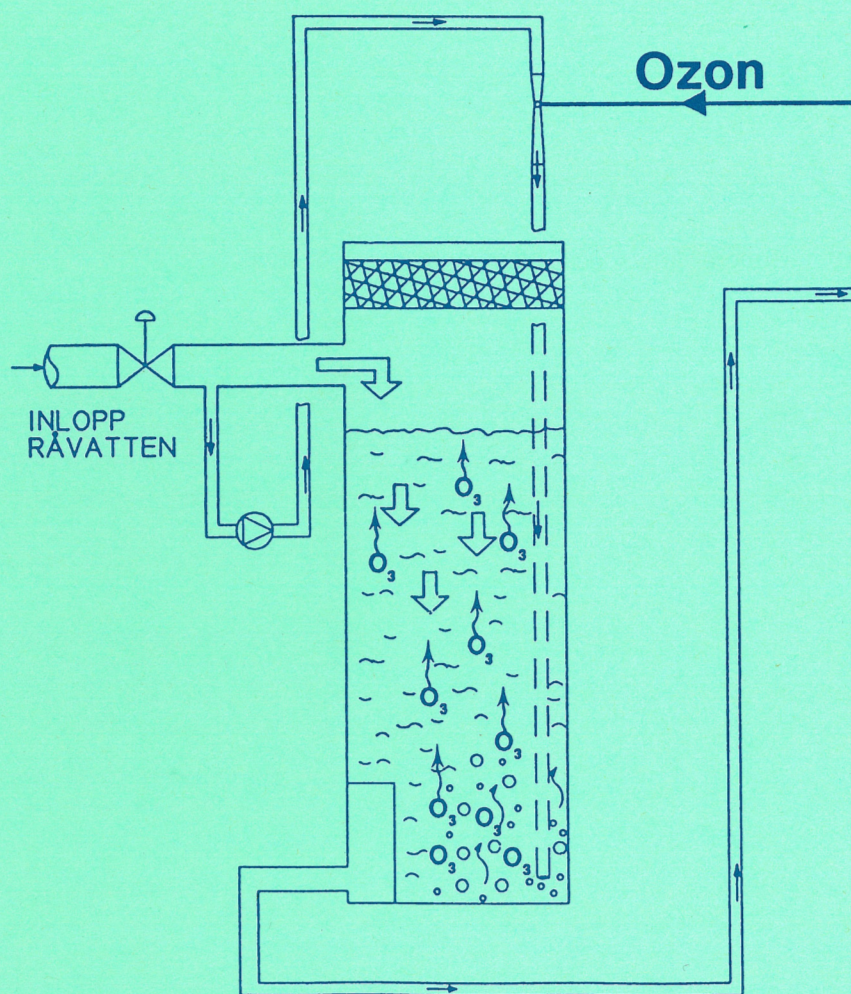




Desinfektion/oxidation som förbehandling av ytvatten

Mats Engdahl



VA-FORSK

VA-FORSK är kommunernas eget FoU-program om kommunal va-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande en krona per kommuninnevånare och år. Avgiften är frivillig och intresset från kommunernas sida har varit mycket stort. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-FORSK initierades gemensamt av Kommunförbundet och VAV. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning inom det kommunala va-området. Projekt bedrivs inom hela det va-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

VA-FORSK styrs av en kommitté, som utsetts gemensamt av VAV och Kommunförbundet. Kommittén är underställd VAVs styrelse. Under perioden 1993-1995 har kommittén följande sammansättning:

Hans Mattsson, ordförande	Södertälje
Professor Peter Balmér	GRYAAB, Göteborg
Driftchef Sture Bergström	Gatukontoret, Skellefteå
Kommunalsråd Bert-Ove Bäckman	Lycksele
Avdelningschef Jane Cederqvist	Sv kommunförbundet
Tekn dr Jan Hultgren	Stockholm Vatten AB
Kommunalsråd Caisa Hörberg	Lidingö
Ordf i tekniska nämnden Thure Larsson	Gatukontoret, Visby
Tekn chef Peeter Maripuu	Lysekil
Va-chef Bengt L Persson	Gatukontoret, Malmö
Vd Lars Jansson	VAV
Forskningsledare Jan Falk, sekreterare	VAV

VA-FORSK
Svenska vatten- och avloppsverksföreningen, VAV
Regeringsgatan 86
111 39 STOCKHOLM
Tel: 08-23 29 35
Fax: 08-21 37 51

Rapport nr 1994-09



Desinfektion/oxidation
som förbehandling
av ytvatten

Mats Engdahl

VA-FORSKs rapportserie

Rapportens titel:	Desinfektion/oxidation som förbehandling av ytvatten
Title of the report:	Disinfection/oxidation as pretreatment of surface water
Rapportens beteckning Nr i VA-FORSK-serien:	1994-09
ISSN-nummer:	1102-5638
ISBN-nummer:	91-88392-86-4
Författare:	Mats Engdahl
Utgivare:	Svenska vatten- och avloppsverksföreningen, VAV
VA-FORSK projekt nr:	92-106
Projektets namn:	Oxidation/Desinfektion av dricksvatten
Projektets finansiering:	VA-FORSK
Rapporten beställs från:	Svensk Byggtjänst, Litteraturtjänst, 171 88 Solna, tel 08-734 51 00
Rapportens omfattning Sidantal:	50
Format:	A4
Upplaga:	1200
Sökord:	Dricksvattenkvalitet, desinfektion, oxidation, kloreringsbiprodukter, trihalometaner, klor, ozon, väteperoxid, assimilerbart organiskt kol, totalt organiskt kol
Keywords:	Drinking water quality, disinfection, oxidation, chlorination by-products, AOX, trihalomethanes, chlorine, ozone, hydrogen peroxid, assimilable organic carbon, total organic carbon
Sammandrag:	På grund av riskerna för bildningen av klorerade organiska ämnen är förklorering numera alltmera ifrågasatt vid dricksvattenframställning från ytvatten. Försök i pilotskala visar att det är möjligt att förbättra dricksvattenkvaliteten genom att ersätta förklorering med ozonering. Med förozonering var halterna av klorerade organiska ämnen lägre i det behandlade vattnet än i råvattnet trots att slutdesinfektionen gjordes med klor/klordioxid. Om förkloreringen enbart stängs av utan att ersättas ger detta bara en marginell förbättring av dricksvattenkvaliteten. Dessutom går en mikrobiologisk barriär förlorad.
Abstract:	Due to concern about formation of chlorinated organic compounds pre-chlorination is currently more and more in question as a treatment step for production of drinking water from surface water. Pilot-scale test shows that it is possible to improve the drinking water quality by replacing a prechlorination with ozonation. With preozonation concentrations of chlorinated organic compounds was lower in the treated water than in the raw water in spite that the finishing disinfection was done with a mixture of chlorine and chlorine dioxide. If the prechlorination was turned off without being replaced, this would only lead to marginal improvements of the drinking water quality. Furthermore a barrier against microorganisms would be lost.
Målgrupper:	Dricksvattenproducenter Forskare och konsulter inom vattenkvalitetsområdet
Utgivningsår:	1994
Pris 1994:	150 kr, exkl moms

Sammanfattning

Ytvattenverk svarar för 53 procent av den kommunala dricksvattenförsörjningen i Sverige. För att säkerställa skyddet mot vattenburna sjukdomar ingår olika former av mikrobiologiska barriärer i processen vid dessa vattenverk. Fördesinfektion med klor är en tidigare ofta använd men idag ifrågasatt mikrobiologisk barriär. Det var upptäcken av att klorerade organiska ämnen förekom i påvisbara halter i klorerat dricksvatten som i mitten av sjuttio-talet väckte en debatt om kloreringsbiprodukter och användning av klor för framställning av dricksvatten.

För att undersöka betydelsen av metoden för fördesinfektion för dricksvattenkvaliteten har Göteborgs va-verk i nära samarbete med institutionen för va-teknik vid Chalmers genomfört projektet "Desinfektion/oxidation som förbehandling av ytvatten". Eftersom ett första behandlingsteg vid ett ytvattenverk även kan ha andra funktioner utöver inaktivering av mikroorganismer används här beteckningen förbehandling för desinfektions/oxidationssteg före kemisk-fällning vid ytvattenverk.

I projektet har ingått:

Dokumentation av utgångsläget genom kompletterande mätningar i fullskala i Göteborgs vattenbehandlingsystem av "nya" dricksvattenparametrar som adsorberbara organiska halogenider (AOX) och totalt organiskt kol.

Försök i pilotskala för att undersöka hur förbehandlingen påverkar övriga processteg och dricksvattenkvalitet.

Undersökningar av desinfektions/oxidationseffektivitet i laboratorieskala.

Det praktiska arbetet med mätningar och försök genomfördes under perioden november 1990 till maj 1992.

Mätningarna i fullskala visade att det var kloreringssteg som låg före kemfällningssteget som gav de största ökningarna av halterna klorerade organiska ämnen. Reduktionen av klorerade organiska ämnen över kolfiltren var lägre än väntat.

Tyngdpunkten i projektet låg på försök i pilotskala. Åtta olika typer av förbehandlingsundersöktes genom totalt tjugo pilotförsök. Processen som användes vid pilotförsöken var förbehandling, flockning med aluminiumsulfat, sedimentering, snabbfiltrering och slutklorering med klor/klordioxid.

Pilotförsöken bekräftade att jämfört med förklorering ger förbehandling med ozon lägre halter av kloreringsbiprodukter, lägre halter av totalt organiskt kol och högre halter av assimilerbart organiskt kol. Med förozonering är det möjligt att sänka halterna av klorerade organiska ämnen trots en slutdesinfektion med klor/klordioxid.

Undersökningar av möjligheterna att få ett snabbare sönderfall av väteperoxid och därigenom starkare desinfektions- och oxidationseffekter visade att tillsatser av järn(II)sulfat ökade väteperoxidens bitericida effekt. Trots detta krävs dock fortfarande höga doser om väteperoxid-dosering ska kunna anses vara en mikrobiologisk barriär.

Förord

Ytvatten kommer även i framtiden att vara huvudvattentäkter i befolkningstäta områden. För att klara framtida höjda kvalitetskrav från konsumenter och myndigheter måste vi parallellt med arbetet att tillsammans med industri och miljöförhållanden ytterligare förbättra skyddet av vattentäkter även arbeta vidare med att utveckla processerna vid vattenverken.

Förklorering, kemiskfällning och slutklorering har varit en vanlig processlösning för att upprätthålla tre säkerhetsbarriärer mot vattenburna sjukdomar. Om det ska vara möjligt att undvika förklorering utan att försämrings skyddet mot vattenburna sjukdomar måste vi komplettera med andra desinfektionsmetoder eller andra mikrobiologiska barriärer som långsamfilter eller konstgjord infiltration.

För slutdesinfektion finns det idag ingen annan desinfektionsmetod som ger samma långtidsskydd mot bakterietillväxt i distributionsnätet som klor eller kloramin. Genom effektivare processer går det dock troligen minska doserna samtidigt som vi behåller samma säkerhet mot vattenburna sjukdomar.

För att undersöka möjligheterna att ersätta förkloreringen vid ytvattenverk, utan att skyddet mot vattenburna sjukdomar försämrings, har Göteborgs va-verk genomfört ett utvecklingsprojekt där förbehandlings betydelse för dricksvattenkvaliteten undersökts. Projektet har genomförts i nära samarbete med institutionen för va-teknik på Chalmers.

Vattensektionen vid Statens bakteriologiska laboratorium, numera Smittskyddsinstitutet och Tema Vatten vid Linköpings Universitet har medverkat vid diskussioner om projektuppläggning och utvärdering samt med vissa analyser. Andra som deltagit i arbetet är Eka-Nobel som medverkade i undersökningar av möjligheterna att höja desinfektions/oxidationseffektiviteten för väteperoxid samt Zoofysiologiska avdelningen vid Göteborgs Universitet som genomfört toxicitetstester med Daphnia magna. Inom Göteborgs va-verk är det främst projekteringsavdelningen, laboratoriet och personalen vid Lackarebäckverket som medverkat i arbetet.

Det är många inom och utom Göteborgs va-verk och institutionen för va-teknik på Chalmers som förtjänstfullt bidragit till arbetet. Jag vill därför här passa på att tacka alla er som med praktiskt arbete, råd och synpunkter bidragit till projektet. Ett särskilt tack vill jag ge till Ann Rane och Maria Kongstad som var med och körde de pilotförsök som ingått i projektet samt deltagit i sammanställning och utvärdering av resultaten.

Med dagens system som grund har vi goda förutsättningar att utveckla vattenbehandlingen så att den även kommer att motsvara morgondagens krav.

Mats Engdahl

Red anm: I rapporten har beteckningen μg använts för mikrogram, μg .

Innehållsförteckning

	sida nr
1. Inledning	1
1.1 Dricksvattenframställning från ytvatten	
1.2 Mål för utvecklingsarbetet	
2. Desinfektion/oxidation, dagens teknik och alternativ	2
2.1 Syftet med desinfektion	
2.2 Klor som desinfektionsmedel	
2.3 Alternativ till klor	
2.4 Biologiskt stabilt vatten	
3. Genomförda undersökningar	9
4. Dokumentation av utgångsläget	9
5. Försök i pilotskala	14
5.1 Syfte och omfattning	
5.2 Genomförande	
5.3 Resultat	
6. Undersökningar av desinfektions/oxidationseffektivitet	29
6.1 Desinfektion/oxidation med väteperoxid	
6.2 Desinfektion/oxidation med ozon och ozon/väteperoxid	
7. Diskussion	32
8. Slutsatser	33

Bilagor

1	Driftparametrar och resultat från pilotförsök
2	Beskrivning av pilot- och ozoneringsanläggning
3	Beskrivning av pilotförsök
4	Bestämning av ozondos
5	Vattenkvalitetsparametrar
6	Undersökningar av desinfektions/oxidationseffektivitet
7	Ozon egenskaper och framställning

Litteraturhänvisningar

1 Inledning

1.1 Dricksvattenframställning från ytvatten.

I Sverige får 53 procent av de som är anslutna till kommunal dricksvattenförsörjning sitt dricksvatten från vattenverk som använder ytvatten som råvatten. Framför allt dominerar ytvatten dricksvattenförsörjningen av de större städerna. Eftersom vattenverk med ytvatten som råvara ofta har många anslutna konsumenter skulle det kunna innebära mycket stora konsekvenser om säkerheten mot spridning av vattenburna sjukdomar inte upprätthölls. Då råvatten med varierande kvalitet används och tillfredställande skydd av vattentäkten saknas, skulle det enligt den tidigare dricksvattenkungörelsen finnas tre säkerhetsbarriärer mot vattenburna sjukdomar. Numera är kraven på antalet barriärer kopplade till mikrobiologisk kvalitet enligt mätningar inom råvattenkontrollen.

Som säkerhetsbarriärer mot vattenburna sjukdomar räknas enligt dricksvattenkungörelsen: kemisk fällning, konstgjord infiltration, långsamfilter och desinfektion.

Kemisk fällning används som behandling på samtliga större ytvattenverk i Sverige. Det är en väl beprövad teknik. Funktionen som mikrobiologisk säkerhetsbarriär behöver inte ifrågasättas för en väl fungerande kem-fällningsanläggning. För kemisk fällning används i allmänhet aluminiumsulfat som flockningsmedel vid de större anläggningarna. Hittills har avskiljning genom sedimentering och filtrering dominerat men intresset ökar för andra avskiljningsmetoder som flotation och direktfiltrering.

Möjligheterna till konstgjord infiltration varierar. I stora delar av landet saknas det geologiska förutsättningar för konstgjord infiltration i den omfattning som krävs för att klara vattenförsörjningen.

Att komplettera befintliga vattenverk med långsamfilter kräver stora investeringar. I många fall kan det också vara svårt att hitta tillräckliga ytor i anslutning till vattenverken. Praktiska erfarenheter visar att filtratet från långsamfilter inte alltid är anmärkningsfritt ur mikrobiologisk synpunkt. Eftersom det idag finns mindre kostnads- och utrymmeskrävande metoder för att skapa effektivare mikrobiologiska barriärer är det svårt att motivera att större vattenverk ska kompletteras med långsamfilter för att skapa en mikrobiologisk barriär.

Desinfektion har i Sverige hittills i stort sett varit lika med klorering. Olika varianter som klordioxid ensamt eller i kombination med klor samt kloramin förekommer. Andra desinfektionsmetoder än olika former av klorering har i Sverige hittills bara kommit till användning på ett fåtal mindre vattenverk.

För att klara tre barriärer är man i många fall hänvisad till desinfektion och kemisk fällning. En tilltalande lösning är då att arbeta med fördesinfektion, kemisk fällning i kombination med snabbsandfilter eller kolfilter samt slutdesinfektion. I idealfallet har då filtrat som når slutdesinfektionssteget sådan mikrobiologisk kvalitet att slutdesinfektionen kan vara helt inriktad på skydd mot återväxt i distributionsystemet. Valet av desinfektionsmedel för slutdesinfektionen kan alltså optimeras med avseende på långtidsverkan och låg bildning av desinfektionsbiprodukter.

Vid fördesinfektion ställs andra krav på desinfektionsmedlet. Den direkta avdödande effekten har större betydelse än eventuell långtidsverkan. Låg bildning av desinfektionsbiprodukter är dock viktigt även vid fördesinfektionen. Det är effektivare att förhindra att ett oönskat ämne bildas än att ta bort det i ett senare processteg. Bildningen av klorerade organiska ämnen gör att förklorering är starkt ifrågasatt, detta behandlas utförligare under avsnitt 2.2.

Eftersom fördesinfektion också kan ha andra funktioner än reduktion av mikroorganismer t.ex oxidation av organiskt material kommer istället benämningen förbehandling användas i denna rapport. Med förbehandling avses här ett behandlingssteg för desinfektion-oxidation som ligger före det kemiska fällningssteget i ett ytvattenverk.

1.2 Mål för utvecklingsarbetet.

Med tanke på de stora värden som våra vattenverk representerar måste utvecklingsarbetet i första hand vara inriktat på lösningar som är möjliga att tillämpa på befintliga vattenverk. En grundförutsättning för arbetet måste vara att säkerheten mot spridning av vattenburna sjukdomar inte försämras.

Områden där en förbättrad förbehandling av ytvatten kan leda till bättre dricksvattenkvalitet är:

- Minskning av mängden klorerade organiska ämnen i dricksvatten.
- Minskning av riskerna för mikrobiologisk återväxt i distributionsnäten genom att minska mängden lätt nedbrytbart organiskt material i dricksvattnet.

Målen för de undersökningar som beskrivs under avsnitt 4 till 6 i denna rapport har varit att klarlägga hur förbehandlingen påverkar:

- mängden klorerade organiska ämnen som bildas,
- övriga behandlingsstegs effektivitet,
- mängden lättnedbrytbara organiska ämnen i dricksvattnet,
- dricksvattnets lukt och smak,
- klorförbrukning vid slutdesinfektion.

2 Desinfektion/oxidation, dagens teknik och alternativ

2.1 Syftet med desinfektion

I ordböcker och lexikon förklaras desinfektion ofta som avdödning eller inaktivering av mikroorganismer. Det vi i dricksvattensammanhang vill uppnå med desinfektion är att förhindra spridning av vattenburna sjukdomar. För att uppnå detta är avdödning eller inaktivering en av flera tänkbara åtgärder.

Andra vägar att uppnå samma mål är;

- förebyggande åtgärder som val av råvattentäkt och åtgärder för att förhindra utsläpp till råvattentäkten,
- avskiljning av mikroorganismer,
- åtgärder för att förhindra mikrobiologisk återväxt i distributionsnätet.

För att uppnå ett så bra resultat som möjligt måste man kombinera olika typer av åtgärder. När ett desinfektionsmedel har en direkt effekt och snabbt avdödar mikroorganismer talar man om baktericid effekt. Vid fördesinfektion är det i första hand den baktericida effekten man eftersträvar. Desinfektionsmedel som ger bestående skydd mot återväxt under distributionen sägs ha bakteriostat effekt. Vid slutdesinfektion går det normalt att prioritera bakteriostat effekt.

För att vara säker på att den avsedda effekten med desinfektionen vid vattenverk måste man känna till hur den mikrobiologiska kvaliteten på råvattnet kan variera, vilken koncentration av desinfektionsmedlet och vilken kontaktid som krävs.

Eftersom förbrukningen av desinfektionsmedel kan variera med råvattenkvaliteten kan det vara nödvändigt att justera doseringen för att upprätthålla tillräcklig desinfektionseffekt. Det är också mycket viktigt att känna till hur fysikalisk-kemiska faktorer påverkar desinfektionsmedlets effektivitet.

Om det ska vara möjligt att undvika klorering som förbehandling utan att minska säkerheten mot vattenburna sjukdomar måste vi i större utsträckning använda de alternativ som finns. För slutdesinfektion ger alternativen inte samma skyddseffekt mot återväxt av mikroorganismer som klor och kloramin.

Ett lågt innehåll av lätt nedbrytbart organiskt kol kan vara en tillväxtbegränsande faktor. I Europa har under de senaste åren diskuterats möjligheterna att framställa dricksvatten med så lågt innehåll av organiskt material att vatten kan anses var biologiskt stabilt. Om vattnet som levereras ut från vattenverket innehåller så låga halter av organiskt material att återväxt av bakterier förhindras på grund av näringsbrist kan behovet av slutdesinfektion också minskas.

DESINFEKTIONSMEDEL	NORMALPOTENTIAL/V (Huvudreaktioner)	Ct-värden/ mg*minut/l E-Coli, 99 % inaktivering
Klor	1,36 ($\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- > 2 \text{Cl}^-$)	0,04-0,92
Klordioxid	1,91 ($\text{ClO}_2 + 5 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- + 4 \text{OH}^-$)	0,28-0,54
Monokloramin		175
Ozon	2,07 ($\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- > \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$)	0,004-0,02
Väteperoxid	1,76 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- > 2 \text{H}_2\text{O}$)	32 400
Permanganat	1,68 ($\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- > \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$)	45-400

Tabell 1. Oxidationpotential och Ct -värden för några desinfektionsmedel.

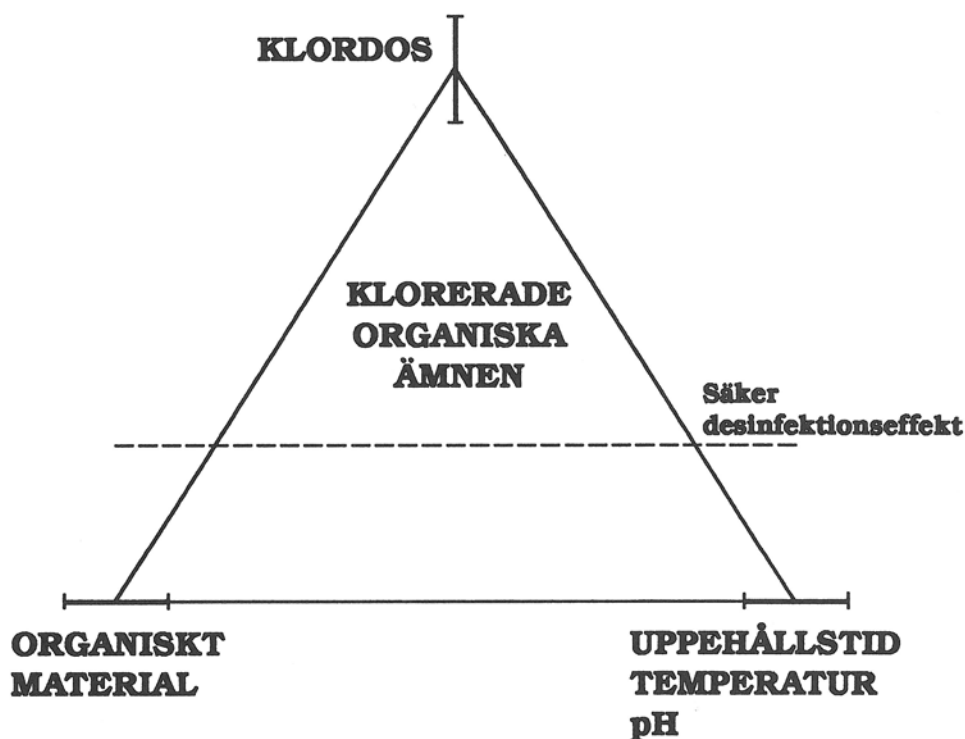
Oxidationspotentialen är ett mått på styrkan som oxidationsmedel, styrkan som oxidationsmedel ökar med oxidationspotentialen. Ct-värdet (koncentration * kontaktid) används som ett mått på effektiviteten som desinfektionsmedel. Effektiviteten som desinfektionsmedel minskar med ökat Ct-värde.

2.2 Klorering som desinfektion

Användningen av klor för desinfektion av dricksvatten har haft och har avgörande betydelse för möjligheterna att förhindra spridning av vattenburna sjukdomar. Klor är ett starkt desinfektionsmedel som förutom en baktericid effekt också har bakteriostatisk effekt, alltså ett skydd mot återväxt av mikroorganismer på distributionsnätet. Tekniken för desinfektion med klor är välbeprövad. I Sverige är klor lätt tillgängligt både som ren klor och i form av hypoklorit. Driftkostnaderna för desinfektion med klor är vid stora vattenverk mindre än 1 öre per kubikmeter dricksvatten. Trots de stora fördelarna med klor finns det dock skäl att ifrågasätta klorering som

Det var upptäckten av förekomsten av kloroform i klorerat dricksvatten i USA och Holland som i mitten av sjuttioalet gjorde att det väcktes en debatt om kloreringsbiprodukter. Kloroform och andra trihalometaner var då, på grund av de allvarliga hälsoeffekter de kan orsaka, de mest uppmärksammade ämnena. Ett omfattande forskningsarbete under sjuttio- och åttioalet ledde fram till att ett mycket stort antal klorerade organiska ämnen kunde identifieras i klorerat dricksvatten.

Utöver hälsoaspekterna finns det också estetiska aspekter på klorering av dricksvatten. Dricksvattenkonsumenter kan uppfatta klorlukt och klorsmak som en kvalitetsförsämring. Hur mycket kloreringsbiprodukter som bildas beror förutom på klordosen också var i processen klorering görs. En tidig klorering innan mängden organiska ämnen i råvattnet minskats genom kemisk fällning eller filtrering leder till högre bildning av kloreringsbiprodukter. Utöver klordos, mängd och sammansättning av organiskt material kan även andra faktorer som exempelvis pH och temperatur påverka hur mycket och vilka kloreringsbiprodukter som bildas. I många fall är dock dessa faktorer svåra att påverka.



Figur 1. Ytan av triangeln representerar mängden klorerade organiska ämnen som bildas vid klorering av dricksvatten. Mängden klorerade organiska ämnen, triangelns yta, minimeras genom att klordosen minskas och att klor tillsätts först sedan organiskt material avskiljts. Det är viktigt att observera att klordosen inte får sänkas under gränsen för säker desinfektionseffekt.

Ytvatten innehåller normalt komplexa blandningar av olika organiska ämnen. Innehållet av organiska ämnen orsakas av naturlig och mänsklig påverkan på sjöar och vattendrag. Vid klorering kommer huvuddelen av tillsatt klor till slut att reduceras till kloridjoner. En mindre del av tillsatt klor kommer att reagera med organiska ämnen i vattnet. Ett mycket stort antal olika klorerade organiska ämnen kan därigenom bildas.

Vilka klorerade ämnen som bildas och mängderna beror på den totala mängden och sammansättningen av organiskt material i vattnet. De flesta av de enskilda klorerade organiska ämnena kommer att föreligga i mycket låga koncentrationer. Bildningen av klorerade ämnen kommer också att påverkas av variationer i råvattenkvaliteten. Det är inte realistiskt att använda mätningar av ett stort antal enskilda föreningar för optimering och övervakning av vattenverk. Istället kan man på samma sätt som vid mätning av organiskt material använda sig av samlingsparametrar.

AOX, adsorberbara organiska halogenider, är det hittills mest använda samlingsmättet för klorerade organiska ämnen i vatten.

En nackdel med samlingsmått är att de inte kan användas för hälsomässiga bedömningar. AOX skiljer inte på "giftiga och ofgiftiga" klorföreningar. Därför har det ifrågasatts om AOX är en relevant parameter för dricksvatten. Med tanke på att metoden är väl beprövad och standardiserad samt att det börjar bli god tillgång på referensdata framstår dock AOX för närvarande som det bästa alternativet för översiktliga jämförelser mellan olika vattenbehandlingsprocesser och rutinemässig övervakning av bildning av kloreringsbiprodukter.

För kontroll av bildning av ämnen som kan vara hälsofarliga eller orsaka lukt- och smakstörningar krävs dock kompletterande mätningar av enskilda klorerade organiska ämnen, exempelvis trihalometaner.

Bland annat för att minska bildningen av kloreringsbiprodukter används ibland olika varianter av klorering vid desinfektion av dricksvatten. Andra skäl att använda andra former av klor än klorgas eller hypoklorit är att man vill minska pH-beroendet för effektiv desinfektion eller förstärka den bakteriostatiska effekten.

Klordioxid ClO_2

Klordioxid är ett starkt desinfektions- och oxidationsmedel. Klordioxid är inte tillräckligt stabilt för att transportera och lagra utan framställs på förbrukningsplatsen. Det finns två metoder för klordioxidframställning syra-klorit metoden och klor-klorit metoden. Jämfört med klor har klordioxiden fördelen att desinfektionseffekten inte är lika pH-beroende. Däremot är klordioxids stabilitet pH-beroende. Vid höga pH-värden ökar sönderfallshastigheten.

Ett av skälen till den ökade användningen av klordioxid under sjuttio- och åttioalet var att klordioxid anses ge lägre bildning av trihalometaner. Användning av klordioxid är dock förknippat med andra biproduktsliknande problem eftersom ett sönderfall av klordioxid till klorit och klorat kan ske i distributionsnätet. Det är också tveksamt om klordioxid kan anses ha någon bakteriostatisk effekt. I VA-FORSK rapport 1993-05 redovisas mätningar från vattenverk där klordioxid eller klor-klordioxid används för slutdesinfektion. Mätningarna visar att klordioxiden i princip reagerar momentant och att halterna av klordioxid är låga eller mycket låga redan i utgående vatten från vattenverken eller i lågreservoarerna vid vattenverken.

Kloramin NH_2Cl

Kloramin är mindre reaktivt än klor, oxidationspotentialen är lägre och Ct-värdet är betydligt högre. Den låga reaktiviteten kan vara en fördel vid slutdesinfektion. Då gäller det i första hand att förse ett vatten med god mikrobiologisk kvalitet med ett skydd mot återväxt av bakterier i distributionssystemet. Kloramin framställs genom att klor får reagera med ammoniak. Tillsatsen av ammoniak kan göras till klorvatten eller hypoklorit innan blandningen tillsätts till vattnet, förblandad kloramin.

Om det finns behov av att ha en starkare baktericid effekt tillsätts först klor till vattnet och först efter en kontakttid under vilken tillsatt klor finns i form av fri klor binds klortillsatsen som kloramin genom tillsats av ammoniak eller någon ammoniumförening. Valet mellan förblandad kloramin och kontaktid med fri klor är en avvägning mellan att undvika bildning av kloreringsbiprodukter och att uppnå tillräcklig desinfektionseffekt.

2.3 Alternativ till klor

Klor i olika varianter har hittills i Sverige varit det helt dominerande desinfektionsmedlet för dricksvatten. De alternativ som finns har bara använts på ett fåtal anläggningar och då främst på mindre vattenverk som distribuerar vattnet via små ledningsnät.

Ozon O_3

Ozon är en instabil form av syre med tre atomer per molekyl. Ozon är ett mycket starkt oxidationsmedel som måste framställas på förbrukningsplatsen.

Ozon har en stark baktericid effekt, däremot har ozon ingen bakteriostat effekt. Ozon är ett starkt oxidationsmedel och vid ozonering förändras sammansättningen av organiskt material i vattnet. Två effekter som ofta konstateras vid användning av ozon är att mängden biologiskt lätt nedbrytbart organiskt material ökar och att flockningsegenskaperna förändras. Bristen på bakteriostatisk effekt i kombination med ökningen av lätt nedbrytbart organiskt material som ozonering kan medföra, gör ozonering att i de flesta fall är olämplig som slutdesinfektion av dricksvatten.

Om råvattnet innehåller höga halter av organiskt material kan detta leda till en snabb förbrukning av tillfört ozon. Det kan därför i en del fall vara nödvändigt att komplettera förozonering med ett mellanozoneringssteg för att få en effektiv mikrobiologiska barriär. Mellanozoneringssteg brukar placeras efter ett kemfällningssteg och före kolfilter eller långsamfilter.

Ozonering, som teknik för dricksvattenproduktion, är jämngammal med klorering. I båda fallen togs de första större anläggningarna i drift omkring sekelskiftet. Idag är ozonbehandling av dricksvatten vanlig i exempel Frankrike, Tyskland och Schweiz. I USA har ozon sedan länge använts för dricksvattenproduktion men antalet anläggningar har varit litet. Under slutet av åttiotalet ökade intresset för ozon i USA, 1990 var 20 anläggningar under projektering eller byggande, att jämföra med 40 anläggningar i drift.

I Sverige används ozon nu mera enbart på ett fåtal mindre vattenverk. Vid det största svenska vattenverket med ozonering, som finns i Östersund, behandlas cirka 8 Mm³ per år. Under sextiotalet var det förhållandvis stort intresse i Sverige för användning av ozon för dricksvattenproduktion. Ozonanläggningar installerades på ett tiotal svenska vattenverk. De flesta av dessa anläggningar har dock tagits ur drift och ersatts med andra desinfektionsmetoder. Att man gick ifrån ozonbehandling kan ha berott på hög energiförbrukning och bristande tillförlitlighet hos den tidens ozongeneratorer.

Inom svensk massaindustrin har det under de senaste åren varit en mycket stor ökning av användningen av ozon för blekning. Detta har ökat kunskaperna i Sverige om teknisk användning av ozon. Något som också kan komma till nytta för dricksvattenförsörjningen.

I översiktliga jämförelser mellan driftkostnaderna för olika förbehandlingsmetoder anges driftkostnaderna för ozon vara högre än för klor men lägre än kostnaderna för kloridoxid. De ozondoser som används i dricksvattensammanhang ligger i allmänhet inom intervallet 1-5 g/m³. Energiförbrukning för ozonframställning är i storleksordningen 8-20 kWh/kg. Som råvara används luft eller syre. Vid anläggningar med större förbrukning än 10 kg ozon/timme anges oftast syre som det totalt sett billigaste alternativet. Då luft används som råvara finns risk för bildning av kväveoxider vid ozonframställningen.

Väteperoxid H₂O₂

Beroende på att det krävs höga doser och lång upphållstid för att för att få tillräckliga desinfektions- och oxidationseffekter har väteperoxid tidigare inte använts för behandling av dricksvatten. De senaste åren har det dock varit en snabb utveckling av nya tillämpningar där väteperoxid och "aktiverad" väteperoxid används istället för klor.

Exempel på tillämpningar där väteperoxid kommit att ersätta klor är massablekning (väteperoxid) och desinfektion av badvatten i bassänger (väteperoxid+ultraviolett ljus). Aktivering av väteperoxid innebär att sönderfallet till reaktiva hydroxylradikaler påskyndas genom olika kombinationer av väteperoxid och ozon, ultraviolett ljus eller tvåvärt järn.

Det är hydroxylradikalerna som oxiderar organiska ämnen och inaktiverar mikroorganismer i vattnet. Ett annat sätt att aktivera väteperoxid är genom att låta den reagera med svavelsyra och bilda peroxomonosvavelsyra (Caros syra), H₂SO₅.

Ultraviolett-ljus

Desinfektion med ultraviolett-ljus har enbart baktericid och ingen bakteriostatisk effekt. Lukt och smak påverkas inte av uv-behandling. För att uv-behandling ska vara effektiv ställs stora krav på kvaliteten på det vatten som ska behandlas, hög uv-transmittans och låg turbiditet. Uv-behandling används i Sverige enbart vid mindre vattenverk. I Holland och Schweiz är det mera vanligt att uv-behandling använts. Där förekommer det att uv-behandling används på vattenverk som är i samma storleksklass som de största svenska vattenverken.

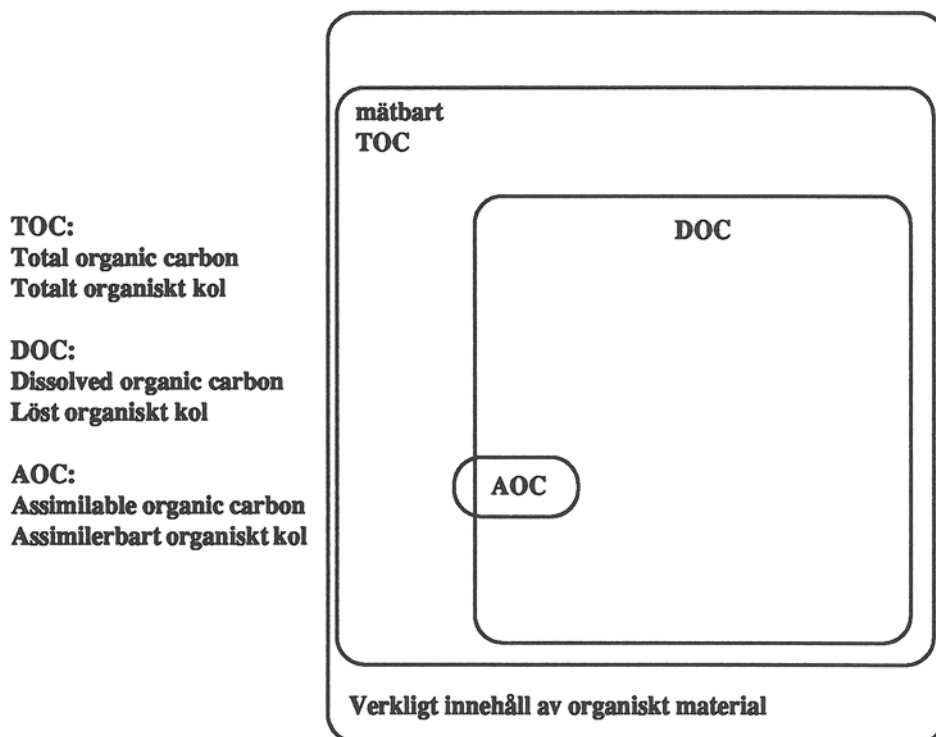
2.4 Biologiskt stabilt vatten

I princip är allt organiskt material biologiskt nedbrytbart. I dricksvatten har dock andelen lättnedbrytbara ämnen större betydelse än total halterna av organiskt material. Som mått på hur stor andel av det organiska materialet som är lätt tillgängligt för mikrobiologisk nedbrytning används AOC, assimilerbart organiskt kol. Lågt innehåll av AOC, biologiskt stabilt vatten, minskar riskerna för återväxt av mikroorganismer i distributionsnätet. Andelen kol som är lätt nedbrytbart är normalt i storleksordningen någon promille av den totala mängden organiskt kol.

Genom att förbehandla ytvatten med ett starkt oxidationsmedel finns det möjligheter att utöver desinfektionseffekter också oxidera organiskt material. Oxidationen leder till förändringar av sammanställningen av organiskt material i vattnet. Därmed förändras det organiska materialets nedbrytbarhet och fällningsegenskaper.

Genom att i förbehandlingssteget oxidera organiskt material och omvandla det från svårnedbrytbart till lätt nedbrytbart ökar man möjligheterna att i vattenverket och under kontrollerbara former få till stånd de nedbrytningsprocesser som annars kan ske i distributionssystemet. Långsamfilter och biologiskt aktiva kolfilter kan användas för att reducera mängden lättnedbrytbart organiskt material.

Reduktionen av lättnedbrytbart organiskt material i långsamfilter och biologiska kolfilter varierar mycket mellan olika anläggningar. I Sverige finns begränsade drifterfarenheter från anläggningar där man kombinerar en stark oxidation som förbehandling med kolfilter eller långsamfilter. Hur reduktionen av lätt nedbrytbara organiska ämnen sker i kolfilter och långsamfilter är något som måste studeras ytterligare.



Figur 2. För att mäta mängden organiskt material i vatten används normalt olika typer av samlingsparametrar. Korrelationerna mellan dessa samlingsparametrar varierar mellan olika vatten. I naturliga vatten kan det förekomma stora årtidsbunda variationer i förhållandet mellan olika samlingsmått.

Förrutom att förändra nedbrytbarheten kan förbehandling med ett stark oxidationsmedel också påverka vattnets fällningsegenskaper. Det finns redovisat både att stark oxidation försämrat fällningsegenskaperna genom att kolloidala flockar stabiliserats och att de förändrade fällningsegenskaperna kunnat utnyttjas positivt och att doserna av fällningskemikalier kunnat sänkas efter förbehandling med starka oxidationsmedel.

Genom att reducera mängden organiskt material tidigare i processen kan man sänka biproduktbildning och förbrukning av desinfektionsmedel vid slutdesinfektionen. Är det också möjligt att kontrollera mängden lätt nedbrytbart organiskt material kan behovet av slutdesinfektion för skydd av distributionsnätet minskas ytterligare.

3. Genomförda undersökningar

Arbetet med projektet desinfektion-oxidation har genomförts av Göteborgs va-verk och institutionen för va-teknik, Chalmers tekniska högskola.

Vattensektionen vid Statens Bakteriologiska Laboratorium, numera Smittskyddsinstitutet, och Tema Vatten, Linköpings Universitet har medverkat i diskussioner om projektuppläggning och utvärdering samt med vissa analyser.

Det utvecklingsprojekt beträffande användbarheten av biologiska testmetoder i dricksvattensammanhang som zoofysiologiska avdelningen, Göteborgs Universitet driver på uppdrag av Göteborgs va-verk har utvidgats till omfatta även delar av desinfektions-oxidationsprojektet.

Huvuddelen av det praktiska arbetet genomfördes under perioden november 1990 till maj 1992. Inom ramen för desinfektions-oxidationsprojektet har arbete bedrivits på tre nivåer:

- Dokumentation av utgångsläget, kompletterande mätningar av vattenkvalitet och test i fullskala.
- Försök i pilotskala för att undersöka hur förbehandlingen påverkar övriga processteg och dricksvattenkvalitet
- Försök i laboratorieskala för att undersöka desinfektions- och oxidationseffekter.

Syfte, genomförande och resultat av arbetet på respektive nivå redovisas i avsnitten 4-6 samt i bilagorna.

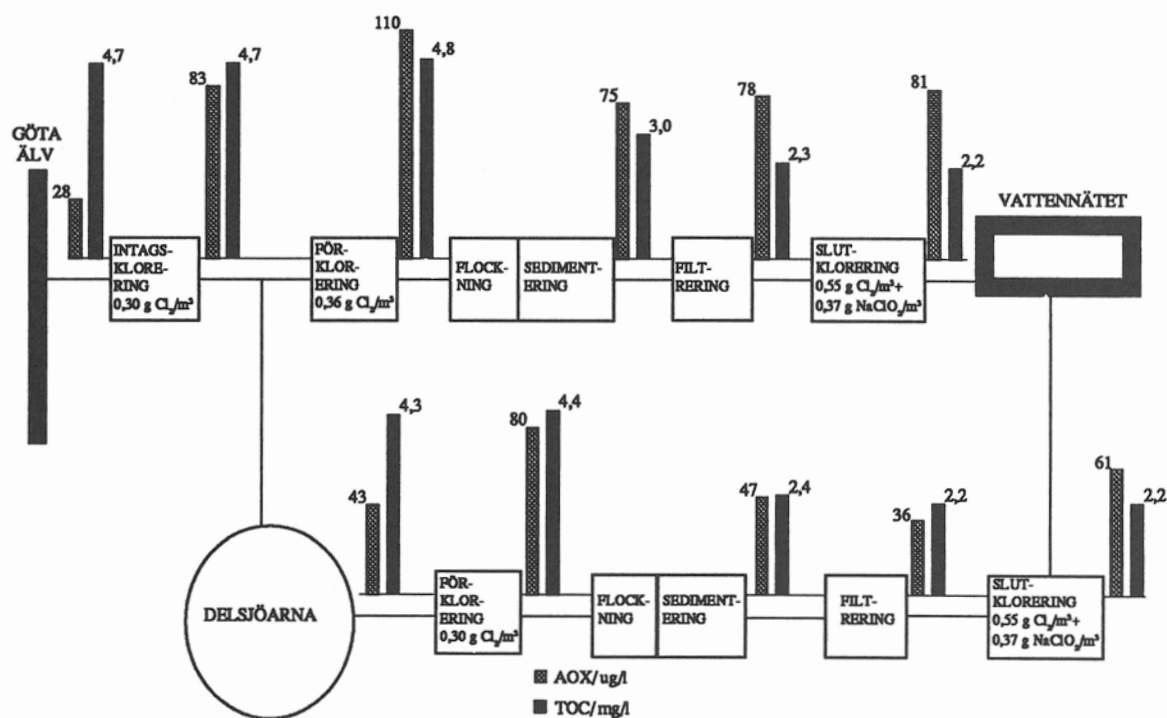
4. Dokumentation av utgångsläget

Behovet av att kontrollera bildningen av kloreringsbiprodukter och svårigheterna med att vid varje vattenverk mäta halterna av ett stort antal enskilda klorerade ämnen som vart och ett föreligger i mycket låga koncentrationer har, trots de nackdelar som är förknippade med samlingsparametrar, lett till att allt flera vattenverk börjat mäta AOX mer eller mindre regelbundet.

Den förhållandevis nya samlingsparametern för organiskt material totalt organisk kol (Total organic carbon, TOC) har haft svårt att slå igenom på vattenverken. Vattenverken har sedan gammalt mätt kemisk syreförbrukning, COD_{Mn} och har referensdata som grundas på dessa mätningar. Dessutom kräver TOC att man investerar i ett analysinstrument för ett antal hundra tusen kronor. COD har man ofta möjlighet att analysera själv eller få analyserat på ett lokalt laboratorium. Den främsta fördelen med TOC är att TOC är ett direkt mått på innehållet av organiska kol och inte som COD ett mått på syreförbrukningen vid oxidation av organiskt kol. TOC-analysen ger dessutom bättre möjligheter att särskilja förhållandesvis små skillnader i koncentration av organiskt material.

För att undersöka hur användbara dessa "nya" samlingsparametrar är för att studera hur klordoser och organiskt material påverkar bildning av kloreringsbiprodukter genomfördes under hösten 1990 och våren 1991 ett antal provtagningar, då variationerna av AOX och TOC följdes från råvatten till konsument.

Undersökningarna genomfördes på Göteborgs vattenbehandlingssystem, med tre kloreringssteg efter olika grader av behandling. Resultaten som redovisas i figur 3 och kommenteras nedan grundar sig på en provtagning som utfördes 1990-11-19. Övriga provtagningar visade samma mönster.



Figur 3. En mätning från Göteborgs vattenbehandlingssystem kan illustrera hur bildningen av kloreringsbiprodukter påverkas av klordos och mängd och sammansättning av organiskt material.

- Kloreringen vid råvattenintaget ger den största ökning av AOX-halten.
- Nästa klorering, förkloreringen vid vattenverken, ger en betydligt mindre ökning trots att TOC-halterna är oförändrade eller obetydligt lägre.
- I Delsjöarna som fungerar som råvattenmagasin sker en tydlig minskning av AOX-halterna. Det är troligen flera olika processer som bidrar till minskningen, till exempel avgång av flyktiga ämnen till atmosfären och sedimentation av ämnen som binds till partiklar.
- Kem-fällningssteget reducerar AOX-halterna med 30 - 40 procent.
- Kolfilterna ger inte den förväntade minskningen av AOX-halterna.
- Det sista kloreringsteget ger de minsta ökningarna trots att det är där de högsta klordoserna används.

Mätningar tyder också på att sammansättningen av organiskt material kan ha stor betydelse för hur mycket kloreringsbiprodukter som bildas. Vid förkloreringarna på vattenverken sker betydligt mindre öknings av AOX-halterna än vid intagskloreringen trots att totalhalterna av organiskt material är oförändrade eller obetydligt lägre. AOX-potential är kanske en parameter som kommer att mätas i framtiden. I diagram 1 redovisas TOC-halter och öknings av AOX-halter vid olika kloreringssteg.

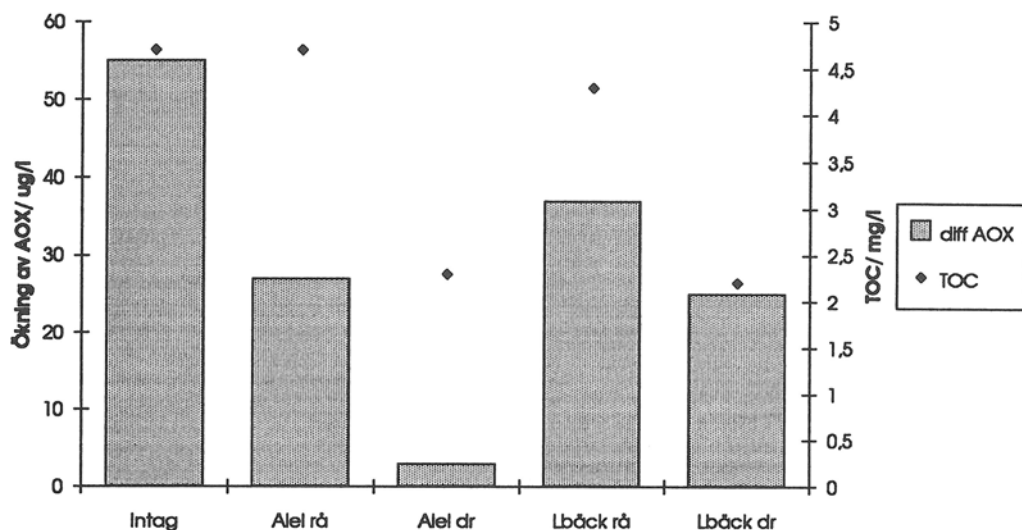


Diagram 1. TOC-halter och öknings av AOX-halter vid olika kloreringssteg.

Resultaten av den första provtagningsomgången visade en tydlig AOX-reduktion i kemfällningssteget däremot gav inte kolfiltren den förväntade reduktionen. För att få indikationer på betydelsen av drifttid sedan senaste reaktivering och koltyp gjordes kompletterande mätningar av AOX-reduktion över några av kolfiltren på Lackarebäck. Resultaten av dessa mätningar redovisas i tabell 2. Något samband mellan AOX-reduktion och drifttid gick dock inte att utläsa av mätningarna. Mätningarna visade inte heller någon skillnad i AOX-reduktionen mellan olika typer av aktiverat kol.

Filter	Koltyp	Drifttid/månader	AOX-red/%
F1 *1	Stenkolsbas	32	22
F1 *2	Stenkolsbas	32	18
F6	Stenkolsbas	8	18
F7	Koksnötsskal	8	22
F9	Koksnötsskal	38	20

*1=Före backspolning

*2=Efter backspolning

Tabell 2. AOX-reduktion över kolfilter.

Slutkloreringen ger den lägsta ökningen av AOX-halterna trots att det här de största klordoserna används. Det kan förklaras av att kloreringsbart material har avskiljts eller förbrukats tidigare i behandlingsprocessen. Dessutom görs slutkloreringen med en blandning av klor och klordioxid, vilket anses kunna bidra till en lägre bildning av kloreringsbiprodukter.

Som jämförelse till mätningarna i Göteborg hämtades också uppgifter om AOX-halter i rå- och dricksvatten från några andra svenska kommuner. Dessa uppgifter redovisas i tabell 3.

Kommun	Halter i råvatten ug/l	Halter i dricksvatten ug/l
GÖTEBORG intagsklorering Cl, förklorering Cl, kemisk fällning, kolfilter, slutklorering Cl/ClO ₂ .	Göta älv 20-45 Alel rå 20-80 Lbäck rå 27-51	Alel 50-90 Lbäck 40-80
A; YTVATTEN Kemisk fällning, snabbfilter, kloramin.	21	60-69
B; YTVATTEN Kemisk fällning, kolfilter, långsamfilter, kloramin.	38-58	42-46
C; INFILTRERAT YTVATTEN klorering (lågdos).		32
D; YTVATTEN Kemisk fällning, kolfilter klordioxid/kloramin.	30-45 (lab A) 19-27 (lab B)	29-57 (lab A) 70-150 (lab B)
E; GRUNDVATTEN + INFILTRERAT YTVATTEN luftning, filtrering, kloramin.		29-45

Tabell 3. Jämförelse av AOX-halter i rå- och dricksvatten i några svenska kommuner.

Vintertid då intagskloreringen är avstängd är Alelyckans råvatten (Alel rå) samma sak som Göta älv. Med intagskloreringen i drift under sommaren sker en ökning av AOX-halterna vid intaget och Alelyckans råvatten skiljer sig markant från Göta älv.

Som framgår av värdena för kommun D i tabellen finns det trots att metoden är standardiserad anledning att kontrollera tillförlitligheten av AOX-analyser. Då kommun D bytte laboratorium rapporterades lägre halter i råvattnet och betydligt högre halter i dricksvattnet. Några ändringar av klordosering eller process som skulle kunna förklara skillnaden har inte gjorts.

Kartläggningarna av hur AOX-halterna varierar genom Göteborgs vattenbehandlingssystem visade att kloringen vid råvattenintaget svarade för den största ökningen. För att undersöka om en avstängning av intagsklorering skulle leda till minskade AOX-halter i dricksvattnet genomfördes ett fullskaletest under vintern 1991-1992.

Nettoeffekten av avstängningen av intagskloreringen var att klorförbrukning och den sammanlagda AOX-bildningen i de två första kloreringstegen minskade. AOX-halterna i Alelyckans dricksvatten minskade med ca 15 procent. Några driftstörningar på vattenverken som orsakats av att intagskloreringen var avstängd konstaterades inte.

I samband med detta test genomfördes utökade mikrobiologiska undersökningar längs Göta älv. Fenotypningar som utfördes av Statens bakteriologiska laboratorium visade en stor variation i bakteriefloran vid råvattenintaget. Någon dominerande utsläppskälla kunde inte identifieras.

En undersökning av mikrobiologisk påväxt på olika material visade att intagskloreringen inte har någon avgörande betydelse för omfattningen av mikrobiologiskt påväxt på material i råvattentunnlar med mera. Däremot påverkas artsammansättningen av intagskloreringen. Påväxtundersökningen genomfördes i samarbete med Statens bakteriologiska laboratorium.

Testet visade att AOX-bildningen vid förkloreringen på vattenverket Alelyckan ökade något då intagskloreringen var avstängd. Detta var väntat och överensstämmer väl med andra undersökningsresultat.

I samband med det pilotförsök som redovisas i avsnitt 5 utfördes undersökningar av trihalometanbildningspotential i Stora Delsjön som är Lackarebäcksvärdens och pilotanläggningens råvattentäkt. Vid utvärderingen av de undersökningar visade det sig att avstängning av intagskloreringen orsakade en tydlig ökning av trihalometanbildningspotentialen i Delsjöarna. Trihalometanprecursors som normalt kloreras och därigenom förbrukas, vid intaget återfinns i vattenverkens råvatten då intagskloreringen är avstängd.

Numera stängs intagsklorering vid Göteborgs råvattenintag rutinmässigt av vintertid. Sommartid sker fortfarande klorering vid råvattenintaget för att säkerställa god badvattenkvalitet i Delsjöarna.

5 Försök i pilotskala

5.1 Syfte och omfattning

Försöken i pilotskala genomfördes för att undersöka hur förbehandlingen påverkar dricksvattenkvaliteten och övriga behandlingsstegs effektivitet.

Åtta olika typer av förbehandling har testats i pilotskala. Med ett undantag har försök genomförts vid minst två tillfällen med varje typ av förbehandling. Totalt genomfördes tjugo försök. Försöken gjordes i Lackarebäcksverkets pilotanläggning. En översikt över undersökta förbehandlingsmetoder och försök redovisas i tabell 4.

Klorförsöken, försök C11 och C12, genomfördes som referensförsök. Resultaten av referensförsöken jämfördes med resultaten för fullskaleprocessen på Lackarebäckverket.

Syftet med klor/klordioxidförsöken, försök C1D01 och C1D02, var att studera om en blandning av klor och klordioxid gav mindre bildning av kloreringsbiprodukter än enbart klor vid förbehandling av ytvatten.

Försöken utan förbehandling, försök U1 och U2, gjordes för att studera hur biproduktbildning och reduktion av organiskt material påverkas om förkloreringen slopas i en i övrigt oförändrad process.

Försöken med ozon (Låg, Medel, Hög dos ozon), ozon/väteperoxid (Peroxone) och väteperoxid (VP..) gjordes för att studera hur bildning av kloreringsbiprodukter samt reduktion och samman-sättning av organiskt material påverkas av en fördesinfektion som samtidigt är ett starkt oxidationssteg.

Vid försöken med förbehandling med väteperoxid var avsikten att bilda hydroxylradikaler genom tillsatser av tvåvärt järn, Fentons reagens, alternativt genom att tillverka Caros syra som sedan doserades till vattnet, försök VPCA.

Försöken med järntillsatser skiljer sig åt genom att tillsatserna av järn gjordes på olika sätt. I försöket VätePeroxid Fentons reagens (VPFe) doserades väteperoxid och en lösning av järn(II)sulfat, Fentons reagens, var för sig. Efter förslag från Bo Berghult, oorganisk kemi CTH, gjordes även försök då kontinuerligt förblandad väteperoxid och järn(II)sulfatlösning doserades, VätePeroxid Berghults Blandning VPBB.

Vid de olika VPBB-försöken gjordes förblandningen på två olika sätt vid VPBB 1 i en separertratt från vilken blandningen droppade ner i råvattnet. Vid försöken VPBB 2 och VPBB 3 blandades väteperoxid och järn(II)sulfatlösning i en T-koppling och leddes därefter ner i råvattnet.

5.2 Genomförande

Pilotanläggningen som användes vid försöken är uppbyggd enligt samma princip som många svenska ytvattenverk, med kemisk fällning och filterning som grund. Pilotanläggningen har kapaciteten 5 m³/h. Råvattnet till pilotanläggningen är samma som till Lackarebäckverket det vill säga Göta älvvatten som transiterats genom Delsjöarna. Intaget är placerat i Stora Delsjön på djupet 8 m. En väsentlig skillnad mellan pilotanläggningen och fullskaleprocessen på Lackarebäckverket är att olika filtermedia används. För att göra det möjligt att genomföra pilotförsöken som korttidsförsök användes sand i pilotanläggningen. Då aktivt kol används som filtermedia krävs betydligt längre tider för att nå stabila förhållanden i filtret.

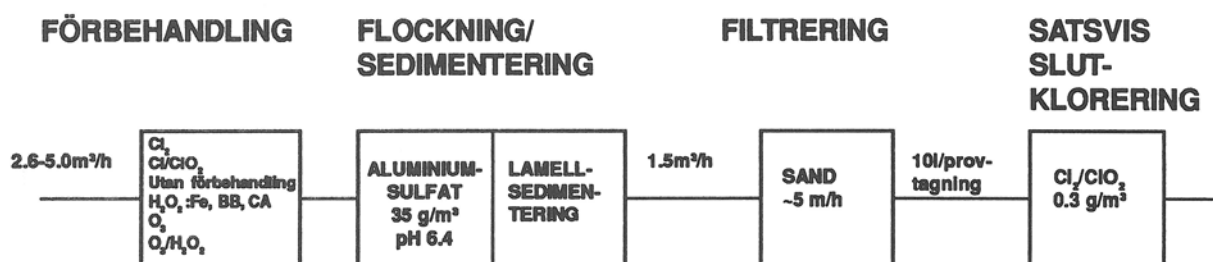
Försök	Förbehandling	Doser	Flöde/ m ³ /h / Al ₂ (SO ₄) ₃ / g/m ³
Cl1	Klor	0,3 mg/l	5,0/35
Cl2	Klor	0,3 mg/l	5,0/35
CID01	Klor/klordioxid	0,3 mg/l	5,0/35
CID02	Klor/klordioxid	0,3 mg/l	5,0/35
U1	Utan förbehandling	-	5,0/35
U2	Utan förbehandling	-	5,0/35
VPFe	Väteperoxid:järn(II)sulfat (Fentons reagens)	20 mg H ₂ O ₂ /l: 10 mg Fe ²⁺ /l	5,0/35
VPBB.1	Väteperoxid:järn(II)sulfat (Berghults blandning)	20 mg H ₂ O ₂ /l: 10 mg Fe ²⁺ /l	5,0/35
VPBB.2	Väteperoxid:järn(II)sulfat (Berghults blandning)	20 mg H ₂ O ₂ /l: 10 mg Fe ²⁺ /l	5,0/35
VPBB.3	Väteperoxid:järn(II)sulfat (Berghults blandning)	20 mg H ₂ O ₂ /l: 10 mg Fe ²⁺ /l	5,0/35
VPCA	Caros syra	5 mg/l	5,0/35
L1	Ozon lågdos	0,7 mg/l	5,0/35
M1	Ozon mellandos	1,0 mg/l	5,0/35
M2	Ozon mellandos	1,0 mg/l	4,0/44
H1.1/H1.2	Ozon högdos	2,2-2,6 mg/l	4,0/44
H2	Ozon högdos	3,0 mg/l	2,7-3,0/35
P1	Ozon: väteperoxid	0,9 mg O ₃ /l 0,8 mg H ₂ O ₂ /l	5,0/35
P2.1/P2.2	Ozon: väteperoxid	2,8-4,0 mg O ₃ /l 0,9-1,5 mg H ₂ O ₂ /l	2,6-2,8/35
P3	Ozon: väteperoxid	4,0 mg O ₃ /l 2,8 mg H ₂ O ₂ /l	2,8/35

Tabell 4. Undersökta förbehandlingsmetoder.

Vid ozonförsöken kompletterades anläggning med ett ozoneringsystem. Ozoneringssystemet bestod dels av ett ozonaggregat där ozonet producerades och dels av ett kontaktorn där ozonet tillsattes till råvattnet. För ozonproduktionen används omgivningsluften som trycksattes med en oljefri kompressor samt torkades med silikagel och trycktorkar.

Vattnet som framställdes i pilotanläggningen slutklorerades enbart vid provtagningstillfällena. Slutkloreringen gjordes satsvis i 10 l glasflaskor. Prover på slutklorerat vatten togs ut efter en reaktionstid på 10 minuter.

Utförligare beskrivningar och flödesscheman över pilotanläggning och ozoneringsystem redovisas i bilaga 2.



Figur 4. Principskiss över pilotanläggningen.

Inkommande och slutklorerat vatten från pilotanläggningen analyserades vid 1- 3 tillfällen per försök med avseende på följande parametrar:

Assimilerbart organiskt kol, AOC;
 Adsorberbara organiska halogenider, AOX;
 Trihalometaner, THM;
 Trihalometanbildningspotential, THMP;
 Totalt organiskt kol, TOC;

Fysikalisk-kemiska standardanalyser; färg, turbiditet, kemisk syreförbrukning (COD_{Mn}), konduktivitet, pH, aluminiuminnehåll, kloröverskott, extinktion 254 nm, järn.

Mikrobiologiska standardanalyser; antal heterotrofa bakterier 20 °C 2 och 7 dagar, antal coliforma bakterier 35 °C.

Toxicitetstest med Daphnia magna.

Bedömningen av resultaten av pilotförsöken grundas huvudsakligen på resultaten av dessa analyser. En utförligare redovisning av innebörden av de olika parametrarna finns i bilaga 4.

Kompletterande provtagningar och i en del fall kontinuerliga mätningar utfördes som driftkontroll i mellanliggande punkter t.ex efter ozonering, dekantat, filtrat m.m.

5.3 Resultat

5.3.1 Sammanfattning av resultat

Förkloring

Klorförsöken visade god överensstämmelse mellan resultaten av försöken i pilotskala och motsvarande fullskaleanläggning.

Godkänd dricksvattenkvalitet med avseende på standardparametrar.

Jämfört med förkloring

Klor/klordioxid

Små skillnader i förhållande till klor.

Lika stor eller större bildning av kloreringsbiprodukter som förbehandling med klor.

Godkänd dricksvattenkvalitet med avseende på standardparametrar.

Utan förbehandling

Något mindre bildning av kloreringsbiprodukter.

Motstridiga resultat beträffande förändringar av mängden lättnedbrytbart organiskt material.

Godkänd dricksvattenkvalitet med avseende på standardparametrar.

Väteperoxid

Mindre bildning av kloreringsbiprodukter.

Mindre total mängder organiskt material i behandlat vatten.

Andelen lättnedbrytbart organiskt material har inte varit möjlig att bestämma.

Anmärkningar på dricksvattenkvaliteten med avseende på standardparametrar.

Ozon

Mindre bildning av kloreringsbiprodukter.

Något mindre total mängder organiskt material i behandlat vatten.

Mer lättnedbrytbart organiskt material.

Godkänd dricksvattenkvalitet med avseende på standardparametrar.

Ozon/väteperoxid

Mindre bildning av kloreringsbiprodukter.

Något mindre total mängder organiskt material i behandlat vatten.

Mer lättnedbrytbart organiskt material.

Godkänd dricksvattenkvalitet med avseende på standardparametrar.

5.3.2 Resultat och kommentarer

Variationer i råvattenkvalitet

Pilotförsöken genomfördes under en period på cirka 15 månader. Huvudelen av försöken genomfördes under vårförhållanden, tiderna mars-maj under 1991 respektive 1992. Eftersom försöken pågick under lång tid var råvattenkvaliteten inte konstant under hela försöksperioden

Variationerna i råvattenkvalitet orsakas dels av naturliga faktorer som temperatur, ljusförhållanden och nederbörd och dels av förändringar i vattenbehandlingen vid råvattenintaget vid Lärjeholm.

Den mest anmärkningsvärda förändringen i råvattenkvalitet under försöksperioden var de stora skillnader i trihalometanbildningspotential som uppmättes. Våren 1992 var trihalometanbildningspotentialen i råvattnet till pilotanläggningen cirka fyra gånger högre än motsvarande tid föregående år. En trolig förklaring till de stora skillnaderna är att klorering vid råvattenintaget vid Lärjeholm var avstängd under vintern 1991-1992 och "trihalometanbildare" inte förbrukats vid intagsklorering.

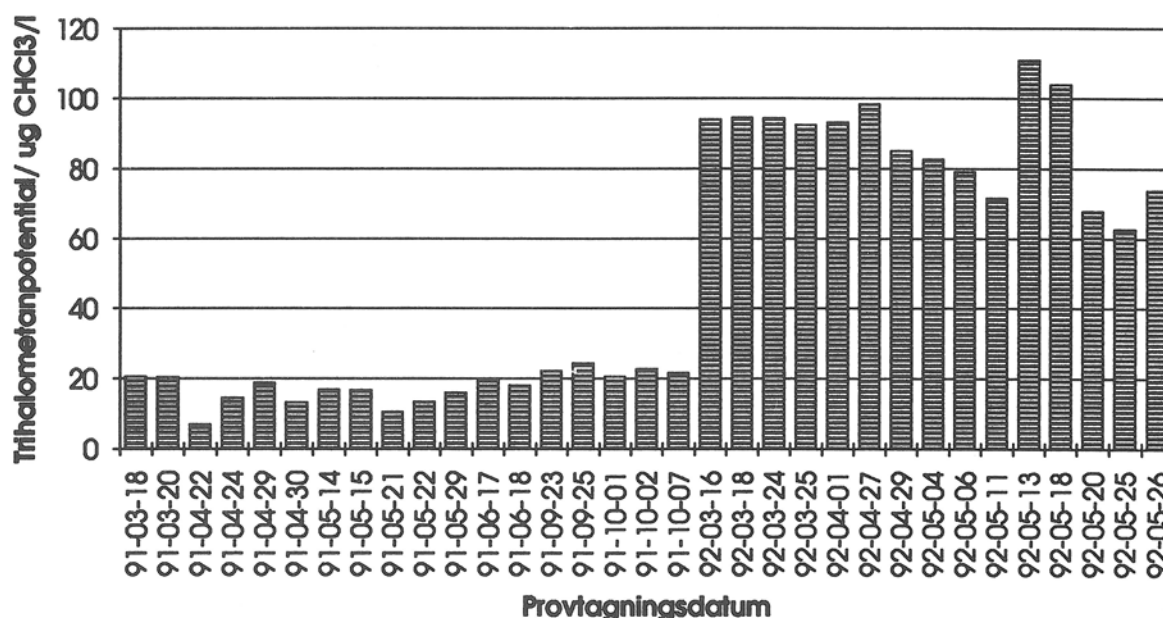


Diagram 2. Trihalometanbildningspotential i råvatten.

Det går också att se en tydlig tendens att AOX-halterna i råvattnet till pilotanläggningen minskade under försöksperioden. Då ozonförsöken genomfördes, under våren 1992, var halterna i råvattnet förhållandevis låga ca 27-34 ug/l. Vid försöken under 1991 var AOX-halterna i råvatten ca 34-50 ug/l. Försöken under våren 1992 genomfördes efter att intagskloreringen vid Lärjeholm varit avstängd under vintern 1991-92.

Under försöksperioden förekom stora variationer i AOC-halterna i råvattnet. För att kunna göra jämförelser mellan haltvariationer för olika mått på organiskt material beräknades relativa värden. Medelvärdena av samtliga mätningar som utförts på råvatten under perioden 91-03-03 - 92-05-26 beräknades för respektive parameter. Sedan beräknades relativa värden för varje mättillfälle genom att beräkna kvoterna mellan aktuella värden och medelvärden. Variationerna av relativa värden för halterna i råvatten av AOC, TOC och COD_{Mn} redovisas i diagram 3.

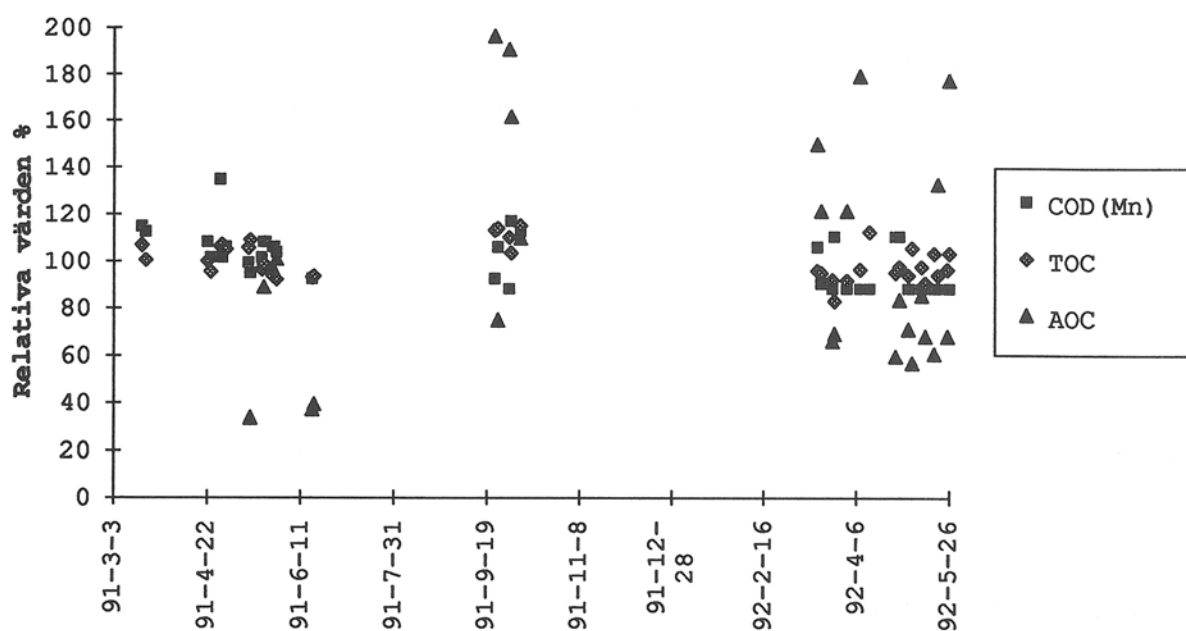


Diagram 3. Variationer av relativa värden för olika mått på organiska ämnen i råvatten.

En viss koppling mellan algblommningar i ytvatten och AOC-halter i råvatten till försöksanläggningen tycks finnas även om variationer i växtplanktonmassa i ytvattnet inte helt kan förklara de stora variationerna i råvattnet. Att koppling mellan växtplanktonmassa och AOC-halt inte är starkare beror troligen på att analyserna har utförts på vatten som tas från olika djup, ytvatten respektive 8 meters djup. Samvariationen mellan AOC-halt i råvattnet och total växtplanktonmassa i ytvatten redovisas i diagram 4.

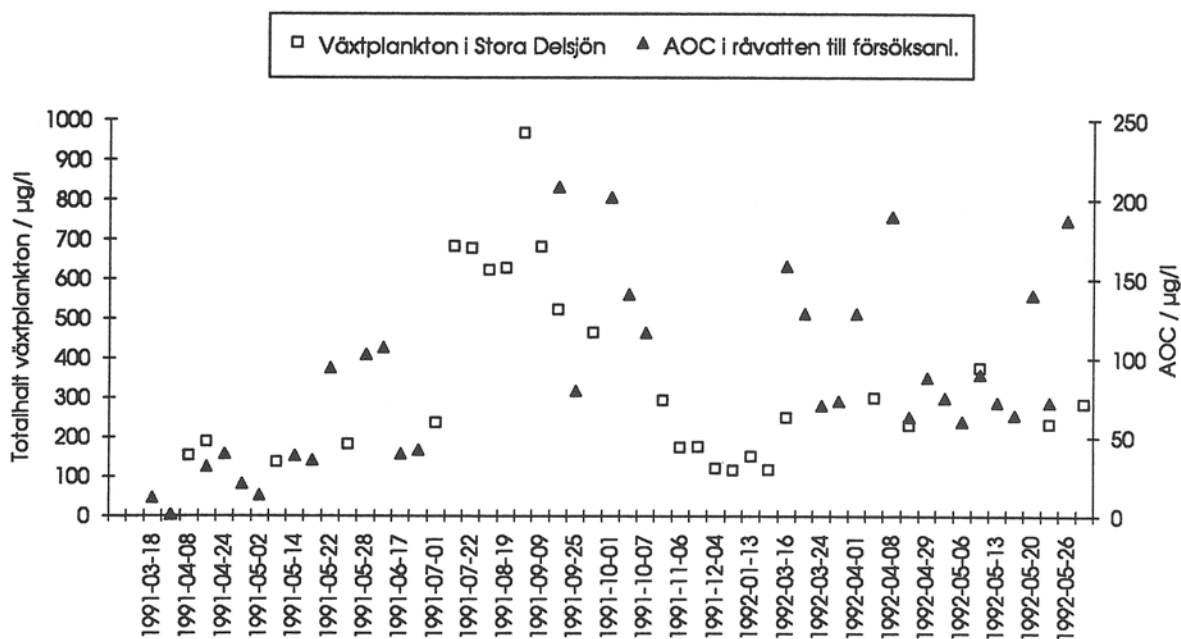


Diagram 4. Samvariation mellan AOC-halter i råvatten och total växtplanktonmassa i ytvatten.

Under försöken förekom det vid ett par tillfällen att stora skillnader i AOC-halt uppmättes vid olika provtagningstillfällen under samma försök.

De kontroller på spädvatten, råvatten respektive spädvatten enligt svensk standard, som kördes i samband med toxicitetstesterna med *Daphnia magna* visade under 1992 höga effekter i kontrollerna efter 48-timmars exponering. Framför allt var det i råvattnet som höga effekter konstaterades. Effekterna i kontrollproverna gjorde att eventuell toxicitet efter ozonbehandling inte kunde bestämmas efter 48-timmars exponering. I diagram 5 redovisas antalet Daphnier som immobiliserats efter 48-timmars exponering i råvatten respektive spädvatten enligt svensk standard.

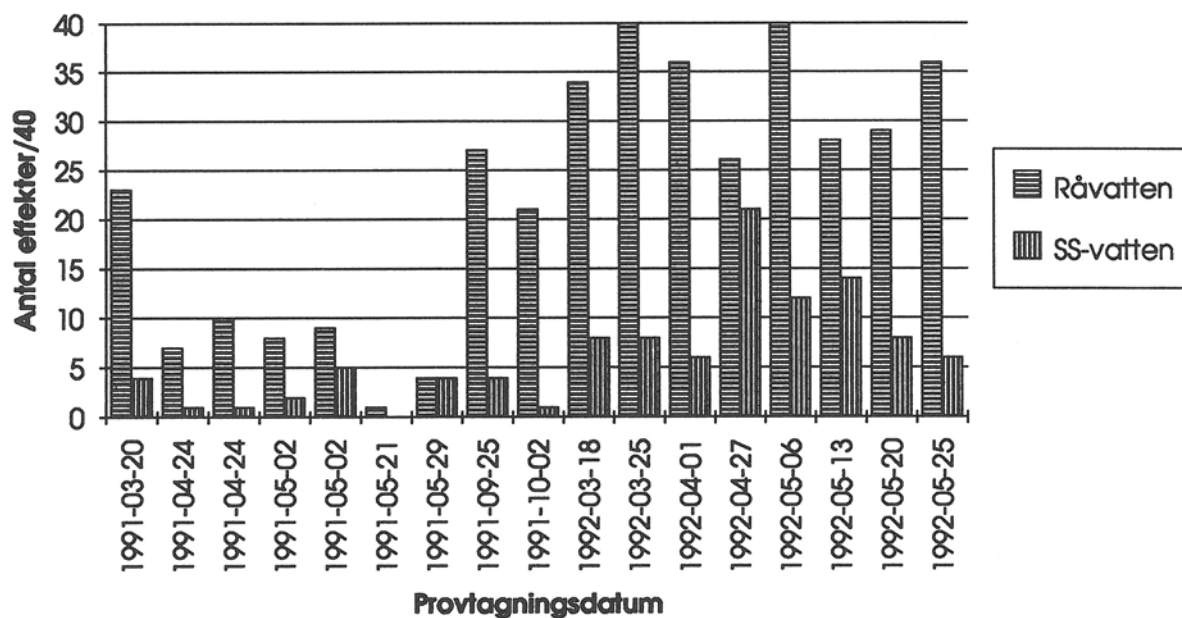


Diagram 5. Effekter i kontroller efter 48-timmars exponering.

Vattenkvalitet efter behandling KLORERINGSBIPRODUKTER AOX

Förbehandling med ozon (L,M,H) och ozon/väteperoxid (P) ger en tydlig reduktion av mängden klorerade organiska ämnen, mätta som AOX, i det slutklorerade vattnet. Reduktion av AOX var mellan 15 och drygt 30 procent, utom vid försöket med de lägsta ozondoserna (L1). Då var reduktionen av AOX 3-9 procent.

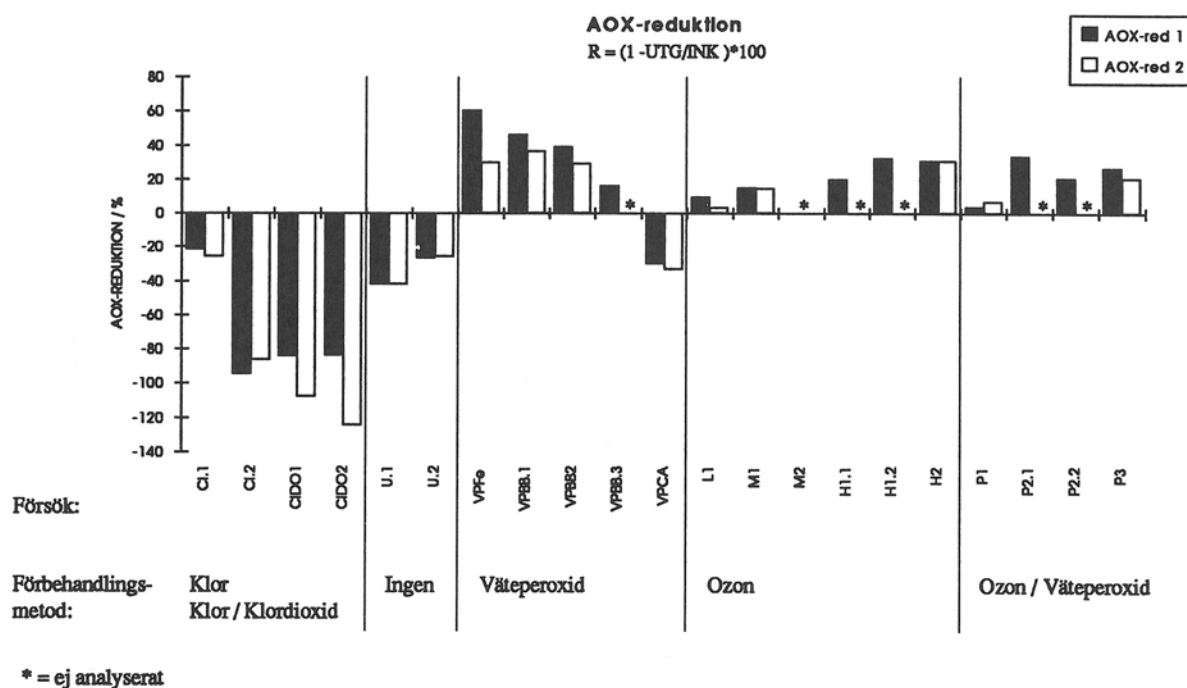


Diagram 6. AOX-reduktion, diagrammet redovisas också i större format i bilaga 1.

Vid huvudelen av försöken togs prover på råvatten och slutklorerat vatten vid två tillfällen. Red1 och red2 är beräknad reduktion vid första respektive andra provtagningstillfället.

Reduktionen av AOX i procent beräknas som: $100 * (1 - \text{kvoten av AOX-halt i slutklorerat vatten UTG och AOX-halt i råvatten INK})$. Då förbehandlingen leder till ökade halter innebär detta att reduktionen får ett negativt värde.

Resultaten tyder på ett dos-responssamband mellan ozondos och AOX-reduktion. Eventuella förstärkta effekter av kombinationen ozon-väteperoxid (P1, P2, P3) går inte att utläsa, se diagram 7.

Även förbehandling med väteperoxid och tvåvärt järn (VPFe, VPBB 1-3) gav en tydlig reduktion av AOX i det slutklorerade vattnet. Vid ett tillfälle uppmättes så hög reduktion som 60 procent. Vid övriga väteperoxid-järn försök uppmättes AOX-reduktioner på 16-46 procent. Eftersom järnet även kan fungera som flockningsmedel är det troligt att den höga AOX-reduktionerna delvis beror på en effektivare fällning. Skillnaden mellan de olika försöken var sättet att tillsätta väteperoxid och järn. Doserna har inte varierats och det går därför inte att utläsa om det finns några dos-responssamband.

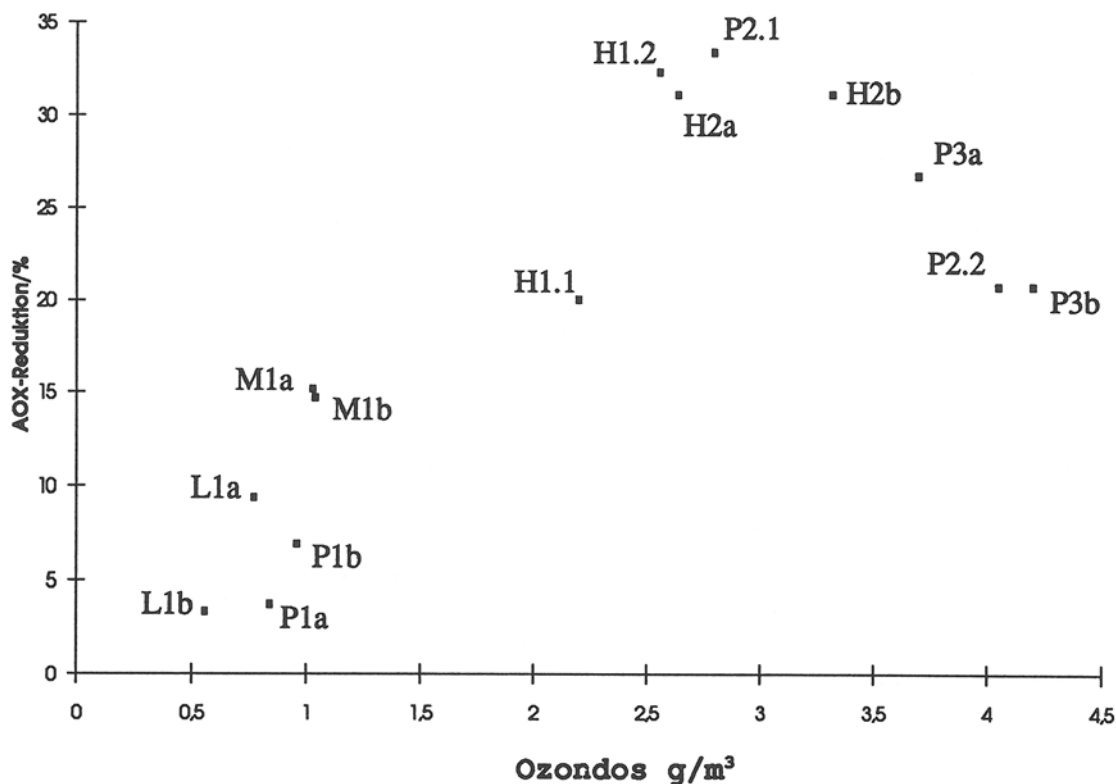


Diagram 7. Dos-responssamband, Ozondos respektive ozon/väteperoxiddos - AOX-reduktion

Vid försöket med Caros syra (VPCA) ökade AOX-halten med ca 30 procent.

Då vattnet inte förbehandlades ökade AOX-halterna i det slutklorerade vattnet med 42 (U1) respektive 26 (U2) procent. Den kemiska fällningen och snabbfiltreringen har alltså inte avskilt kloreringsbart organiskt material tillräckligt effektivt.

Förklorering gav vid båda försöken en tydlig ökning av mängden AOX i det slutbehandlade vattnet 24 (Cl1) respektive 90 (Cl2) procents ökning. På Lackarebäckverket som har en liknande process i fullskala ökar behandlingen AOX-halterna med ca 40 procent.

Förbehandling med klor-klordioxid gav en något större ökning av mängden AOX än förbehandling med enbart klor 96 (ClDO1) respektive 104 (ClDO 2) procents ökning.

AOX-analyserna visar genomgående god överensstämmelse mellan olika provtagningstillfällen under samma försök.

Trihalometaner

Uppmätta halter av trihalometaner är genomgående låga. Under försöken förekom stora variationer i trihalometanhalt i råvattnet. Halter inom intervallet <0,05 - 1,0 µg/l mättes upp i råvattnet

Trihalometanhalt i slutklorerat vatten var vid samtliga försök lägre än det riktvärdet som anges i Dricksvattenkungörelsen, 20 µg/l.

Det lägsta halterna i slutklorerat vatten uppmättes då ozon använts vid förbehandlingen. Något dos-responssamband mellan ozondos och trihalometanbildning kunde inte konstateras. Samtidig dosering av väteperoxid påverkade inte bildningen av trihalometaner.

Förbehandling med väteperoxid gav blandade resultat. Från ingen ökning av trihalometanhalterna till att halterna ökade med cirka 0,5 ug/l. Samma storleksordning som förbehandling med klor.

Förkloring medförde att trihalometanhalterna i det slutklorerade vattnet ökade med 0,4 - 1,4 ug/l. Någon skillnad mellan klor och klor/klordioxid kunde inte konstateras. Med förkloring ligger trihalometanhalterna i det slutklorerade vattnet från pilotanläggningen inom intervallet 0,5 - 1,4 ug/l. Detta är något lägre än normalvärden för Göteborgs dricksvatten 1,4 - 2,0 ug/l.

Utan förbehandling ökade trihalometanhalterna med 0,2 - 0,4 ug/l.

Trihalometanbildningspotential

De stora skillnaderna i råvattenkvalitet gör att jämförelser mellan hur de olika förbehandlingsmetoderna påverkar trihalometanbildningspotentialen blir osäkra. Det går dock att konstatera att den höga trihalometanbildningspotentialen som fanns i råvattnet under ozonförsöken inte slagit igenom i det slutklorerade vattnet. Som tidigare nämnts ledde inte heller den höga trihalometanbildningspotentialen i råvattnet under våren 1992 till några höga trihalometanhalter i vattnet som förbehandlats med ozon.

ORGANISKT MATERIAL

AOC

AOC-halterna ökar då ozon- (L,M,H) och ozon/väteperoxid (P) används vid förbehandlingen. Ett visst dos-responssamband med ökande AOC-halter vid ökad ozondos går att utläsa vid ozondoser upp till 2 mg/l. Vid högre doser ökar spridningen i resultaten och bedömningen av effekterna blir därmed osäker. Det är inte möjligt att se någon effekt av tillsatserna av väteperoxid de i vatten som behandlats med ozon/väteperoxid, se diagram 9.

Ökningen av AOC innebär att svårnedbrytbara organiska ämnen oxiderats till mer lättnedbrytbara ämnen. Detta leder till att biologiska nedbrytningsprocesser som annars sker i distributionsnätet, kan påskyndas. Om behandlingen vid vattenverken kompletteras med någon form av biologisk behandling kan AOC-halterna reduceras vid vattenverket. I litteraturen sägs att behandling i biologiskt aktiva kolfilter eller långsamfiltrering är effektiva behandlingsteg för att reducera AOC. Förozonering kan alltså öka möjligheterna att framställa biologiskt stabilt vatten.

Vid provtagningarna under väteperoxidförsöken störde resthalter av väteperoxid AOC-bestämningarna.

Försöken utan förbehandling gav motstridiga resultat. Vid det första försöket uppmättes en tydlig reduktion 72 procent (U1). Under detta försök gjordes bara en samtidig provtagningen för AOC-analys av inkommande och slutklorerat vatten. Det andra försöket (U2) utan förbehandling visar öknings av AOC-halterna 9 respektive 22 procent vid de två provtagningstillfällena.

Vid huvuddelen av provtagningarna i samband med förbehandling med klor eller klor/klordioxid konstaterades tydliga reduktioner av AOC-halterna. Ett provtagningstillfälle med förbehandling med klor gav ett motstridigt resultat (provtagning 2 Cl2). Då uppmättes en tydlig ökning av AOC-halterna.

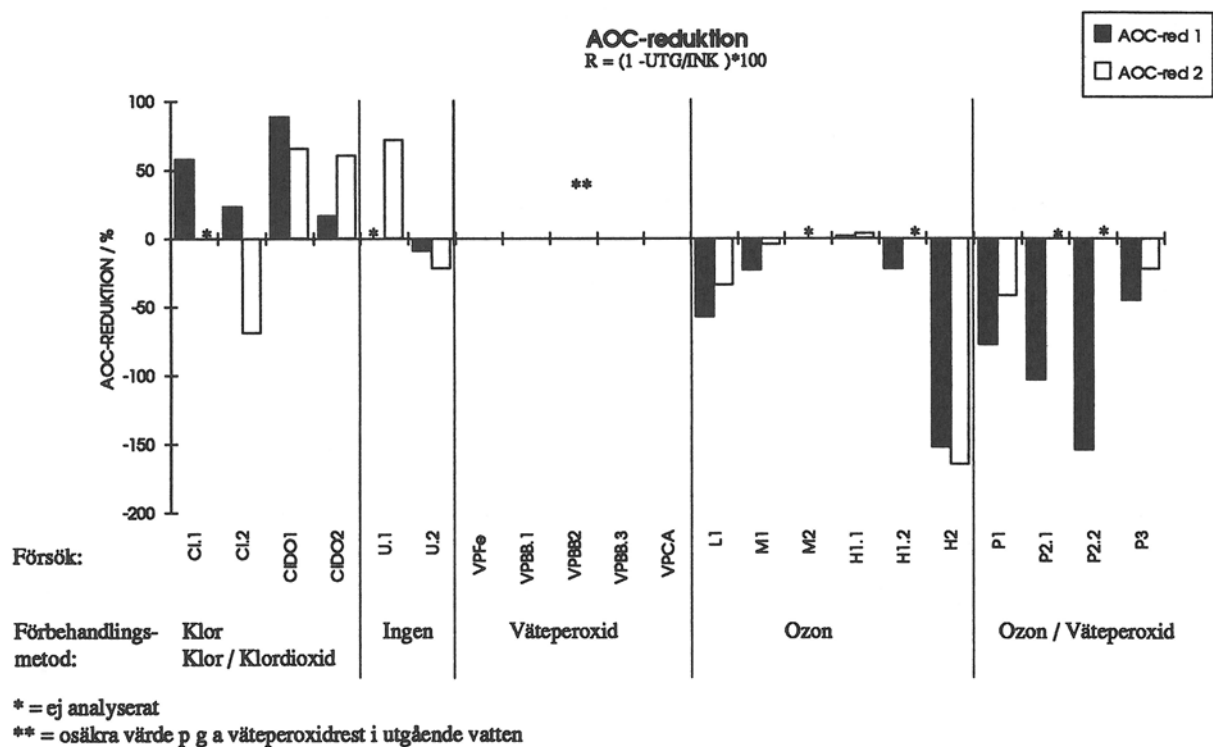


Diagram 8. AOC-reduktion, diagrammet redovisas också i större format i bilaga 1.

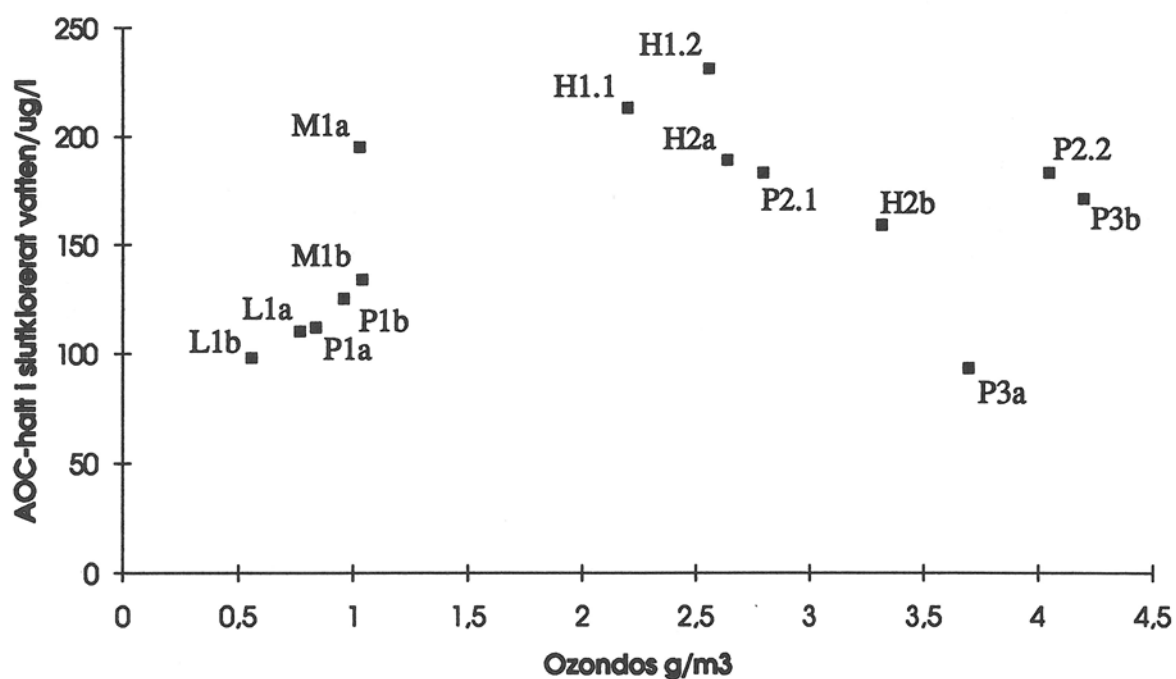


Diagram 9. Dos-responssamband, Ozondos respektive ozon/väteperoxiddos - AOC-halt i slutklorerat vatten.

TOC

Vid ozon- (L,M,H) och ozon/väteperoxidförsöken (P) var TOC-reduktionen upp till 54 procent (L1). Typiska värden för TOC-reduktion var 45 till drygt 50 procent. Något dos-responssamband går inte att utläsa av försöken och någon tydlig skillnad mellan försöken med enbart ozon respektive ozon/väteperoxid kan inte konstateras.

Förbehandling med väteperoxid (VPFe, VPBB) gav mycket hög TOC-reduktion vid de tillfällen då tvåvärt järn doserades samtidigt med väteperoxiden, mer än 70 procent vid tre av provtagningstillfällena. Troligen är den höga reduktionen främst en effekt av den extra fällningseffekt som järndoseringen innebär. Vid försöket med Caros syra (VPCA) var det stor skillnad mellan TOC-reduktionen vid de båda provtagningstillfällena 54 respektive 27 procent.

Ingen förbehandling (U) gav TOC-reduktioner inom intervallet 38-48 procent.

Försöken med förklorering (Cl) visar en TOC-reduktion i samma storleksordning som ingen förbehandling 35-47 procent TOC-reduktion.

TOC-reduktionen genom Lackarebäckverket är i storleksordningen 50 procent. Det finns en svag tendens till att förbehandling med klor/klordioxid (ClDO) ger en något högre TOC-reduktion än förbehandling med klor. Vid förbehandling med klor/klordioxid var TOC-reduktionen 44-47 procent.

Uppmätta TOC-halter och beräknade reduktioner redovisas i bilaga 1, diagram 1:3 och 1:4.

COD_{Mn}

Vid ozon- (L,M,H) och ozon/väteperoxidförsöken (P) var COD-reduktionen större än 70 procent vid nästan hälften av provtagningstillfällena. De lägsta COD-reduktionerna konstaterades vid kombination ozon-väteperoxid. Eftersom eventuella resthalter av väteperoxid kan störa COD-analysen går det inte att utesluta att de låga uppmätta reduktioner är orsakade av störningar i analysen. Redan den lägsta ozondosen ger kraftig reduktion av COD. Något dos-responssamband går därför inte att utläsa.

Vid provtagningarna under väteperoxidförsöken störde resthalter av väteperoxid COD-bestämningarna.

Utan förbehandling var COD-reduktionen 55-65 procent.

Försöken med klor (Cl,Cl2) och det första försöket med klor/klordioxid (ClDO1) gav COD-reduktioner inom intervallet 52-65 procent. Det andra försöket med klor/klordioxid (ClDO2) gav något lägre COD-reduktion, 50 procent. Lackarebäckverkets reduktion av COD är normalt 70 procent.

FYSIKALISK-KEMISKA STANDARDPARAMETRAR

Flera standardparametrar vägs normalt samman till en samlad bedömning av vattenkvaliteten. Därför redovisas fysikalisk-kemiska standardparametrar inte parametervis utan samlat för respektive förbehandling.

Ozon-ozon/väteperoxid

Vid samtliga ozon- och ozon/väteperoxidförsök uppfyllde det slutklorerade vattnet dricksvattenkungörelsens kvalitetskrav för samtliga analyserade parametrar utom pH. I pilotanläggningen ingick inte någon slutlig pH-justering av det behandlade vattnet. I det slutklorerade vattnet låg pH inom intervallet 6,3-7,0. Färgvärdena var vid samtliga provtagningstillfällen mindre än 5 mg Pt/l. Turbiditen var vid ett provtagningstillfälle (P1) 0,07 FNU. Vid övriga provtagningar var turbiditeten mindre än 0,05 FNU.

Järn- och aluminiumhalterna i det slutklorerade vattnet var vid samtliga provtagningstillfällen mindre än 0,05 mg/l.

Klor/klordioxid dosen vid slutkloreringen var 0,2 mg/l vid ett försök och 0,3 mg/l vid övriga tillfällen. Klordoserna var alltså lägre än de doser som normalt används vid slutklorering på vattenverken. De uppmätta kloröverskotten i färdigbehandlat vatten från pilotanläggningen låg vid fyra av försöken inom det intervall som Göteborgs va-verk har som riktvärde för utgående vatten från vattenverken, 0,20-0,24 mg/l.

Vid två tillfällen låg kloröverskottet något över riktvärdet (M2) 0,25 mg/l och (P3) 0,26 mg/l. Vid fyra tillfällen var kloröverskotten något för låga. Vid ozonförsöken var den initiala klorförbrukningen i det slutklorerade vattnet låg. Uppmätta kloröverskott låg i de flesta fall på 65-85 procent av tillsatt mängd. Vid ett försök (H2) var den initiala klorförbrukningen något högre. Uppmätta kloröverskott låg på 55-60 procent av tillsatt mängd. Även vid ozon/väteperoxidförsöken konstaterades en högre initial klorförbrukning. Kloröverskott i nivåerna 35-60 procent av tillsatt mängd mättes upp.

Några effekter av skillnader i aluminiumsulfatdos och ybelastning på flockning och sedimentering har inte gått att utläsa.

Väteperoxid

Kvaliteten i det slutklorerade vattnet varierade mycket under väteperoxidförsöken. En bidragande orsak till de stora kvalitetsvariationerna är att under de första försöken saknades automatisk justering av fällnings-pH.

Svårigheterna att få stabila fällningsförhållanden förvärrades också av att den järn(II)sulfatlösning som tillsattes har ett lågt pH-värde för hindra järnet från att oxideras till trevärd form. Det är inte heller säkert att pH 6,4 är optimalt fällnings-pH då en betydande mängd järn som kan påverka fällningen tillsätts i samband med förbehandlingen. Höga eller mycket höga resthalter av järn uppmättes också i det slutklorerade vattnet vid ett par provtagningstillfällen.

Vid flera av provtagningstillfällena uppmättes också förhöjda aluminiumhalter i det slutklorerade vattnet. Störningarna i fällnings-sedimenteringsdelen gjorde att filtret blev överbelastat och turbiditeten i det slutklorerade vattnet var förhöjd vid flera provtagningstillfällen. Det väteperoxidförsök som gav bäst resultatet med avseende på fysikalisk-kemiska standardparametrar var VPBB2, förblandning av väteperoxid och järn i en T-koppling.

Mätningarna av kloröverskott i det slutbehandlade vattnet stördes av resthalter av väteperoxid. Vid flera tillfällen uppmättes kloröverskott som var betydligt högre än tillsatta klordoser. Om förbehandling med väteperoxid kombineras med kolfiltrering kommer denna typ av störningar att elimineras genom att eventuella väteperoxidrester förbrukas i filtret.

Utan förbehandling

I det slutklorerade vattnet uppfylldes Dricksvattenkungörelsens kvalitetskrav för samtliga analyserade parametrar utom pH. Vid försöken utan förbehandling var turbiditeten i det slutklorerade vattnet något förhöjd. Färgvärdena var vid samtliga tillfällen utom ett mindre än 5 mg Pt/l. Ingen förhöjd aluminiumrest kunde påvisas. Uppmätta kloröverskott i det slutklorerade vattnet låg vid det första försöket på 50-80 procent av tillsatt mängd och i det andra på 40-50 procent av tillsatt mängd.

Klor, klor/klordioxid

Vid samtliga klor- och klor/klordioxidförsök uppfyllde det slutklorerade vattnet dricksvattenkungörelsens kvalitetskrav för samtliga analyserade parametrar utom pH.

Vid klorförsöken förekom det vid enstaka tillfällen att detektionsgränserna för färg och turbiditet överskreds marginellt. Aluminium eller järn påvisades inte vid något tillfälle i det slutklorerade vattnet.

Vid klor/klordioxidförsöken konstaterades vid samtliga provtagningar en svagt förhöjd turbiditet i det slutklorerade vattnet, 0,06-0,09 FNU (CIDO1) respektive 0,08-0,012 FNU (CIDO2). Vid ett tillfälle kunde aluminium påvisas 0,06 mg/l (CIDO2).

Av det klor som tillsattes som förbehandling vid klorförsöken återfanns cirka 50 procent vid de kontrollmätningar som gjordes på filtratet. Kloröverskottet i slutklorerat vatten låg vid det första försöket (C11) tydligt över va-verkets interna riktvärden, 0,20-0,24 mg/l. De uppmätta kloröverskotten var 0,28-0,35 mg/l. Dricksvattenkungörelsens gräns 0,4 mg/l överskreds dock inte. Vid det andra klorförsöket låg värdena inom eller i ett fall strax över de interna riktvärdena, uppmätta värden 0,22-0,26 mg/l.

Då klor/klordioxid användes som förbehandling uppmättes i slutklorerat vatten kloröverskott större än 0,24 mg/l vid samtliga provtagningar utom en. Uppmätta halter var 0,34-0,41 mg/l (CIDO1) respektive 0,21-0,34 mg/l (CIDO1). Vid ett tillfälle var kloröverskottet större än dricksvattenkungörelsens gränsvärde, 0,4 mg/l.

För klor- och klor/klordioxidförsöken är i en del fall uppmätta kloröverskott i slutklorerat vatten är högre än de doser som använts vid slutkloreringen. Detta orsakas av att resthalter av klor från förbehandlingen bidrar till kloröverskottet i det slutklorerade vattnet. Uppmätta kloröverskott låg på 25-60 procent av de totalt tillsatta klormängderna. Någon skillnad i klorförbrukning mellan förbehandling med klor och förbehandling med klor/klordioxid kunde inte konstateras.

MIKROBIOLOGISKA STANDARDPARAMETRAR

De vatten som framställdes i pilotförsöken skulle vid samtliga provtagningstillfällen utom ett bedömts som tjänliga ur mikrobiologisk synpunkt. Det enda resultat som skulle givit bedömningen tjänligt med anmärkning var total antal coliforma bakterier 35 °C 3/100 ml vid en provtagning under ett av väteperoxidförsöken (VPBB1). Vid detta tillfälle fanns det också 2-dygns heterotrofa bakterier i det slutklorerade vattnet, 8/ml.

Vid ytterligare 7 försök påvisades enstaka 2- eller 7-dygns heterotrofa bakterier i det slutklorerade vattnet. Vid 11 av försöken konstaterades inte någon mikrobiologisk tillväxt i det slutklorerade vattnet.

Av dessa försök går dock inte att dra några slutsatser om de olika förbehandlingarnas effektivitet som desinfektionssteg. Vid flera av försöken visade det sig att slutklorering var avgörande för den goda mikrobiologiska kvaliteten. Att hålla en pilotanläggning, som körs under stabila driftförhållanden under högst en vecka i taget, fri från mikrobiologisk tillväxt är inte praktiskt möjligt.

För att studera desinfektions- och oxidationseffektivitet genomfördes ett antal försök i laboratorieskala. Dessa försök redovisas under avsnitt 6 i denna rapport.

TOXICITETSTEST MED Daphnia magna

Vid klor- och klor/klordioxidförsöken konstaterades inte några toxiska effekter efter 24-timmars exponering. Vid ett av klor/klordioxidförsöken (CIDO2) konstaterades en toxisk effekt efter 48-timmars exponering. EC_{50} -värdet var då cirka 45 procent vid spädning med standardvatten. EC_{50} -värdet anger den koncentration av provvattnet vid vilken rörligheten hämmats hos 50 procent av kräftdjuren.

Utan förbehandling konstaterades toxiska effekter efter 24- och 48-timmars exponering vid ett tillfälle (U1). EC_{50} -värdena var cirka 75 respektive 70 procent vid spädning med standardvatten.

Toxicitetstesterna tyder på en ökad toxisk effekt, efter 48-timmars exponering, efter förbehandling med väteperoxid. Den toxiska effekten kvarstår även efter att resthalter av väteperoxid eliminerats före testet. Dessutom konstaterades en förväntad effekt efter 24-timmars exponering då resthalter av väteperoxid inte eliminerades.

Vid ozonförsöken var det bara vid ett tillfälle (H2) som någon toxisk effekt kunde konstateras efter 24-timmars exponering. EC_{50} -värdet var cirka 75 procent vid spädning med standardvatten.

I de kontrollprover som kördes parallellt med proverna som togs ut vid ozonförsöken uppmättes höga effekter efter 48-timmars exponering. Det går därför inte att utläsa någon eventuell påverkan av ozonbehandlingen på toxicitet efter 48-timmars exponering.

6. Undersökningar av desinfektions-oxidationseffektivitet

6.1 Desinfektion/oxidation med väteperoxid

Syfte

Syftet med försöken som gjordes i laboratorieskala var att se om det var möjligt att förstärka väteperoxidens desinfektionseffekt genom att påskynda bildningen av hydroxylradikaler.

Resultaten av försöken låg till grund för de pilotförsök med väteperoxid som senare genomfördes.

Genomförande

Försöken som genomfördes under vintern -våren 1990-91, utfördes i samarbete med Eka Nobel. Eka Nobel medverkade vid planering, genomförande och utvärdering.

Vid försöken gjordes tester både på vatten från Stora Delsjön och obehandlat vatten från Göta älv.

De två metoder för att bilda hydroxylradikaler som undersöktes var tillsats av järn(II)sulfat, Fentons reagens, samtidigt med doseringen av väteperoxid och användning av väteperoxid för att bilda Caros syra före tillsatsen till vattnet. Caros syra, peroxomonosvavelsyra, tillverkas av väteperoxid och svavelsyra. Caros syra är kraftigt oxiderande och mycket instabil även i utspädd form. Vid försöken undersöktes också effekten av tillsats av enbart väteperoxid. Som referensförsök gjordes motsvarande försök med desinfektion med klor.

Effekterna av olika doser av väteperoxid inom intervallet 20-300 mg/l och olika viktsförhållanden mellan väteperoxid och järn(II)sulfat inom intervallet 1:2 - 1:10 undersöktes. Viden av försöksserierna blandades väteperoxid och järn(II)sulfat före tillsatsen till vattnet. Vid försöken med Caros syra användes doserna 1,0, 3,0 och 5,0 mg/l.

Resultat

Försöken visade att det är möjligt att öka desinfektionseffekten av väteperoxid genom att tillsätta järn(II)-joner eller genom att bilda Caros syra av väteperoxid och svavelsyra. För att få en bakteriereduktion i storleksordningen 90 % krävs dock fortfarande doser av väteperoxid i nivån 20-50 mg/l. Försöken med Caros syra gav skiftande resultat beroende på vilken typ av vatten som användes vid försöken. Vid högt bakterieinnehåll i vattnet krävs doser på 3-5 mg/l för få en tydlig desinfektionseffekt.

Det var bara då väteperoxid och järn(II)sulfat blandades före tillsatsen till vattnet som all väteperoxid förbrukades. Vid övriga försök var det mindre än 50 procent av tillsatt mängd som reagerat efter 60 minuter.

En sammanställning över försöksbetingelser och resultat finns i bilaga 6.

6.2 Desinfektion/oxidation med ozon och ozon/väteperoxid

Syfte

För att undersöka desinfektionseffekter av olika doser av ozon och ozon/väteperoxid genomfördes under vintern, våren 1992 ett antal försök i laboratorieskala där ozon och ozon/väteperoxid tillsattes dels till vatten från Stora Delsjön och dels till obehandlat Göta Älvvatten.

Resultaten av försöken ingick i underlaget för planering av pilotförsöken med ozon och ozon/väteperoxid som senare genomfördes.

Genomförande

En första försöksomgång genomfördes under februari 1992. Vid detta tillfälle användes ozondoser i nivån 0,5-2 mg/l. Dessa försök kompletterades senare dels med försök med ozon/väteperoxid, under mars och dels med försök med högre ozondoser, 2-10 mg/l, under maj.

Vid försöken tillsattes ozon genom att ozonrik luft med hjälp av en vattensug drogs genom en glasflaska med provvatten. För att kontrollera eventuella ozonrester i luften efter provflaskan var, vid några av försöken, en tvättflaska med kaliumjodidlösning kopplad i serie med provflaskan. Mängden fri jod i lösningen bestämdes genom titrering med natriumtiosulfat och resthalten ozon beräknades (se bilaga 3).

Vid ozon/väteperoxid-försöken tillsattes väteperoxiden ca 2 minuter före ozondoseringen.

Proverna som togs ut analyserades med avseende på följande parametrar; COD_{Mn} , Extinktion 254 nm, färgtal, TOC (endast första försöksomgången), turbiditet samt heterotrofa och coliforma bakterier.

Resultat

Kontrollerna av restozon visade att 64-77 procent av tillförd ozonmängd reagerade i provflaskorna.

Trots flera mätningar med olika metoder var det bara vid ett tillfälle som ett mätbart ozonöverskott i det behandlade vattnet kunde konstateras. Vid detta tillfälle hade en mycket hög dos ozon använts, 17,3 mg/l. Ozonöverskottet i vattnet uppmättes till 1,5 mg/l. Mätningen som tog cirka 5 minuter att genomföra påbörjades direkt efter tillsatsen av ozon.

För att få en bakteriereduktion över 90 % krävdes vid labbförsöken ozondoser i storleksordningen totalt 5 mg/l. Med en överföringseffektivitet på cirka 70 procent motsvarar detta en effektiv dos på 3,5 mg/l.

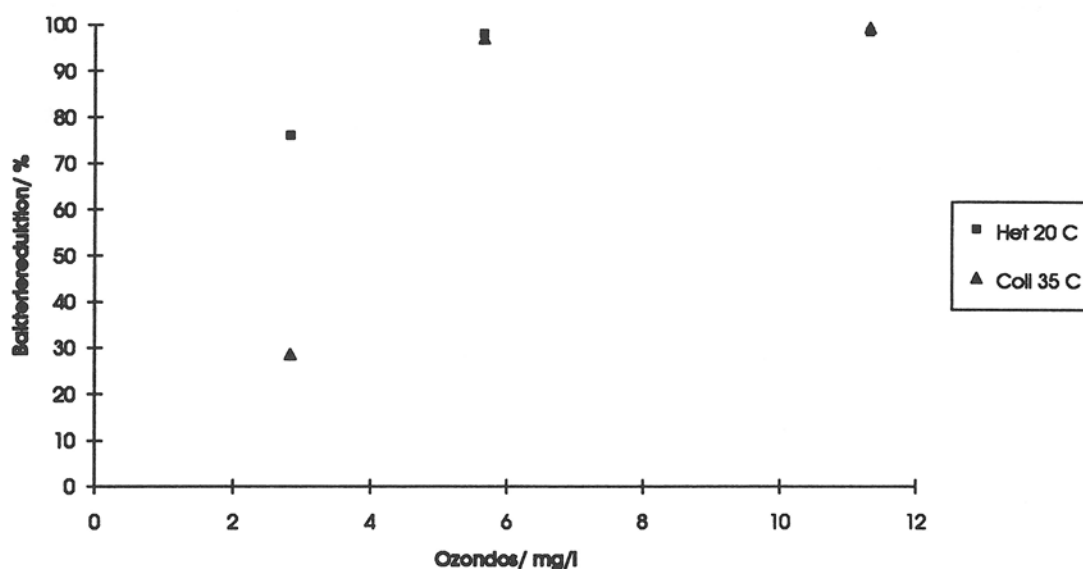


Diagram 10. Bakteriereduktion vid ozonering av Göta älvvatten.

Att det krävs så förhållandevis höga doser för en effektiv desinfektion tyder på att en stor del av tillfört ozon förbrukas mycket snabbt. Förbrukningen orsakas av att ozon reagerar med organiskt material i vattnet.

Labförsöken visar ett tydligt dos-respons samband mellan ökade ozon doser och minskad extinktionen. Minskningen av extinktionen orsakas av att organiska föreningar oxideras.

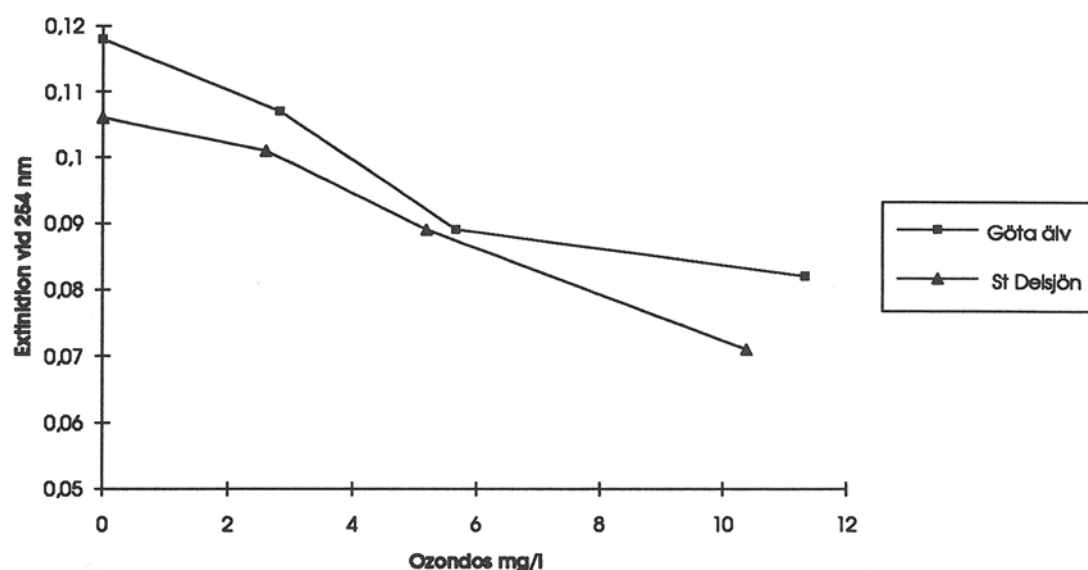


Diagram 11. Extinktion vid 254 nm som funktion av ozondos.

TOC-analyser utfördes enbart på de första försöksserierna, då låga ozondoser användes. I de försök då Delsjövatten användes går det att se ett dos-respons samband mellan ozondos och TOC-reduktion. Motsvarande samband går däremot inte att se i försöken då Göta älvvatten användes.

Eftersom bara ett fåtal prover analyserats med avseende TOC och förhållandevis låga doseringar använts finns en stor osäkerhet beträffande eventuella skillnader i TOC-reduktion. För att klargöra eventuella skillnader mellan sammansättningen av och möjligheter att oxidera organiskt material i Delsjöarna respektive Göta älv krävs ytterligare undersökningar.

Resultaten av försöken med ozon/väteperoxid är svårtolkade beroende på att bara två försök genomförts och på störningar som orsakades av resthalter av väteperoxid.

Driftparametrar och resultat från försöken redovisas tabellerna 6:7 och 6:8 i bilaga 6.

7. Diskussion

Målen för projektet har varit att klarlägga hur förbehandlingen påverkar:

- mängden klorerade organiska ämnen som bildas,
- övriga behandlingsstegs effektivitet,
- mängden lättnedbrytbara organiska ämnen i dricksvattnet,
- dricksvattnets lukt och smak,
- klorförbrukning vid slutdesinfektion.

Inom ramen för projektet har ett omfattande material tagits fram. Resultaten de undersökningar som ingått i de olika delprojekten redovisas och kommenteras i respektive avsnitt av rapporten. Diskussionsavsnittet är koncentrerat på att knyta ihop olika delar av projektet och att lyfta fram resultat som bedöms som särskilt intressanta.

Pilotförsöken utan förbehandling visar att det ger marginella kvalitetsvinster på dricksvattensidan om ett förkloreringssteg enbart stängas av utan att ersättas med någon annan form av förbehandling. Dessutom går en mikrobiologisk barriär förlorad. I arbetet för att förbättra dricksvattenkvaliteten måste ingå avvägningar mellan strävan att minska mängden desinfektionsbiprodukter och risker för sämre säkerhet mot spridning av vattenburna sjukdomar.

Resultaten av pilotförsöken med ozon ligger väl i linje med vad som tidigare rapporterats i liknande studier. Med ozon som förbehandling är det möjligt att trots slutklorering sänka halterna av klorerade organiska ämnen genom processen. En förozonering som ersätter förkloreringen på ett vattenverk kan alltså göra det möjligt att höja dricksvattenkvaliteten.

Vid ozonförsöken konstaterades en minskad AOX-reduktion vid ozondoser över 3 g/m³. Det gick också att se en tendens till ökande klorförbrukning vid de högsta ozondoserna. Dessa resultat kan tyda på att en alltför kraftig oxidation i förbehandlingssteget kan leda till att en del relativt icke reaktiva organiska ämnen oxideras till mer lättklorerade ämnen. Dessa ämnen kan sedan reagera med fri klor vid en slutdesinfektion. Eventuella samband mellan mycket starka oxidationssteg som förbehandling och bildning av kloreringbiprodukter vid slutdesinfektion med klor är något som bör studeras ytterligare.

I resultaten av de undersökningar som genomförts finns inget som tyder på att kem-fällningsstegets effektivitet skulle försämrats om förkloreringen slopas eller ersätts med en förozonering. Med den uppläggning som använts vid pilotförsöken, korttidsförsök med flera olika förbehandlingar och doseringar, har det inte varit möjligt att studera hur filterning med aktiverat kol påverkas av en förändrad förbehandling. Praktiska erfarenheter visar dock att kolfilter är känsligare än snabbfilter med sand eller långsamfilter för den mikrobiologiska kvaliteten på det vatten som tillförs filtren. Resultaten av ozonförsöken bekräftar dock betydelsen av att ozonering kombineras med ett biologiskt behandlingssteg för AOC-reduktion. Att undersöka hur ozonering och AOC-reduktion i långsamfilter eller kolfilter ska optimeras är en angelägen uppgift för fortsatt utvecklingsarbete.

Den låga AOX-reduktionen över kolfiltren som konstaterades vid mätningar i fullskala är förvånande. Den skillnad som konstaterades mellan de båda vattenverken kan ha orsakats av att belastningen av organiska ämnen är högre på det vattenverk som ligger direkt i serie med intagskloreringen. Betydelsen av koltyp, drifttid sedan senaste reaktivering samt ybelastning och föroreningsbelastning bör studeras ytterligare.

Försöken med väteperoxid visade att det var möjligt att förstärka väteperoxidens baktericida effekt genom tillsatser av järn(II)-joner. Det krävs dock fortfarande höga doser för att uppnå tillräcklig desinfektionseffekt för att väteperoxiddosering skall kunna anses vara en mikrobiologisk barriär.

Då väteperoxid och järnsulfat doserades var för sig konstaterades både i laboratorieskala och pilotskala att bara en mindre del av den tillsatta mängden väteperoxid reagerade. Med förblandning av väteperoxid och järnsulfat blev resthalterna av väteperoxid betydligt lägre. Här måste man dock räkna med att en del av väteperoxiden hinner förbrukas innan blandningen hunnit blandas ut i vattnet.

Förbehandling med väteperoxid och järnsulfat gav i pilotskala mycket bra resultat beträffande TOC- och AOX-reduktion. Troligen beror detta till stor del på extra kemfällningseffekter av järntillsatsen. De största reduktioner mättes upp i de försök då resthalterna av väteperoxid var högst. Därför är det inte troligt att oxidation av organiskt material av väteperoxid haft så stor betydelse för TOC- och AOX-reduktionen.

De höga doser som krävs och det låga utnyttjande som uppnås gör att dosering av enbart väteperoxid och järn(II)sulfat inte kan anses vara ett alternativ som fördesinfektion vid vattenverk. Däremot är det intressant att fortsätta att studera förbehandlingsprocesser där väteperoxid kombineras med ozon.

Vid de inledande pilotförsöken ordnades lukt- och smaktester. Det visade sig dock snart att det var alltför tidskrävande att organisera och genomföra sådana tester samtidigt som pilotförsöken skulle genomföras i högt tempo. Dessutom bedömdes lukt- och smaktester som mindre intressanta i samband med korttidsförsöken med ozon eftersom användning av ozon förutsätter kolfilter eller långsamfilter som i sig ger en lukt- och smakreduktion.

8. Slutsatser

Undersökningarna visar att det med måttliga förändringar av dagens teknik kommer att vara möjligt att uppfylla även de skärpta krav på dricksvattenkvalitet som kan komma att ställas

Med ozonering som förbehandling är det möjligt att minska mängden klorerade organiska ämnen genom processen trots att vattnet slutkloreras.

Ozonering ökar andelen lättnedbrytbart organiskt material och bör därför kombineras med filtering med aktiverat kol eller långsamfiltrering.

Sammansättningen av organiskt material kan ha stor betydelse för hur mycket kloreringsbiprodukter som bildas.

Att bara stänga av en förklorering utan att genomföra andra förändringar i processen ger marginella vinster i dricksvattenkvalitet. Dessutom går en mikrobiologisk barriär förlorad.

