

Järn- och manganavskiljningsmetoder för dricksvatten

En litteraturstudie

Gittan Horkeby

Institutionen för
vattenförsörjnings- och avloppsteknik

Adress:

Institutionen för Vattenförsörjnings- och avloppsteknik
Chalmers Tekniska Högskola
412 96 Göteborg

ISSN 0280-4034

Nyckelord: järn, mangan, grundvattenbehandling, surt grundvatten, enskilda vattentäcker

Järn- och manganavskiljningsmetoder för dricksvatten

En litteraturstudie

Gittan Horkeby

FÖRORD

Föreliggande arbete omfattar en litteraturgenomgång av järn- och manganavskiljningsmetoder för dricksvatten.

Avsikten med arbetet har varit att beskriva befintliga metoder, med speciellt intresse för små system. Dessutom har grundläggande kemiska reaktioner för järn och mangan beskrivits.

Undersökningen ingår som ett delprojekt i det av Livsmedelsverket (SLV) finansierade projektet "Åtgärder mot försurat brunnsvatten", som genomförs tillsammans med Sveriges Geologiska Undersökning (SGU).

Undersökningen har utförts och redovisats av civ.ing. Gittan Horkeby och är en del av det arbete om behandling av sura vatten som bedrivits vid institutionen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik i flera år. Arbetet kommer att fortsätta med en experimentell del vad avser järn- och manganavskiljning. Föreliggande rapport och kommande arbete avses göra grund för informationsmaterial om sura vatten och avskiljning av järn och mangan.

Göteborg i juni 1993

Torsten Hedberg
Professor

REFERAT

Grundvatten innehåller ofta järn och mangan som överskrider rekommenderade gränsvärden för dricksvatten. Detta kan ge problem såsom dålig smak, missfärgning av tvätt och igensättning av ventiler och ledningar.

Vid institutionen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola, har en litteraturgenomgång gjorts över befintliga järn- och mangan-avskiljningsmetoder.

Resultaten visar att det finns mycket publicerat angående metoder för större anläggningar. När det gäller små system finns ytterst lite publicerat och den mesta informationen har erhållits via kontakt med leverantörer av behandlingsutrustningar och filtermaterial.

En sammanställning har gjorts av befintliga metoder för avlägsnande av järn och mangan i dricksvatten. Metoder användbara för små system har speciellt behandlats. Grundläggande kemiska reaktioner för järn och mangan som har betydelse för oxidation och avskiljning har också beskrivits.

Den vanligaste metoden för avskiljning av järn och mangan i sura vatten och små system är filtrering genom Manganese Greensand och avsyrningsmassa. Luftning kan användas för att oxidera och därefter avskilja järn genom filtrering, men mangan är mycket svårt att oxidera med enbart luftning då det kräver högre pH-värde, >9, för oxidation.

Ett återkommande problem vid avskiljning av järn och mangan i enskilda vattentäkter är vattnets innehåll av organiskt material, som komplexbinder järn och mangan vilket försvårar avskiljningen.

ABSTRACT

In groundwater iron and manganese are often present in concentrations exceeding drinking water standards. This leads to the development of tastes, staining and discoloration of clothes as well as precipitations that can reduce the pipe diameter and clog valves.

At the Department of Sanitary of Engineering, Chalmers University of Technology a literature review of existing methods for the removal of soluble iron and manganese has been carried out. Focus has particularly concentrated on methods that can be applied in small systems. The fundamental environmental chemistry of iron and manganese has also been described.

The research of the literature has shown that there are a lot of publications concerning removal of iron and manganese in water treatment plants, but there is a lack of publications about treatment in small systems. Most of the information about these systems is obtained through discussions with manufacturers of filter materials and suppliers of water treatment products.

The most frequently used method for removal of iron and manganese in private water supplies is to filter the water through Manganese Greensand and neutralization materials. Aeration and oxidation by oxygen, followed by precipitation and filtration can be used for removal of iron. The oxidation of manganese is however very slow at $\text{pH} < 9$.

A usual problem is organic compounds in the water interfering with the oxidation and removal of iron and manganese.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SIDA

FÖRORD	i
REFERAT	ii
ABSTRACT	iii
INNEHÅLL	iv
1. SAMMANFATTNING	1
2. INLEDNING	4
3. BAKGRUND	5
3.1 Järn och mangan i marken	5
3.2 Järn och mangan i naturliga vatten	5
3.3 Gränsvärden för dricksvatten	7
4. KEMISKA EGENSKAPER FÖR JÄRN OCH MANGAN I NATURLIGA VATTEN	9
4.1 Järn	9
4.2 Mangan	15
5. METODER ATT AVLÄGSNA JÄRN OCH MANGAN FRÅN VATTEN	19
5.1 Oxidation med luftning	20
5.1.1 Beskrivning av några anläggningar	21
5.2 Oxidation med oxidationsmedel	23
5.2.1 Klor, hypoklorit	23
5.2.2 Klordioxid	23
5.2.3 Kaliumpermanganat	25
5.2.4 Ozon	29
5.2.5 Väteperoxid	30
5.3 Katalytisk oxidation	30
5.3.1 Manganese Greensand	31
5.3.2 Birm	33
5.3.3 Mangandioxid	34
5.4 Kemisk fällning	35
5.4.1 Flockning med Al- eller Fe-salter	35
5.4.2 Avhärdning genom kalkfällning och medfällning	35
5.5 Adsorption	37
5.5.1 Aktivt kol	37
5.5.2 Avsyrningsmassor	37
5.6 Membranteknik	39
5.6.1 Ultrafiltrering	40
5.7 Jonbyte	40
5.7.1 Katjonbytare	40

5.7.2	Anjonbytare	40
5.8	Övriga metoder	40
5.8.1	Brunnskonstruktion	40
5.8.2	Turbulator	41
5.8.3	Filtermaterial - HUFO	41
5.8.4	Oxidation i marken - VYREDOX	41
5.8.5	Biologiska metoder	42
6.	FÖREKOMMANDE METODER FÖR ENSKILDA BRUNNAR	44
6.1	För- och nackdelar med förekommande metoder	44
7.	SLUTSATSER	47
8.	SYMBOLFÖRTECKNING	48
9.	REFERENSER	49

1. SAMMANFATTNING

Järn och mangan förekommer rikligt i jordskorpan. Koncentrationen av järn och mangan i grundvatten påverkas främst av den fysikaliska och kemiska sammansättningen i omgivande jord och bergart (Kothari 1988).

När regnvatten passerar genom jordlagren tar det upp koldioxid och organiskt material. Mikroorganismer förbrukar syre och producerar koldioxid. Vattnet erhåller reducerande egenskaper vilket medför att järn och mangan löses ut i tvåvärd form.

När grundvattnet exponeras för syre oxideras järn relativt snabbt från tvåvärd till trevärd olöst form. Oxidationen av manganII till manganIV går dock mycket långsamt.

Grundvatten innehåller ofta järn- och manganhalter som ligger över rekommenderade gränsvärden för dricksvatten. Inga hälsomässiga aspekter är dock rapporterade för järn och mangan i dricksvatten. Gränsvärden är givna utifrån teknisk och estetisk synpunkt för att man ska slippa problem såsom missfärgad tvätt, missfärgning av vattnet, avlagringar i ledningar, som kan medföra minskat flöde och igensättningar av ventiler. Enligt Svensk dricksvattenstandard (Statens Livsmedelsverk 1989) bör järnhalten vara <0.5 mg/l och manganhalten <0.3 mg/l för enskild vattentäkt.

Järn i vatten uppträder vid reducerande förhållanden i löst form som Fe^{2+} . Trevärd järn är närvarande som partikulärt material eller organiskt bundet vid normala pH och aeroba förhållanden.

Hastigheten för oxidation av tvåvärd järn i lösningar med $\text{pH} \geq 5$ är enligt Stumm och Morgan (1981) och Olson (1975) av första ordningen med avseende på både FeII och O_2 och av andra ordningen med avseende på OH^- -jonen. Oxidationskinetiken följer hastighetsekvationen:

$$-d[\text{FeII}]/dt = k[\text{FeII}][\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2}$$

där k är oxidationshastighetskonstant och p_{O_2} är partialtrycket för syre.

Mangan förekommer i naturliga vatten på samma sätt som järn, fast normalt i lägre halter. Mangan förekommer vanligtvis i två oxidationsstadier, manganIV och manganII. ManganIV-former dominerar i syresatta vatten, där det kan vara bundet till andra joner eller partiklar, ofta som MnO_2 . ManganII dominerar i vatten med låg syrehalt, som t.ex. grundvatten.

Minskningen av MnII som funktion av tiden är en autokatlytisk reaktion och kan vid konstant pH och partialtryck av syre tecknas enligt nedan (Stumm & Morgan 1981):

$$-d[\text{MnII}]/dt = k_0[\text{MnII}] + k[\text{MnII}][\text{MnO}_2]$$

där k_0 är oxidationshastighetskonstant och k är adsorptionshastighetskonstant.

Avlägsnande av järn och mangan från grundvatten kan utföras på flera olika sätt. Val av behandlingsmetod beror på vattensammansättning och storlek på anläggningen.

En vanlig metod för att avlägsna järn och mangan från vatten vid större anläggningar är genom luftning och oxidation med luftens syre och därefter filtrering. Vid normala pH-värden, 7-8.5, är oxidation av järn relativt snabb, men oxidationen av mangan är mycket dålig (Olson 1975, Robinson & Bredland feb 1968). Oxidationshastigheten för mangan är oacceptabelt låg vid $\text{pH} < 9.5$ (O'Connor 1971, Robinson & Dixon nov 1968).

Direktoxidation med luft rekommenderas för vatten med höga järnhalter ($>5 \text{ mg/l}$) (Wong 1984). Då vattnet innehåller höga manganhalter krävs ofta tillsats av oxidationsmedel för att öka oxidationshastigheten. Olika oxidationsmedel kan användas, såsom kaliumpermanganat, klor, hypoklorit, klordioxid och ozon. Nämnade oxidationsmedel kan också användas då ett järn- och manganhaltigt vatten innehåller organiskt material.

Under de senaste 10-15 åren har man begränsat användandet av klor som oxidationsmedel pga den negativa effekten med bildning av klororganiska föreningar (Knocke et al 1990).

Kaliumpermanganat kan användas för att oxidera järn och mangan i vattenbehandlingsanläggningar. Oxidationen av järn är snabb vid pH-värden över 5.5 (Knocke et al 1990). Permanganat oxiderar snabbt löst Mn^{2+} i ett pH-intervall på 7.2-8.3 (Adams 1960, Griffin 1960, Knocke et al 1990). Svagt basiskt, 7.5-8.0, är att föredra för att slippa bildning av kolloidalt MnO_2 (Cleasby 1975). Järn- och manganoxidationshastigheten minskar om vattnet innehåller organiskt material (Knocke juni 1991).

Katalytisk oxidation är en ofta använd process när det gäller att avskilja järn och mangan från vatten. Eftersom några manganoxider har katalytiska egenskaper kan de utnyttjas för katalytisk oxidation. Oxidationsprocessen är en heterogen autokatalytisk process i vilken ett filter används för att avskilja bildad mangandioxid och järnhydroxid. Samtidigt fungerar filtret som en reaktor i vilken god kontakt erhålls mellan vätska och katalysator (Graveland & Heertjes 1975).

Principen för katalytisk oxidation är att ett oxidationsmedel tillsätts vattnet som sedan filtreras genom ett filter som innehåller det katalyserande ämnet. Vid tillräcklig uppehållstid fås ett vatten med Fe och Mn-halter som ligger under givna gränsvärden. Reaktionen sker snabbt redan vid så låga pH-värden som 6.5. Järn och mangan utfälls på filtermaterialet, detta påverkar inte effekten på filtermaterialet men ändrar kornstorleken. Beroende på halten järn och mangan i vattnet och frekvensen backspolningar kommer kornstorleken att öka eller minska (Briggs, Souter 1993).

Olika typer av filtermaterial som används för katalytisk oxidation är Manganese Greensand, Birm och mangandioxid.

Manganese Greensand är en produkt som erhålls genom behandling av glaukonit med kaliumpermanganat för att bilda ett ytskikt av MnO_2 (Nilsson 1992, Souter 1993).

Eftersom den oxiderande kapaciteten hos massan förbrukas måste den regenereras med kaliumpermanganat för att förnya ytskiktet.

Birm är ett granulerat filtermaterial som används för avskiljning av järn och mangan. Det består av ett lätt silikatmineral med mangandioxidskikt, med en specifik vikt på mindre än 0.8 kg/dm^3 och en enhetlig partikelstorlek. Birm är en katalysator och förbrukas därför inte och kräver inga kemikalier för regenerering. Råvattnet måste dock hålla en syrehalt som är minst 15% av järninnehållet i mg/l (Hemp 1989, Hemp 1992).

Mangandioxidfiltermaterial produceras från ett mineral speciellt utvalt för dess katalytiska aktivitet och med en kornstorlek mellan 0.355 och 0.850 mm. Denna storlek är vald med hänsyn till olika täthet hos mangandioxid och silikatsand. Mangandioxiden placeras ovanpå sandbädden och backspolas tills det är fullkomligt blandat. Detta är viktigt för att vattnet ska komma i kontakt med så mycket mangandioxid som möjligt och få så lång uppehållstid som möjligt (Souter 1993).

Avsyrningsmassor av typ kalksten eller halvbränd dolomit (Hedberg 1983, Horkeby 1992) har ibland använts för att i kombination med avsyrning av vatten även reducera järn- och manganhalten (Baldauf 1986, Beeftink 1976, Börner 1961, Hatva et al 1985, Jönsson 1984, Meijers et al 1979, Shablovskaya et al 1988). Vattnet bör dock inte innehålla för höga järn- och manganhalter eftersom massan då blockeras och avsyrningseffekten avtar. Ett alternativ är då att kombinera avsyrningsmassan med Manganese Greensand.

Membranfiltrering används som separationsteknik inom flera områden. Till membranfiltreringsprocesserna räknas mikrofiltrering, ultrafiltrering, nanofiltrering och omvänd osmos. Skilnaden mellan de olika processerna ligger i storleken på de ämnen som avskiljs (Baier et al 1987, Bersillon et al 1990, van Dijk & Oomen 1980, Sikora et al 1989, Vattenteknik 1992). Med membranteknik kan man avskilja kolloider från vatten utan att tillsätta kemikalier för koagulering.

Jonbytesteknik kan användas för avskiljning av mindre mängder järn och mangan i vatten. Vilken typ av jonbytare man väljer beror på hur järn och mangan föreligger i vattnet, positiv jonform eller bundet till negativa humusföreningar.

Förutom ovan beskrivna metoder att avskilja järn och mangan kan nämnas några andra metoder såsom anpassad brunnskonstruktion, utformning av speciellt filtermaterial, blandning av olika vatten och avskiljning med hjälp av biologiska metoder.

2. INLEDNING

Grundvatten innehåller ofta järn- och manganhalter som ligger över rekommenderade gränsvärden för dricksvatten. Gränsvärden är givna utifrån teknisk och estetisk synpunkt. De har satts för att man ska slippa problem såsom missfärgad tvätt, missfärgning av vattnet, avlagringar i ledningar, som kan medföra minskat flöde och igensättningar av ventiler. Olika metoder att avlägsna järn och mangan i vatten har därför utvecklats för framförallt kommunala verk och större anläggningar.

Några olika metoder, som är anpassade för behandling av järn- och manganhaltiga vatten i små system, finns också. Problem uppstår dock ofta vid vissa typer av vatten, t.ex. vid närvaro av organiskt material.

Syftet med föreliggande undersökning är att redogöra för de i litteraturen beskrivna metoderna, med speciellt intresse för de som går att anpassa till små system, ofta i kombination med sura vatten.

Av intresse är också att hitta metoder som passar för vatten som innehåller organiskt material.

3. BAKGRUND

Järn och mangan förekommer rikligt i jordskorpan vilket medför att ett stort antal enskilda vattentäkter har järn- och manganhalter som överstiger givna gränsvärden. Dessa gränsvärden har satts ur estetisk och teknisk synpunkt. En behandling av dessa vatten krävs för att slippa problem såsom dålig smak, missfärgning av tvätt och sanitetsporslin samt igensättning av ventiler och ledningar.

3.1 Järn och mangan i marken

Järn och mangan förekommer i olöst form i nästan alla bergarter.

Järn finns i de flesta vulkaniska bergarter och är vanligt i sandsten, men återfinns också i olika typer av lerskiffer och lera samt förekommer ofta som orenhet i karbonatmaterial såsom kalksten (Hemp 1989, Kothari 1988)

Järn förekommer i jord och mineraler huvudsakligen som oxider, hematit Fe_2O_3 och magnetit Fe_3O_4 samt pyrit FeS_2 (Hägg 1966). Ibland också som siderit, FeCO_3 , som är mycket lösligt (Sawyer 1978). Eftersom grundvatten ofta innehåller koldioxid löses järnkarbonat enligt följande reaktion (Kothari 1988, Sawyer 1978):



Järn i andra olösta former löses inte vid närvaro av koldioxid så länge syre finns i vattnet. Vid reducerande (anaeroba) förhållanden däremot, reduceras Fe^{3+} till Fe^{2+} utan svårighet (Sawyer 1978).

Mangan återfinns i metamorfa och sedimentära bergarter (Kothari 1988) och förekommer i jorden främst som brunsten, MnO_2 som är mycket svårlösligt i vatten som innehåller CO_2 . Andra förekommande manganmineral är manganit, $\text{MnO}(\text{OH})$, hausmannit, Mn_3O_4 , manganspat, MnCO_3 och braunit, $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ (Hägg 1966). Vid reducerande (anaeroba) förhållanden reduceras mangan från Mn^{4+} till Mn^{2+} och går i lösning (Sawyer 1978).

3.2 Järn och mangan i naturliga vatten

Koncentrationen av järn och mangan i grundvatten påverkas av den fysikaliska och kemiska sammansättningen i omgivande jord och bergarter, den geologiska strukturen och hydrologiska förhållanden samt närvaro av mikroorganismer. Den kemiska sammansättningen av jord och bergart och eventuellt rådande reducerande förhållanden, skapade av mikrobiell aktivitet, är den viktigaste faktorn som medför järn och mangan i grundvattnet (Kothari 1988).

När regnvatten passerar genom jordlagren tar det upp koldioxid, humussyror och garvsyra från nedbrytningsmaterial och andra organiska material. Mirkorganismer förbrukar syre och producerar koldioxid. På väg mot djupare jordlager löses olika

mineral och det mesta organiska materialet oxideras. Syret förbrukas på detta sätt och vattnet erhåller reducerande egenskaper. När det passerar genom avlagringar, som innehåller järn (FeIII), kommer järnet att reduceras till FeII. Eftersom de flesta grundvatten innehåller fri kolsyra kommer järn att associeras med bikarbonat som är lösligt upp till pH 8.5 (Hemp 1989).

Följande erfarenheter belyses av Sawyer (1978):

1. Grundvatten som innehåller järn och/eller mangan är alltid syrefria och innehåller hög halt koldioxid. Järn och mangan föreligger i tvåvärd form. Den höga CO₂-halten visar att bakteriell oxidation av organiskt material har förekommit och frånvaro av löst syre visar att man har anaeroba förhållanden.
2. Brunnar som under många år har producerat bra vatten med låg halt järn och mangan kan pga organiskt "tillflöde" runt eller i närheten av brunnen ge ett vatten med ökad järn- och manganhalt eftersom anaeroba förhållanden har erhållits i marken.
3. Järn och mangan i ytvatten uppträder endast vid anaeroba förhållanden i hypolimnion.
4. MnIV och FeIII är de enda stabila oxidationsstadierna i syrehaltigt vatten men kan reduceras till MnII och FeII vid mycket anaeroba reducerande förhållanden. Endast vid anaeroba förhållanden är FeII och MnII termodynamiskt stabila.

En del naturliga vatten innehåller järn och mangan komplexbundet till organiska substanser. När detta organiska material är hydrofilt kommer metallerna att vara kvar i vattnet vid transporten i marken. I denna form är metallerna svåra att avskilja. Dessa komplex har bildats genom kombination av järn- och manganjoner med negativt laddade organiska ligander. Järn eller mangan sitter då i mitten omgivna av organiskt material. Dessa komplex är svåra att oxidera pga det organiska skyddande "skalet" (Humphrey & Eikleberry 1962). Undersökningar har visat att mangan inte komplexbinds lika hårt som järn till organiska material och därför kan oxideras lättare (Knocke et al juni 1991).

Organiskt bundet järn kan förekomma i olika former (Hemp 1989).

1. Bakteriellt bundet järn: Speciella bakterier utnyttjar energin som frigörs när järn oxideras från två- till trevärt.
2. Kolloidalt järn: Kolloider är olösliga partiklar som är små, < 1 µm. Stora organiska molekyler, såsom tanniner och ligniner räknas också till denna kategori. Kolloidala partiklar vilka är små och har hög ytladdning bildar en suspension i vattnet och faller inte ut.
3. Löst organiskt bundet järn: Vissa organiska ämnen kan komplexbindas till järn som lösliga komplex i form av kelat. Humussyra är ett exempel på en sådan kelatagent.

Järn är vanligare än mangan i grundvatten. Mängden järn överskrider sällan 10 mg/l, medan manganhalten sällan är över 2 mg/l.

3.3 Gränsvärden för dricksvatten

Inga hälsomässiga aspekter är rapporterade för järn- och manganhalter i dricksvatten. Anledning till att angivna gränsvärden finns är istället av tekniska och estetiska orsaker enligt nedan (Alsentzer 1963, Jobin & Ghosh 1972, Knocke et al 1987, Kothari 1988, Sawyer 1978, Wong 1984):

- Utfällning av järn och mangan orsakar röd eller brunsvart färg på vattnet när det exponeras för luft. Utfällningen missfärgar sanitetsporslin, köksserviser och tvätt.
- Järn och mangan medför metallisk eller bitter smak på vattnet.
- Järn- och manganfällningar kan avsättas i avhärdningsfilter och därmed minska effekten.
- Deposition av järn- och manganfällningar i distributionssystem kan reducera rördiametern och eventuellt täppa till röret. Avlagringarna kan lossna vid ökat vattenflöde och orsaka grumligheter. Regelbunden renspolning kan vara nödvändigt.
- Järn och mangan medför tillväxtmöjligheter för bakterier i vattensystemet. När dessa organismer dör uppstår dålig lukt och oönskad smak kan uppstå. Järnbakterier växer på brunnsväggar och minskar vattentillgången. Dessa järn- och manganbakterier kräver endast liten mängd luft och trivs i ljus eller mörker, och kan därför tillväxa snabbt. De kan orsaka minskat flöde i ledningar och igensättning av ventiler och munstycken (Alsentzer 1963, Lindblad-Påsse 1986).

Enligt Svensk dricksvattenstandard (Statens Livsmedelsverk 1989) gäller följande gränsvärden för järn och mangan, i kommunala vattenverk respektive enskilda vattentäkter.

Fe	< 0.1 mg/l (önskvärd halt för att slippa risk för slambildning i ledningar < 0.05 mg/l) Vid tappställe efter spolning (10 l) är gränsvärdet 0.3 mg/l för kommunalt vatten och 0.5 mg/l för enskild vattentäkt.
Mn	< 0.05 mg/l vid vattenverk (önskvärd halt är <0.02 mg/l) < 0.3 mg/l vid enskilda vattentäkter

Gränsvärden i några andra länder (Statens Institut for Folkehelse 1987):

Finland	Fe < 0.3 mg/l Mn < 0.1 mg/l
Danmark	Fe < 0.2 mg/l Mn < 0.05 mg/l
Norge	Fe < 0.1 mg/l Mn < 0.05 mg/l

Internationellt finns riktlinjer för dricksvattenkvalitet utarbetade av såväl Världshäl-

soorganisationen, WHO samt Europeiska Gemenskapen, EG (Vattenteknik 1992). Gränsvärden för järn och mangan enligt WHO är 0.3 resp. 0.1 mg/l. Enligt EG är rekommenderat gränsvärde för järn och mangan 0.05 resp. 0.02 mg/l medan max tillåten koncentration är 0.2 resp. 0.05 mg/l.

4. KEMISKA EGENSKAPER FÖR JÄRN OCH MANGAN I NATURLIGA VATTEN

För att förstå hur järn och mangan finns i naturen och hur avskiljning av dessa kan ske från grundvatten för dricksvattenanvändning, är det viktigt att känna till de grundläggande kemiska egenskaperna och reaktionskinetiken för respektive ämne.

4.1 Järn

Oxidations- och reduktionsförhållanden

Järn förekommer i allmänhet i två oxidationsstadier, tvåvärd ferrojon Fe^{2+} och trevärd ferrijon Fe^{3+} , vilka kan överföras mellan varandra vid ett utbyte av en elektron (Hallberg 1988).



Järn som förekommer som Fe^{3+} är stabilt i vatten som innehåller syre. Vid frånvaro av syre reduceras emellertid trevärt järn till tvåvärt (Kothari 1988). Biologiska reaktioner representerar också en viktig mekanism för upplösning av järn i grundvatten. Aeroba organismer producerar koldioxid som löses i vattnet. Koldioxiden sänker pH-värdet genom att överföra hydroxider till karbonater, karbonater till bikarbonater och bikarbonater till kolsyra. Den bildade kolsyran löser upp järnkarbonat enligt följande reaktion (Kothari 1988):



Järn i vatten uppträder i löst form som Fe^{2+} vid reducerande förhållanden, såsom i grundvatten och i botten på sjöar. Trevärt järn är närvarande som partikulärt material eller organiskt bundet vid normala pH och aeroba förhållanden. Pga den låga lösligheten av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ är denna vanlig i vatten (Manahan 1991). Reaktion (4-3) nedan visar att oxidationen av järn och utfällning till $\text{Fe}(\text{OH})_3$ är beroende av pH och Eh (redoxpotential).



Tillhörande reduktionsreaktion är:



Redoxpotentialen, Eh, definieras enligt Nernst ekvation:

$$\text{Eh} = E^\circ + (RT/nF)\ln[\text{ox}]/[\text{red}] \quad (4-5)$$

E° = standardpotentialen

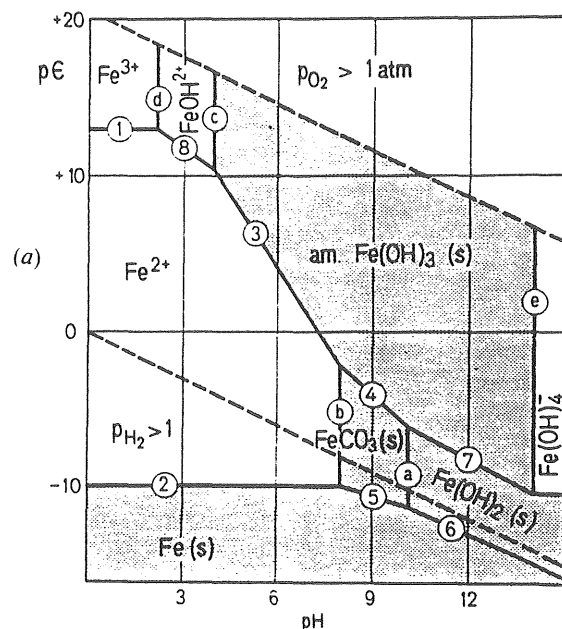
R = allmänna gaskonstanten

T = absoluta temperaturen
n = antalet överförda elektroner
F = Faradays konstant

Ferri- och ferrojärnjoner bildar olika föreningar beroende på kemisk sammansättning, pH och Eh i vattnet. Förenklat kan sägas att Eh representerar syretillgången. Vid aeroba oxidativa förhållanden är $Eh > 0$ och vid reducerande förhållanden är $Eh < 0$. Figur 1 visar ett stabilitetsdiagram för järn vid $Fe_{tot} = 10^{-5}M$ och C_T (Totalt oorganiskt kol) = $10^{-3}M$ vid $25^\circ C$. I figuren visas $pe = -\log\{e^-\}$ som funktion av pH. Ofta används pe som ett mått på redoxpotentialen. Förhållandet mellan pe och Eh kan skrivas $pe = (nF/2.3RT)Eh$. Tabell 1 ger en sammanställning av tillhörande reaktioner (Stumm & Morgan 1981).

Tabell 1. Ekvationer för konstruktion av pe -pH diagram för $Fe-CO_2-H_2O$ systemet. (Stumm & Morgan 1981) (pe är i tabellen skrivet som $p\epsilon$)

	<i>pe Functions</i>
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	$p\epsilon = 13 + \log\{Fe^{3+}\}/\{Fe^{2+}\}$ (1)
$Fe^{2+} + 2e = Fe(s)$	$p\epsilon = -6.9 + \frac{1}{2} \log\{Fe^{2+}\}$ (2)
$Fe(OH)_3 (amorph, s) + 3H^+ + e = Fe^{2+} + 3H_2O$	$p\epsilon = 16 - \log\{Fe^{2+}\} - 3pH$ (3)
$Fe(OH)_3 (amorph, s) + 2H^+ + HCO_3^- + e = FeCO_3(s) + 3H_2O$	$p\epsilon = 16 - 2pH + \log\{HCO_3^-\}$ (4)
	where $\{HCO_3^-\} = C_T \alpha_1$
$FeCO_3(s) + H^+ + 2e = Fe(s) + HCO_3^-$	$p\epsilon = -7.0 - \frac{1}{2}pH - \frac{1}{2} \log\{HCO_3^-\}$ (5)
$Fe(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e = Fe(s) + 2H_2O$	$p\epsilon = -1.1 - pH$ (6)
$Fe(OH)_3(s) + H^+ + e = Fe(OH)_2(s) + H_2O$	$p\epsilon = 4.3 - pH$ (7)
$FeOH^{2+} + H^+ + e = Fe^{2+} + H_2O$	$p\epsilon = 15.2 - pH - \log(\{Fe^{2+}\}/\{FeOH^{2+}\})$ (8)
	<i>pH Functions</i>
$FeCO_3(s) + 2H_2O = Fe(OH)_2(s) + H^+ + HCO_3^-$	$pH = 11.9 + \log\{HCO_3^-\}$ (a)
$FeCO_3(s) + H^+ = Fe^{2+} + HCO_3^-$	$pH = 0.2 - \log\{Fe^{2+}\} - \log\{HCO_3^-\}$ (b)
$FeOH^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_3(s) + 2H^+$	$pH = 0.4 - \frac{1}{2} \log\{FeOH^{2+}\}$ (c)
$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$	$pH = 2.2 - \log(\{Fe^{3+}\}/\{FeOH^{2+}\})$ (d)
$Fe(OH)_3(s) + H_2O = Fe(OH)_4^- + H^+$	$pH = 19.2 + \log\{Fe(OH)_4^-\}$ (e)

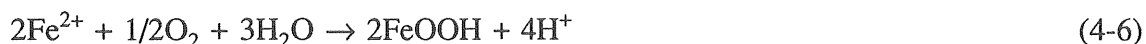


Figur 1. pe -pH diagram för $Fe-CO_2-H_2O$ vid $25^\circ C$. $C_T = 10^{-3}M$, $Fe_{tot} = 10^{-5}M$. (Stumm & Morgan 1981)

Stabilitetsdiagram är dock mycket teoretiska och tar inte hänsyn till alla faktorer i den naturliga miljön.

I pH-områden mellan 5 och 9 som är normala för naturliga aquatiska system dominerar järn i form av Fe^{2+} eller $\text{Fe}(\text{OH})_3$. I vatten som innehåller löst syre är $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i stort sätt den enda oorganiska järnföreningen. Sådana vatten innehåller hög halt suspenderat järn men löst järn kan finnas i form av komplex.

Eftersom järn och mangan är lösta i den reducerade tvåvärda formen, vid frånvaro av syre, innehåller grundvatten ofta en högre halt än ytvatten. När grundvattnet exponeras för syre oxideras järn relativt snabbt från tvåvärd till trevärd olöst form medan oxidationen av MnII till MnIV går mycket långsamt (Hemp 1989, Kothari 1988, Wong 1984). Då järn oxideras till trevärt minskar pH-värdet och halten löst syre i vattnet. Den först utfällda $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidokrokite) åldras till $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) med en mer ordnad kristallstruktur* (Pankow & Morgan okt.1981, Sung & Morgan 1980).



* $\gamma\text{-FeOOH}$: ortorombisk med dubbla oktaederskikt med centrerade Fe^{3+} -joner

* $\alpha\text{-FeOOH}$: ortorombisk med oktaedriskt koordinerade lägen

Hastigheten för oxidation av tvåvärt järn i lösningar med $\text{pH} \geq 5$ är enligt Olson (1975) samt Stumm & Morgan (1981), av första ordningen med avseende på både FeII och O_2 och av andra ordningen med avseende på OH^- -jonen. Vid ökning av pH-värdet med 1 enhet ökar alltså oxidationshastigheten 100ggr. Oxidation av FeII är mycket långsam vid $\text{pH} < 6$. Oxidationskinetiken följer hastighetsekvationen:

$$-d[\text{FeII}]/dt = k[\text{FeII}][\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 \quad (4-7)$$

k =oxidationshastighetskonstant, som enligt Stumm & Morgan (1981) är $8.0(\pm 2.5)10^{13} \text{ min}^{-1}\text{atm}^{-1}\text{M}^{-2}$ vid 20°C . Sung & Morgan (1980) visar att rapporterade värden på k kan variera starkt. Vid pH 7 varierar k med jonsyrka och temperatur.

$p\text{O}_2$ =partialtrycket för syre

Hastighetsekvationen skrivs ofta på formen:

$$-d[\text{FeII}]/dt = [\text{FeII}]k_H[\text{O}_2]_{\text{aq}}[\text{H}^+]^{-2} \quad (4-8)$$

där $k_H = 3 \cdot 10^{-12} \text{ min}^{-1}\text{M}^{-1}$ vid 20°C .

Genom att integrera ekvation (4-7) erhålls:

$$-\ln [\text{FeII}]_t / [\text{FeII}]_0 = k[\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 t \quad (4-9)$$

t = tiden i minuter

$[\text{FeII}]_0$ = den ursprungliga ferrokoncentrationen

$[\text{FeII}]_t$ = ferrokoncentrationen vid tiden t

Vid pH>7 påverkas oxidationsförloppet också av katalytisk effekt av reaktionsprodukter (Sung & Morgan 1980). Vid konstant pH och O₂ gäller:

$$-d[\text{FeII}]/dt = k_1[\text{FeII}] + k_2[\text{FeIII}][\text{FeII}] \quad (4-10)$$

k_1 = homogen hastighetskonstant [min^{-1}]

k_2 = heterogen hastighetskonstant [$\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$]

k_2 kan också tecknas:

$$k_2 = k_s[\text{O}_2]K/[\text{H}^+] \quad (4-11)$$

k_s = ythastigheten [$\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$]

K = adsorptionskonstant av Fe^{2+} på järnhydroxid.

$[\text{O}_2]$ = syrekoncentration i lösning

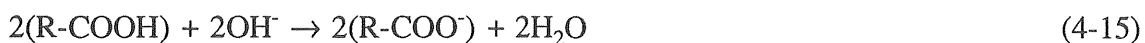
Inverkan av organiskt material

En mängd olika organiska substanser, speciellt de som innehåller karboxylgrupper reducerar järnIII till järnII. Samma typ av substanser som reducerar järnjoner kan också katalysera oxidationsreaktionen. Detta kan förklaras med följande förlopp (Stumm & Morgan 1981):



Sådant reaktionsmönster har observerats för fenoler, garvsyror och cystein. I dessa fall agerar ferro-ferri-systemet som katalysator för oxidation av organiskt material med syre. Om pH och oxidationsförhållanden är sådana att FeII-oxidationen är långsam i jämförelse med FeIII-reduktionen pga organiskt material, erhålls en hög steady-state koncentration av FeII i systemet så länge inte allt organiskt material i systemet är oxiderat. Vid sådana omständigheter minskar organiskt material den totala oxidationen av FeII, men påskyndar det specifika FeII-oxidationssteget.

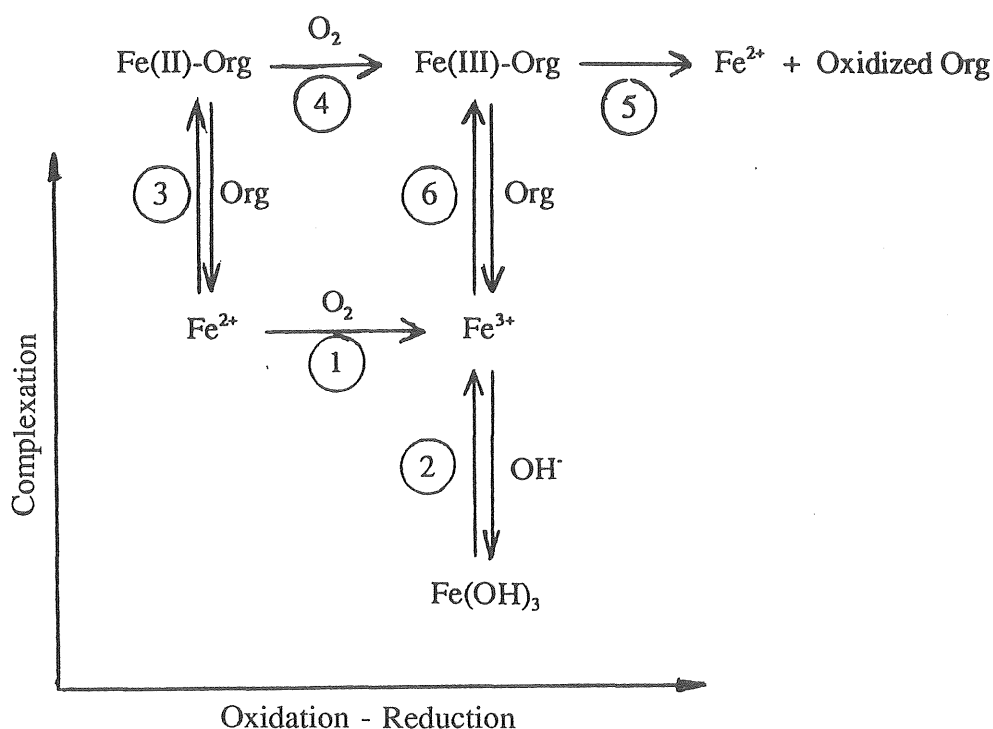
Ökad halt humus- och fulvosyra medför långsammare oxidation av FeII (Jobin & Ghosh 1972, Suzuki et al 1992). Vid höga pH-värden dissocieras karboxylgrupperna och följande kelatbindning sker:



Kelatbundet FeII är svårt att oxidera. En viss mängd löst järn kan alltså finnas i aeroba aquatiska system vid närvaro av organiskt material. Knocke et al (1990) visar att molekylvikten hos det organiska materialet har betydelse för järnoxidationen.

Svårast att oxidera är järn som är komplexbundet till humussyror med hög molekylvikt.

Järnets egenskaper vid närvaro av humus kan schematiskt beskrivas med modell enligt figur 2 (Theis & Singer 1974). Järnet komplexbinds alltså av organiskt material vilket medför en minskad oxidation av Fe^{2+} med syre. Det organiska materialet deltar i reaktionen tills det har oxiderats till en stabil form. Även mangan följer samma reaktionsmönster.



Figur 2. Modell som beskriver möjliga samband mellan järn, organiskt material och syre i vatten. Reaktion 1: FeII oxideras lätt till FeIII vid frånvaro av organiskt material. Reaktion 2: FeII faller ut som järnhydroxid. Reaktion 3: FeII bildar komplex med närvarande organiskt material. Reaktion 4: Oxidation av bildat komplex som resulterar i ett instabilt FeIII -komplex. Reaktion 5: Reduktion av FeIII -komplex. Reaktion 6: Upplösning av FeIII -komplex. (Theis & Singer 1974)

Biologiska reaktioner

Järnoxidation påverkas också av olika typer av bakterier (Lindblad-Påsse 1986, Lundgren & Dean 1979). Det finns (Lundgren & Dean 1979) tre typer av järnbakterier.

1. Bakterier som utnyttjar energin som frigörs vid järnoxidation.
2. Bakterier som bildar järnutfällning.
3. Bakterier som orsakar reduktion av järnjoner.

Nedan ges en kort beskrivning av några vanliga järnbakterier.

Gallionella ferruginea är allmänt förekommande i vissa grundvatten. Den är en bönformad järnoxiderande bakterie, som kan producera en tvinnad stjälk. På stjärken bildas ofta en beläggning av järnutfällning. *G. ferruginea* kan leva med FeII som energikälla och tillväxer i temperaturer mellan 5 och 25°C och pH mellan 5.0 och 6.5 vid låga syrehalter. Förmågan att använda kol från både organiskt material och CO₂ medför att den kan överleva i näringsfattiga grundvatten. När miljön är sådan att bakterien inte tillväxer produceras stjärkar (Hallbeck 1993, Hallbeck & Pedersen 1991, Lindblad-Påsse 1986).

Leptothrix ochracea hör till gruppen skidbildande bakterier och trivs bäst i svagt rinnande vatten. Efterhand som de bildade skidorna åldras fälls järnhydroxid ut på dessa. Bakterien tillväxer bäst vid låga syrekoncentrationer, Eh 200-400 mv, pH 6-7.5 och temperatur mellan 15 och 25°C. *Leptothrix ochracea* kräver tillgång på organiskt material (Lindblad-Påsse 1986).

Toxothrix trichogenes tillhör gruppen glidande bakterier. På de bildade polymerspårerna fälls järn ut. Bakterien lever vid en temperatur mellan 5 och 10°C, pH 5.5-7.5, Eh 200-400 mv och en järnhalt mellan 1 och 2.7 mg/l (Lindblad-Påsse 1986).

Crenothrix pylospora hör till skidbildande bakterier. Bakterien uppträder i grundvatten och kan bilda tjocka brunaktiga massor i brunnar (Lindblad-Påsse 1986).

Siderocapsa växer i miljöer där FeII är instabil men behålls i tvåvärd form pga organiska ämnen (Lundgren & Dean 1979).

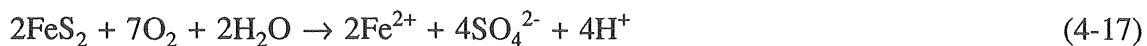
Gemensamt för alla bakterier är att de hellre är adsorberade på en yta, än simmar fritt omkring.

Övriga ämnens inverkan

Utfällning av järn är också beroende av koncentration av HCO₃⁻, Ca²⁺, Si⁴⁺, NH₄⁺. En reduktion av nettoladdningen på kolloidala järnoxidpartiklar gynnar utfällning. Detta kan ske genom adsorption av kalciumjoner på järnoxiden (Hatva et al 1985).

Katalysatorer såsom koppar och kobolt i små mängder kan påskynda oxidationen av järn (Stumm & Morgan 1981).

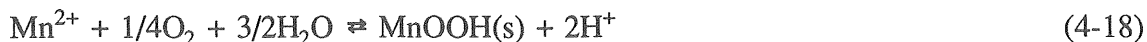
När syrehaltigt vatten injiceras till marken ökar ibland löst järn i grundvattnet. Detta kan förklaras med att syret förbrukas vid oxidation av olöst pyrit (FeS₂) som leder till anaeroba förhållanden och bildning av löst järn:



4.2 Mangan

Mangan förekommer i naturliga vatten på samma sätt som järn, fast normalt i lägre halter. Mangan förekommer vanligtvis i två oxidationsstadier, manganIV och manganII. ManganIV-former dominerar i syresatta vatten, där det kan vara bundet till andra joner eller partiklar, ofta som MnO_2 . ManganII dominerar i vatten med låg syrehalt, som t.ex. grundvatten.

Vid närvaro av syre i svagt alkalisk miljö oxideras mangan till MnOOH(s) (Davies & Morgan 1989, Diem & Stumm 1984).

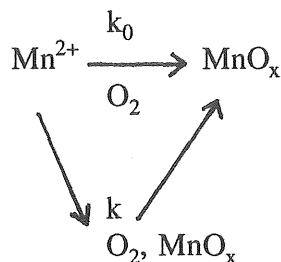


Jämviktskonstanten för reaktionen är $10^{-4.5}$.

Oxidationen av mangan är snabbare i naturliga vatten än i "syntetiska" vatten som används vid laboratorieförsök (Diem & Stumm 1984). Detta beror på inverkan av ytkatalysatorer och mikroorganismer i naturliga vatten. I sterila lösningar erhålls på flera år ingen oxidation av Mn^{2+} med syre. Detta gäller om lösningarna inte är mätade med avseende på MnCO_3 och/eller Mn(OH)_2 .

Eftersom manganets oxider och hydroxider i olika oxidationsstadier har mycket olika löslighet är kretsloppet av mangan i naturligt vatten starkt beroende av redoxreaktioner. Stabiliteten vid olika oxidationsstadier beror på pH, redoxpotential och koncentration av komplexbindande ligander. MnII är termodynamiskt stabil i reducerande miljöer. Även om MnIV är den stabila formen i oxiderande miljöer så finns ofta MnII även här, eftersom MnIV och MnIII reduceras av organiskt material samt pga den långsamma oxidationen av MnII (Davies & Morgan 1989).

Pankow & Morgan (1981) har studerat överföring av MnII till MnIV i naturliga vattensystem. Hastigheten för överföring från MnII till MnIV inkluderar en autokatalytisk term (jmf ekv (4-19)) och en term som är proportionell mot den reducerade metalljonkoncentrationen. Den autokatalytiska termen innefattar MnIV-oxiden, som pga sina adsorptiva egenskaper accelererar avskiljning av mangan från lösningen och därvid orsakar den blandade oxiden, $(\text{MnII}, \text{MnIV})\text{O}_x$, där $x=1.4-1.6$. Detta förlopp kan schematiskt beskrivas:



där den översta reaktionen representerar direkt oxidation i lösningen och den undre reaktionen är adsorption av Mn^{2+} på MnO_x -ytan med påföljande oxidation. Konstanterna k_0 och k är hastighetskonstanter för respektive reaktion.

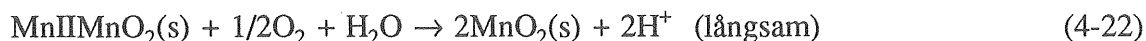
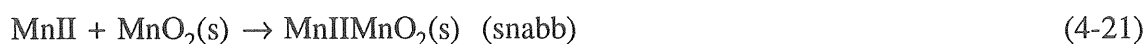
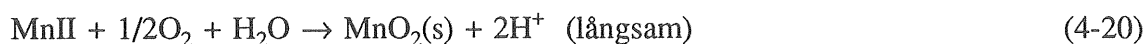
Manganoxidation följer inte samma hastighetsekvation som järnoxidation. Minskningen av MnII som funktion av tiden är en autokatlytisk reaktion och kan vid konstant pH och partialtryck av syre tecknas enligt ekvation (4-19) (Kessick 1975, Stumm & Morgan 1981).

$$-d[\text{MnII}]/dt = k_0[\text{MnII}] + k[\text{MnII}][\text{MnO}_2] \quad (4-19)$$

k_0 = oxidationshastighetskonstant

k = adsorptionshastighetskonstant

Förloppet kan också åskådliggöras med reaktioner enligt nedan (Stumm & Morgan 1981):



Följande erfarenheter från experimentella försök (Stumm & Morgan 1981) belyser ovanstående reaktionsschema:

- inte all Mn^{2+} som avskiljs från vattnet oxideras
- den bildade produkten (MnO_x) vid manganoxidationen är ickestökiometrisk, med ett medelvärde på oxidationstalet, som varierar vid olika alkaliska förhållanden, vilket medför $x=1.3-1.9$.
- högvalenta manganoxidsuspensioner visar större adsorptionskapacitet för Mn^{2+} i svagt basiska lösningar.

Både MnII-oxidations- och avskiljningshastighet följer ekvation (4-19). Hastigheten som funktion av O_2 är samma som för FeII. Detta medför att k i ekvation (4-19) kan skrivas

$$k = k_1[\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 \quad (4-23)$$

Posselt et al (1968) har beskrivit egenskaperna hos hydratiserad mangandioxid, vilken liksom andra hydratiserade metalloxider uppträder som laddade partiklar av kolloidal natur. I pH-värden av intresse, pH 5-11, karaktäriseras kolloidal mangandioxid av en negativ partikelladdning, pga OH^- -joner. Vid låga pH-värden har man istället överskott på H^+ -joner vilket medför en positiv ytladdning. Vid de pH-värden där ingen nettoladdning finns har man den s k ZPC-punkten (Zero Point of Charge). Den kolloidala stabiliteten hos hydratiserade oxider är starkt beroende av dess nettoladdning. Högre nettoladdning medför högre stabilitet. När nettoladdningen är nära ZPC reduceras ömsesidig repulsion av partiklarna och partikelkollision kan uppträda vilket medför agglomeration och sedimentation. Den hydratiserade mangandioxiden har ZPC vid pH 2.8-4.5. Enligt Murray (1973) kan ZPC variera mellan pH 1.5 och 4.5 för hydratiserad mangandioxid.

Morgan & Stumm (1964) har studerat de ytkemiska egenskaperna hos mangandioxid och förklarar de erhållna syra-baseegenskaperna hos hydratiserad MnO_2 genom att skriva den som H_2MnO_3 , där oxiderna Mn_2O_3 och MnO_4 betraktas som mangansalter till denna syra. Försöken visar att H^+ på den fasta manganoxidytan byts ut mot Mn^{2+} . Sorptionen ökar med pH-värdet på suspensionen. Antal avgivna H^+ /adsorberad Mn^{2+} ökade med ökande pH (1.0 vid pH 4.5 till 1.7 vid pH 8.2). Att det inte är $2\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ kan bero på att även andra katjoner, såsom Na^+ och K^+ kan bytas ut mot Mn^{2+} . Vid pH 7.5 är adsorptionskapaciteten hos $\text{MnO}_2=0.5\text{Mn}^{2+}/\text{mol MnO}_2$. Vid pH=9 är den 2 mol $\text{Mn}^{2+}/\text{mol MnO}_2$.

Lloyd et al (1983) visar att hydratiserad manganoxid har en Mn^{2+} -adsorptionskapacitet på 0.7 mg Mn^{2+} per mg manganoxid vid pH 8.0 medan hydratiserad järnoxid har en adsorptionskapacitet på 0.05 mg Mn^{2+} per mg järnoxid vid pH 8.0.

Hydratiserad mangandioxid kan även adsorbera andra oorganiska katjoner från lösningen t.ex. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} och Ag^+ vid $\text{pH}>4.5$. Adsorptionen av katjoner leder till minskning av laddningen och destabilisering av kolloiden pga att adsorberade katjon-ekvivalenter är större än de H^+ -ekvivalenter som lämnar ytan och rörligheten för den hydratiserade mangandioxiden minskar därmed (Posselt et al 1968).

Adsorptionsförmågan är speciellt uttalad för nybildad metallhydroxid eller hydratiserad oxid, såsom kolloidal MnO_2 . Denna oxid bildas vanligtvis i vatten vid oxidation av MnII . Kolloidal hydratiserad manganoxid kan också bildas genom reduktion av MnVII som ofta tillsätts vatten i form av kaliumpermanganat för att minska lukt och smak eller oxidera järn. Nybildad mangandioxid kan ha en ytareal på flera hundra m^2/g (Manahan 1991).

Davies & Morgan (1989) har studerat oxidationshastigheten för MnII med syre i närvaro av några olika metalloxidtyper. De studerade oxiderna påskyndade oxidationen i följande ordning: $\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH} > \text{SiO}_2 > \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Oxidationsförloppet visade sig följa hastighetsekvationen:

$$-d[\text{MnII}]/dt = k(\text{SOH})[\text{Mn}^{2+}][\text{H}^+]^{-2} \cdot A \cdot p\text{O}_2 \quad (4-24)$$

k = hastighetskonstant [$\text{atm}^{-1}\text{min}^{-1}\text{M}$]

(SOH) = ytkoncentration av hydroxylplatser [mol/g]

A = koncentration av fast ämne i suspensionen [g/l]

Mangan kan bindas till organiskt material vilket försvårar oxidationen (Kothari 1988). Knocke et al (1990) har studerat komplexbindning av mangan till humussyra vid olika pH. Mängden humussyra vid försöken var 10 mg DOC/l och manganhalten ca 1.2 mg/l samt pH-värdet 5.0-8.6. Vid pH 6 var 10-14 % av manganII komplexbundet, medan ca 20% var komplexbundet vid pH 8.0, och 36% vid pH 8.6.

I många naturliga vatten är oxidationen av MnII katalyserad av manganoxiderande mikroorganismer. Exempel på manganoxiderande bakterier är *Crenothrix*, *Leptothrix*, *Metallogium*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa* och *Siderosyctis* (Mouchet 1992).

Utfällning av mangan är liksom för järn beroende av HCO_3^- , Ca^{2+} , Si^{4+} och NH_4^+ (Hatva et al 1985). Kalciumjoner har en gynnsam effekt på manganutfällning. Exempel på detta är bildning av birnessit ($\text{Na,Ca,Mn}_7\text{O}_{14}3\text{H}_2\text{O}$) som kräver kalcium. Närvaro av kalksten gynnar oxidationseffekten dels pga närvaro av kalciumjoner samt ökning av vätekarbonathalten (Frycklund 1993, Hatva et al 1985, Jenkins et al 1984).

5. METODER FÖR ATT AVLÄGSNA JÄRN OCH MANGAN FRÅN VATTEN

Avlägsnande av järn och mangan från grundvatten kan utföras på flera olika sätt. Val av behandlingsmetod beror på vattensammansättning och storlek på anläggningen. En översikt av olika metoder ges i tabell 2 nedan. Varje metod diskuteras sedan i respektive avsnitt. Av de redovisade metoderna lämpar sig inte alla för behandling av vatten för enskilt bruk, men tas ändå upp för att få en heltäckande syn på möjliga metoder att avskilja järn och mangan.

Tabell 2. Metoder att avskilja järn och mangan från vatten

Process	Metod
Oxidation med luftning	Luftning + filtrering Luftning + sedimentering + filtrering Luftning + pH-justering + filtrering
Oxidationsmedel	Klor, klordioxid, hypoklorit Kaliumpermanganat Ozon Väteperoxid
Katalytisk oxidation	Manganese Greensand Birm Mangandioxid
Kemisk fällning	Al- eller Fe-salter + flockning + filtrering Avhärdning genom kalkfällning och medfällning
Adsorption	Aktivt kol Avsyrningsmassor
Membranteknik	Ultrafiltrering
Jonbyte	Katjonbytare Anjonbytare
Övriga metoder	Brunnskonstruktion Turbulator($\Rightarrow$ kolloidalt järn) + filtrering Filtermaterial-HUFO Oxidation i mark-VYREDOX Biologiska metoder

I tabell 3 visas reaktionsmekanismer för oxidation av järn och mangan med några olika oxidationsmedel (Knocke et al 1990).

Tabell 3. Reaktioner för FeII och MnII med olika oxidationsmedel och teoretisk reaktionsstökiometri. (Knocke et al 1990)

Metal/Oxidant	Reaction	Stoichiometry
1. Fe(II)		
O ₂ (aq)	$2\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 4\text{H}^+$	0.14 mg O ₂ /mg Fe
O ₃ (aq) $\rightarrow$ O ₂ (aq)	$2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 (\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{aq}) + 4\text{H}^+$	0.43 mg O ₃ /mg Fe
HOCl	$2\text{Fe}^{2+} + \text{HOCl} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{Cl}^- + 5\text{H}^+$	0.64 mg HOCl/mg Fe
ClO ₂ $\rightarrow$ ClO ₂ ⁻	$\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{ClO}_2^- + 3\text{H}^+$	1.20 mg ClO ₂ /mg Fe
KMnO ₄	$3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{MnO}_2 (\text{s}) + 5\text{H}^+$	0.94 mg KMnO ₄ /mg Fe
2. Mn(II)		
O ₂ (aq)	$\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+$	0.29 mg O ₂ /mg Mn
O ₃ (aq) $\rightarrow$ O ₂ (aq)	$\text{Mn}^{2+} + \text{O}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+$	0.88 mg O ₃ /mg Mn
HOCl	$\text{Mn}^{2+} + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{Cl}^- + 3\text{H}^+$	1.30 mg HOCl/mg Mn
ClO ₂ $\rightarrow$ ClO ₂ ⁻	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+$	2.45 mg ClO ₂ /mg Mn
KMnO ₄	$3\text{Mn}^{2+} + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+$	1.92 mg KMnO ₄ /mg Mn

5.1 Oxidation med luftning

En vanlig metod för att avlägsna järn och mangan från vatten vid större anläggningar är genom luftning och oxidation med syre och därefter filtrering genom sandbädd. Luftningen kan utföras på olika sätt, genom att finfördela vattnet i luften eller att låta vattnet rinna över ett kontaktmaterial med eller utan luftcirkulation. En vanlig metod är att pressa luft in i ett slutet filter. Vid normala pH-värden, 7-8.5, är oxidation av järn relativt snabb. De flesta grundvatten innehåller emellertid höga koncentrationer av koldioxid och har ett pH-värde lägre än 7. Vid luftning minskar koldioxidhalten och pH-värdet ökar. I praktiken kan man dock inte minska halten fri kolsyra längre ner än till 5-10 mg CO₂/l (Hedberg 1984). Jämviktssamband medför att vattnet som luftas bör ha en vätekarbonathalt över ca 30 mg HCO₃⁻/l för att få ett acceptabelt pH-värde.

Oxidationen av mangan vid luftning är mycket långsam vid svagt alkaliska pH-värden (Olson 1975, Robinson & Bredland feb.1968). Ett pH-värde på >9.5 erfordras för att få en acceptabel oxidationshastighet (O'Connor 1971, Robinson & Dixon nov. 1968).

Orsaken till att mangan är svårare att avlägsna med oxidation vid luftning än järn beror på den höga standardpotentialen för dess oxidationsreaktion i förhållande till järnets (Baozhen et al 1985, Stumm & Morgan 1981):

$$E^{\circ}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.29 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

Vid ökande pH kan siderit (FeCO_3) börja fällas ut i hårda vatten. Siderit är svårt att oxidera. Detta innebär att filter i avjärningsanläggningar ofta avskiljer FeCO_3 istället för $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Olson 1975). Lösligheten av MnCO_3 är högre än lösligheten av FeCO_3 . För att avlägsna mangan som MnCO_3 krävs $\text{pH} > 9.0$ (Cleasby 1975).

Robinson & Bredland (feb.1968) hävdar att det är svårt att avskilja järn med luftning, sedimentering och filtrering i vatten med en karbonatalkalinitet $< 50 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$. Oxidationshastigheten för järn ökar med ökande vätekarbonathalt (Robinson & Bredland feb.1968, Jobin & Ghosh 1972). Sung & Morgan (1981) menar att det är förändring av jonstyrkan som bidrar till detta förhållande. Ökning av pH-värdet genom kalkdosering till $\text{pH} > 8.5$ gav också en ökning av järnoxidationshastigheten.

Oxidation med luftning rekommenderas för vatten med höga järnhalter ($> 5 \text{ mg/l}$) (Wong 1984). Då vattnet innehåller höga manganhalter och organiskt material rekommenderas andra metoder.

5.1.1 Beskrivning av några anläggningar

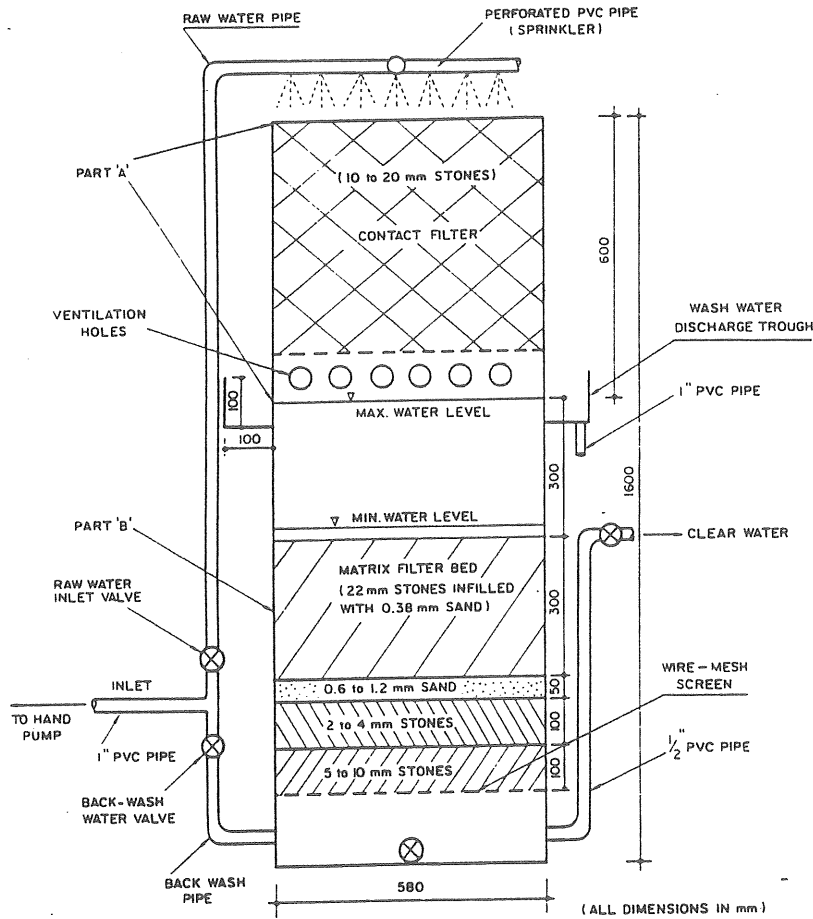
Vigneswaran & Joshi (1990) har studerat en anläggning för att ta bort järn och mangan i små kommuner på landet där grundvattnet används till dricksvatten och andra hushållsändamål. Det undersökta vattnet innehöll järn, mangan, suspenderat material, salter och bakterier. Vattnet hade hög alkalinitet och moderat hårdhet. Vattnet kunde också innehålla höga halter av organiskt material. Anläggningen bestod av två filtreringssteg, figur 3.

A. Kontaktfilter: Ett kontaktfilter består av grovt grus eller krossad sten med storleken 5-25 mm. Det fungerar som kontaktmedium för syreöverföring genom luftning och turbulens, vilket i sin tur medför oxidation av Fe och Mn.

B. Matrixfilter: Filtret består av sten, 22 mm, delvis blandad med sand, 0.38 mm. Detta medför att tryckförlusten blir liten eftersom en stor del av det suspenderade materialet avskiljs i den grova delen.

Råvattnet sprayas på toppen av det första filtret med hjälp av en sprinkler (perforerat pvc-rör). Ventilationshål sitter på filterbehållaren för att få luft som kan oxidera järn och mangan. Dessa hål tjänar även som utlopp för backspolningsvatten och överflödesvatten. Användning av den fina sanden i matrixfiltret är för att ta bort koliforma organismer. Filtreringshastigheten kontrolleras av en ventil nära renvattenavtappningen till 0.7 m/h. Backspolning gjordes i 20-25 minuter vid 3.5 m/h vilket motsvarade (15 l/min). Råvattnet innehöll 4.5-5.7 mg Fe/l och 1.3-1.6 mg Mn/l. Behandlat vatten innehöll 0.6 mg Fe/l och 0.36 mg Mn/l. Koliforma bakterier reducerades inte tillräckligt, varför klorering krävdes. För att minska järn- och manganhalterna ytterligare kan filtreringsdjupet ökas och filtreringshastigheten minskas. Filterbehållarens dimensioner framgår av figur 3.

CONSTRUCTION DETAILS :



Figur 3. Filtreringsenhet enligt Vigneswaran & Joshi (1990).

Andra metoder för att få en effektiv luftning och oxidation vid järn- och manganavskiljning är att öka gasöverföringsytan. Detta har utnyttjats i den s k "overland flow"-metoden, där vattnet får rinna över en markyta vilket medför en stor kontaktyta med luften (Zirschky & Carlson 1984). Grundvattnet leddes ut på en 100 m lång, 17°-igt lutande slänt. Vattnet leddes till slänten genom perforerade rör. Längst ner i slutningen infiltrerade vattnet i bassänger där eventuellt kvarvarande utfällt järn filtrerades bort. Fällning på sandytan i bassängerna bortfördes 1 gång/år. Sanden byttes ut vartannat år.

En annan metod för att öka gasöverföringsytan är beskriven av Nilsson (1991), där en cyklon placerats i hydroforen. Inkommande vatten passerar cyklonen vars uppgift är att slå sönder vattnet till små droppar och syresätta det med hjälp av luft från en luftkudde som finns i tanken.

5.2 Oxidationsmedel

För vatten som innehåller mangan krävs ofta tillsats av oxidationsmedel för att öka oxidationshastigheten för mangan. Olika oxidationsmedel kan användas, såsom kaliumpermanganat, klor, hypoklorit, klordioxid och ozon. Nämnade oxidationsmedel kan också användas då ett järn- och manganhaltigt vatten innehåller organiskt material.

5.2.1 Klor, hypoklorit

Klortillsats före filtreringen rekommenderas för vatten som innehåller järn (>2 mg/l) och mangan (Wong 1984). Klorgas eller hypoklorit kan användas. Teoretiskt behövs 0.62 mg klor för att oxidera 1 mg FeII och 1.3 mg för att oxidera 1 mg MnII. Både järn och mangan avlägsnas effektivt vid $\text{pH} > 8.5$ (Wong 1984). Enligt Kothari (1988) krävs ett pH-värde mellan 6.8 och 8.4 för att få en bra oxidation. Knocke et al (1990) hävdar att pH-värdet bör vara större än 9 för att få en acceptabel oxidationshastighet av MnII. Därför pH-justeras ofta vattnet med kalcium- eller natriumhydroxid (Wong 1984). Lämpligt pH-värde för oxidation ligger alltså nära ZPC-punkten för järnhydroxid (pH 8-8.5) men mycket högre än ZPC för mangandioxid (pH 2.8-4.5). Därför får mangandioxid en hög negativ laddning. Det är därför nödvändigt att minska denna negativa laddning och de repulsiva krafterna, för att erhålla bra koagulering och flockning, som erhålls genom kollision av kolloidala partiklar, vilka annars är för små för att stanna i filtermaterialet. Detta fenomen visades av Wong (1984) vid filtreringsförsök med $0.45 \mu\text{m}$ membranfilter. Vid höga pH passerade MnO_2 genom filtret. Eftersom mangandioxiden har egenskapen att kunna adsorbera oorganiska katjoner från vattenlösningen i närvaro av tillräckligt hög katjonkoncentration, som leder till laddningsreduktion och destabilisering av kolloiden, är det en fördel att öka kalciumkoncentrationen. Man måste dock avpassa pH och kalciumkoncentrationen så att inte utfällningsproblem erhålls i filtret. Lämpligt filtermaterial är 0.5-0.7 mm sand och 1.0-1.5 mm antracit (Wong 1984).

Det finns emellertid nackdelar med användning av klor respektive hypoklorit som oxidationsmedel:

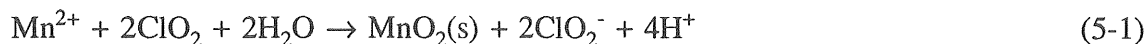
- doseringsmängden av klor måste vara högre än teoretisk mängd
- oxidationen är inte alltid effektiv om mangan är organiskt bundet
- klororganiska föreningar kan bildas vilka orsakar smak- och luktproblem och har visat sig vara cancerframkallande vid djurförsök (Knocke et al 1990, Kothari 1988).

Under de senaste 10-15 åren har man begränsat användandet av klor som oxidationsmedel eftersom man har betonat den negativa effekten med bildning av klororganiska föreningar (Knocke et al 1990).

5.2.2 Klordioxid

Klordioxid är ett starkt oxiderande ämne som snabbt oxiderar järn och mangan (Humphrey & Eikleberry 1962). Bäst resultat erhålls när pH-värdet är >7.0 (Griffin 1960, O'Connor 1971). Knocke et al (1987) fann att en bra avskiljning av oxiderat mangan erhöles vid $\text{pH} > 5.0$.

Knocke et al (1990) har studerat oxidation av järn och mangan med klordioxid. En ökning av ursprunglig MnII-halt medför en ökning av oxidationshastigheten. Även ökning av pH-värdet medför en kraftig ökning av oxidationshastigheten för mangan. Temperaturen påverkar också oxidationsförloppet. En temperaturökning från 4°C till 25°C gav en kraftig ökning av oxidationshastigheten. Speciellt märkbart var detta vid låga pH-värden, se figur 4. Oxidationen av Mn^{2+} med klordioxid följer reaktionen:

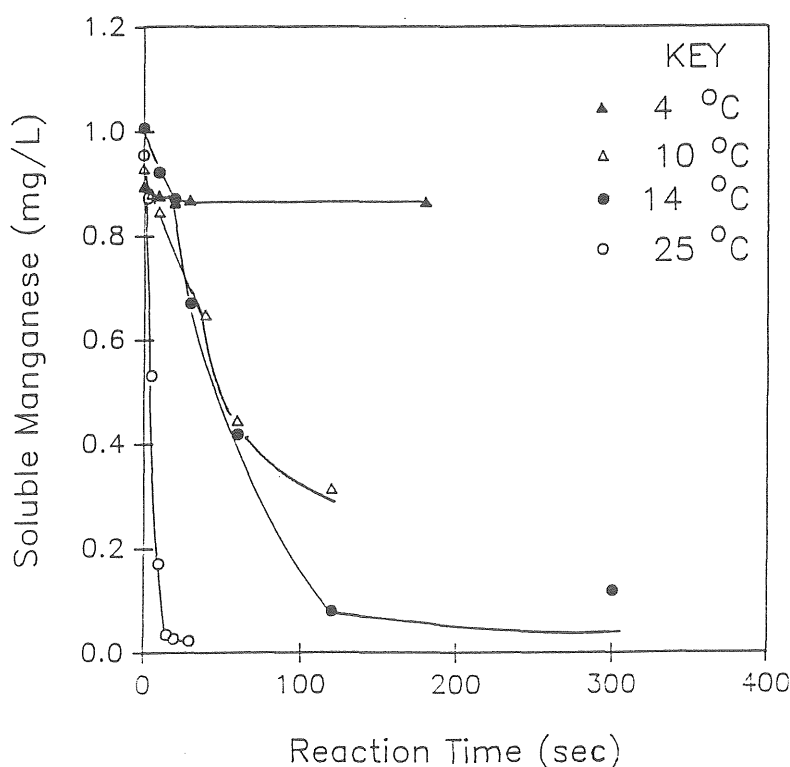


Man får alltså inte en fullständig reduktion till Cl^- . Detta medför att en hög dosering av klordioxid krävs för Mn-oxidation och att en resthalt av klorit erhålls vilket medför minskad användning av klordioxid för manganoxidation. Även vid järnoxidation övergår klordioxiden till klorit, se tabell 3.

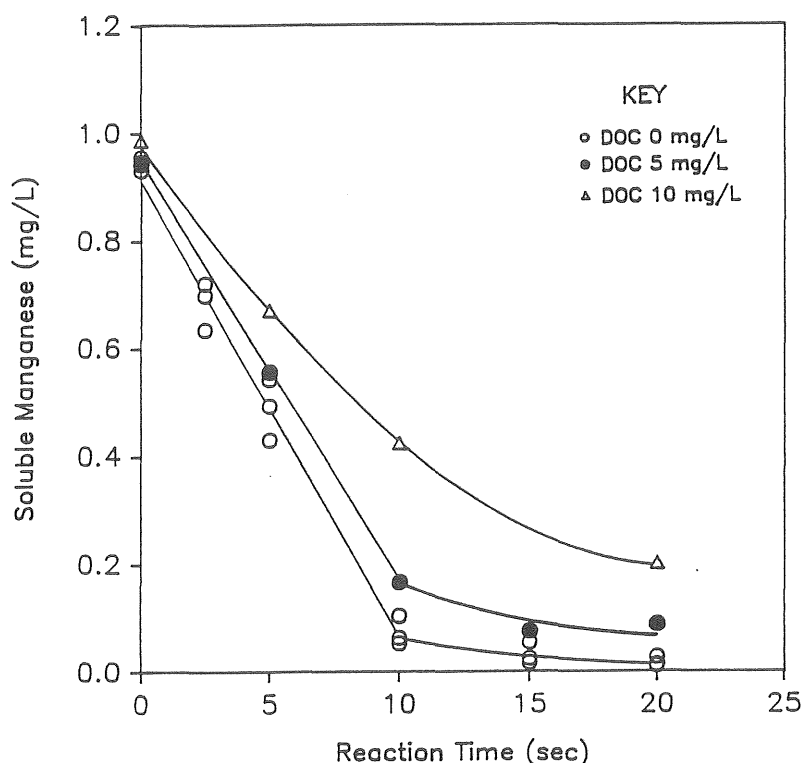
Försök med oxidation av mangan i närvaro av humussyror visar att oxidationshastigheten minskar vid ökande halt DOC (löst organiskt kol), figur 5.

Oxidationen av järnII med klordioxid är extremt snabb. Även vid låg temperatur oxiderades det mesta järnet på mindre än 2-3 sekunder. Järn komplexbundet till organiskt material är däremot svårt att oxidera med klordioxid.

Knocke et al (juni 1991) visar att vid närvaro av organiskt material minskar oxidationshastigheten för järn kraftigt jämfört med mangan. Detta pga att järn komplexbinds med humussyror starkare än mangan.



Figur 4. Temperaturens inverkan på manganoxidation med klordioxid vid pH 5.5 och $\text{DOC} < 1 \text{ mg/l}$ (DOC =disolved organic carbon) (Knocke et al 1990).

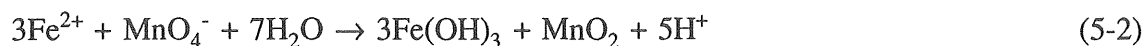


Figur 5. Manganoxidation med kloridioxid i närvaro av olika koncentrationer av humussyra vid 25°C och pH 6.3 (Knocke et al 1990).

5.2.3 Kaliumpermanganat

Kaliumpermanganat kan användas för att oxidera järn och mangan i vattenbehandlingsanläggningar. Järn oxideras snabbt vid pH-värden över 5.5. Vid en reaktionstid på 0.1 sekund minskar järnhalten från 2 mg/l till <0.1 mg/l (Knocke et al 1990). Permanganat oxiderar snabbt löst Mn^{2+} i ett pH-intervall på 7.2-8.3 (Adams 1960, Griffin 1960). Kaliumpermanganat är ett starkare oxidationsmedel än klor och klorföreningar och är dessutom luktlöst samt avger inga hälsofarliga ångor (Kothari 1988).

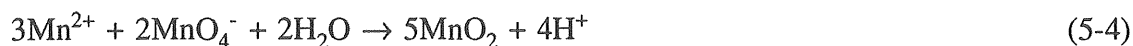
Teoretiskt räcker 1 mg/l $KMnO_4$ till att oxidera 1.06 mg/l Fe^{2+} till Fe^{3+} .



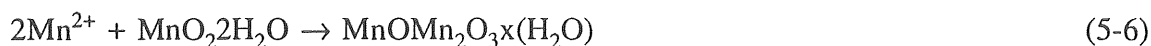
I verkligheten behövs dock en mindre mängd, om inte andra permanganatförbrukande ämnen är närvarande. Den teoretiska mängden går endast åt om allt eller en del av järnet är organiskt bundet. En del av oxidationen sker nämligen på grund av katalytisk oxidation på ytan av MnO_2 (Humphrey & Eikleberry 1962).



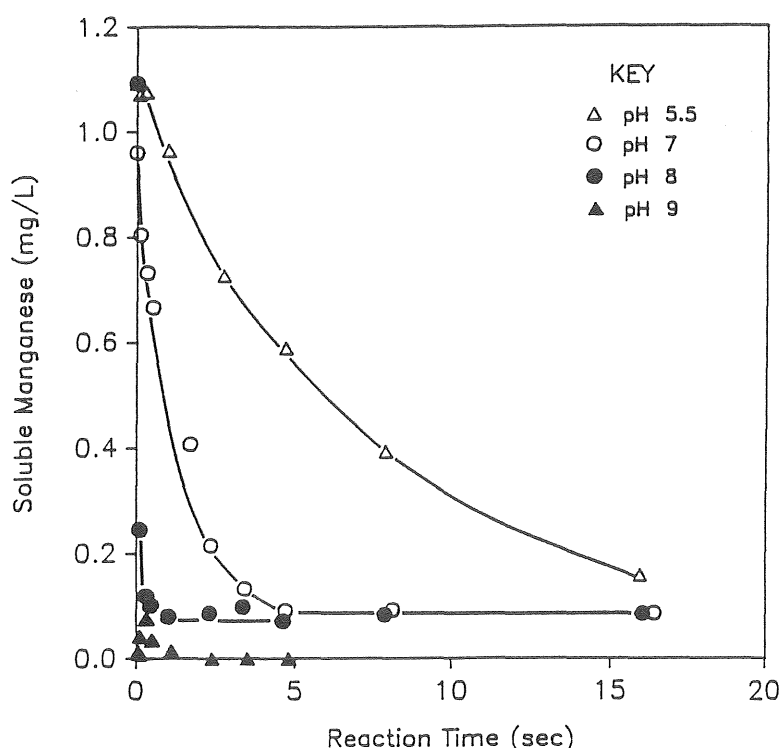
För oxidation av Mn^{2+} krävs teoretiskt 1 mg $KMnO_4$ /l till 0.52 mg Mn^{2+} /l.



Även för mangan krävs mindre mängd i verkligheten om inte andra permanganatförbrukande ämnen är närvarande och om mangan inte är organiskt bundet (Cleasby 1975, Humphrey & Eikleberry 1962, Knocke et al juni 1991). Den autokatalytiska oxidationen på manganoxidytan kan ske på följande sätt (Humphrey & Eikleberry 1962):

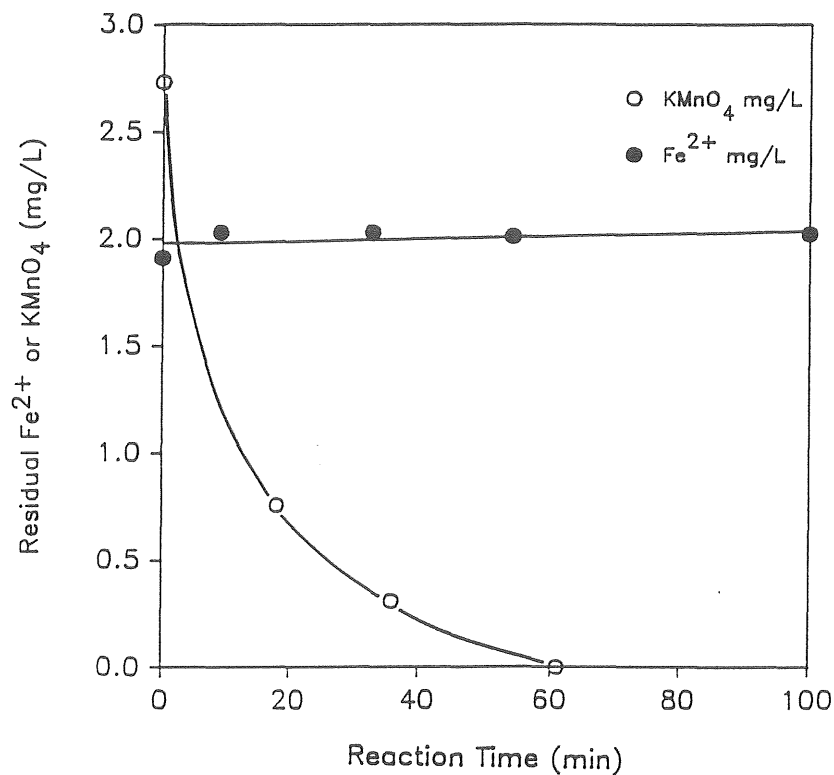


Oxidationshastigheten för Mn^{2+} med kaliumpermanganat ökar med ökande ursprungshalt av Mn^{2+} och minskar vid minskande temperatur (Knocke et al 1990). Knocke et al (1990) visar i figur 6 hur oxidationen av Mn^{2+} med kaliumpermanganat varierar med pH-värdet. Vid försöken användes en kaliumpermanganatdosering som var 105% av beräknad teoretisk mängd. Svagt basiskt pH, 7.5-8.0, är att föredra för att slippa bildning av kolloidalt MnO_2 (Cleasby 1975).

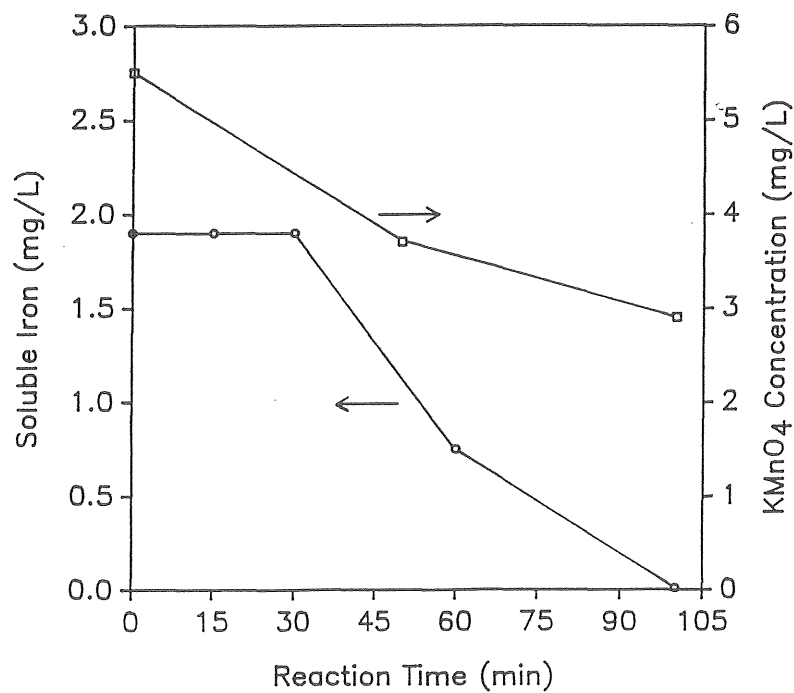


Figur 6. Inverkan av pH-värde på manganoxidation med kaliumpermanganat vid 25°C och DOC < 1 mg/l (Knocke et al 1990).

Järnoxidationen med kaliumpermanganat är mycket snabb vid frånvaro av organiskt material. Oxidationshastigheten minskar däremot om vattnet innehåller organiskt material eftersom komplexbundet järn är mycket resistent mot oxidation med kaliumpermanganat. Figur 7 och 8 visar hur humussyra respektive fulvo syra påverkar oxidationen av Fe^{2+} med kaliumpermanganat. Järnet komplexbinds starkare ju högre molvikten på den organiska syran är (Knocke et al 1990). Påverkan av temperatur och pH har liten betydelse (Knocke et al juni 1991).



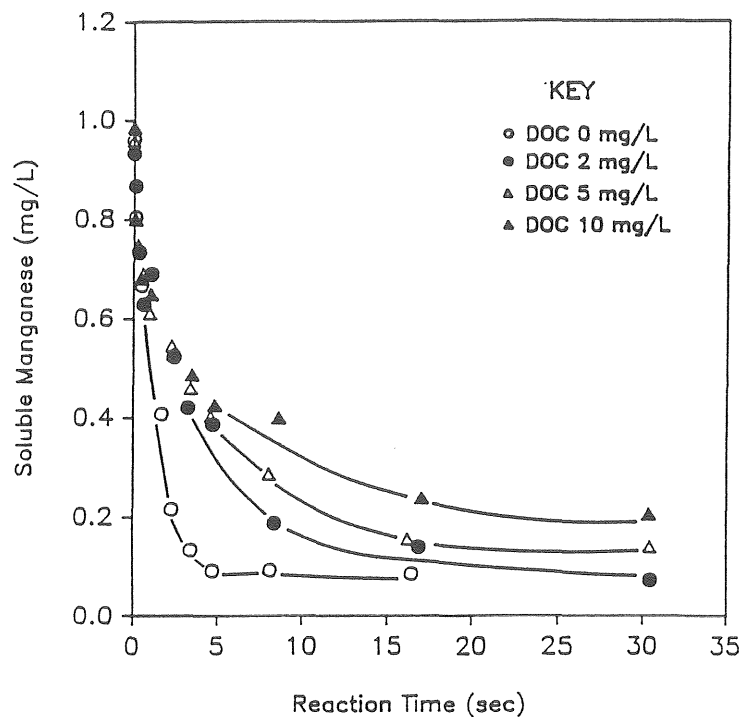
Figur 7. Förhållande mellan löst järn och kaliumpermanganat i vatten med 5 mg DOC/l i form av humussyra vid 25°C och pH 6.5 (Knocke et al 1990).



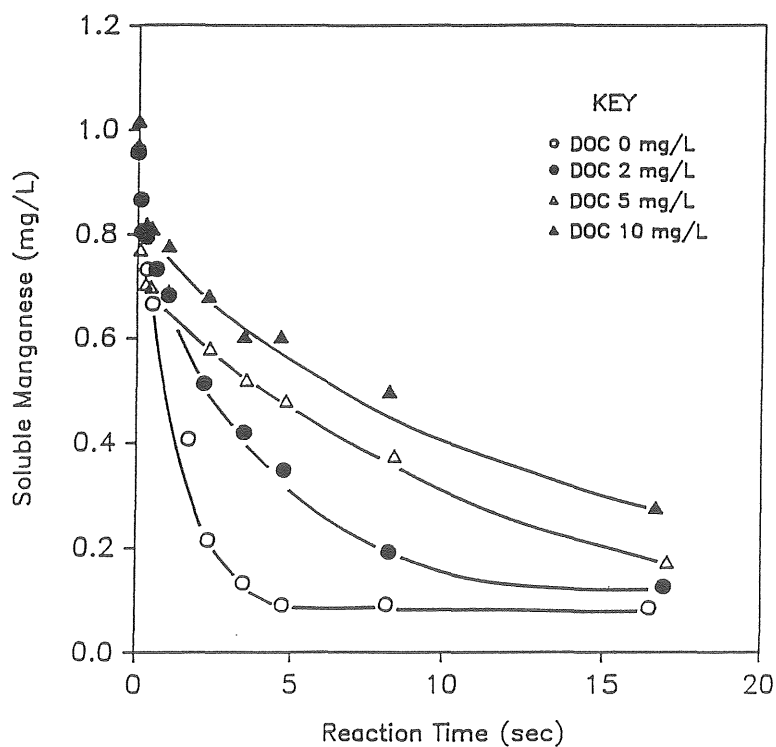
Figur 8. Förhållande mellan löst järn och kaliumpermanganat i vatten med 3 mg DOC/l i form av fulvo syra vid 25°C och pH 6.5 (Knocke et al 1990).

Organiskt material minskar också oxidationshastigheten för mangan med

kaliumpermanganat, se figur 9 och 10 (Knocke et al 1990, Knocke juni 1991).



Figur 9. Manganoxidation med kaliumpermanganat i närvaro av olika koncentration av humussyra vid 25°C och pH 7.0 (Knocke et al 1990).



Figur 10. Manganoxidation med kaliumpermanganat i närvaro av olika koncentration av fulvosyra vid 25°C och pH 7.0 (Knocke et al 1990).

Lämpligt är att oxidera järn med luft före kaliumpermanganatdoseringen för att inte förbrukningen ska bli för hög. I hårda alkaliska vatten är det en fördel att avskilja järn som FeCO_3 än som Fe(OH)_3 eftersom det är lättare att filtrera och medför mindre tryckförlust. Därför bör kemikalietillsättning för oxidation av Mn^{2+} tillsättas efter FeCO_3 -utfällning. Eftersom Mn^{2+} snabbt oxideras av kemiska oxidationsmedel bör dessa tillsättas precis före filtreringen så att MnO_2 fälls ut i filtret där det katalyseras av tidigare avsatt MnO_2 på ytan av filtermaterialet (Cleasby 1975).

5.2.4 Ozon

Ozon är effektivt för att oxidera järn och mangan i vatten (Baozhen et al 1985).

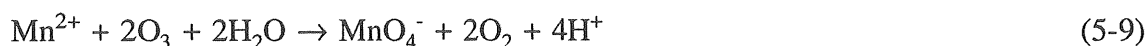
Järn oxideras enligt reaktionen (Knocke et al 1990):



Järnhydroxiden avskiljs genom filtrering.

Cromley & O'Connor (1976) har studerat oxidation av både komplexbundet och icke komplexbundet järn med ozon. Ozon är mycket effektivare på att oxidera icke komplexbundet järn än vanligt syre. Däremot leder ozonering av vatten med organiskt material till organiska biprodukter som har en hög järnkomplexbindningskonstant (Knocke et al 1990).

Mangan oxideras enligt reaktionerna:



Oxidationshastigheten ökar med ökande pH (Knocke et al 1990). Den bildade mangandioxiden hydratiseras vanligen till MnO(OH)_2 , vilken avskiljs genom filtrering. Vid höga ozondoser, $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+} \geq 1.78$, oxideras mangan till MnO_4^- som inte kan avskiljas med filtrering (Baozhen et al 1985, Kjos et al 1973). Permanganatjonen avskiljs istället genom katalytisk reduktion till MnO_2 .

Knocke et al (1990), Legube et al (1988) och Paillard et al (1989) visar att, i närvaro av DOC, erfordras en högre ozondosering för att få en effektiv avmanganisering, eftersom DOC förbrukar ozon. Paillard et al (1989) anser att alkaliniteten har betydelse vid avmanganisering med ozon. En bra avskiljning erhålls vid pH 8.3 i närvaro av DOC och en alkalinitet på minst 120 mg CaCO_3/l . Vid låg alkalinitet sönderdelas troligen O_3 snabbare och producerar ett större antal fria radikaler som oxiderar organiskt material. Med högre alkalinitet minskar bildningen av fria radikaler och mer ozon är kvar för oxidation av mangan.

Metoden fungerar bäst om ozoneringen kombineras med ett filter där autokatalytisk reaktion erhålls så att manganoxid bildas och kan avskiljas (Baozhen et al 1985, Weng et al 1986).

5.2.5 Väteperoxid

Knocke et al (1990) har studerat oxidation av järn och mangan med väteperoxid. Ingen märkbar oxidation av MnII erhöles med väteperoxid mellan pH 5.5 och 8.5. Oxidation av icke komplexbundet järn gick snabbt i pH-intervallet 5-7, dock ej lika snabbt som för ovan diskuterade oxidationsmedel. Oxidationshastigheten ökade med ökande pH. Fullständig oxidation erhöles efter 5 sekunder vid pH 7, medan en tid på 3-5 minuter krävdes vid pH 5.5. Ökning av H_2O_2 över teoretisk mängd gav en snabbare oxidation. Även ökande temperatur gav ökad oxidationshastighet. Järn komplexbundet till organiskt material är svårt att oxidera med H_2O_2 . En möjlighet är att använda väteperoxid i kombination med kaliumpermanganat. Genom att först dosera H_2O_2 erhöles järnoxidation, därefter tillsätts permanganat för manganoxidation.

5.3 Katalytisk oxidation

Katalytisk oxidation är en ofta använd process när det gäller att avskilja järn och mangan från vatten. Eftersom några manganoxider har katalytiska egenskaper kan de utnyttjas för katalytisk oxidation. Oxidationsprocessen är en heterogen autokatalytisk process i vilken ett filter används för att avskilja bildad mangandioxid och järnhydroxid. Samtidigt fungerar filtret som en reaktor i vilken god kontakt erhöles mellan vätska och katalysator (Graveland & Heertjes 1975).

Principen för katalytisk oxidation är att ett oxidationsmedel tillsätts vattnet som sedan filtreras genom ett filter som innehåller det katalyserande ämnet. Vid tillräcklig uppehållstid fås ett vatten med Fe- och Mn-halter som ligger under rekommenderade gränsvärden. Reaktionen sker snabbt redan vid pH-värden så låga som 6.5. Järn och mangan utfälls på filtermaterialet, detta påverkar inte effekten på filtermaterialet men ändrar kornstorleken. Beroende på halten järn och mangan i vattnet och frekvensen backspolningar kommer kornstorleken att öka eller minska (Briggs, Souter 1993).

Manganavskiljning med katalytisk oxidation och egenskaper hos det bildade oxidskiktet har beskrivits av flera författare (Drever 1988, Graveland & Heertjes 1975, Kessick & Morgan 1975, Knocke et al 1988, Knocke et al juni 1991, Knocke et al aug 1991, Lloyd et al 1983, Morgan & Stumm 1964, Murray 1973, Pankow & Morgan nov.1981, Posselt et al 1968, Sung & Morgan 1981, Weng et al 1986).

En autokatalytisk reaktion kan beskrivas som en kedja reaktionsmekanismer (Graveland & Heertjes 1975, Knocke et al aug. 1991).

1. Transport av reaktanter från vätskefasen till katalysatorytan
2. Adsorption av en eller flera reaktanter på ytan
3. Kemisk reaktion på ytan
4. Desorption av en eller flera produkter från ytan
5. Transport av en eller flera reaktionsprodukter till vätskan

Adsorptions- och desorptionsprocesserna är snabba jämfört med de andra processerna. Enligt Graveland & Heertjes (1975) är katalysatorn av typ $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Den enda sta-

bila oxiden är MnO_2 , varför det katalytiska skiktet kommer att oxideras vidare till MnO_2 som inte har några katalytiska egenskaper. MnO_2 adsorberar däremot Mn^{2+} starkt, se avsnitt 4.2.

Knocke et al (1988) påpekar också att oxidationsstadiet av mangan i det katalytiska skiktet har stor betydelse för avmanganiseringen. Även pH-värdet har stor betydelse för förloppet (Knocke et al 1988, aug 1991). Vid $\text{pH} < 9$ adsorberas Mn^{2+} till MnO_2 utan oxidation enligt Morgan & Stumm (1964).

Knocke et al (aug. 1991) hävdar att vid frånvaro av oxidationsmedel erhålls Mn^{2+} -minskning endast pga adsorption. Vid undersökningen fanns det inget som vittnade om auto-oxidativ reaktion mellan adsorberad Mn^{2+} och $\text{MnO}_x(\text{s})$ på ytan.

Weng et al (1986) har gjort försök med oxidtäckta filtermaterial. Vid användning av ny antracitkol och sand i en försöksanläggning erhöles oacceptabla resultat på manganavskiljning. När filtermaterialet hade åldrats och erhållit ett MnO_x -ytskikt erhöles effektiv manganavskiljning. Oxidskiktet kunde regenereras med HOCl eller KMnO_4 vid backspolning.

Det finns tre typer av katalytiskt filtermaterial för avskiljning av järn och mangan, Manganese Greensand, Birm och mangandioxid. I följande avsnitt redogöres för dessa.

5.3.1 Manganese Greensand

Manganese Greensand är en produkt som erhålls genom behandling av glaukonit. Glaukonit är ett silikatmineral $(\text{K}, (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ som bildar små gröna korn i marina sedimentära bergarter (Focus Materien 1979).

Den glaukonitiska grönsanden behandlas med kaliumpermanganat för att bilda ett ytskikt av MnO_2 . Den behandlade grönsanden är ett purpursvart filtermaterial som vid användning i slutna tryckfiltersystem minskar järn, mangan och vätesulfid till acceptabla nivåer. Manganese Greensand kan även användas i öppna gravitations-system (Nilsson 1992).

Löst järn och mangan oxideras och fälls ut genom kontakt med manganoxider på ytan av Greensandmaterialet. Fällningen filtreras och avlägsnas sedan genom backspolning (Clack Corporation 1993).

Eftersom den oxiderande kapaciteten hos massan förbrukas måste den regenereras med kaliumpermanganat för att förnya ytskiktet. Om massan ej regenereras i tid kommer bildad manganoxid att "ätas av" och manganhalten på utgående vatten kan bli högre än i inkommande vatten. Det är sedan svårt eller omöjligt att återställa massan (Nilsson 1992, Humphrey & Eikleberry 1962). MnO_2 är stabilt men MnO löses och följer med vattnet ut. Regenereringen kan ske både kontinuerligt och intermitt (Inversand Company). Kontinuerlig regenerering rekommenderas för brunnsvatten där avjärning är huvudintresset med eller utan närvaro av mangan. I allmänhet innebär det KMnO_4 -dosering, ibland i kombination med klor, direkt till råvattnet före

enheten med Manganese Greensand.

Intermittent regenerering rekommenderas för brunnsvatten där endast mangan med små mängder järn skall tas bort. I detta fall blir tryckfallet mindre eftersom mangan avlägsnas genom kontaktoxidation på filtermaterialet. Detta resulterar i större partikelstorlek på massan. När det blir för mycket avlägsnas det fysikaliskt genom backspolning (Inversand Company).

Kontinuerlig regenerering med oxidationsmedel kan vara negativt om tillsatsen görs direkt före filtret. Detta medför nämligen att kolloidalt MnO_x bildas vilket ofta kan vara svårt att avskilja i filtret. Det är bättre att regenerera filtret intermittent vid backspolning (Knocke et al aug 1991). Enligt Humphrey & Eikleberry (1962) kan kontinuerlig regenerering användas i ett filter som innehåller antracitfiltermaterial och Manganese Greensand. Då $KMnO_4$ hela tiden finns i systemet och detta är ett starkt oxidationsmedel erhålls även oxidation av organiska komplex av järn och mangan. Vätske-vätske-fas reaktioner är nämligen i allmänhet sett snabbare än vätske-fastfas reaktioner. I detta system fungerar Greensand som en slags buffert. Om $KMnO_4$ inte oxiderar allt Fe och Mn så gör Greensand det och om doseringen av $KMnO_4$ är för hög används överskottet till regenerering av Greensand.

Råvatten som har ett $pH > 6.2$ kan köras genom Manganese Greensand utan pH-justering. Vatten med lägre pH-värden bör justeras till 6.2-6.5. Om högre pH än 6.5 önskas på det behandlade vattnet bör alkali tillsättas efter filtret eftersom kolloider ibland bildas med järn och alkali vid $pH > 6.5$ (Inversand Company).

Riktlinjer angivna i produktinformation från Clack Corporation 1993 för användning av Manganese Greensand vid avskiljning av järn och mangan är:

- Total massakapacitet: Järnavskiljning, 500 gr/ft^3 (1.15 g Fe/l massa).
Järn- och manganavskiljning (för lika koncentration järn och mangan i vattnet), 400 gr/ft^3 (0.9 g Fe/l massa).
- Råvattnets pH-värde bör vara 6.2-8.8.
- Rekommenderat bäddjup är 31 inch (ca 0.8 m).
- Flöde 5 gpm/ft^2 (12 m/h).
- Spolhastighet bör vara 8-12 gpm/ft^2 (20-30 m/h).
- Maximal temperatur på råvattnet 80°F (26.7°C).
- Gränsvärde för järn eller mangan är 15 mg/l.
- Maximal halt H_2S på råvattnet är 5 mg/l.

Dessa riktlinjer är mycket specifika och något varierande värden anges ofta i olika informationskällor. Publicerade resultat från försök vid olika förhållanden saknas, varför behov av sådana undersökningar föreligger.

5.3.2 Birm

Birm är ett granulerat filtermaterial som används för avskiljning av järn och mangan.

Birm upptäcktes i slutet på 1930-talet. Den består av lätt silikatmineral med mangan-dioxidskikt, med en specifik vikt på mindre än 0.8 kg/dm^3 och en enhetlig partikelstorlek. Birm är en katalysator och förbrukas därför inte och kräver inga kemikalier för regenerering utan endast regelbunden backspolning och en viss syrehalt på råvattnet. Birm kan användas i antingen gravitations- eller tryckssystem (Hemp 1989, Hemp 1992).

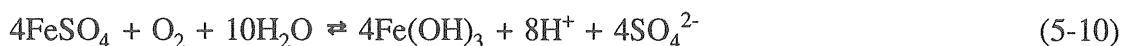
Birm är ett bra alternativ för att slippa kemikaliedosering vid vattenbehandlingen (Hemp 1989, Hemp 1992). Birm adsorberar både järn och löst syre på ytan. Detta medför nära kontakt så att olöslig järnhydroxid bildas. Birm:s oregelbundna och porösa uppbyggnad maximerar den katalytiska ytan.

Även mangan kan avskiljas om $\text{pH} > 7.5$. Ett pH mellan 8 och 9 är dock bäst. Man bör dock vara försiktig om järn är närvarande eftersom kolloidalt järn lätt bildas i detta pH-intervall (Hemp 1992).

Birm levereras i två olika kornstorlekar 0.61 resp. 0.49 mm. Den finare rekommenderas för system där backspolningshastigheten är begränsad (Clack Corporation 1993).

Riktlinjer för användning av Birm vid avjärning är enligt Hemp (1989):

- Löst syre i vattnet måste vara minst 15% av järninnehållet i mg/l. Högre syrehalter är positivt.
- $\text{pH} \geq 6.8$. Även om järnavskiljning fungerar vid lägre pH så minskar pH-värdet vid förloppet pga att järnkarbonat oxideras och koldioxid bildas. Lågt pH kan höjas med t.ex. kalcit eller Na_2CO_3 .
- Bikarbonatinnehåll eller alkalinitet (m-alk) skall vara minst dubbelt så hög som summan av sulfat- och kloridinnehåll. En snabbare reaktion erhålls i vatten med hög bikarbonathalt och en långsammare reaktion erhålls i salthaltiga vatten. Om vattnet innehåller en viss mängd sulfat bildas nämligen svavelsyra som blockerar vidare reaktioner.



- Det rekommenderas att det inte bör finnas H_2S i vattnet. Birm kan visserligen ta bort H_2S men svavelutfällningen är svår att få bort med backspolning och minskar därför effekten på filtret. Närvaron av H_2S visar också att det är alldeles för lite syre närvarande. Syreförbrukningen är 6 ggr högre för H_2S än för järn.
- Organiskt material bör inte överstiga 5 mg/l. Höga organiska halter förstör Birm och organiskt bundet järn avskiljs inte effektivt.
- Det får inte finnas olja i vattnet. Olja blockerar massan.
- Polyfosfat får inte användas före Birm-filtret.
- Klorering, om det är nödvändigt bör vara $< 0.5 \text{ mg/l}$.

- Temperaturen bör inte vara över 38°C. Birm:s förmåga att hålla syre minskar vid ökande temperatur.
- Rekommenderat gränsvärde för järn är 10 mg/l. Vid högre halter krävs täta backspolningar. För-oxidation och för-filtrering i multibädd eller multimediebädd ökar behandlingsområdet. Backspolning med filtrerat vatten rekommenderas vid höga järnhalter.
- Rekommenderat bäddjup är 0.7-0.9 m.
- Flödet bör vara 9-12 m/h. Intermittent flöde kan vara något högre.
- Spolhastigheter bör vara 19.5-24 m/h för finare Birm och 24-30 m/h för normal Birm. Spolhastigheten bör vara så hög att bädden expanderas minst 35%. Ett kort medströmsflöde efter backspolningen är positivt eftersom bädden då sätter sig.
- Total kapacitet begränsas vid 0.9-1.1 g järn/l massa. Birm:s kapacitet förbrukas inte.

Eftersom Birm är katalytiskt kommer järn att oxideras så länge manganoxiden är fri mot vattenflödet. Fällningen som bildas flockas. Krafterna som håller ihop flocken är ganska svaga och högt flöde eller tryckfall kan tvinga flocken genom filtret. Backspolning bör därför ske innan tryckfallet blir för stort.

5.3.3 Mangandioxid

Mangandioxids förmåga att katalysera reaktionen mellan syre och järn har varit känt sedan länge. På 1930-talet försökte man att använda naturlig mangandioxid (pyrolusite) som filtermaterial. Problem uppstod dock vid rengöring av bädden pga den höga specifika vikten (1.9 kg/dm^3) (Hemp 1989).

Detta har dock utvecklats något på senare år, då man börjat använda mangandioxid-filtermaterial som produceras från ett mineral speciellt utvalt för dess katalytiska aktivitet och med en kornstorlek mellan 0.355 och 0.850 mm. Denna storlek är vald med hänsyn till olika specifik vikt hos mangandioxid och silikatsand. Mangandioxiden placeras ovanpå sandbädden och backspolas tills det är fullkomligt blandat. Detta är viktigt för att vattnet skall komma i kontakt med så mycket mangandioxid som möjligt och för så lång tid som möjligt (Souter 1993).

Vid blandning av sand och mangandioxid erhålls en manganavskiljning även på sandkornen, troligen pga ett skikt av MnO_2 som bildas på sandkornen vid drift.

Vattnet som ska behandlas bör luftas till 60% syremättnadsgrad. Vanligt för ett vatten med $\text{Fe} \leq 1.5 \text{ mg/l}$ och $\text{Mn} \leq 0.5 \text{ mg/l}$ är 20% MnO_2 och 80% sand samt en uppehållstid på 12 minuter (Briggs, Ahlsell produktinformation, Souter 1993).

5.4 Kemisk fällning

Med kemisk fällning menas metoder där en kemikalie doseras till vattnet som sedan bildar fällning med järn och/eller mangan som kan avskiljas vid filtrering.

5.4.1 Flockning med Al- eller Fe-salter.

Vatten som innehåller kolloidalt och humusbundet järn och mangan renas ofta genom koagulering med aluminiumsulfat och ibland även med ferrisalter (Vattenteknik 1992, Water Treatment Handbook 1973). Denna metod används dock framförallt vid kommunala ytvattenverk varför den inte behandlas närmare här.

5.4.2 Avhärdning genom kalkfällning och medfällning.

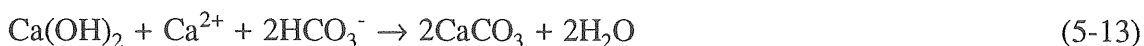
Kalkfällning kan användas för att avlägsna järn och mangan i vatten med hög halt fri kolsyra och vatten med hög karbonathårdhet. Med denna metod erhålls en fällning av olöst CaCO_3 enligt:



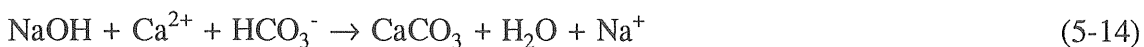
Järn och mangan faller i första hand ut som tvåvärda hydroxider. Vid syretillförsel oxideras dessa till Fe(OH)_3 resp. MnO_2 som filtreras bort (Vattenteknik 1992).

Van Dijk & Wilms (1991) har utvecklat en reaktor för avhärdning av vatten under bildning av pellets som består av kalciumkarbonat. Försök visade att Fe^{2+} och Mn^{2+} minskade pga medfällning. Järnhalten minskade vid ett tillfälle från 25 till 1 mg/l. Reaktorns uppbyggnad framgår av figur 11. Vatten och kemikalier (NaOH , Ca(OH)_2 eller Na_2CO_3) förs in i botten på en sandbädd med sådan hastighet att bädden fluidiserar. Kalciumkarbonat fälls ut på sandkornen, som då de uppnått en storlek på 1-2 mm tas ut och ny sand med diametern 0.2-0.6 mm tillförs.

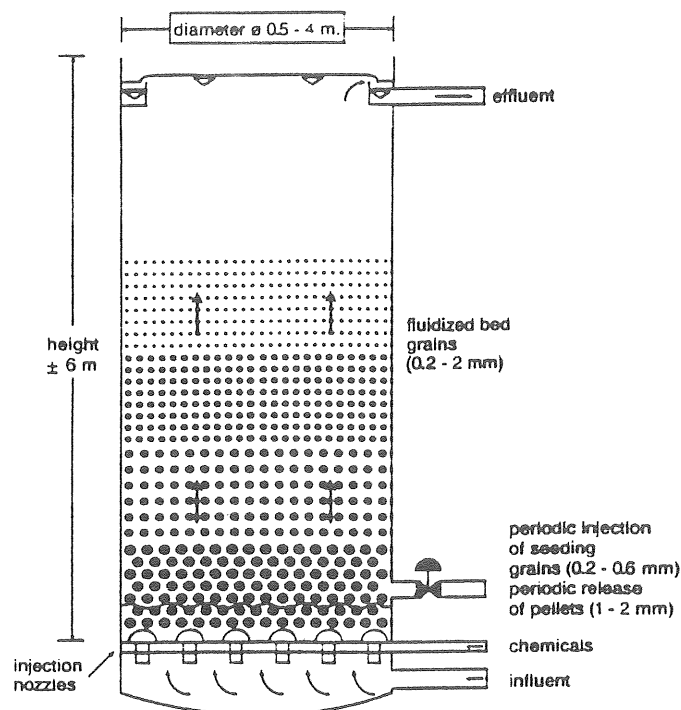
Val av kemikalier beror på råvattensammansättning. När kalciumhydroxid används leder reaktionen till en reduktion av C_T som är två gånger så stor som kalciumreduktionen.



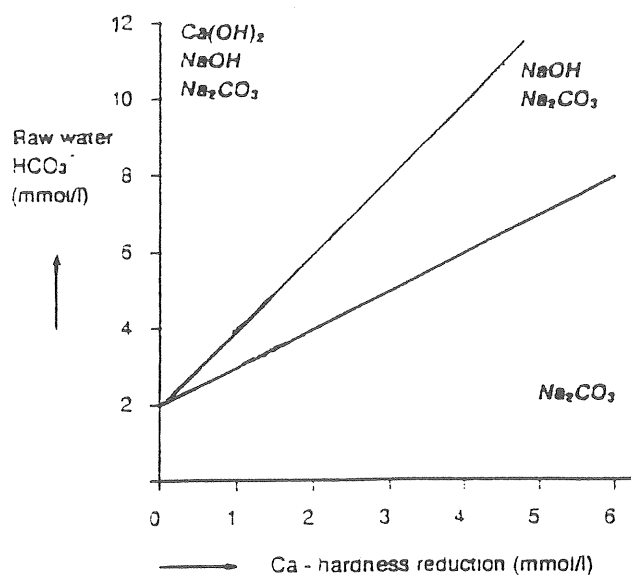
Med natriumhydroxid är reduktionen av C_T och Ca^{2+} lika.



Med natriumkarbonat erhålls ingen reduktion av C_T . Eftersom C_T i dricksvatten inte bör vara för låg har varje kemikalie sitt eget applikationsområde. Figur 12 visar lämpligt val av kemikalie.



Figur 11. Schematisk beskrivning av en pellets reaktor (van Dijk & Wilms 1991)



Figur 12. Val av avhärningskemikalier (van Dijk & Wilms 1991)

5.5 Adsorption

Två olika typer av filtermaterial kan användas för avskiljning med adsorption av järn och mangan. Dessa är aktivt kol och avsyrningsmassor.

5.5.1 Aktivt kol

Aktivt kol används framförallt som komplettering till andra behandlingsmetoder, speciellt då vattnet innehåller höga halter organiskt material. Effektiviteten hos aktivt kol beror på råmaterialet som använts, framställningsmetoder och partikelstorlek.

5.5.2 Avsyrningsmassor

Avsyrningsmassor av typ kalksten eller halvbränd dolomit (Hedberg 1983, Horkeby 1992) används ibland för att i kombination med avsyrring av vatten även reducera järn- och manganhalten (Baldauf 1986, Beeftink 1976, Börner 1961, Hamidi & Smith 1992, Hatva et al 1985, Jönsson 1984, Meijers et al 1979, Shablovskaya et al 1988).

Vattnet bör dock inte innehålla för höga järn- och manganhalter eftersom massan då blockeras och avsyrringseffekten avtar. Enligt Reijnen (1979) bör vattnet innehålla mindre än 0.2-0.3 mg järn/l och inget mangan vid användning av kalksten. Vid högre halter måste filtren kunna backspolas effektivt med luft och vatten. Enligt Lang & Bühl (1979) bör järn- och manganhalten ligga under 2.0 resp. 0.3 mg/l vid filtrering kalkstensmassa.

Börner (1961) använde dolomitiskt filtermaterial för att höja pH-värdet på vattnet och därmed få en bättre avskiljning av järn och mangan med luftning respektive dosering av kaliumpermanganat eller ozon.

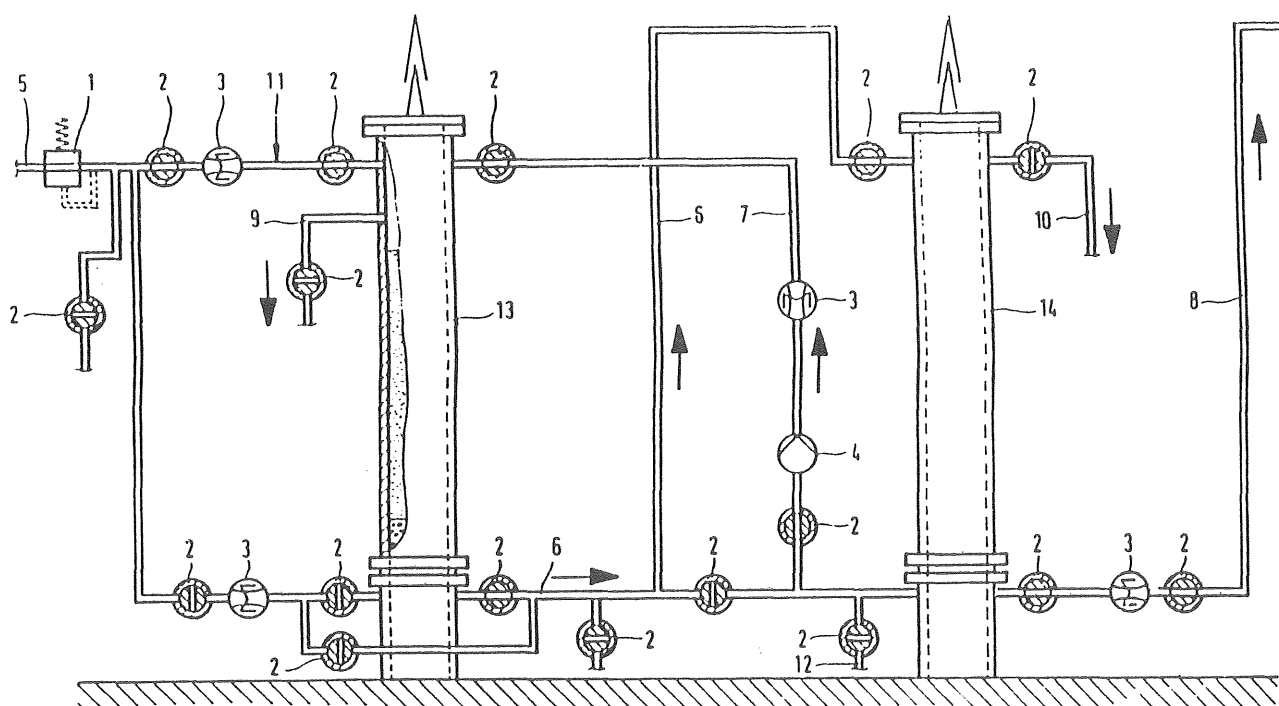
Hatva et al (1985) menar att en av de viktigaste faktorerna för utfällning av mangan är koncentrationen av HCO_3^- i vattnet. Om koncentrationen ökar när t.ex. kalksten används som filtermaterial, verkar mangan att falla ut lättare. Dessutom bidrager kalciumjonerna till att kolloidal mangandioxid slås ihop till större sediment- och filtrerbara partiklar.

Hamid & Smith (1992) har undersökt avskiljningen av mangan i vatten. Försöken utfördes genom att skaka vatten med 1 mg Mn/l med krossad kalksten, grus respektive krossat tegel. Avskiljningen av mangan vid pH 8.5 var 95% för kalksten, 82% för tegel och 60% för grus. Resultaten visade att fast material med ojämn yta och närvaro av karbonat gynnar manganutfällning i vatten jämfört med oxidation och utfällning med luftning.

Shablovskaya et al (1988) har gjort försök med krossad halvbränd dolomit, 1-3 mm, i snabbfilter för avsyrring och för att ta bort mangan, fosfat och fluorid. Vattnet som användes kunde innehålla manganhalter på 0.2-0.7 mg/l. Vid filtreringen erhöles från början positiva resultat endast vid låga filtreringshastigheter (lång uppehållstid). Filtreringshastigheten justerades därför till 8-10 m/h. En godtagbar avskiljning av mangan i form av oxid och hydroxid erhöles vid $\text{pH} \geq 9$. Hastighetskonstanten för

avmanganiseringen ökade med tiden, vilket enligt Shablovskaya beror på en spontan sönderdelning av organiska mangankomplex.

Baldauf (1986) har utvecklat en behandlingsanläggning för avsyring och reducering av tungmetaller, figur 13. Uppfinningen visar hur man med låg arbetsinsats kan avsyra ett vatten samtidigt som järn, mangan och aluminiumhalten minskas till ett värde som ligger under gränsvärden för tillåten halt i dricksvatten. Anläggningen består av två efter varandra kopplade filter. Det första filtret kan vara fyllt med aktivt kol, koks, kvartssand eller grus. Det andra filtret kan vara fyllt med kalksten, marmor eller halvbränd dolomit. Principen grundar sig på att en del av vattnet från avsyrningsfiltret förs tillbaka till det första filtret varvid pH-värdet där höjs och en metallutfällning möjliggörs. Detta i sin tur gör att problem med metallutfällningar i avsyrningsfiltret minskar. För att förbättra manganavskiljningen kan kaliumpermanganat doseras till råvattnet före första filtret och blandas med delströmmen från avsyrningsfiltret.



Figur 13. Schematisk beskrivning av behandlingsanläggning (Baldauf 1986)

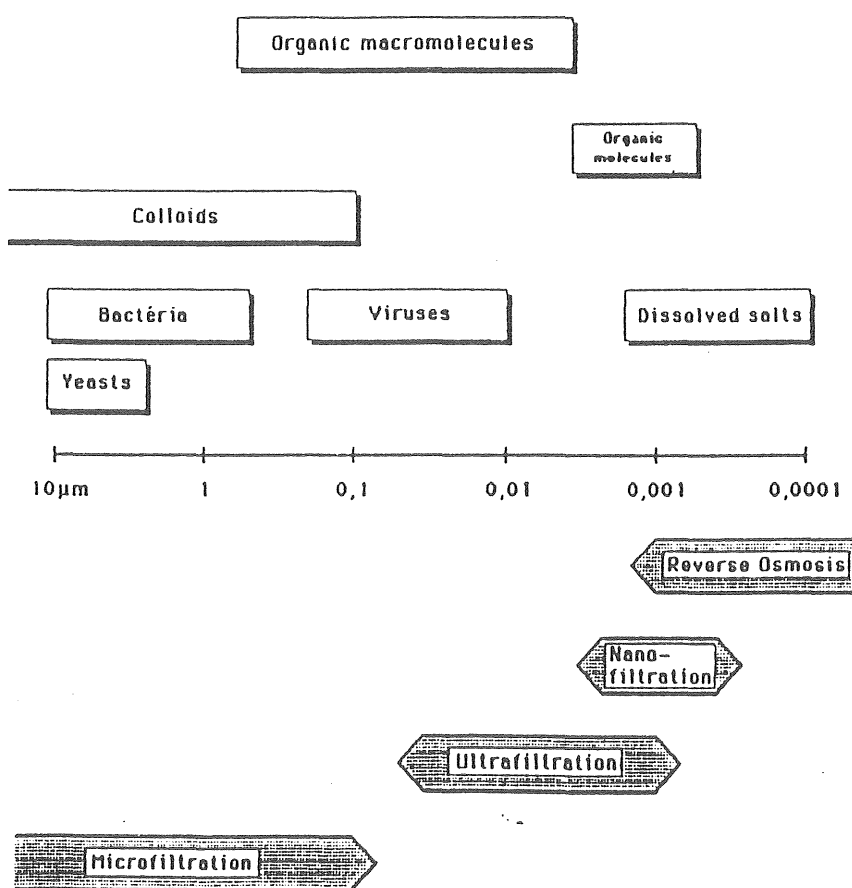
- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1 Ventil | 8 Renvatten |
| 2 Ventil | 9 Spolvattenledning |
| 3 Vattenrör | 10 Spolvattenledning |
| 4 Pump | 11 KMnO_4 -dosering |
| 5 Råvatten | 12 Utflöde |
| 6 Metalljonfritt vatten | 13 Metallreduceringsfilter |
| 7 Återflöde | 14 Avsyrningsfilter |

Jönsson (1984) har tagit fram en utrustning för avsyring samt reducering av järn och mangan i vatten, genom intensiv luftning och filtrering genom sand och halvbränd dolomit. Lufttillförseln sker via en syrepelare i anslutning till filterbehållaren. Vattnet syremättas i den syremättade luften varvid järn och mangan fälls ut och fastnar i filterbädden. För att maximera järn- och manganavskiljningen recirkuleras vattnet så att det luftas och filtreras flera gånger.

5.6 Membranteknik

Membranfiltrering används som separationsteknik inom flera områden. Till membranfiltreringsprocesserna räknas mikrofiltrering, ultrafiltrering, nanofiltrering och omvänd osmos. Skillnaden mellan de olika processerna ligger i storleken på de ämnen som avskiljs (Baier et al 1987, Bersillon et al 1990, van Dijk & Oomen 1980, Sikora et al 1989, Vattenteknik 1992). I figur 14 framgår storleksfördelningen för de olika metoderna.

Med membranteknik kan man avskilja kolloider från vatten utan att tillsätta kemikalier för koagulering.



Figur 14. Storleksfördelning på avskilt material för olika membranavskiljningsmetoder (Bersillon et al 1990)

5.6.1 Ultrafiltrering

Bersillon et al (1989) undersökte avskiljningen av järn och aluminium i vatten med ultrafiltrering. Halterna minskade efter filtreringen. Orsaken till detta är att de uppträder som kolloidala hydroxider. Tekniskt visar sig ultrafiltrering vara en metod att lösa problemen med aluminium, järn, mikroorganismer och troligen också mangan i vattnet enligt Bersillon et al.

5.7 Jonbyte

Jonbytesteknik kan användas för avskiljning av mindre mängder järn och mangan i vatten. Vilken typ av jonbytare man väljer beror på hur järn och mangan föreligger i vattnet, positiv jonform eller bundet till negativa humusföreningar.

5.7.1 Katjonbytare

En katjonbytare byter ut de positivt laddade järn- och manganjonerna i vattnet. Alsentzer (1963) påpekar vikten av att vatten som behandlas med jonbyte inte får komma i kontakt med luft eftersom de oxiderade metallerna då avsätts i jonbytaren. Klor och andra oxiderande ämnen bör enligt Alsentzer inte heller användas före jonbytaren. Om vattnet inte är klart måste det filtreras före jonbytaren.

5.7.2 Anjonbytare

Anjonbytare används för behandling av vatten som innehåller icke önskvärda negativa joner t.ex. sulfat-, nitrat- och humusföreningar (Hoell & Feuerstein 1986, Hongve 1989). Hongve (1989) använde en makroporös, starkt basisk, kloridbaserad anjonbytare för att avskilja humus från dricksvatten. Genom upplösning av granulerad kalksten i vattnet före jonbytaren ökas effektiviteten och kapaciteten av humusavskiljning. Ytterligare en fördel med upplösning av kalksten är att pH och alkalinitet ökar vilket motverkar korrosionsrisken pga ökad kloridhalt i vattnet. Fu & Symons (1990) visar att aquatiska organiska ämnen avskiljs både genom jonbyte och ytadsorption i anjonbytare. Högsvallande jonbytare med akryluppbyggnad avskiljer mer organisk substans än jonbytare med stel polystyrenuppbyggnad, även makroporösa sådana.

5.8 Övriga metoder

Förutom ovan beskrivna metoder att avskilja järn och mangan kan nämnas några andra metoder såsom anpassad brunnskonstruktion, utformning av speciellt filtermaterial, blandning av olika vatten och avskiljning med hjälp av bakterier.

5.8.1 Brunnskonstruktion

Kronqvist och Sundlöf (1991) har studerat behandling av sura brunnsvatten med förebyggande konstruktioner runt brunnen. För brunnar som försörjs med vatten från ytliga och tämligen tunna vattenförande lager kan ett s.k. kalkdike utnyttjas. Vattnet

till brunnen får passera ett dike nära brunnen som är fyllt med krossad kalksten och sand.

En annan metod är en s.k. markkalkbädd som kan användas för både borrhäls och grävda brunnar. I ett långsträckt schakt nära brunnen placeras perforerade rör. Schakten återfylls med kalksten och sand. Vattnet leds från en intagsbrunn genom markkalkbädden vidare till en samlingsbrunn från vilken vattnet går till konsumtion. Försöken visade också att en minskning av järn och aluminium erhöles i vattnet. Hur detta inverkar på kalkstensmaterialets effekt på längre tid (flera år) är dock oklart.

5.8.2 Turbulator

Metoden är utvecklad av Nilsson (1992). Principen för metoden är att en turbulator stör strömningen och FeII överförs till kolloidal form med positiv laddning. Därefter filtreras vattnet genom en filtermassa som består av en typ av pimpsten vilken är negativt laddad. Det kolloidala järnet avskiljs i hela filtret och inte bara i toppen. Massan är lätt ca 0.6 g/cm^3 . Den rengöres genom vattenbackspolning så att den expanderar. En nackdel är att massan påverkas av vissa andra ämnen i vattnet såsom jordgaser. Metangas bildar mycket små bubblor som blockerar pimpstenen genom att sätta sig i porerna.

5.8.3 Filtermaterial - HUFO

HUFO-filtermaterial är ett specialtillverkat tefatsliknande biobäddsmaterial i plast med diametern 180 resp. 90 mm (Nemeth & Elgemark 1992). Försök med det har utförts vid Gislaveds kommun där man jämfört olika bäddmaterial i kontaktbädden (förfilter) för omvandling och avskiljning av järn och mangan, innan vattnet genomgår infiltration. HUFO är ett material som underlättar rengöringen (utspolningen) av slam från kontakt bädden. Små HUFO visade sig vara något effektivare än stora.

5.8.4 Oxidation i marken - VYREDOX

Hatva et al (1973) beskriver VYREDOX-metoden som grundar sig på oxidation och utfällning av järn i marken. Praktiskt utförs detta genom att pumpa järnfritt, syremättat vatten ner i marken. Med den konstgjorda oxidationen bildas ett gränsskikt i marken där järn fälls ut och adsorberas på ena sidan (den oxiderade sidan) och är lösligt på den reducerade sidan. Denna gränsszon kan bestämmas genom att mäta pH och Eh. I gränsszonen har man hittat rikligt med järn- och manganbakterier.

Följande resultat erhöles vid undersökningen:

- Kvaliteten på grundvatten varierar i både vertikal och horisontell led.
- Gränsen mellan reducerat och oxiderat vatten är ofta mycket skarp och upptäcks ofta som en zon innehållande trevärt järn.
- Ute i fält kan denna gräns bestämmas med redoxpotential- och pH-mätning.
- Gränsen mellan reducerat och oxiderat grundvatten är ett område där järn- och manganbakterier tillväxer.
- Denna gräns kan bildas på konstgjord väg genom att pumpa syremättat vatten fritt från järn ner i jorden där grundvattnet är reducerat. Det reducerade vattnet som

innehåller järn penetrerar gränsen och järn och mangan adsorberas i zonen.

- Studier i försöksanläggningar har visat att ferrijärn som fälls ut i redoxzonen kan ta upp och avge syre på samma sätt som hemoglobin. Syre verkar inte delta direkt i oxidationen av järn. Exakta förloppet är enligt Hatva ännu så länge okänt.

5.8.5 Biologiska metoder

Olika typer av bakterier medverkar ofta vid oxidationsförloppen för järn och mangan (Diem & Stumm 1984, Emerson et al 1982, Hallbeck 1993, Hallberg 1988, Hatva et al 1985, Lindblad-Påsse 1986, Mouchet 1992, Nealson & Tebo 1980, Robinson & Summerford 1970, Viswanathan & Boettcher 1991). Avjärning av komplexbundet järn i grundvatten är svårt och kräver starka oxidationsmedel. Järnoxidationsbakterier såsom *Gallionella ferruginea* är kända för att oxidera järn och reducerar CO₂ till organiskt material (Viswanathan & Boettcher 1991). Viswanathan beskriver avjärningsförsök i en försöksanläggning som grundar sig på bakteriell avjärning. Anläggningen består av en reaktor med grus och bakterier efter vilken man har en uppehållstank där oxiderat järn får tid att hydrolyseras och bilda olösliga fällningar. Råvattnet som användes vid försöken hade en järnhalt på 2.5-3 mg/l. Man ifrågasatte pga den observerade stora tillväxten av bakteriepopulation i filterkolonen, om all energi för reduktion av koldioxid kommer från oxidation av FeII. Tre möjliga mekanismer för oxidation av FeII diskuteras.

1. *Gallionella* bryter ner järnorganiska komplex och oxiderar FeII. Med energin som därvid frigörs reduceras koldioxid och bildar organiskt material för celltillväxt. Koldioxid blir tillgängligt genom oxidation av organiskt material:



När komplexet brutits oxideras FeII enligt:



2. *Sphaerotilus* som är heterotrof, bryter ner järnorganiska komplex och använder det organiska ämnet som enda källa av kol och energi. När Fe²⁺ är fritt från organisk bindning, oxiderar *Gallionella*, som är autotrof, Fe²⁺ och använder bildad energi för reduktion av CO₂.

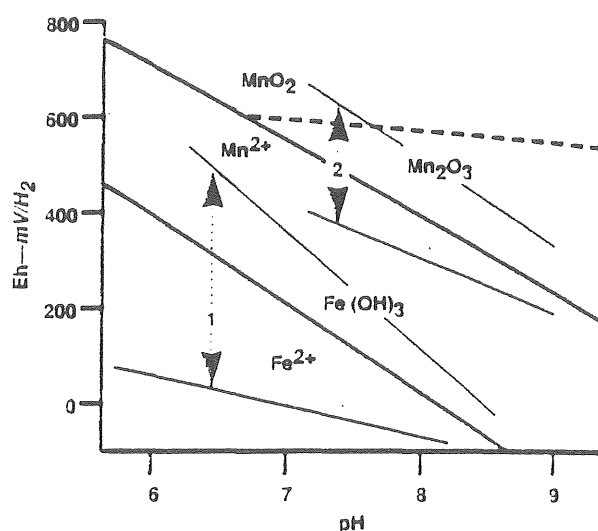
3. Fastän *Gallionella* är känt för att vara autotrof, anpassar den sig att växa på organiskt material som enda eller tillskottskälla för energi.

Med tanke på närvaron av *Sphaerotilus* är det enligt Viswanathan & Boettcher (1991) troligt att mekanism 2 beskriver förloppet i den biologiska reaktorn.

Både pH och Eh är viktiga faktorer för järn och manganbakterier (Hatva et al 1985). Varje bakterietyp har sitt eget optimala pH och Eh område. Bakterier som fäller Mn föredrar ett högre Eh än järnutfällande bakterier. Figur 15 visar Eh och pH förhållanden som krävs för järn- och manganoxiderationsbakterier (Mouchet 1992). Vid biologisk avjärning och avmanganisering krävs enligt Mouchet (1992) i allmänhet två

filtreringssteg pga att järn och mangan har olika optimala förhållanden. En biologisk reningsanläggning kan därför bestå av följande behandlingsteknik: luftning; filter för biologisk järnavskiljning; luftning; pH-justering; filter för biologisk manganavskiljning; desinfektion.

Alg- och bakterietillväxt kan också orsaka problem vid tillväxt i filter i avjärningsanläggningar (Hallberg 1988, Robinson & Summerford 1970).



Figur 15. Jämförelse av pH och Eh förhållanden som krävs för järn- och manganoxiderationsbakterier (Mouchet 1992). (1: område för bakteriell järnoxidation, 2: område för bakteriell manganoxidation).

6. FÖREKOMMANDE METODER FÖR ENSKILDA BRUNNAR

En sammanställning av förekommande metoder för behandling av järn- och manganhaltiga vatten i enskilda brunnar har gjorts utifrån information från svenska firmor som levererar filtermaterial, filter och annan behandlingstrustning. Tabell 4 visar de olika metoderna.

Tabell 4. Metoder för enskilda vattentäcker.

Metod	Anmärkning
Luftning + filtrering	Lämpligt för vatten med hög järnhalt
Oxidation med KMnO_4	Kräver noggrann dosering
Manganese Greensand	Kräver regenerering med KMnO_4
Birm	Kräver en viss syrehalt på vattnet
Mangandioxid	Höga krav på backspolningsflöde
Avsyrningsmassor	Begränsad halt järn och mangan
Aktivt kol	Kompletteringsmetod vid organiskt material
Jonbyte	Kompletteringsmetod vid organiskt material. Används också vid hårda vatten.

6.1 För- och nackdelar med förekommande metoder.

Valet av behandlingsmetod för järn- och manganavskiljning är till största delen beroende av vattensammansättning. Då mangan är svårare att oxidera och avskilja än järn krävs andra metoder för manganhaltiga vatten, än för vatten som endast innehåller järn. Dessutom medför organiskt material i vattnet att järn- och manganavskiljningen försvåras.

Luftning och filtrering rekommenderas av några vattenbehandlingsfirmor för vatten med höga järnhalter och även jordgaser (H_2S , CH_4). En anläggning av denna typ består i allmänhet av en luftinjektor placerad före hydroforen. Luft pressas in i hydroforen via en spridare. Järn oxideras och vattnet filtreras i ett filter efter hydroforen. Vattnet kan också cirkuleras tillbaka till hydroforen för effektivare rening. Luftning och filtrering är en bra metod för avskiljning av järn och jordgaser. Nackdelen med metoden är att mangan avskiljes mycket dåligt. Mangan kräver högre pH (>9) för att oxideras, men oxidationen går ändå relativt långsamt. Vid större anläggningar typ kommunala vattenverk använder man luftning och långsamfiltrering vid pH 8.5 för avskiljning av järn och mangan. Men denna metod lämpar sig inte för privat bruk.

Vid dosering av kaliumpermanganat ökar oxidationshastigheten av manganII. Enbart dosering av kaliumpermanganat och efterföljande filtrering används dock relativt sällan i privata hushåll som järn- och manganavskiljningsmetod. Metoden kräver noggrann dosering för att inte få överskott av kaliumpermanganat i dricksvattnet. Dosering av kaliumpermanganat används dock ofta i kombination med andra metoder.

Den vanligast förekommande metoden för avskiljning av järn och mangan i enskilda vattentäkter är filtrering genom Manganese Greensand. Nackdelarna med denna metod är att den kräver noggrann skötsel i form av backspolning och regenerering med kaliumpermanganat. Om massan ej regenereras i tid kommer bildad manganoxid att lösas upp och manganhalten på utgående vatten kan bli högre än ingående. Det går sedan inte att återställa massan med kaliumpermanganat. Fördelar med Manganese Greensand är att den fungerar bra för både järn- och manganavskiljning samt jordgaser såsom H_2S och CH_4 och även vissa organiska ämnen. Problem kan dock uppstå vid höga humushalter. Humus reagerar nämligen med kaliumpermanganat vid regenereringen. Ofta får man då använda sig av kontinuerlig dosering av permanganat före filtret. Vid en eventuell för hög dosering av permanganat erhålls en svag rödfärgning av vattnet, vilket medför att feldoseringen snabbt upptäcks. Vid sura vatten kombineras ofta Manganese Greensand med avsyrningsmassa, antingen i samma filter eller ett speciellt avsyrningsfilter före Manganese Greensandfiltret.

En annan specialmassa, Birm, för avskiljning av järn och mangan används inte lika allmänt. Detta beror bl.a. på att vattnet måste hålla en viss syrehalt för att avskiljningen ska fungera. Ofta kopplas en luftinjektor in före filtreringen för att garantera tillräcklig syrehalt i vattnet. Metoden sätter även andra begränsningar på vattnet vad gäller t.ex. pH, alkalinitet, kloridhalt och organiskt material, se avsnitt 5.3.2. Fördelen med Birm är att manslipper regenerering med kaliumpermanganat eftersom syret fungerar som oxidationsmedel. Massan måste dock backspolas regelbundet för att avlägsna utfällt järn och mangan. Massan byts ut när effekten minskar.

Då naturlig mangandioxid används som filtermaterial ställs stora krav på tillräckligt backspolningsflöde pga den höga specifika vikten.

I vissa fall används också en dolomitmassa som är täckt med mangandioxid för avskiljning av mangan. Massan består av ett poröst dolomitmaterial, $CaCO_3MgCO_3$, som är ytbelagt med brunsten. Även denna kräver en syrehalt i vattnet men kräver ingen regenerering. Vattnet bör ha ett pH-värde över 6.5, en järnhalt <0.05 mg/l, samt ingen aggressiv kolsyra, ammonium eller svavelväte (Eurowater informationsmaterial).

Vid måttliga järn- och manganhalter (<2 resp. <0.5 mg/l) används avsyrningsmassor av typ halvbränd dolomit för avskiljning. Metoden kan utformas på olika sätt:

1. Ett filter med avsyrningsmassa före eller efter hydroforen.
2. Avsyrningsmassan placeras i hydroforen.
3. Recirkulation genom avsyrningsfilter före hydroforen i kombination med luftning (syrepelare, avsnitt 5.5.2).

Andra metoder såsom aktivt kol eller jonbyte används ibland i kombination med andra metoder för avskiljning av järn och mangan t.ex vid svårbehandlade vatten som innehåller humus och organiskt bundet järn och mangan.

7. SLUTSATSER

Grundvatten med järn och manganhalter över rekommenderade gränsvärden behöver behandlas.

Järn och mangan avskiljs ofta i oxiderad form. Oxidationskinetiken är dock något olika för respektive ämne. Järn är t.ex. lätt att oxidera med luftning vid $\text{pH} > 7$, medan mangan kräver ett pH-värde över 9 för att få en acceptabel oxidation. Andra metoder har därför utvecklats för avskiljning av järn och mangan. Bland dessa metoder kan nämnas oxidation med oxidationsmedel och katalytisk oxidation med manganoxid.

Vid användning av katalytiska massor är skötseln av anläggningen mycket viktig. Försummad regenerering av Manganese Greensand kan t.ex. medföra att manganhalten på behandlat vatten är högre än på obehandlat. Vid användning av Birm respektive mangandioxid måste vattnet ha en tillräcklig syrehalt för oxidation. Bristfällig backspolning kan också vara orsak till att en anläggning fungerar otillfredsställande. Orsaker till detta kan vara bristande information till konsumenten, dålig tillgång på spolvatten, underdimensionerade pumpar samt felaktigt valda ventiler.

Vid lägre järn- och manganhalter och sura vatten är avsyrningsmassor en alternativ metod.

Ett återkommande problem vid små behandlingsanläggningar för järn- och manganhaltiga vatten är närvaron av organiskt material.

Av föreliggande litteraturgenomgång framgår att det finns mycket skrivet om olika metoder att avskilja järn och mangan när det gäller större anläggningar och kommunala vattenverk. När det däremot gäller små system för privat bruk finns i stort sett ingenting publicerat. Vissa uppgifter som finns att tillgå i t.ex. broschyrmaterial måste kritiskt granskas och kontrolleras. Det finns ett stort behov av undersökning och utveckling av sådana system samt information om lämpliga behandlingsmetoder för olika vattentyper.

8. SYMBOLFÖRTECKNING

C_T	Totalhalt oorganiskt kol
DOC	(Disolved organic carbon) Löst organiskt kol
E^0	Standardpotential
Eh	Redoxpotential
F	Faradays konstant
k_{index}	Konstanter
m-alk	$\Sigma[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$
n	Antalet överförda elektroner
pe	$-\log\{e^-\}$
$p\text{O}_2$	Partialtryck för syre
R	Allmänna gaskonstanten
T	Absoluta temperaturen
[]	Koncentration i mol/l
{ }	Aktivitet

9. REFERENSER

Adams, A.B. (1960) Manganese removal by oxidation with potassium permanganate. J. AWWA 52:2:219-228.

Ahlsell produkt information. Filtermassa för järn- och manganreducering. Mangan-dioxid.

Alsentzer, H.A. (1963) Ion exchange in water treatment. J. AWWA 55:6:742-748.

Baier, J.H., Lykins, B.W., Fronk, C.A., Kramer, S.J. (1987) Using reverse osmosis to remove agricultural chemicals from groundwater. J. AWWA 79:8:55-60.

Baldauf, G. (1986) Verfahren zur Aufbereitung von Sauren, Schwermetall- und/oder aluminiumhaltigen Rohwässern. Patent nr. 3631218.

Baozhen, W., Jinzhi, T., Jun, Y. (1985) Purification of polluted source water with ozonation and biological activated carbon. Ozone: Science and Engineering 6:245-260.

Beeftink, W.G. (1976) Groundwaterzuivering pompstation Valtherbos. H₂O 9:24:499-502.

Bersillon, J.L., Anselme, C., Mallevalle, J., Aptel, P. (1989) L'ultrafiltration appliquee au traitement de l'eau potable: le cas d'un petit systeme. Eau, Ind., Nuisances, 130:61-64

Bersillon, J.L., Anselme, C., Mallevalle, J., Fiessinger, F. (1990) Ultrafiltration applied to drinkingwater treatment: Case of a small system. Water Supply, 8(3-4, Water Nagoya 89) 209-219.

Briggs, M. Iron & manganese removal from potable waters. LRSC. MICorr, GIEnvSc, Chemical and Abrasive Sales.

Börner, H. (1961) Die Aufbereitung von Grund- und Oberflächenwässern unter besonderer Berücksichtigung dolomitischer Filtermaterialien. Neue DELIWA-Zeitschrift, Hannover 1961, Heft 1.

Clack Corporation (1993) Informationsmaterial. Clack corporation, 4462 Duraform Lane P.O. Box 500 Windsor, Wisconsin 53598-0500 USA.

Cleasby, J.L. (1975) Iron and manganese removal - A case study. J. AWWA 67:2:147-149.

Cromley, J.T., O'Connor, J.T. (1976) Effect of ozonation on the removal of iron from groundwater. J. AWWA 68:6:315.

Davies, S.H.R., Morgan, J.J. (1989) Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. J. of Colloid and interface Science 129:1:63-77.

Diem, D., Stumm, W. (1984) Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? Geochimica et Cosmochimica Acta 48:1571-1573.

van Dijk, J.C., Oomen, J. (1980) Design of the Dhahran reverse osmosis treatment plant. Proc. Int. Symp. Fresh Water Sea 7th 2:355-368.

van Dijk, J.C., Wilms, D.A. (1991) Water treatment without waste material - fundamentals and state of the art of pellet softening. J. Water SRT - Aqua 40:5:263-280.

Drever, J.I. (1988) The Geochemistry of Natural Waters. 2:nd ed. New Jersey.

Emerson, S., Kalhorn, S., Lucinda, J. (1982) Environmental oxidation rate of manganese(II): bacterial catalysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 46:1073-1079.

Eurowater informationsmaterial

Focus Materien (1979) Almquist & Wiksell, Stockholm

Frycklund, C., Jacks, G. (1993) Konstgjord infiltration vid Emmaboda vattenverk. Vatten 49:1:49-55.

Fu, P.L.K., Symons, J.M. (1990) Removing aquatic organic substances by anion exchange resins. J. AWWA 82:10:70-77.

Graveland, A., Heertjes, P.M. (1975) Removal of manganese from groundwater by heterogeneous autocatalytic oxidation. Trans. instn. chem. engrs. 53:154-164.

Griffin, E.A. (1960) Significance and removal of manganese in water supplies. J. AWWA 52:10:1326-1334.

Hallbeck, L., Pedersen, K. (1991) Autotrophic and mixotrophic growth of *Gallionella ferruginea*. J. of General Microbiology 137:2657-2661.

Hallbeck, L. (1993) On the biology of the ironoxidizing and starkforming bacterium *Gallionella ferruginea*. Botaniska Institutionen. Göteborg. ISBN 91-86022-73-3.

Hallberg, R.O. (1988) Oxidation av järn i grundvatten - en bakteriell eller kemisk process? Grundvattenförsörjning, Geohydrologi i praktiken. Symposium 4 maj 1988, VIAK AB och Svenska hydrologiska rådet, Stockholm s. 243-250.

Hamidi, A.A., Smith, P.G. (1992) The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. Water Research 26:6:853-855.

Hatva, T., Niemistö, L., Seppänen, H. (1973) Examination and removal of iron in groundwater. Aqua Fennica 3:82-94.

- Hatva, T., Seppänen, A., Carlson, L. (1985) Removal of iron and manganese from groundwater by re-infiltration and slow sandfiltration. *Aqua Fennica* 15:2:211-225.
- Hedberg, T. (1983) Undersökning av alkaliska filtermassor. Inst. för VA-teknik, Chalmers Tekniska Högskola publ. 6:83.
- Hedberg, T. (1984) Om alkaliska filter för sura brunnsvatten. Inst. för VA-teknik, Chalmers Tekniska Högskola publ. 4:84.
- Hemp, M.R. (1989) Iron removal by Birm. Technical Report No. 89-WT-8. Clack Corporation, Windsor USA.
- Hemp, M. (1992) Iron removal by Birm. *Water technology*, Januari 1992.
- Hoell, W.H., Feuerstein, W. (1986) Partial demineralization of water by ionexchange using carbondioxide as regenerant. *Reactive Polymers* 4:147-153.
- Hongve, D. (1989) Anion exchange for removal of humus from drinking water: calcium improves the efficiency of the process. *Water Research* 23:11:1451-1454.
- Horkeby, G. (1992) Filtermassor för avsyrring - en undersökning av dess egenskaper för behandling av sura brunnsvatten. Inst. för VA-teknik, Chalmers Tekniska Högskola publ. 1:92.
- Humphrey, S.B., Eikleberry, M.A. (1962) Iron and manganese removal using KMnO_4 . Referens number - *Water & Sewage Works*.
- Hägg, G. (1966) Allmän och oorganisk kemi. 4:e uppl.
- Inversand Company, Manganese Greensand, Clayton, New Jersey 08312 USA.
- Jenkins, S.R., Benefield, L. Keal, M.J., Peacock, R.S. (1984) Effective manganese removal using lime as an additive. *J. AWWA* 76:7:82-86.
- Jobin, R., Ghosh, M.M. (1972) Effect of buffer intensity and organic matter on the oxygenation of ferrous iron. *J. AWWA* 64:9:590-595.
- Jönsson, L. (1984) Vattenfilteranläggning. Patent nr. 8104667-4.
- Kessick, M.A., Morgan, J.J. (1975) Mechanism of autoxidation of manganese in solution. *Environmental Science & Technology* 9:2:157-159.
- Kjos, D.J., Furgason, R.R., Edwards, L.L. (1973) Ozone treatment of potable water to remove iron and manganese: preliminary pilot results and economic evaluation. *Int. Symp. on Ozone for Water and Wastewater Treat*, 1st Proc. Washington DC. Dec.2-5 p 194-203, 1973. Publ. by Int. Ozone Inst. Inc. Waterbury, Conn. 1975.

- Knocke, W.R., Hoehn, R.C., Sinsabaugh, R.L. (1987) Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics. J. AWWA 79:3:75-79.
- Knocke, W.R., Hamon, J.R. Thompson, C.P. (1988) Soluble manganese removal on oxide-coated filter media. J. AWWA 80:12:65-70.
- Knocke, W.R., van Benschoten, J.E., Kearney, M.J., Soborsk, A.W., Reckhow, D.A. (1990) Alternative oxidants for the removal of iron and manganese. Final report prepared for the AWWA Research Foundation AWWARF, Denver Colorado.
- Knocke, W.R., van Benschoten, J.E., Kearney, M.J., Soborsk, A.W., Reckhow, D.A. (juni 1991) Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. J. AWWA 83:6:80-87.
- Knocke, W.R., Occiano, S.C., Hungate, R. (aug.1991) Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: Sorption rate and removal mechanism issues. J. AWWA 83:8:64-69.
- Kothari, N. (1988) Groundwater, iron and manganese: An unwelcome trio. Water/Engineering and Management 135:2:25-26.
- Lang, E.E., Bühl, A. (1979) Die Aufbereitung Von Trinkwässern mit Juraperle. JW: Teil I,II. Deutsche Terrazo, Ulm.
- Legube, B., et al. (1988) Removal of humic substances and manganese in slightly mineralized water by means of iron salts and ozone. Proc. AWWA Ann. Conf., Orlando, Fla.
- Lindblad-Pässe, A. (1986) Järnutfällningsproblem i gruvvattensystem. Geologiska Institutionen. Chalmers Tekniska Högskola. Publ. A53.
- Lloyd, A., Grzeskowiak, R., Mendham, J. (1983) The removal of manganese in water treatment clarification processes. Water Research 17:11:1517-1523.
- Lundgren, D.G., Dean, W. (1979) Biogeochemistry of iron. In: Biogeochemical cycling of mineral forming elements. P.A. Trudinger & D.J. Swaine (eds). Studies in environmental science 3, Amsterdam 211-251.
- Manahan, S.E. (1991) Environmental Chemistry 5th ed. USA
- Meijers, A.P., Rook, J.J., Shultink, J.G.M.M., van der Laan, J., Poels, C.L.M. (1979) Objectives and procedures for GAC treatment. J. AWWA 71:11:628-637.
- Morgan, J.J., Stumm, W. (1964) Colloid-chemical properties of manganese dioxid. Journal of Colloid Science. 19:347-359.
- Mouchet, P. (1992) From conventional to biological removal of iron and manganese in France. J. AWWA 84:4:158-167.

- Murray, J.W. (1973) The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 46:3:357-371.
- Nealson K.H., Tebo, B. (1980) Structural features of manganese precipitating bacteria. *Origins of Life* 10:117-126.
- Nemeth, T., Elgemark, Å. (1992) Undersökning av förfilter för järn- och mangan-reduktion vid dricksvattenrening. Rapport 1992-06. VAV-VA-Forsk.
- Nilsson, B.R. (1991) Hydroforanläggning med luftinsugningsrör. Patent 8900169-7.
- Nilsson, L. (1992) Aqua Invent. Personlig kontakt.
- O'Connor, J.T. (1971) Iron and manganese. *Water Quality and Treatment*. Prepared and published by the American Water Works Association, McGraw-Hill Publishers, New York.
- Olson, L.L., Twardowski, C.J. (1975) FeCO_3 vs $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Precipitation in water-treatment plants. *J. AWWA* 67:3:150-153.
- Paillard, H. et al. (1989) Iron and manganese removal with ozonation in the presence of humic substances. *Ozone Science and Engineering* 11:93.
- Pankow, J.F., Morgan, J.J. (okt. 1981) Kinetics for the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 15:10:1155-1164.
- Pankow, J.F., Morgan, J.J. (nov. 1981) Kinetics for the environment. *Environmental Science & Technology* 15:11:1306-1313.
- Pankow, J.S. (1991) *Aquatic chemistry concepts*. GB 855:36. ISBN 0-87371-150-5.
- Posselt, H.S., Reidies, A.H., Weber, W.J. (1968) Coagulation of colloidal hydrous mangesedioxide. *J. AWWA* 60:1:48-68.
- Reijnen, G.K. (1979) Marmerontzuring, een oud proces met nieuwe perspectiven. H_2O , 12:13:290-300.
- Robinson, L.R., Bredland, E.D. (feb. 1968) Removal of iron and manganese from low alkalinity waters. *Public Works* 99:72-76.
- Robinson, L.R., Dixon, R.J. (nov. 1968) Iron and manganese precipitation in low alkalinity ground waters. *Water and Sewage Works* 115:11:514-518.
- Robinson, L.R., Summerford, C.R. (1970) Photosyntetic difficulties in an iron removal plant. *Water and Sewage Works* 117:9:311-318.
- Robinson, L.R. (1975) How silica affects iron removal. *Water and Sewage Works* 122:74-77.

- Sawyer, C.N., McCarty, P.L. (1978) Chemistry for Environmental Engineering. 3:rd ed.
- Sikora, J., Hansson, C-H., Ericsson, B. (1989) Pre-treatment and desalination of mine drainage water in a pilot plant. Desalination 75:363-378.
- Shablovskaya, G.K., Zhumanov, O., Zabarilo, A.B., Goronoskii, I.T. (1988) Removal of manganese, phosphates and fluorides from waters by filtration through semicalcined dolomite. Sov. J. Water Chem. Technol. 10:3:116-118.
- Souter, D. (1993) Eastfield Road, South Killingholme, Grimsby, South Humberside DN 40 3NF. Personlig kontakt.
- Statens Institut for Folkhelse (1987) G2 Kvalitetsnormer for drikkevann. ISBN 82-7364-013-2.
- Statens Livsmedelsverk (1989) Kungörelse om dricksvatten. SLV, FS, 1989:30.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2:nd ed. Wiley Interscience.
- Sung, W., Morgan, J.J. (1980) Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. Environmental Science & Technology 14:5:561-568.
- Sung, W., Morgan, J.J. (1981) Oxidative removal of MnII from solution catalysed by the γ -FeOOH (Lepidotracite) surface. Geochimica et Cosmochimica Acta 45:2377-2383.
- Suzuki, Y., Kuma, K., Kudo, I., Hasebe, K., Matsunaga, K. (1992) Existence of stable FeII complex in oxic river water and its determination. Water Research 26:11:1421-1424.
- Theis, T.L., Singer, P.C. (1974) Complexation of ironII by organic matter and its effect on ironII oxygenation. Environmental Science & Technology 8:6:569-573.
- Vattenteknik AB, (1992) Vattenbehandlingsmetoder, Malmö.
- Water Treatment Handbook (1973) Degremont, 4:th English ed.
- Weng, C., Hoven, L., Schwartz, B.J. (1986) Ozonation: An economic choice for water treatment. J. AWWA 74:11:83-89.
- Vigneswaran, S., Joshi, D. (1990) Laboratory development of a small-scale removal plant for rural water supply. J. Water SRT-Aqua 39:5:300-308.
- Viswanathan, M.N., Boettcher, B. (1991) Biological removal of iron from ground-water. Water Science Technology 23:1437-1446.

Wong, J.M. (1984) Chlorination - Filtration for iron and manganese removal.
J. AWWA 76:1:76-79.

Zirschky, J., Carlson, L. (1984) Overland flow iron removal from potable water.
J. AWWA 76:1:80-83.

