för aluminiumklorid (Ekvation G.I.) (Kemira Kemwater, 2003).

$$[Al(OH)_x Cl_{3-x}]_n \qquad \text{(G.I.)}$$

där 0<x<3 och n≥2.

Uttryck för basicitet (Ekvation G.II.).

$$basicitet\ \% = 100 \frac{mol\ (OH)}{mol\ Al * 3} \qquad \text{(G.II.)}$$

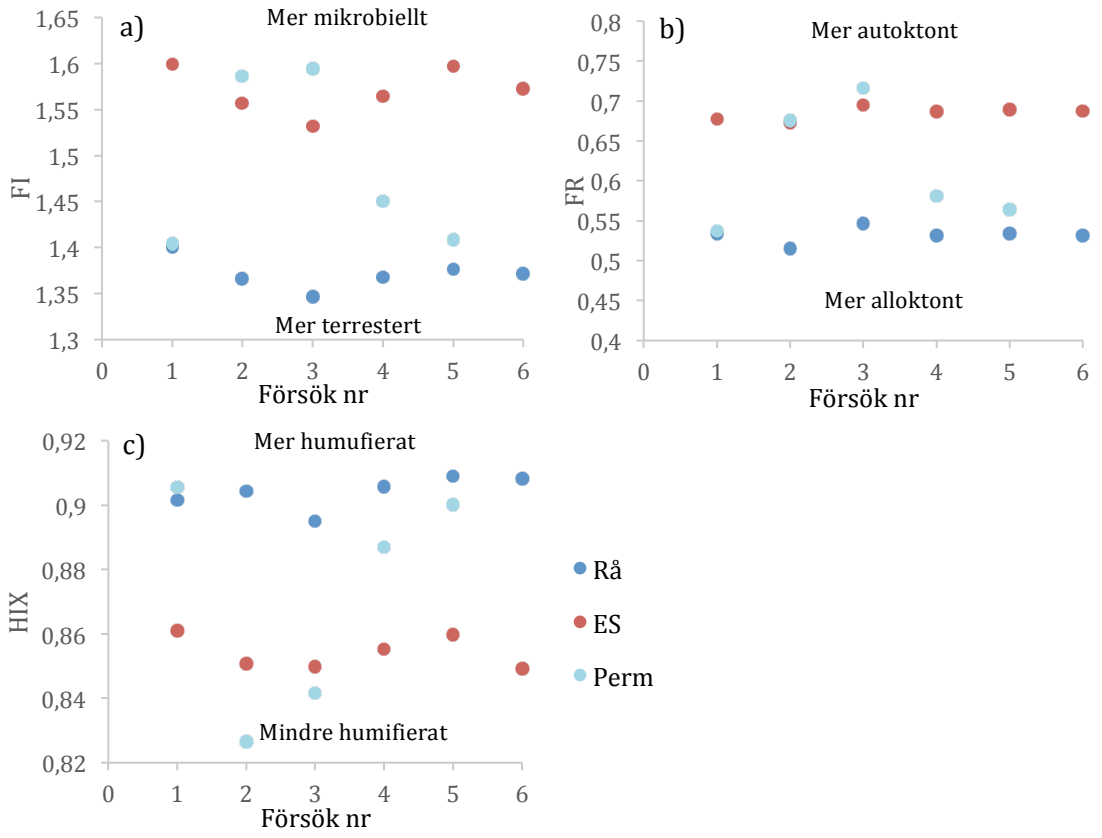
Tabell G. II. Beräkning av teoretisk tillsats fällningskemikalie givet som aluminiumdos utifrån kloridkoncentration med hjälp av Ekvation G.I. och G.II

Variabler	Storlek	Beräkning
Basicitet Pluspac s1465 (%)	64	
M_{Cl-} (g/mol)	35,45	
M_{Al3+} (g/mol)	26,97	
n_{Cl-} per n_{Al3+} (mol/mol)	1,08	$= 3 - \frac{basicitet * 3}{100}$
Dos_{Cl-} (mg/l)	a	$= Cl^-_{Råvatten} - Cl^-_{Matarvatten}$
Dos_{Al3+} (mg/l)	b	$= a \frac{M_{Al3+}}{M_{Cl-} \; {}^{n_{Cl-}}/_{n_{Al3+}}}$

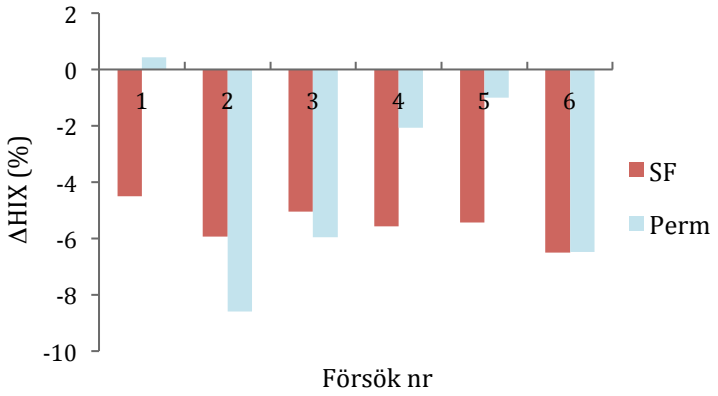
BERÄKNADE INDEX

Tabell G. III. Beräknade fluorescensindex (FI), humifieringsindex (HIX) och freshness index (FR) för vattenprover från sex membranpilotförsök 2015-2016. Medelvärde och standardavvikelse (SD) är beräknat för replikat. Vattenproverna är tagna från råvatten (Rå), efter sandfilter (ESF), matarvatten (Mv) och permeat (Perm). Matarvatten i försök 1 antas vara samma som råvatten i det försöket

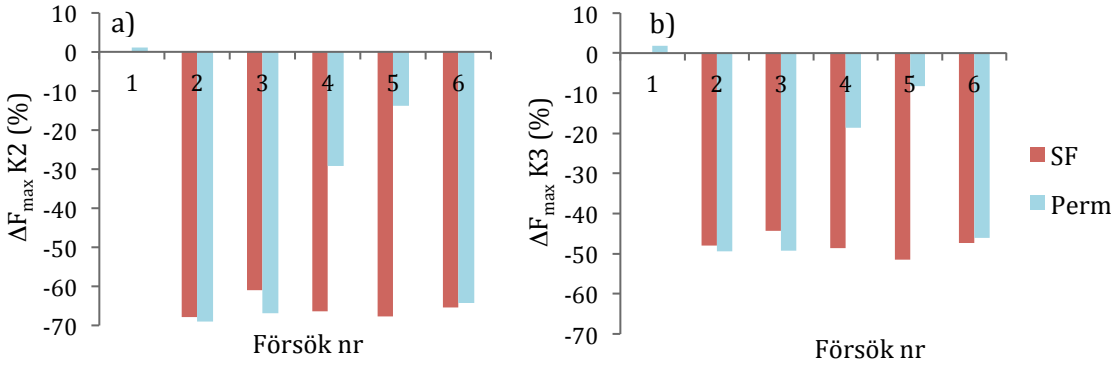
Nr	Prov	FI	Medel	SD	HIX	Medel	SD	FR	Medel	SD
1	Rå/Mv	1,40			0,90			0,53		
	ES	1,60			0,86			0,68		
	Perm	1,40			0,91			0,54		
2	Rå	1,37			0,90			0,52		
	ES	1,56			0,85			0,67		
	Mv	1,51			0,83			0,69		
	Perm	1,59			0,83			0,68		
3	Rå	1,35			0,89			0,55		
	ES	1,53			0,85			0,69		
	Mv	1,56			0,84			0,72		
	Perm	1,59			0,84			0,72		
4	Rå1	1,37	1,37	0,005	0,90	0,91	0,001	0,53	0,53	0,001
	Rå2	1,36			0,91			0,53		
	ES1	1,55	1,56	0,016	0,85	0,86	0,006	0,69	0,69	0,007
	ES2	1,58			0,86			0,68		
	Mv1	1,41	1,41	0,007	0,89	0,90	0,001	0,57	0,57	0,000
	Mv2	1,40			0,90			0,57		
	Perm1	1,44	1,45	0,008	0,89	0,89	0,001	0,58	0,58	0,000
	Perm2	1,46			0,89			0,58		
5	Rå1	1,38	1,38	0,005	0,91	0,91	0,000	0,53	0,53	0,004
	Rå2	1,37			0,91			0,54		
	ES1	1,60	1,60	0,008	0,86	0,86	0,002	0,69	0,69	0,005
	ES2	1,59			0,86			0,68		
	Mv1	1,41	1,42	0,006	0,90	0,90	0,002	0,56	0,56	0,004
	Mv2	1,42			0,90			0,56		
	Perm1	1,42	1,41	0,007	0,90	0,90	0,001	0,56	0,56	0,001
	Perm2	1,40			0,90			0,57		
6	Rå1	1,37	1,37	0,003	0,91	0,91	0,001	0,53	0,53	0,001
	Rå2	1,37			0,91			0,53		
	ES1	1,59	1,57	0,015	0,84	0,85	0,011	0,68	0,69	0,004
	ES2	1,56			0,86			0,69		
	Mv1	1,40	1,40	0,003	0,90	0,90	0,001	0,55	0,55	0,001
	Mv2	1,41			0,90			0,55		
	Perm1	1,58	1,57	0,004	0,85	0,85	0,002	0,69	0,68	0,004
	Perm2	1,57			0,85			0,68		



Figur G. III. Förändring i fluorescensindex (FI), freshness index (FR) och humifieringsindex (HIX) i råvatten från Hyen (Rå), vatten efter sandfilter (ES) samt permeat (Perm) vid försök med UF-pilot 2015-2016.



Figur G. IV. Procentuell förändring av humifieringsindex (HIX) i vatten efter sandfilter (ES) och permeat (Perm) i förhållande till råvatten vid sex membranpilotförsök 2015-2016.



Figur G. V. Procentuell förändring av F_{max} för PARAFAC-komponent 2 (a) och 3 (b) i vatten efter sandfilter (ES) och permeat (Perm) i förhållande till råvatten vid sex membranpilotförsök 2015-2016. Resultat för vatten efter sandfilter saknas i försök 1.