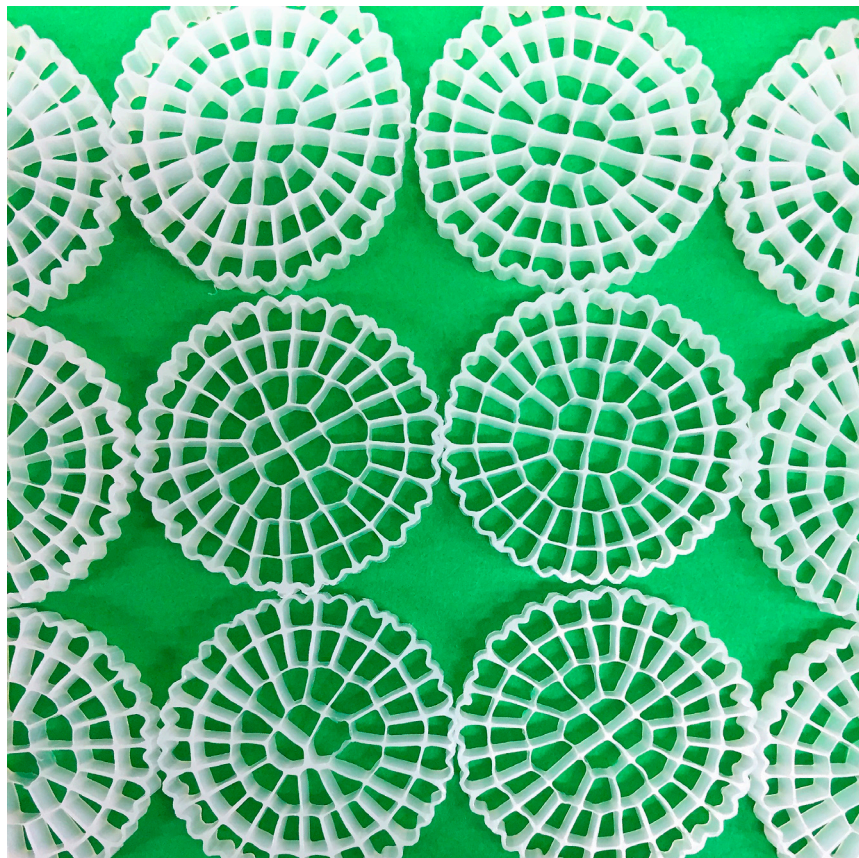


Möjligheten att kombinera pulveriserat aktivt kol (PAK) och MBBR för avskiljning av organiska mikroföroreningar



Sofia Högstrand & Maja Ignell

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik
Institutionen för kemiteknik, LTH
Examensarbete 2018

Möjligheten att kombinera pulveriserat aktivt kol (PAK) och MBBR för avskiljning av organiska mikroföroreningar

Av

Sofia Högstrand
&
Maja Ignell

Examensarbete: 2018-02

Vattenförsörjnings- och avloppsteknik
Institutionen för Kemiteknik
Lunds Universitet

Januari 2018

Handledare: **Biträdande Universitetslektor Michael Cimbritz**

Biträdande handledare: **Post doc Per Falås**

Examinator: **Docent Åsa Davidsson**

Bild på framsidan: MBBR-bärare, AnoxKaldnes K5. Foto av Sofia Högstrand

Postadress

Box 124
221 00 Lund

Webbplats

www.vateknik.lth.se

Besöksadress

Kemicentrum
Naturvetarevägen 14
223 62 Lund

Telefon

046-222 82 85
046-222 00 00

Fax

046-222 45 26

Förord

Det här examensarbetet förväntas bli en del av det större projektet RESVAV (Rening av svårnedbrytbara ämnen i avloppsvatten) som drivs av Michael Cimbritz och Per Falås. Projektet ligger inom ramen för den regeringssatsning på avancerad rening av avloppsvatten som finansieras genom Havs- och vattenmyndigheten mellan 2014–2017, *anslaget 1:12 Åtgärder för havs- och vattenmiljö*. Det är därför vår önskan och vårt mål att erhållen kunskap kan komma till användning både på kort sikt men även mer långsiktigt.

Vi vill tacka...

... våra handledare Michael Cimbritz och Per Falås för mycket värdefull stöttning och ledning under den här tiden och för att vi fått vara en del av ert projekt.

... vår examinator Åsa Davidsson för råd och stöd under arbetet.

... Gertrud Persson för att du trott på oss genom hela det laborativa arbetet.

... VA Syd och personalen på Sjölanda avloppsreningsverk för ovärderlig assistans i insamlandet av avloppsvatten.

... Kemira för tillhandahållande av kemikalier.

... Jenny Kivistö för noggrann korrekturläsning.

... kontorssambo Hanna Jovanović för trevliga stunder och mycket uppmuntran.

... hela Institutionen för Kemiteknik för ett varmt välkomnande samt stöd och uppmuntran under hela arbetets gång.

Och ett speciellt tack till nära och kära för all er kärlek och support.

Sofia och Maja

Lund, januari 2018

Sammanfattning

Den ökade användningen av läkemedel och otillräcklig teknik i reningsverken har lett till allt större halter av läkemedel och andra organiska mikroföroreningar (OMF) i naturliga vatten. Detta har i sin tur konstaterats påverka exempelvis fiskars beteende och fortplantningsförmåga. OMF har även detekterats i det svenska dricksvattnet. På grund av detta har en satsning skett de senaste åren inom forskningen och utvecklingen av tillämpningar för att avskilja OMF innan de når naturen.

En av de möjliga lösningar som presenterats är användningen av pulveriserat aktivt kol (PAK) som tillsats i avloppsreningsverk (ARV). Syftet med det här examensarbetet var att undersöka möjligheten att tillsätta PAK i en Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). Denna fråga delades sedan upp i tre delfrågor: 1) Kan PAK tillsättas i en MBBR för att avskilja OMF? 2) Kan PAK separeras efter en MBBR-process för att undvikas i utgående vatten samt möjliggöra för dess recirkulation i processen? Och 3) Kan PAK recirkuleras till en MBBR-process?

Första frågan besvarades genom en grundlig genomgång av befintlig litteratur. Det konstaterades då att kombinationen PAK och MBBR inte har studerats tidigare utöver ett ännu opublicerat experiment som nyligen genomförts vid Institutionen för Kemiteknik, LTH. Resultatet från försöket kan sammanfattas med att det går att tillsätta PAK i doser mellan 5 och 30 mg/l till en MBBR utan att den befintliga reningen påverkas negativt. Dessutom avskildes i försöket utvalda OMF i hög utsträckning (runt 80 % avskiljning vid tillsats av 30 mg PAK/l).

Andra frågan besvarades dels genom en studie av förekommande separationsmetoder och dels genom en praktisk undersökning i labb. Separationsmetoder som sedimentering, flotation och olika typer av filtrering verkar vara möjliga alternativ. I det laborativa arbetet genomfördes jar-tester med avslutande sedimentering för PAK-koncentrationer på 10–300 mg/l. Det kunde fastslås att för samtliga koncentrationer kunde en tillfredsställande avskiljning av PAK uppnås. Dessutom observerades att en högre koncentration PAK ledde till tyngre flockar och därmed en kortare sedimenteringstid.

Tredje frågan diskuterades med stöd av tidigare erfarenheter från Tyskland. PAK som endast använts en gång visades ha förmåga att adsorbera ytterligare OMF. Genom att 11 gånger recirkulera 10 mg PAK/l kunde en avskiljning av utvalda OMF uppgå till mer än 80 %. PAK-koncentrationerna som uppkommer vid dosering av 10-30 mg PAK/l och en recirkulering på 11 gånger konstaterades kunna separeras genom sedimentation. Innan en definitiv siffra bestäms för hur många gånger det är rimligt att recirkulera PAK i en MBBR-process behöver dock flera frågor besvaras. Vilken avskiljning är önskad, hur ska det resulterande slammet tas omhand och påverkas den befintliga biologiska processen av en ännu högre PAK-koncentration och slamhalt i systemet?

Sammanfattningsvis förefaller det lovande att tillsätta PAK i en MBBR samt att separera det efteråt. Ytterligare studier behöver dock genomföras för att ta reda på huruvida det är tillämpligt att även recirkulera PAK till en MBBR.

Abstract

The increased use of pharmaceuticals in combination with inadequate techniques and procedures in the wastewater treatment plants (WWTPs) have resulted in higher concentrations of pharmaceuticals and other organic micro pollutants (OMPs) in the aquatic environment. It has been established that these pollutants have caused changes in the behaviour and reproduction of fishes. Furthermore, these OMPs have been detected in the Swedish drinking water. Because of this, great effort has been made in recent years to develop applications in order to achieve removal of OMPs before they enter into the environment.

One of the potential solutions is to add powdered activated carbon (PAC) in the WWTPs. The purpose of this master thesis was to investigate the possibility of adding PAC in a Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). The study was divided into three main questions: 1) Can PAC be added to an MBBR in order to achieve removal of OMPs? 2) Can PAC be separated after an MBBR process in order to be prevented in effluent water and allow for its recirculation in the process? And 3) Can PAC be recirculated to an MBBR?

The first question was answered by a thorough review of existing literature. It was established that the combination PAC and MBBR has not been studied before except for one still unpublished experiment recently performed at the Department of Chemical Engineering, LTH. The result of the experiment showed that it is possible to add PAC at doses between 5 and 30 mg/l to an MBBR without affecting the existing water treatment adversely. Furthermore, in the experiment, the removal of selected OMPs was achieved to a high extent (around 80 % removal when 30 mg PAC/l was added).

The second question was answered partly by studying existing separation methods and partly by a practical lab-scale study. Separation methods such as sedimentation, flotation and different types of filtration appear to be possible alternatives. In the laboratory work, jar-tests with sedimentation were performed for PAC concentrations of 10–300 mg/l. For the tested concentrations a satisfactory separation of PAC was achieved. It was also observed that at higher concentrations of PAC the flocs became heavier and the time of sedimentation was reduced.

The answer to the third question was based on previous experiences from Germany. PAC that has only been used once was found to be able to adsorb more OMPs. By recycling a PAC dose of 10 mg/l 11 times, removal of more than 80 % for some selected OMPs could be accomplished. The resulting PAC concentrations in the reactor after a recirculation of 11 times for PAC doses of 10-30 mg/l can be separated through sedimentation. However, before an exact number of how many times it is feasible to recirculate PAC in an MBBR, several questions need to be answered; What degree of separation is desirable, how should the resulting sludge be handled and will the biological treatment be affected by high PAC and sludge concentrations in the system?

In summary, it seems promising to add PAC to an MBBR and separate it afterwards. However, further studies need to be carried out to find whether or not it is applicable to recycle PAC to an MBBR.

Förkortningar

	Svenska	Engelska
ARV	Avloppsreningsverk	
AS	Aktivt slam	
BAF	Biologiskt aktivt filter	
BOD		Biological Oxygen Demand
COD		Chemical Oxygen Demand
DAF		Dissolved Air Flotation
DOC		Dissolved Organic Carbon
GAK	Granulerat aktivt kol	
IFAS		Integrated Fixed-Film Activated Sludge
HRT		Hydraulic Residence Time
MBBR		Moving Bed Biofilm Reactor
MBR		Membrane Bioreactor
MLSS		Mixed Liquor Suspended Solids
OMF	Organiska mikroföroreningar	
PAK	Pulveriserat aktivt kol	
SRT		Sludge Retention Time
SS		Suspended Solids
UF	Ultrafilter	

Innehåll

1 Inledning.....	1
1.1 Syfte	2
1.2 Metod och struktur	2
2 Aktivt kol.....	3
2.1 Framställning	3
2.2 Egenskaper	4
2.3 Adsorptionsisotermer	4
2.4 Pulveriserat aktivt kol	5
2.5 Granulerat aktivt kol	5
3 Moving Bed Biofilm Reactor	7
3.1 För- och nackdelar	7
3.2 Variationer på MBBR	8
3.3 Bärare	8
4 Avancerad rening med PAK.....	9
4.1 Processkonfigurationer.....	9
4.2 Kombination av PAK och MBBR	15
4.3 Sammanfattning	18
5 Separation i teorin.....	19
5.1 Koagulering och flockning.....	19
5.2 Sedimentering	20
5.3 Flotation	20
5.4 Filtrering.....	21
5.5 Sammanfattning	22
6 Separation i praktiken - Försök i labbskala	23
6.1 Metod	23
6.2 Material	26
6.3 Resultat och diskussion.....	31
6.4 Sammanfattning	37
7 Recirkulation av PAK.....	39
7.1 Tidigare erfarenheter.....	39
7.2 Beräkning av erhållen koncentration och slamproduktion	40
7.3 Sammanfattning	43
8 Slutsats.....	45

9 Framtida studier	47
10 Referenser	49
Appendix A – Kontroll av mätning av COD	55
Appendix B – Inkommande vatten	56
Appendix C – Slam.....	57
Appendix D – Polymerer	58
Appendix E – Doser.....	59
Appendix F – Resultat	63
Kol och plast kan rädda våra fiskar!	64
Framtiden är kolsvart!	64

1 Inledning

Utvecklingen och användningen av kemikalier har ökat under de senaste decennierna. Europeiska kemikaliemyndigheten, ECHA, offentliggjorde för några år sedan en lista på vilka kemikalier som används inom EU till vilken 65 000 företag bidrog med totalt ca 143 000 kemikalier (Hahnkamper-Vandenbulcke, 2017). Att en del av dessa ämnen på ett eller annat sätt orsakar påfrestningar på miljön vid felaktig hantering är dessvärre ett faktum.

Forskning och tillämpningar inom avskiljning av organiska mikroföroreningar (OMF) är ett område som har vuxit stadigt de senaste åren, främst i Schweiz och Tyskland. OMF är ett samlingsnamn för en mängd olika substanser, exempelvis läkemedel, bekämpningsmedel och flamskyddsmedel. Dessa substanser skiljer sig mycket åt till utseende och egenskaper och kräver därför att hanteringen av dessa sker på respektive lämpligt sätt.

Förekomsten av OMF både i naturliga vatten och i dricksvattnet i Sverige har konstaterats (Svenskt Vatten, 2016) vilket har lett till ökad forskning kring både dess effekter samt möjliga tillvägagångssätt för avskiljning av föroreningarna. Negativa effekter i akvatisk miljö på vattenlevande organismer har påvisats i flera studier vilket motiverar införandet av avancerad rening av mikroföroreningar vid avloppsreningsverken (här förkortat ARV) (Naturvårdsverket, 2017). Exempelvis har det visat sig att ämnet levonorgestrel, som bland annat används i p-piller, påverkar fiskars fortplantningsförmåga negativt redan vid låga koncentrationer (Zeilinger m.fl., 2009). Brodin m.fl. (2013) rapporterade att antidepressiva läkemedel kan ge beteendeförändringar hos abborrar och därmed påverka deras tendens att gömma sig för fiender.

När det gäller rening av mikroföroreningar från avloppsvatten har ett antal tekniker tagits fram. Exempel på metoder är fysikaliska (t.ex. membranfiltrering), biologiska, oxidativa (t.ex. ozonering), adsorptiva (t.ex. med hjälp av aktivt kol) samt kombinationer av dessa. Aktivt kol finns i sin tur i flera former där granulerat aktivt kol (GAK) och pulveriserat aktivt kol (PAK) är de huvudsakliga typerna (Abegglen och Siegrist, 2012). Den sistnämnda av dessa kommer att stå i fokus i detta arbete.

PAK kan tillsättas vid olika steg i reningsprocessen, antingen i den biologiska huvudreningen eller i en kompletterande reningsprocess (Baresel m.fl., 2017). Vanligtvis består den biologiska reningen av en aktivslamprocess (AS-process). Denna process kan inte bryta ned svårnedbrytbara OMF i större utsträckning. En biologisk process som däremot har viss påvisad förmåga att göra detta är biofilmsprocessen MBBR (*eng. Moving Bed Biofilm Reactor*) (Falås m.fl., 2012, 2013). Fortfarande är dock inte avskiljningen tillfredsställande. Det vore därför intressant att undersöka om kombinationen PAK och MBBR fungerar och skulle resultera i en större avskiljning.

1.1 Syfte

Syftet med examensarbetet är att undersöka möjligheten att kombinera dosering av PAK med MBBR-processer. Nedanstående frågor har tagits fram för att ligga till grund för arbetet.

- Kan PAK tillsättas i en MBBR-process för att avskilja OMF samtidigt som MBBR-processens funktion bibehålls?
- Kan PAK separeras efter en MBBR-process för att undvikas i utgående vatten samt möjliggöra för dess recirkulation i processen?
- Kan PAK recirkuleras till en MBBR-process?

1.2 Metod och struktur

Arbetets frågeställningar har besvarats dels genom en studie av befintlig litteratur och dels genom praktiska undersökningar i labb. Artikelsökningar gjordes bland annat genom LUBsearch, Web of Science och Google Scholar. Därtill har ytterligare information hittats via referenslistor i lästa artiklar. De laborativa försöken användes för att ge svar på den andra frågan. En mer genomgripande beskrivning av metoden för det praktiska arbetet finns i kapitel 6.1.

Examensarbetet inleds med ett avsnitt om aktivt kol (kapitel 2) och sedan ett om MBBR-processen (kapitel 3). Därefter behandlas de tre huvudfrågorna i de fyra nästkommande kapitlen. I kapitel 4 tas exempel upp på hur PAK idag kan kombineras med olika typer av reningsprocesser, med ett särskilt avsnitt om kombinationen av PAK och MBBR. Därefter beskrivs olika typer av separationsprocesser i kapitel 5. I nästa kapitel beskrivs sedan de laborativa delarna av projektet med fokus på sedimentering som separationsteknik. I kapitel 7 diskuteras sedan recirkulation mot bakgrund av insikter erhållna i tidigare kapitel. Slutsatser följer i kapitel 8 och arbetet avslutas därefter med idéer till fortsatt forskning i kapitel 9.

2 Aktivt kol

Kol med porösa egenskaper har använts av människor genom hela historien. Den tidigaste kända användningen av träkol är av egyptier och sumerer och är daterad till 3750 f.Kr. (Inglezakis och Pouloupoulos, 2006). Hippokrates förespråkade dess användning mot magproblem redan under antiken och under första världskriget användes poröst, karboniserat kol i gasmasker till skydd mot den nya kemiska krigföringen (Marsh och Rodríguez-Reinoso, 2006). Den första dokumenterade framställningen av aktivt kol skedde 1822 av Bussy medan den svenske kemisten von Ostreiko i början på 1900-talet lade grunden för den industriella framställningen av aktivt kol (CAER, 2017). Under decennierna efter första världskriget utvecklades användningen av aktiverat kol i allt snabbare takt för avskiljning av föroreningar från gaser och vätskor.

Användningen av aktivt kol idag sker på många olika områden exempelvis inom livsmedelsindustrin, läkemedelsindustrin, och olika kemiska industrier för att nämna några. Användning av aktivt kol är vanlig inom miljöarbete och hantering av föroreningar i vatten och luft där rening av dricksvatten och avloppsvatten är viktiga områden (Çeçen och Aktaş, 2012).

Vad som särskiljer aktivt kol från icke-aktiverat dito är dess höga porositet, stora specifika yta, avsaknaden av föroreningar och en oxiderad yta (Çeçen och Aktaş, 2012). Wigmans (1989) konstaterar att ett gram kol har en inre specifik yta mellan 500 och 1500 m² vilket förklarar dess goda egenskaper som adsorbent.

Aktivt kol kan produceras från en mängd olika material - bara kol-halten är tillräckligt hög - de vanligaste är kol, torv, trä och kokosnötskal (Wigmans, 1989). Under senare år har dock forskning gjorts på användande av andra källor, exempelvis restprodukter från jordbruk (Ioannidou och Zabaniotou, 2007) och industriellt slam (Hadi m.fl., 2015) för att nämna några.

2.1 Framställning

Framställningen av aktivt kol består av karbonisering samt aktivering. Karbonisering, eller förkolning, innebär en pyrolys av kolkällan - dvs. upplösning genom upphettning i syrefattig (inert) miljö. Detta leder till att ämnen som väte, syre, svavel och kväve m.fl. omvandlas till gas och separeras från kolet. Det kvarvarande kolet bildar oregelbundna kristallografiska formationer vilket leder till dess porösa struktur. Dock blir porerna tilltäppta av tjärartade ämnen och således har den bildade produkten endast en liten adsorberande förmåga (Wigmans, 1989).

Detta avhjälps med aktivering vilken kan vara antingen fysikalisk eller kemisk. I den fysikaliska aktiveringen sker en partiell förgasning där vattenånga, koldioxid och/eller luft används under höga temperaturer (Wigmans, 1989). Samtidigt separeras enskilda kolatomer, då inte alla atomer reagerar lika lätt, vilket ökar porositeten (Marsh och Rodríguez-Reinoso, 2006).

Aktiveringen kan också ske på kemisk väg genom tillsatts av aktiveringskemikalier (t.ex. ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, m.fl.) i karboniseringssteget. Dessa ämnen tar bort lignocellulosa

och vatten och aktiverar kolet (Marsh och Rodríguez-Reinoso, 2006). Dock krävs en stor mängd kemikalier vilka sedan behöver tvättas bort för att produkten ska bli användbar (Wigmans, 1989).

2.2 Egenskaper

Viktiga egenskaper hos aktivt kol är porstorlek, specifik yta samt affinitet för olika ämnen (Çeçen och Aktaş, 2012). Exempelvis påverkas adsorptionsförmågan bland annat av förekomsten av olika oxidföreningar på ytan av det aktiva kolet. Beroende på vilka funktionella grupper som bildas så binder dessa till olika organiska ämnen. Förutom lämpligt val av kolkälla så kan uppkomsten av dessa oxidgrupper styras med hjälp av temperatur och tillgång till syre (Suzuki, 1990).

En annan viktig egenskap hos det aktiva kolet är dess hydrofilitet som beror på dess askinnehåll och påverkas av vilket råmaterial som använts. Ju högre askinnehåll, desto mer hydrofilt blir kolet vilket är fördelaktigt för användandet av PAK i vattenrening då det minskar tendensen för kolet att fastna i reaktorn (Suzuki, 1990).

2.3 Adsorptionsisotermer

Adsorption är processen där ett ämne (s.k. adsorbat, t.ex. OMF) i lösning binds till ytan av ett annat (s.k. adsorbent, t.ex. aktivt kol) genom fysikaliska eller kemiska förlopp. Om dessa två ämnen är i kontakt tillräckligt länge kommer jämvikt att uppstå mellan mängden adsorbat på adsorbenten och mängden adsorbat i lösningsfasen. Ett vanligt sätt att beskriva denna jämvikt vid en viss temperatur är med hjälp av adsorptionsisotermer där Freundlichs, Langmuirs och BETs adsorptionsisotermer är de mest använda.

Freundlichs adsorptionsisoterm är baserat på empiriska beräkningar och kan sammanfattas i Ekvation 2.1 nedan.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

där

q : adsorptionskapacitet (massa adsorbat per massa adsorbent),

K_F : Freundlichs exponent,

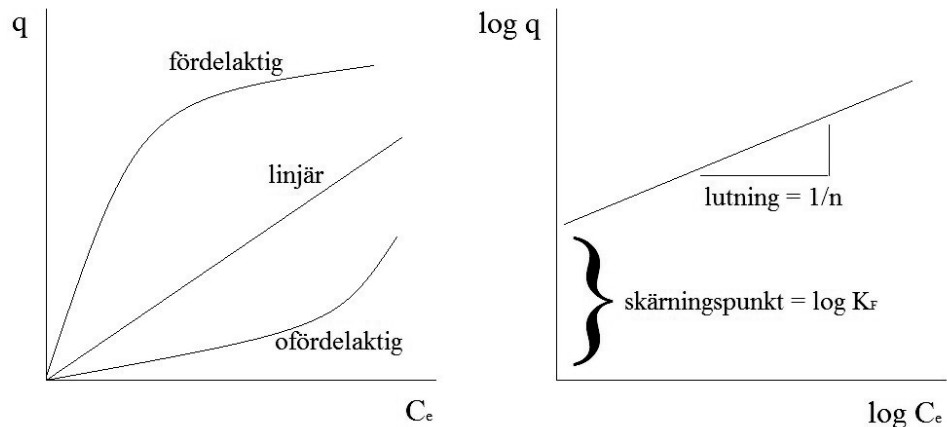
C_e : adsorbatkoncentration vid jämvikt,

$1/n$: Freundlichs lutning.

K_F och $1/n$ är specifika för systemet – d.v.s. för given adsorbent, adsorbat samt temperatur. Freundlichs adsorptionsisoterm kan även logaritmeras för att ge ett linjärt förhållande vilket underlättar behandling av data, se Ekvation 2.2.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$

Dessa ekvationer åskådliggörs tydligast med hjälp av grafer, så som i Figur 2.1. Bilden till vänster visar Freundlichs adsorptionsisoterm där högre värde på $1/n$ ger fördelaktigare adsorption. Detta innebär att adsorptionskapaciteten är hög även vid låg koncentration av adsorbat. Den högra figuren visar Freundlichs logaritmerade adsorptionsisoterm.



Figur 2.1. Freundlichs adsorptionsisoterm (tv) och densamma logaritmerad (th).

2.4 Pulveriserat aktivt kol

Det finns framförallt två typer av aktivt kol för kommersiell användning; i pulveriserad form (PAK) samt i form av granuler eller pellets (GAK). Den förstnämnda består av mycket små partiklar ($< 0,177$ mm) och produceras främst av sågspån (Dias m.fl., 2007). Inom vattenrening kan PAK antingen doseras i den biologiska reningen (integrerad rening) eller i ett kompletterande steg (separat rening). Att regenerera PAK, dvs. behandla det så att adsorberade ämnen separeras från kolet och på så sätt förnya dess adsorptionsförmåga, har visat sig svårt. Detta då kolpartiklarna har en laddning på ytan vilken kan leda till koagulering av kolloidala partiklar som i sin tur sedan måste separeras från vatten innan regeneration är möjlig (Suzuki, 1990).

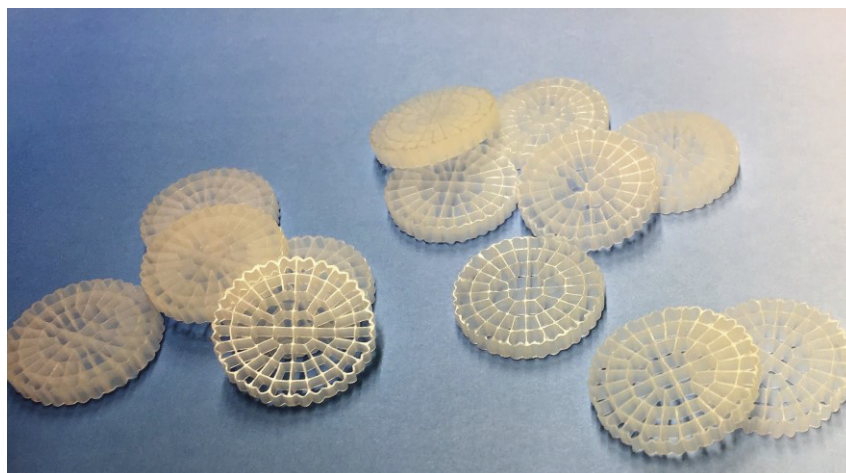
2.5 Granulerat aktivt kol

GAK består av korn i storleken $> 0,177$ mm och tillverkas främst av hårda material (t.ex. kokosnötskal). Ett vanligt förekommande användningssätt är i filterbäddar för kompletterande vattenrening och kolet kan dessutom regenereras efter användning (Dias m.fl., 2007). Då GAK inte står i fokus för detta arbete kommer dock inte en större diskussion kring ämnet föras.

3 Moving Bed Biofilm Reactor

Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) är en förhållandevis ny process som utvecklades i Norge och Sverige i slutet av 80-talet och början på 90-talet av Hallvard Ødegaard, professor vid Norges Tekniske Høgskole (Ødegaard m.fl., 1994). MBBR används både industriellt och kommunalt framförallt vid borttagning av BOD/COD och kväve - både genom nitrifikation och denitrifikation (Ødegaard, 2006). Runt om i världen fanns det (2006) ca 400 storskaliga ARV baserade på den här metoden i 22 olika länder (Rusten m.fl., 2006). Biswas m.fl. rapporterade 2013 att det då fanns mer än 1200 ARV i över 50 länder baserade på MBBR-teknik för både kommunalt och industriellt bruk.

Metoden bygger på biologisk rening av föroreningar där mikrober bygger upp en tunn biofilm på små bärare vilka rör sig med vattnet. Dessa bärare består generellt av någon typ av plast, ca 1–3 cm i diameter, vilka tillåter en stor yta på liten volym, se exempel i Figur 3.1. Reaktorn är i sin tur fylld till en viss grad av bärare (max 70 %) vilka antingen blandas runt i reaktorn via luftning (i en aerob process) eller med hjälp av omrörare (anoxisk eller aerob process). Vid in- och utloppet finns silar som håller kvar bärarna i processen (Ødegaard m.fl., 1994). Det är viktigt med turbulens i reaktorn för att hålla biofilmen tunn samt för att transportera substrat och syre (i en aerob process) till filmen (Rusten m.fl., 2006).



Figur 3.1. MBBR-bärare från AnoxKaldnes typ K5. Foto: Sofia Högstrand.

3.1 För- och nackdelar

Fördelen med en biofilmsprocess jämfört med den mer konventionella aktivslamprocessen (förkortat AS-processen, i vilken mikroorganismerna bildar flockar i fri suspension i reaktorn) är att den tar mindre plats, att det bildas mindre slam som restprodukt, att ingen recirkulering av bioslam behövs samt att organismerna på bärarna blir mer specialiserade. Fördelen med en MBBR-process jämfört med andra biofilmsprocesser (t.ex. biobäddar) är att det endast sker ett litet tryckfall i reaktorn, att ingen backspolning krävs samt att hela volymen av reaktorn kan användas (Ødegaard m.fl., 1994).

Det har påvisats i tidigare studier att MBBR mer effektivt än en AS-process kan bryta ner olika typer av läkemedel, troligtvis p.g.a. den mer specialiserade mikrobiologin (Falås m.fl., 2012, 2013). Ett pilotförsök med avloppsvatten från sjukhus i en MBBR påvisade en nedbrytning med 20 % av 21 av 26 undersökta läkemedel (Casas m.fl., 2015). Det kan dock diskuteras om en avskiljning på 20 % är tillräcklig.

När det gäller nackdelar för MBBR påpekar Snis m.fl. (2014) i en rapport att kostnaden för bärarmaterialet och den tekniska utformningen av en MBBR vanligen överskrider kostnaden för en AS-process. Höga krav på utformningen krävs för att undvika att de små bärarna lämnar reaktorn med utgående vatten.

3.2 Variationer på MBBR

MBBR började som en ren biofilmsprocess, men nuförtiden finns det också hybridprocesser, s.k. IFAS-system (*eng. Integrated Fixed-Film Activated Sludge*) där bärare är introducerade i en AS-reaktor (Ødegaard m.fl., 2010). MBBR kan dessutom helt ersätta AS-processer som huvudrening eller användas som kompletterande steg efteråt. Tang m.fl. studerade (2017) MBBR som kompletterande (polerande) behandling efter en konventionell AS-rening. Metoden renade både diverse läkemedel samt kväve. Diklofenak, som annars anses vara svårnedbrytbart i AS-rening, visade sig i försöket med denna uppställning brytas ned med över 50 %.

MBBR har även testats i kombination med andra processer för ökad nedbrytning och avskiljning av föroreningar. Schneider m.fl. testade (2011) MBBR med efterföljande BAF(GAK)-kolumn (dvs. ett biologiskt aktivt filter av GAK) för behandling av avloppsvatten från ett oljeraffinaderi med positivt resultat.

3.3 Bärare

Det finns flera olika typer av bärare både vad gäller utformning och material. I en artikel av Chu och Wang (2011) ges exempel på olika material som polyeten, sand, diatomacéjord (kiselgur) men också GAK. Det har även rapporterats om försök med bärare med kombinerade material. Shin m.fl. undersökte (2006) med pilotförsök hur en kombination av MBBR med efterföljande kemisk koagulering med FeCl_2 renade avloppsvatten från en textilindustri. Bärarna i MBBR-processen var s.k. PU-AC foam carriers, dvs. bärare av polyuretan och aktivt kol. Det hela gav ett mycket lovande resultat enligt författarna. Sayyazadeh m.fl. undersökte (2016) i labbskala hur bärare av typen Bee-cell 2000 med GAK-granuler fixerade i hålen på dessa renade rester av petroleum i industriellt avloppsvatten. Försöket visade att de kombinerade bärarna hade större reningseffektivitet än bärare utan GAK. Författarna kommenterade också att en del av de vätekarbonater som adsorberas av kolet därifrån torde brytas ned av mikroorganismer vilket minskar behov och kostnad att byta ut/regenerera aktivt kol.

4 Avancerad rening med PAK

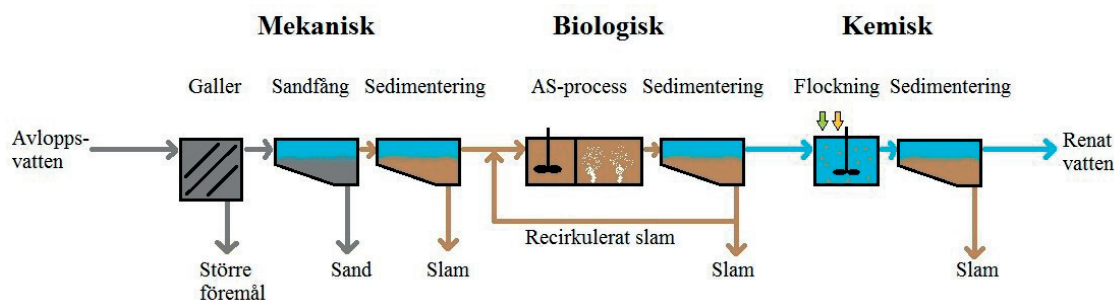
Till att börja med bör det understrykas att implementering av avancerad rening vid ARV är ett komplement till den befintliga reningen. Om huvudreningen inte fungerar bör den prioriteras framför att införa en avancerad rening för avskiljning och/eller nedbrytning av OMF (Naturvårdsverket, 2017). Vid införandet av avancerad rening till ett nytt eller ett redan befintligt ARV måste noggranna utredningar göras för att finna den mest optimala lösningen för det specifika verket. Hänsyn måste tas till faktorer såsom målsättning, eventuella befintliga anläggningar, tillgänglig teknik, budget, miljöaspekter och politiska styrmedel.

När det gäller den politiska aspekten kan det vara värt att påpeka att Schweiz, än så länge, är det enda landet i världen som har lagstiftning kring införande av avancerad rening gällande mikroföroreningar i utgående vatten från kommunala ARV. Den nya lagstiftningen som trädde i kraft den 1:a januari 2016, innebär uppgradering och/eller utbyggnad av ca 100 utav 750 anläggningar till 2040 (Cimbritz m.fl., 2016). Mellan 2006–2010 utfördes projektet Strategy MicroPoll i Schweiz vars ena syfte var att ta fram olika förslag på hur avskiljning av svårnedbrytbara organiska föreningar skulle kunna göras bättre. En av slutsatserna som projektet kom fram till genom studier av installationer i fullskala var att PAK och ozon ansågs vara tekniskt lämpliga och kostnadseffektiva metoder (Eggen m.fl., 2014).

Tyskland är ett annat land som ligger i framkant inom området, trots avsaknad av lagstiftning, och driver flera fullskaleanläggningar för reducering av mikroföroreningar. Därför kan det vara fördelaktigt att granska både Schweiz och Tysklands arbete för att undersöka vilka metoder som kan tänkas vara applicerbara i Sverige. När det gäller Sverige har en diskussion börjat föras gällande ett eventuellt införande av reningskrav för olika OMF (Cimbritz m.fl., 2016). Prasse m.fl. (2015) hävdar att försiktighetsprincipen kan leda till striktare krav för rening av avloppsvatten i framtiden vilket kan leda till uppgradering och införande av avancerad rening på avloppsreningsverken.

4.1 Processkonfigurationer

I nuläget finns det ca 2000 kommunala ARV i Sverige till vilka omkring 90 % av den svenska befolkningen är anslutna (Svenskt Vatten AB och Naturvårdsverket, 2013). Dessa ARV skiljer sig åt i utformning då endast verk med en belastning över 10 000 personekvivalenter (pe) söder om Norrtälje och Strömstad har krav på sig att reducera kvävehalten (Sörngård, 2017). Nedan visas en schematisk processbild för traditionell rening av avloppsvatten vid reningsverk i södra delen av Sverige, Figur 4.1. Reningsprocessen består av mekanisk-, biologisk- och kemisk rening.



Figur 4.1. Beskriver ett traditionellt ARV i Sverige med kvävereducering.

Det finns flera olika sätt att konfigurera reningsverk med PAK. Antingen kan det göras direkt i den biologiska reningen, eller i ett kompletterande steg (Abegglen och Siegrist, 2012). Resterande del av kapitlet beskriver olika typer av processkonfigurationer där PAK tillsätts direkt till den biologiska reningen eller i ett kompletterande steg.

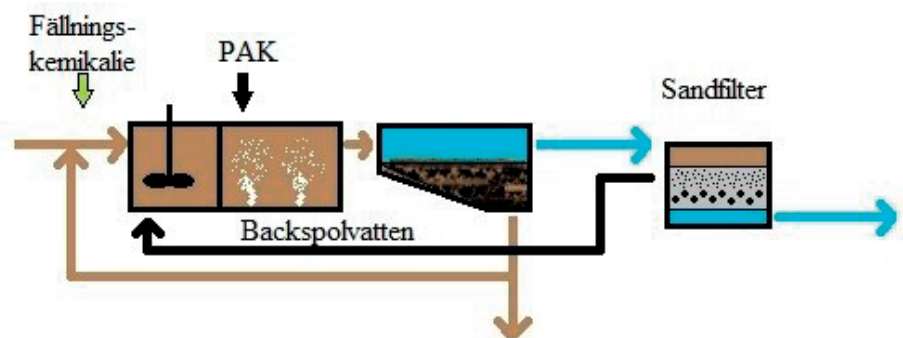
4.1.1 PAK direkt till biologin

Om tillsättning av PAK sker till huvudprocessen behövs inte det kompletterande steget vilket sparar yta vid ombyggnad/nybyggnad av reningsverk. Çeçen, och Aktaş (2012) anser att den främsta fördelen med att tillsätta PAK direkt till det biologiska steget är den låga investeringskostnaden. Baresel m.fl. (2017) menar att tekniken endast är implementerbar i Sverige om slamhanteringen förändras. Detta då det biologiska stegets överskottsslam kan komma att innehålla PAK med höga koncentrationer av föroreningar, vilket blir problematiskt om slammet ska spridas på jordbruksmark.

Metoden att använda PAK i huvudreningen har huvudsakligen undersökts i Tyskland, t.ex. vid FoU-byggnaden Technikum vid reningsverket Dinslaken i Nordrhein-Westfalen. Vid Technikum påbörjades undersökningar 2015 med PAK-dosering direkt till den biologiska reningen för att studera möjligheten att undvika det extra sedimenteringssteg som krävs vid en kompletterande avancerad rening. Den biologiska reningen består idag av en AS-process men det finns även potential för framtida försök med membranprocesser (Cimbritz m.fl., 2016).

AS-process med PAK

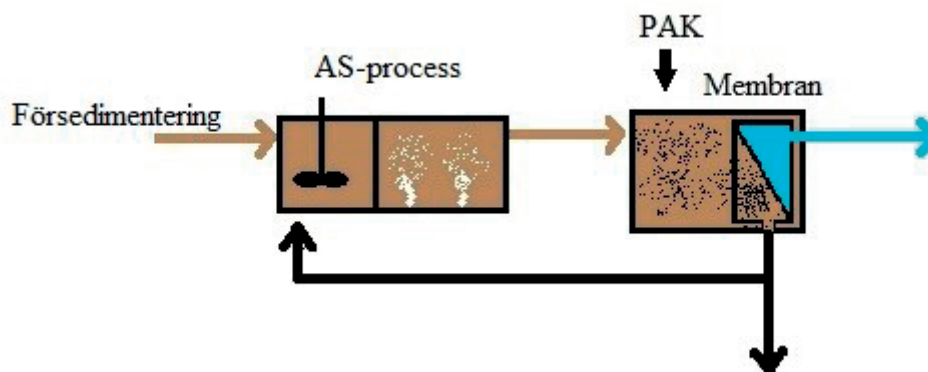
PAK kan kombineras med en aerob eller en anaerob biologisk AS-process där kolet och det biologiska steget arbetar tillsammans för att ge en hög reningseffektivitet. Vid en aerob process (se Figur 4.2) tillsätts PAK till AS-processen följt av en sedimenteringstank. De sedimenterade partiklarna recirkuleras och återanvändas eller tas ut som överskottsslam. En anaerob AS-process fungerar på liknande sätt (Siemens Water Technologies Corp., 2006). Enligt Çeçen och Aktaş (2012) kan PAK även tillsättas till en anoxisk AS-process. En pilotstudie påbörjades 2012 vid Wetzikon ARV i Schweiz där PAK adderades direkt till den biologiska huvudreningen, en AS-process. Vid försöket lyckades man eliminera 80 % av de fem substanserna som studerades (Stoll m.fl., 2015).



Figur 4.2. Processchema där PAK adderas till den biologiska huvudreningen, vilket här är en AS-process.

MBR med PAK

PAK kan tillsättas till en membranbioreaktor (MBR) (Baresel m.fl., 2017) såsom Figur 4.3 visar. MBR är en växande teknik som är ett alternativ till den traditionella AS-processen (Kaya m.fl., 2016). En fördel med MBR är att ingen efterföljande sedimenteringstank behövs såsom vid en AS-process då MBR kombinerar biologisk rening med membranseparation (Çeçen och Aktaş, 2012).



Figur 4.3. Processchema av hur PAK kan tillsättas till den biologiska huvudreningen bestående av en MBR.

Remy m.fl. (2009) presenterade resultaten av en pilotstudie i Nederländerna med kombinationen MBR och PAK. Utformningen av MBR-processen bestod av tre tankar, en anoxisk, en aerob och en med membran. Från membrantanken recirculerades en del av slammet till de övriga tankarna medan en del av slammet togs bort från processen. Mekaniskt renat avloppsvatten användes i försöket och PAK tillsattes till den första anoxiska tanken. En slutsats som drogs från försöket var att låga doser av PAK gav starka slamflockar vilka minskade risken för beläggning på membranerna (vilket vanligen är ett problem vid användning av MBR).

4.1.2 PAK i kompletterande steg

Implementering av PAK i ett kompletterande steg, anser Baresel m.fl. (2017), representerar ett möjligt alternativ för rening av svårnedbrytbara ämnen i Sverige. Dock krävs ett efterföljande effektivt separationssteg för avskiljning av PAK från vattenfasen för att förhindra höga koncentrationer av PAK och dess adsorberade föroreningar i det

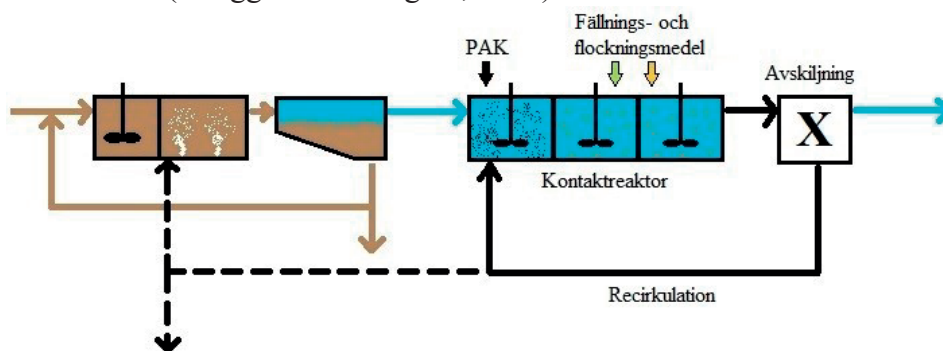
renade vattnet. Det är ännu inte studerat vilka effekter utsläpp av PAK från reningsverk har på vattenmiljön (Abegglen och Siegrist, 2012).

Idén med att placera den avancerade reningen i ett extra steg så långt nedströms som möjligt i reningsprocessen är att behandla vatten som redan har passerat en biologisk rening. Detta för att vattnet ska innehålla en så låg koncentration av organiskt material som möjligt för att öka kolets förmåga att adsorbera de föroreningar (t.ex. läkemedelsrester) som kolet är avsett för. Det har konstaterats att om PAK tillsätts tidigare i processen, till den biologiska huvudreningen, krävs en högre dosering av PAK för att uppnå samma resultat då det kommer finnas fler föroreningar som kolet kan adsorbera (Abegglen och Siegrist, 2012). Boehler m.fl. (2012) har även dragit slutsatsen att doseringen av PAK ökar med ökad koncentration av DOC. Vidare menar Çeçen, och Aktaş (2012) att vid höga doser av PAK kan driftkostnaderna vara relativt stora. Höga doseringar av PAK kan dock förhindras genom en effektiv recirkulation av PAK (Baresel m.fl., 2017).

Sedan 90-talet finns det i Baden-Württemberg, Tyskland tre kommunala reningsverk, Albstadt-Ebingen, Albstadt-Lautlingen och Hechingen med nedströms PAK-behandling. För dessa anläggningar ansågs de befintliga reningsprocesserna otillräckliga för att få bort färgämnen från textilindustrin. Efter införandet av det kompletterande reningssteget avskildes både färgämnen och andra organiska restprodukter i stor utsträckning (Abegglen och Siegrist, 2012).

Generell lösning

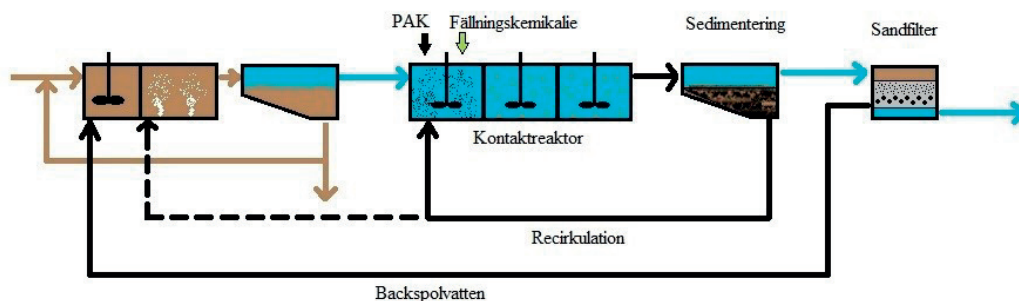
Figur 4.4 illustrerar en generell processbild där PAK doseras i ett kompletterande steg till en kontaktreaktor. I kontaktreaktorn blandas PAK och biologiskt renat vatten med fällnings- och flockningsmedel under omrörning innan avskiljning av PAK sker i en separationsprocess (X i figuren). Efter separationssteget sker recirkulation av PAK till kontaktreaktorn. En mindre del av det kan dock föras vidare direkt till slamhantering alternativt till den biologiska huvudreningen där PAK sedan lämnar processen med överskottsslammet (Abegglen och Siegrist, 2012).



Figur 4.4. Generell lösning för hur PAK kan tillsättas till en kontaktreaktor i ett kompletterande steg, där X motsvarar en separationsprocess för avskiljning och recirkulation av PAK.

Die Ulmer-Verfahren

Det vanligaste separationsalternativet för den generella lösningen är processkonfigurationen som brukar kallas "die Ulmer-Verfahren" (Kappeler, 2012) och kan ses i Figur 4.5. PAK tillsätts till en kontaktreaktor med en efterföljande sedimenteringstank och ett sandfilter (Abegglen och Siegrist, 2012).



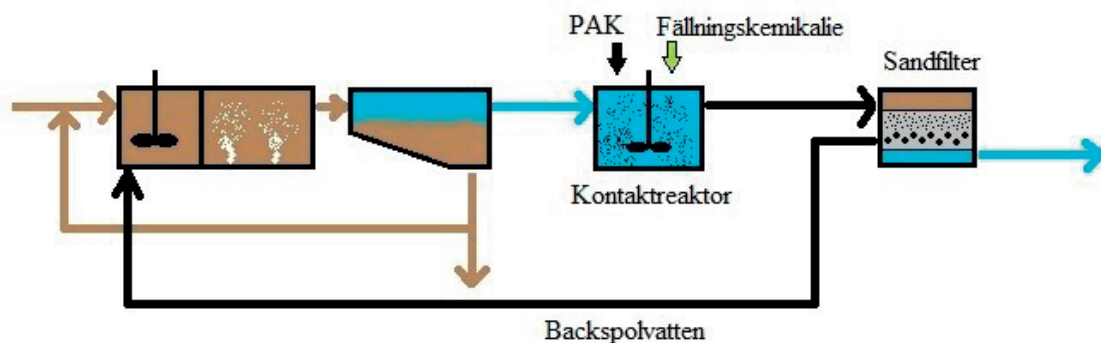
Figur 4.5. Processkonfigurationen "die Ulmer-Verfahren" där PAK tillsätts i ett kompletterande steg.

År 2014 genomfördes i Sverige pilotstudier på tre större kommunala ARV (ca 100 000–400 000 pe) för att avlägsna OMF med hjälp av PAK. Studien utfördes vid Käppalaverket i Stockholm, Kungsängsverket i Uppsala och Kungsängsverket i Västerås. Försöken utformades som Abegglen och Sigerist (2012) förespråkar; biologiskt renat vatten doserades med PAK följt av en sedimenteringstank och slutligen ett sandfilter. Idén var att studera 100 olika substanser vilket visade sig vara omöjligt då de flesta ämnena redan understeg de svenska gränsvärdena för utgående vatten från ARV utan avancerad rening. Målsättningen var att avlägsna 95 % av mikroföroreningarna vilket man lyckades med för nästan alla de 22 substanser som man slutligen valde att undersöka (Kårelid m.fl., 2017).

Kloten-Opfikon ARV

I Schweiz har försök gjorts där PAK adderats efter den biologiska reningen till en kontaktreaktor under omrörning (tillsammans med fällnings- och flockningsmedel) med ett efterföljande sandfilter. PAK fastnar i sandfiltret och följer sedan med backspolvattnet till den biologiska reningen (Abegglen och Siegrist, 2012), se Figur 4.6. Testerna i Schweiz som ägde rum under 2008–2010 bestod av processoptimering som genomfördes av Eawag (Federala institutet för vattenförsörjning, avloppsbehandling och vattenskydd) och storskaliga försök vid Kloten-Opfikon ARV utanför Zürich. Böhler m.fl. (2011) menar att processkonfigurationen har stor potential att fungera på ARV, men att en längre försöksperiod behövs.

Vid en jämförelse av processkonfigurationerna för Kloten-Opfikon ARV (Figur 4.6) och "die Ulmer-Verfahren" (Figur 4.5) saknar den förstnämnda en sedimenteringstank efter kontaktreaktorn samt recirkulation av PAK.



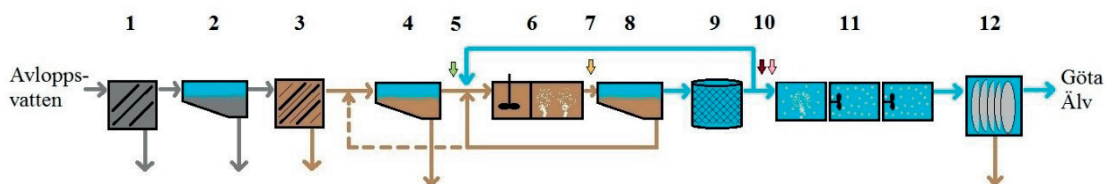
Figur 4.6. Processchema över försöket som genomfördes vid Klotten-Opfikon ARV, där PAK tillsattes till en kontaktreaktor med ett efterföljande sandfilter.

4.1.3 Befintliga processkonfigurationer med MBBR

I det här avsnittet görs ett kort uppehåll kring diskussionen om tillsats av PAK och fokuserar istället på processkonfigurationer med MBBR. Detta för att i ett senare avsnitt kunna kombinera de båda. Lustig sammanställde (2012) i en rapport att det fanns kring 50 kommunala ARV som använde sig av någon form av MBBR i Sverige. Två större ARV vid vilka MBBR-teknik användes är Ryaverket i Göteborg och Sjölunda ARV i Malmö. Nedan beskrivs de i korthet.

Ryaverket

Ryaverket i Göteborg är det största reningsverket i Norden med avseende på mängd hanterat vatten; 4000 l/s i torrvädersflöde (Gryaab, 2017). Reningsprocessen består av mekanisk (galler och sandfång), fysikalisk (sedimentering), kemisk (tillsats av järn(II)sulfat) och biologisk rening, se Figur 4.7. Den biologiska reningen består i sin tur av en AS-process (denitrifikation och BOD-nedbrytning) med efterföljande biobädd (nitrifikation) samt MBBR-processer (nitrifikation och denitrifikation). Innan utsläpp till recipienten Göta älv passerar vattnet en skivfilteranläggning (Videbris, 2017).

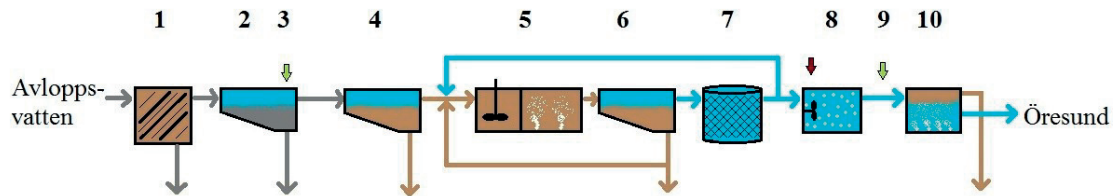


Figur 4.7. Processbild över Ryaverket i Göteborg. Reningen utgörs av 1) galler, 2) sandfång, 3) fingaller, 4) försedimentering, 5) fällningsmedel, 6) AS-process med denitrifikation och BOD-nedbrytning, 7) flockningsmedel, 8) eftersedimentering, 9) nitrifierande biobädd, 10) kolkälla (metanol) och fosforsyra vid behov, 11) nitrifierande och denitrifierande MBBR och 12) skivfilter. Utsläpp av renat vatten sker sedan till Göta Älv.

Sjölunda

Sjölunda avloppsreningsverk i Malmö är ett av Sveriges största och hanterar i genomsnitt 1350 l/s vid torrväder. Förbehandling av vattnet sker mekaniskt (galler och sandfång), fysikaliskt (sedimentering) samt kemiskt (förfällning av fosfor med hjälp av järnsalt) innan den biologiska reningen, se Figur 4.8. I likhet med Ryaverket består den biologiska

reningen av en AS-process (denitrifikation samt BOD-nedbrytning), biobädd (nitrifikation) och MBBR-process (efterdenitrifikation). Slutligen passerar vattnet en flotationsanläggning (med tillsats av extra fällningsmedel vid behov) innan utsläpp sker till Öresund (VA SYD, 2014).



Figur 4.8. Visar processchema över Sjölunda ARV i Malmö. Reningsstegen består av 1) fingaller, 2) sandfång, 3) fällningsmedel, 4) försedimentering, 5) AS-process med denitrifikation och BOD-nedbrytning, 6) mellansedimentering, 7) nitrifierande biobädd, 8) denitrifierande MBBR där metanol tillsätts, 9) fällningsmedel vid behov och 10) flotationsanläggning. Renat vatten förs sedan vidare mot Öresund.

4.2 Kombination av PAK och MBBR

Följande avsnitt är dels en sammanställning över de kombinationer av PAK och MBBR som finns i litteraturen och dels en presentation av de nyligen genomförda försöken av Cimbritz m.fl. (2018) vid Sjölunda ARV med PAK och MBBR.

4.2.1 I litteraturen

Efter att noggrant ha sökt efter litteratur kring kombination av PAK och MBBR dras slutsatsen att den sagda kombinationen knappt studerats tidigare. De närmaste fynd som gjorts är presenterade i kapitel 3.3 *Bärare* och inkluderar försök som GAK-granuler i bärare i MBBR samt bärare av polyuretan och PAK. Därtill kan nämnas en studie av Ratcliffe m.fl. (2006) vid energi- och kemikalieföretaget Sasol's anläggning i Secunda, Sydafrika där både MBBR och tillsats av PAK utgjorde delar av reningensprocessen. Dock skedde doseringen av PAK i ett efterföljande steg (en AS-process) och då ingen recirkulation gjordes kom det aktiva kolet inte i kontakt med MBBR-reaktorn alls. Dock kan nämnas att denna kombination i fullskala resulterade i en minskning av koncentrationen av organiska ämnen med i genomsnitt 95 %, möjliggjorde total nitrifikation samt uppfyllde de generella reningenskraven.

Ett annat exempel på kombination av MBBR och PAK, genomfördes av Margot m.fl. (2013) i Lausanne, Schweiz. I den storskaliga pilotstudien undersöktes bland annat tillsats av PAK i kombination med antingen sandfilter eller UF för behandling av mikroföroreningar i kommunalt avloppsvatten. PAK tillsattes i ett kompletterande steg efter den biologiska reningen vilken bestod av både en AS-process och en nitrifierande MBBR.

Ytterligare ett exempel där PAK istället använts som ett försteg till en MBBR beskrivs av Bassin m.fl. (2011). Ett labbförsök utfördes i Rio de Janeiro, Brasilien för att studera om industriellt kemikalieavloppsvatten kunde renas med en nitrifierande MBBR-process. Vattenproverna som användes i försöket hade passerat en biologisk rening, en AS-process. I labbet förbehandlades sedan vattnet med ozon eller PAK för att avlägsna

nitrifikationshämmare innan vattnet placerades i en MBBR. Förbehandlingen av PAK skedde med hjälp av jar-test och det noterades att PAK gav en mycket mer effektiv rening jämfört med ozon som förbehandling.

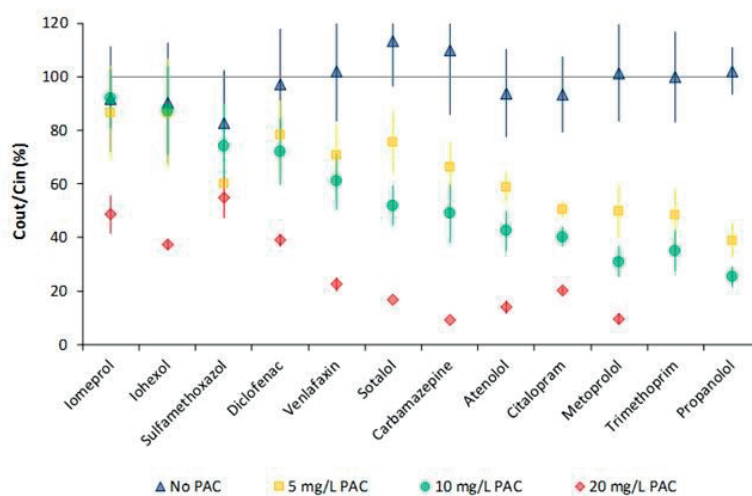
Vidare kan det konstateras att det inte verkar finnas tidigare publicerade exempel på försök där PAK doserats direkt i en MBBR-reaktor. Det har dock nyligen utförts sådana försök vid Sjölunda ARV av Cimbritz m.fl. (2018) som beskrivs i nästa avsnitt.

4.2.2 Försök vid Sjölunda ARV

Cimbritz m.fl. genomförde (2018) en pilotstudie som pågick under ett halvårs tid vid Sjölunda ARV där PAK tillsattes till en MBBR. Två identiska MBBR placerades parallellt efter verkets AS-process. Reaktorerne hade en fyllnadsgrad på 40 % där AnoxKaldnes bärare av typ K5 användes vilka har en specifik yta på 320 m²/m³. Till den ena MBBR-reaktorn tillsattes och undersöktes olika PAK-doser (5, 10, 15, 20 och 30 mg/l), medan den andra reaktorn fungerade som referens. Sjölundas AS-process har en låg slamålder (2 dagar) och kort hydraulisk uppehållstid (2 timmar) och inriktar sig följaktligen på BOD-nedbrytning. Det var därför väsentligt i försöket att MBBR-processerna hade en väl fungerande nitrifikation. En farhåga inför försöket var att det aktiva kolet skulle blockera biofilmen på bärarna, men det fastställdes att PAK inte verkade hämma nitrifikation. Mer ingående hur biofilmen påverkas av PAK kommer en framtida studie att utreda.

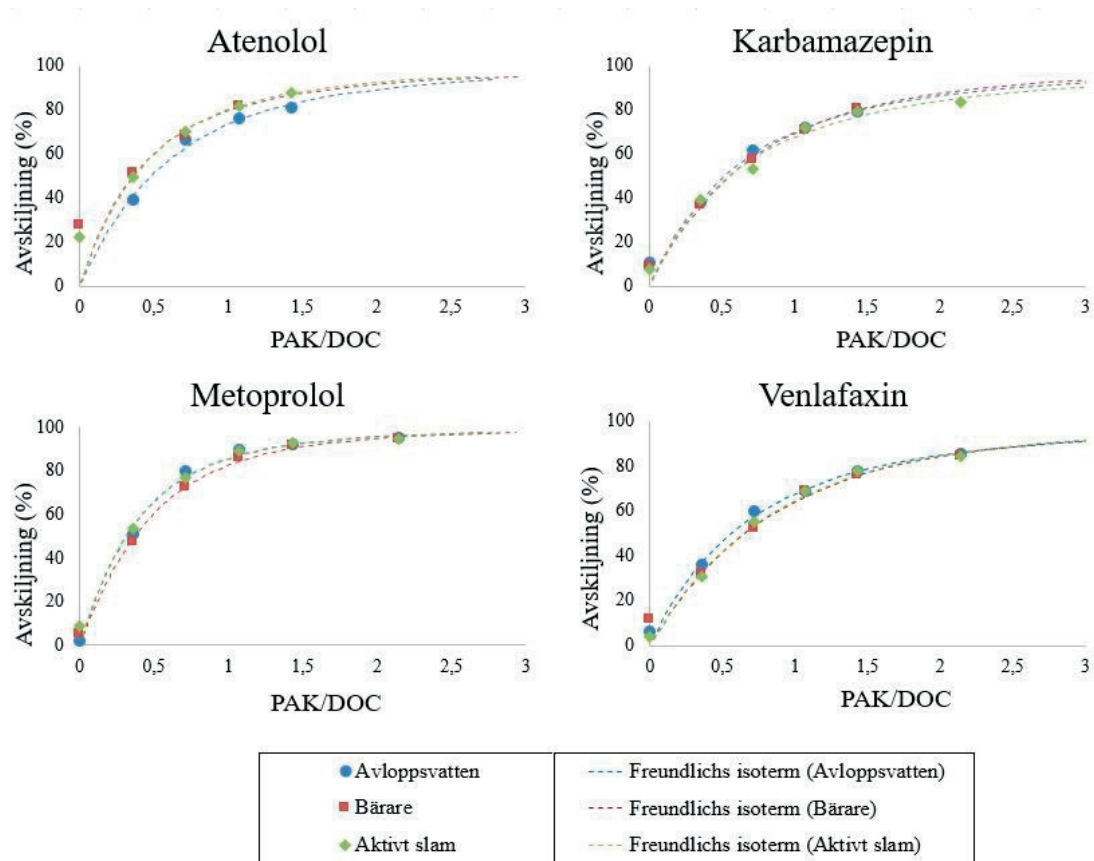
En sammanställning från pilotstudien presenteras i Figur 4.9. Avskiljning av några olika OMF i MBBR-processen visas för ingen dosering av PAK och för doserna 5, 10 och 20 mg/l. Enligt figuren avlägsnas knappt några OMF utan dosering av PAK och ju högre dos av PAK som tillsätts desto större blir avskiljningen. Dock indikerar resultaten att avskiljningen inte har ett linjärt samband med PAK-dosen, alltså att avskiljningen av OMF inte ökar till det dubbla om PAK-dosen fördubblas. Det kan även noteras att för Trimethoprim och Propranolol saknas mätvärden för 20 mg PAK/l då dessa understeg kvantifieringsgränsen.

Removal of micropollutants at different PAC doses



Figur 4.9. Visar avskiljningen av några OMF vid MBBR pilotförsöket i Sjölunda ARV med ingen PAK dos samt för doser på 5, 10 och 20 mg PAK/l (Cimbritz m.fl., 2018).

Vidare utförde Cimbritz m.fl. (2018) ytterligare ett försök med avloppsvatten från Sjölanda ARV. Det var satsvisa försök i labbskala där PAK tillsattes i olika doser (5, 10, 15, 20 och 30 mg/l) till tre små reaktorer. Alla reaktorer innehöll biologiskt behandlat avloppsvatten, dessutom innehöll en av dem bärare och en annan extra tillsatt slam från AS-processen. För alla testerna var DOC-koncentrationen 14 mg/l och vattnets uppehållstid 2 h. Utfallet av försöket och avskiljningen för fyra vanligt förekommande läkemedel (Atenolol, Metoprolol, Karbamazepin och Venlafaxin) i avloppsvatten presenteras i Figur 4.10. Atenolol används bland annat vid högt blodtryck eller som förebyggande mot hjärtinfarkt eller kärlkramp. Metoprolol har liknande egenskaper och används mot t.ex. högt blodtryck och vid besvär med hjärklappning. Karbamazepin kan användas mot epilepsi och alkoholabstinens och är mycket svårnedbrytbart och bryts normalt sett inte ner alls i traditionella ARV. Venlafaxin är ett antidepressivt läkemedel och används för att behandla depression, men även vissa typer av ångest.



Figur 4.10. Presenterar resultaten från det satsvisa försöket där PAK tillsattes i olika doser på 5, 10, 15, 20 och 30 mg/l till avloppsvatten från Sjölanda ARV. Biologiskt behandlat avloppsvatten i tre olika reaktorer testades; endast avloppsvatten, avloppsvatten med bärare och avloppsvatten med aktivt slam. Graferna visar avskiljning av fyra olika läkemedel; Atenolol, Karbamazepin, Metoprolol och Venlafaxin. Dessutom illustreras hur data förhåller sig till Freundlichs isoterm (data från Cimbritz m.fl., 2018).

Utifrån Figur 4.10 kan det konstateras att det inte är någon större skillnad gällande avskiljningen av de undersökta läkemedlen för PAK som tillsätts i avloppsvatten med eller utan bärare eller slam från AS-process. Graferna indikerar även här, liksom i pilotförsöket, att PAK-dosen inte har ett linjärt samband med avskiljningen av OMF. Det betyder med andra ord att för att nå total rening av vattenfasen från OMF behöver en större mängd PAK doseras. Huruvida det är målet eller ekonomiskt och miljömässigt genomförbart kan diskuteras. Mätvärdena från de satsvisa testerna jämfördes även med en modell, Freundlichs isoterm, där modellen ansågs vara väl anpassad till mätvärdena.

Resultaten talar för att det borde gå att dosera PAK till en process med bärare såsom en MBBR. Det kan även fastställas att biomassan i reaktorn med tillsatt slam inte verkar påverka avskiljningen av OMF och därför borde det fungera att dosera PAK i AS-processer, vilket har testats främst i Tyskland och Schweiz. Dock bör det noteras att i försöket har de tre olika testerna haft samma DOC-koncentration och att normalt sätt så är DOC-halten hög i en AS-process där DOC då konkurrerar med OMF om kolets adsorptionsplatser. Så även om slammet i sig inte verkar påverka kolets adsorptionsförmåga av OMF så kan mängden DOC påverka processen.

4.3 Sammanfattning

PAK som tillsats i avancerad rening för att avskilja OMF är en befintlig teknik med påvisad effekt och finns inkorporerat i ARV i flertalet konfigurationer främst i Tyskland och Schweiz. De vanligast förekommande är processer där PAK tillsätts i ett efterföljande kompletterande steg.

MBBR som reningsteknik är en förhållandevis ny metod, jämfört med AS-processen, men som snabbt har ökat i popularitet och finns nu på många platser runt om i världen. Utöver att rena vatten från exempelvis BOD/COD och kväve har dessutom en viss avskiljning av läkemedel påvisats.

För att besvara en av arbetets frågeställningar om huruvida PAK kan tillsättas i en MBBR-process har det noterats att i litteraturen finns det flera beskrivningar av fall där PAK tillsätts antingen innan eller efter en MBBR. Dessutom finns exemplet med bärare kombinerade med GAK som talar för positiva effekter av kombination av adsorption och biologiska processer. Dock har flera av dessa konfigurationer inte fokuserat på avskiljning av OMF utan istället på andra föroreningar. I studien av Cimbritz m.fl. (2018) har dock PAK testats (i doser om 5-30 mg PAK/l) direkt i en MBBR-process med framgångsrika resultat för avskiljning av OMF. Således kan det konstateras att det verkar fungera att tillsätta PAK till en MBBR-process även om inga försök i fullskala har påträffats.

5 Separation i teorin

Då det nu konstaterats att det verkar möjligt att tillsätta PAK i en MBBR är det av stort intresse att undersöka sätt att separera det från vattenfasen. Detta framförallt för att undvika utsläpp av kontaminerat PAK till recipienten men också för att möjliggöra recirkulation. Det finns många olika typer av separationsprocesser som skulle kunna vara intressanta för detta ändamål, både med avseende på PAK och på biomassa. Flera studier har genomförts på ämnet, bland annat sammanställde Ødegaard m.fl. (2010) processer för separation av biomassa efter MBBR och Abegglen och Siegrist tog (2012) upp separationsprocesser efter tillsats av PAK. Detta kapitel tar således upp teori och erfarenheter kring både avskiljning av PAK och separationsprocesser efter en MBBR.

5.1 Koagulering och flockning

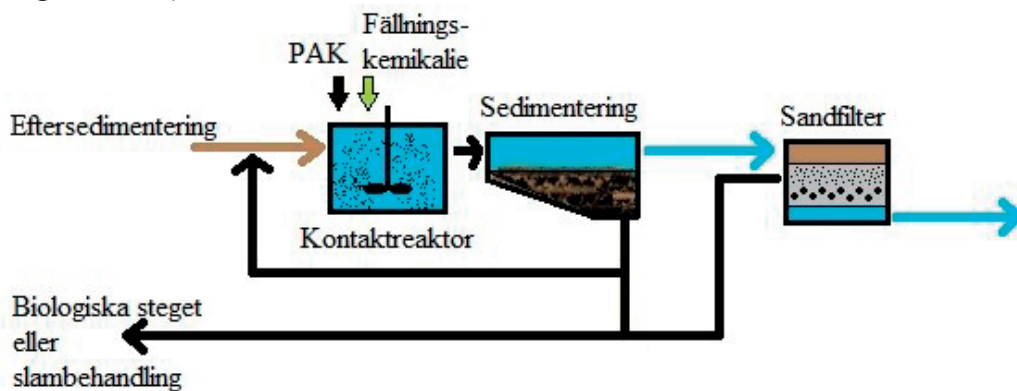
Koagulering och flockning är en del av den kemiska reningen vid reningsverket och används bl.a. för att avskilja fosfor. Vid koagulering tillsätts ett metallsalt (oftast FeCl_3 eller AlCl_3) under snabb omrörning vilket löses i vattnet och bildar fria positiva joner (Fe^{3+} eller Al^{3+}). Dessa binder till negativa joner som finns i vattnet, exempelvis olika fosfatjoner, vilket leder till att partiklarna koagulerar och faller ut. Flockning innebär tillsats av en annan kemikalie, oftast en polymer, vilken möjliggör bildandet av större partiklar, s.k. flockar. När flockarna väl har börjat uppstå rekommenderas en lägre omrörningshastighet för att förhindra att flockarna slås sönder i flockningsbassängerna. Det är dock viktigt att omrörningshastigheten inte är allt för låg för då finns risken att flockarna börjar sedimentera innan de hunnit lämna flockningsbassängen. Flockarna kan sedan separeras från vattenfasen.

Behovet av koagulering och flockning beror dels på vilken typ av biologisk process som används och dels på vilken den efterföljande separationsprocessen är. I en AS-process finns bakterierna oftast i flockar och aggregat medan i en biofilmsprocess är partikelfördelningen tvådelad; numerärt är den största delen av partiklarna mycket små ($\sim 0,07 \mu\text{m}$) och består av enskilda eller ett fåtal bakterier medan volymmässigt består slammet främst av större partiklar ($30\text{--}300 \mu\text{m}$). Partikelstorleken beror inte enbart på vattenkvaliteten och mängden fällnings- och flockningsmedel utan också på vattnets uppehållstid i reaktorn (HRT) där en längre HRT ger större partiklar. Vid en kortare HRT - som vid en MBBR - är partiklarna många och mindre och då är behovet av flockning och koagulering i den efterföljande separationen större (Ødegaard m.fl., 2010).

Abegglen och Siegrist skriver (2012) att doseringen av fällningsmedlet beror på den efterföljande avskiljningsmetoden. Vid sedimentering önskas täta och så stora flockar som möjligt då tyngre flockar sedimenterar snabbare än små flockar. En kortare sedimenteringstid innebär i praktiken dessutom att sedimenteringsbassängernas storlek kan minimeras, vilket är önskvärt på de flesta ARV. Vid sandfiltrering bör flockarna dock varken vara för stora (orsakar igenslamning) eller för små (passerar igenom filtret). Dessutom beror typen av kemikalie på syftet. Vid fosforrening krävs exempelvis metallsalt tillsammans med polymer, men om enbart flockning av organiskt material eftersträvas kan det räcka med polymer (Ødegaard m.fl., 2010).

5.2 Sedimentering

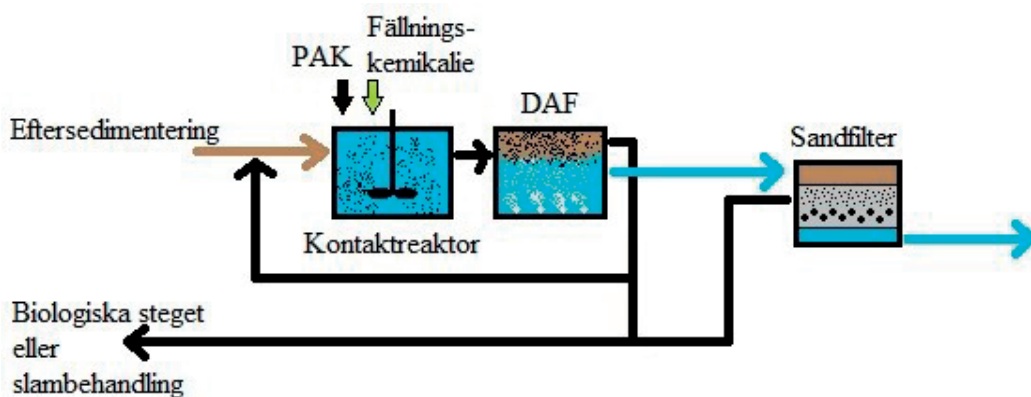
Enligt Ødegaard m.fl. (2010) är sedimentering troligtvis den allra vanligaste metoden inom separationsprocesser för biomassa. Genom att minska vattnets hastighet tillåts partiklarna att sjunka till botten av sedimenteringsbassängerna och kan sedan föras vidare till slambehandling. Då sedimentering används efter en MBBR-process bör koagulant användas p.g.a. de många små partiklar som finns i vattnet och eftersträvas fosforrening kan de två processerna kombineras. Sedimentering förekommer ofta i kombination med ett filter (t.ex. sandfilter), se Figur 5.1. I sedimenteringen avskiljs PAK och flockar och det bildade slammet kan sedan antingen recirkuleras till kontaktreaktorn eller till det biologiska steget och överskottsslammet tas bort till separat slamhantering (Abegglen och Siegrist, 2012).



Figur 5.1. Schematisk bild av hur PAK kan separeras genom sedimentering med efterföljande sandfilter.

5.3 Flotation

Flotation (DAF – eng. *dissolved air flotation*) används främst vid borttagning av hydrofoba partiklar som olika fetter eller andra fasta ämnen. Processen bygger på att en vattenström, i vilken luft lösts in under förhöjt tryck, leds in i reaktorn och bildar små bubblor på vilka partiklarna fastnar. Bubblorna stiger upp till ytan där slammet kan skrapas bort. Enligt Ødegaard m.fl. (2010) fungerar flotation mycket bra efter en biofilmsprocess, särskilt om förkoagulering används, och processen tar inte stor plats. Abegglen och Siegreist (2012) konstaterar dock att ett efterföljande filtreringssteg, såsom ett sandfilter, troligtvis ändå behövs för att säkerställa grundlig borttagning av PAK, se Figur 5.2.



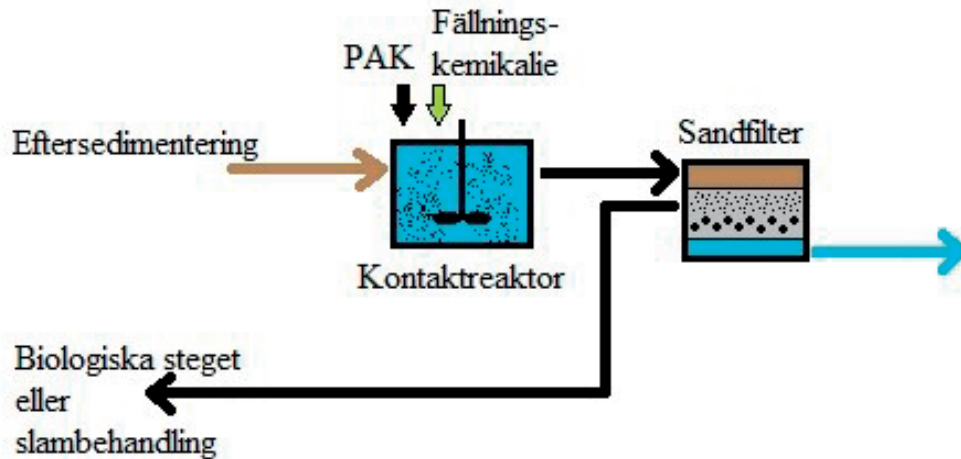
Figur 5.2. Avskiljning av PAK med kombinationen DAF och sandfilter.

5.4 Filtrering

Det finns flera olika typer av filter vilka kan användas för avskiljning av PAK och biomassa exempelvis sandfilter, skivfilter och olika typer av membranfilter.

5.4.1 Sandfilter

Sandfilter används oftast som ett steg för polering efter sedimentering eller flotation som har visats tidigare. Ibland kan sandfilter dock förekomma i direkt anslutning till en MBBR-process (Ødegaard m.fl., 2010). Sandfilter har även påträffats i direkt anslutning efter tillsats av PAK till en kontaktreaktor (Kloten-Opfikon), se Figur 5.3.



Figur 5.3. Sandfilter som separationsprocess för avskiljning av PAK.

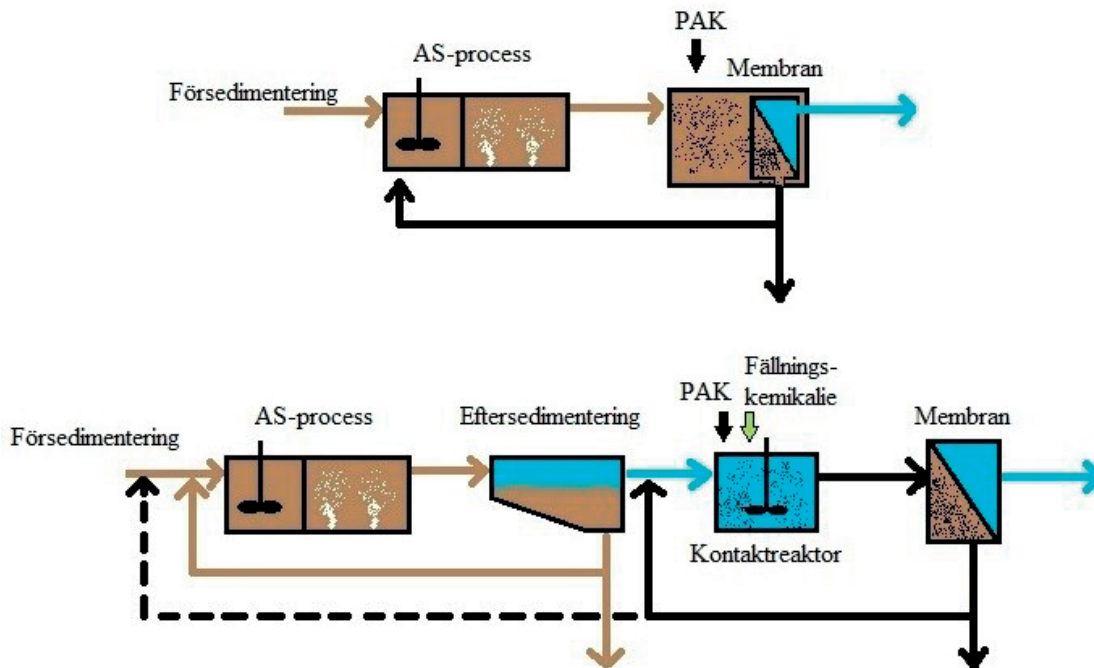
5.4.2 Skivfilter

Vid filtrering av partiklar är storleksfördelningen av dessa av största vikt. Vanliga porstorlekar för skivfilter varierar mellan 10 och 100 μm beroende på syfte och ett skivfilter kan bestå av mellan 1–20 skivor. Jämfört med andra polerande tekniker så har skivfilter ett litet fotavtryck. Persson m.fl. (2006) publicerade en artikel som beskriver ett försök vid Sjölunda ARV. Efter den denitrifierande MBBR-processen i slutet av verket separeras biologiska flockar vanligtvis genom en flotationsanläggning (se Figur 4.8). I försöket testades istället separation med skivfilter och det fastslogs att kombinationen av en efterbehandlande denitrifierande MBBR och skivfilter fungerade bra. När det gäller kombinationen PAK och skivfilter så har ett försök i labbskala genomförts av Isgaard och Thörnqvist (2016). PAK tillsattes tillsammans med flock- och fällningsmedel till biologiskt renat avloppsvatten där vattnet sedan skivfiltrerades. Slutsatsen drogs från undersökningen att kombinationen PAK och skivfilter fungerar.

5.4.3 Membranfilter

Användning av membranfilter, såsom ultrafilter (UF) har två funktioner. De små porerna (0,02–0,2 μm) renar vattnet från partiklar samt har en desinficerande effekt då bakterier inte kan passera filtret (Abegglen och Siegrist, 2012). Membranfilter förekommer främst i två olika typer, antingen i direkt anslutning till den biologiska processen (MBR) eller i en separat membranmodul i ett kompletterande steg efter en eftersedimentering, se Figur 5.5. I de fall där integration av PAK i den biologiska processen är önskat anses den förstnämnda konfigurationen vara både drifttekniskt och kostnadsmässigt bättre. Nackdelen med konfigurationen är dock att en separat hantering av PAK-slam inte är

möjlig. En separat hantering av PAK-slam kan dock ske med den andra konfigurationen där membranfiltreringen sker i ett separat steg (Baresel m.fl., 2017).



Figur 5.5. Membranfiltrering som separationsteknik efter tillsats av PAK i MBR (över) och efter tillsats av PAK i ett kompletterande steg (under).

Kombinationen av MBBR och UF har studerats och ett stort och komplext problem som observerats är bildandet av beläggningar och igensättning av filtret. (Ødegaard m.fl., 2010). Det har dock upptäckts att vid kombination av MBR och PAK så minskar problemet med igensättning vilket skulle kunna förklaras med den positiva effekt PAK har på bildandet av starka slamflockar (Remy m.fl., 2009). Det har även gjorts ett flertal studier på kombinationen av PAK och UF. Margot m.fl. konstaterade (2013) att PAK-UF fungerade bra och var särskilt rekommenderat i de fall där recipienten är känslig. Författarna konkluderade att metoden bör kunna användas storskaligt och under längre perioder.

5.5 Sammanfattning

I litteraturen framgår det att PAK kan separeras från reningsprocesser genom exempelvis sedimentering eller flotation, där ett efterföljande sandfilter rekommenderas i båda fallen. Därutöver kan PAK även separeras med hjälp av skivfilter eller membranfilter såsom UF. Huruvida PAK som tillsätts till en MBBR ska avskiljas i ett efterföljande separeringssteg framgår som förväntat inte av litteraturstudien. Dock kan man tänka sig att någon eller flera av de nämnda separeringsprocesserna skulle kunna fungera då MBBR har i undersökts i kombination med dessa och i regel med positivt resultat. Det bör påpekas att om separation av partiklar ska ske efter en MBBR-process förespråkas det användning av flock- och fällningsmedel då partiklarna är många och små.

6 Separation i praktiken - Försök i labbskala

Den här delen av rapporten beskriver de försök som genomförts i labbskala under examensarbetet. Huvudsyftet med försöken var att ta reda på om PAK kan separeras från avloppsvatten. På grund av att tiden för arbetet är begränsad genomfördes dock inte tester på olika metoder utan det valdes att enbart fokusera på sedimentering. Detta då sedimentering är en av de vanligaste metoderna för separation och kan anses utgöra en god grund för vidare undersökning av andra separationsmetoder.

6.1 Metod

Det här avsnittet beskriver de metoder som användes vid försöken. Jar-tester utfördes där PAK, koagulant och polymer tillsattes under omrörning i olika doser till avloppsvatten med varierande kvalitet. Sedimentering som avskiljningsmetod av PAK undersöktes sedan och resultaten framtogs genom olika analysmetoder.

6.1.1 Jar-test

Jar-test består vanligen av flera bägare utrustade med var sin omrörare vilka är kopplade till en flockulator som styr omrörning av bägarna. Standardiserade jar-tester består av dosering av fäll- och flockningsmedel till avloppsvatten där en snabb omrörning följs av en långsam omrörning och avslutas med en sedimenteringsfas. Jar-tester används främst för att laborativt öka förståelsen för processer såsom koagulering, flockning och sedimentering (läs mer om processerna i avsnitt 5.1.1 och 5.1.2). Det kan handla om att finna optimala fäll- och flockningsmedel och doseringsmängder av kemikalierna för rening av ett specifikt vatten.

I examensarbetets jar-tester användes en flockulator från Kemira (Flocculator 90) med sex stycken tillhörande enlitersbägare. Utöver flock- och fällningsmedel tillsattes som tidigare nämnt även PAK till processen. Sedimenteringstiden i testerna sattes till 10 min då det ska motsvara den separation som ges vid ett normalt belastat ARV (Kemira Kemi AB, 1990). Nedan beskrivs hur jar-testen gick till väga och senare ges mer information angående dosering av kemikalier och analysmetoder.

1. Bägarna fylldes med avloppsvatten från Sjölunda ARV.
2. Omrörningshastigheten sattes till 200 rpm.
3. PAK tillsattes.
4. Koagulant tillsattes.
5. Snabb omrörning under ytterligare 5 min (200 rpm).
6. Polymer tillsattes.
7. Snabb omrörning i 10 sek (200 rpm).
8. Långsam omrörning under 5 min (50 rpm).
9. Bedömning av flockstorlek.
10. Sedimentering i 10 min (ingen omrörning). Bedömning av sedimenteringstiden.
11. Analys av klarfasen där prov togs med pipett 2-3 cm nedanför vattenytan.

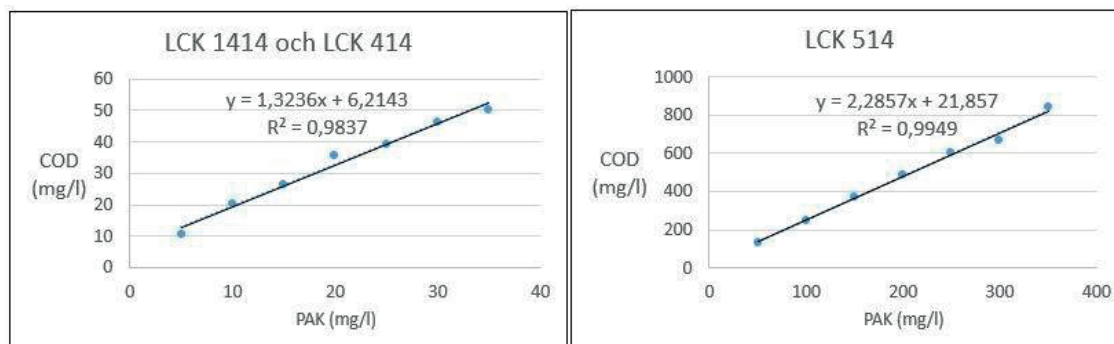
6.1.2 Analys av resultat

Vid jämförelse med det försök som Isgaard och Thörnqvist (2016) genomförde (där separation av 10-20 mg/l PAK med hjälp av skivfiltrering undersöktes) konstaterades det att följande fyra olika analysmetoder verkade vara applicerbara på detta försök.

COD

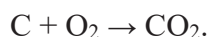
COD beskriver mängden syre som krävs för att kemiskt bryta ner den mängd organiskt kol som finns i en lösning. Vid vårt försök användes för ändamålet utformade test (Hach Lange LCK 414, LCK 1414 samt LCK 514). De två förstnämnda är identiska (LCK 1414 är en nyare version) och används för COD-koncentrationer på 5–60 mg/l och den tredje används för högre koncentrationer på 100–2000 mg/l. Dessa tester består av kyvetter med en kemikalieblandning i vilka 2 ml prov tillsätts. Därefter värmebehandlas kyvetterna i ett värmeblock (Hach Lange LT200) under två timmar för att sedan svalna av i rumstemperatur innan avläsning sker i en spektrofotometer (Hach Lange DR2800).

För att utvärdera lämpligheten att använda denna metod för bestämning av mängden kol i vattnet gjordes tester på destillerat vatten med tillsats av de koncentrationer aktivt kol som senare skulle användas i försöken. Två olika typer av kyvetter användes och, som framgår av Figur 6.1, så erhöles ett linjärt samband (mätdata finns i Appendix A).



Figur 6.1. Koncentrationen COD som funktion av mängden PAK i destillerat vatten som erhållits från LCK 114 och LCK 1414 (tv) samt LCK 514 (th).

Detta samband kan kopplas till den stökiometriska teorin där



Kolet i ekvationen utgörs av PAK och syrgasen korrelerar med COD. Detta innebär att med molmassorna 12 respektive 32 g/mol blir molförhållandet 2,67 mol O₂ per mol C. Det framgår dock av graferna ovan att detta teoretiska värde ej erhålls exakt. För kyvetten med det högre spannet (LCK 514) stämmer det dock bättre överens, där koefficienten blev 2,29. Koefficienten för kyvetterna i det lägre spannet (LCK 114 samt LCK 1414) blev 1,32 vilket är i princip hälften av det förväntade värdet. Detta förklaras med att detta COD-reagens har en svagare dikromatblandning än det andra reagenset enligt tillverkarna och ger därför ett något lägre COD-värde än det verkliga (HACH LANGE GMBH, 2015). Trots detta så visar grafen ändå på ett tydligt linjärt samband mellan PAK och COD och det kan därför konstateras att metoden är lämplig som analysmetod.

Turbiditet

Turbiditet är ett mått på hur mycket partiklar som finns i suspension i ett vattenprov och kan jämföras med hur grumligt vattnet är. Ju grumligare vatten desto högre turbiditet. För att analysera turbiditeten användes i detta försök en Hach Ratio Turbidimeter 18900 vilken mäter NTU (Nephelometric Turbidity Units) i tre olika intervall: 0-2, 2-20 och 20-200 NTU. En glaskyvet med den vätska som ska undersökas placeras i turbiditetsmätaren vilken skickar en ljusstråle genom kyvetten. Från avläsningen av dess spridning i provet räknas sedan turbiditeten ut.

En standardkyvett (18 NTU) användes för att kalibrera det visade värdet så att det överensstämmer med det "sanna" värdet. Standardkyvetten visade på 21 NTU och justeringskvoten blev därför 18/21 och användes för de två lägre spannen. Det högre spannet behövde inte användas under försöket.

SS-halt

SS-halten i ett prov visar på mängden suspenderade partiklar där en högre SS-halt tyder på ett mer förorenat prov. En viss volym av provet som skulle undersökas filtrerades genom 1,2 µm Whatman GF/C-filterpapper med hjälp av vakuum. Innan undersökningen började vägdes filterpapperet i en aluminiumbägare på en våg (Sauter RE 1641). Efter filtreringen placerades pappret och bägaren i en ugn (Binder E28 #01-26311) i 105 °C i en timme. Därefter förvarades de i en exsickator för avsvälning och när de nått rumstemperatur avlästes deras vikt på vågen. Med hjälp av skillnaden i massa och den tillsatta vätskevolymen räknades sedan mängden SS ut i mg/l.

Det visade sig dock vara svårt att mäta SS-halten på vatten som genomgått jar-test på grund av alltför låga koncentrationer. Därför användes denna metod endast för bestämning av SS-halten på ingående vatten och utfördes 3-6 gånger för varje prov för att få fram medelvärde och standardavvikelse.

Fosfat

Mängden fosfat används för att beskriva kvaliteten på ett vattenprov. Det svenska riktvärdet för utgående avloppsvatten ligger på runt 0,3 mg/l och för att en biologisk reningsprocess ska kunna ske behövs ett visst mått av fosfor. För att bestämma fosforhalten användes i detta försök Hach Lange LCK 349 (0,05-1,5 mg PO₄-P/l) för att mäta mängden orto-fosfat. Ett vattenprov på 2 ml tillsattes i en kyvett tillsammans med särskilda kemikalier och efter tio minuter kunde resultatet avläsas i en spektrofotometer (Hach Lange DR2800). Halterna i det renade vattnet visade sig dock vara alltför låga för att kunna detekteras och detta test användes därför endast för att bedöma kvaliteten på ingående vatten.

Ytterligare analysmetoder

Då två av de ovanstående analysmetoderna inte visade sig fungera tillfredsställande på det renade vattnet beslutades det att använda ytterligare metoder; flockstorlek samt sedimenteringstid. Dessa baseras på visuell uppskattning och exaktheten kan därför inte garanteras. Däremot konstaterades det att de kunde användas för att visa på trender. Sedimenteringstiden uppskattades till den tid det tog från att omrörningen stoppades till det att ingen rörelse av flockar kunde ses.

Därutöver användes en centrifug (Sigma 3-16K) för att helt separera samtliga partiklar från vattenfasen. Enligt Kägi (2017) separeras aktivt kol – med en ungefärlig densitet på 2 g/cm^3 (Bansal och Goyal, 2005) och där de minsta partiklarna är $0,5 \mu\text{m}$ (Platz m.fl., 2012) - vid centrifugering med en g-kraft på 5000 g under tre minuter. För att helt säkert ha separerat allt kol användes en centrifugeringstid på 10 minuter.

6.1.3 Avgränsningar

Det beslutades att avgränsa det laborativa arbetet till att endast undersöka sedimentering som separationsmetod för PAK i avloppsvatten. Vidare så har endast avloppsvatten från ett verk, Sjölunda ARV, använts i testerna och likaså har bara en typ av aktivt kol och en koagulant undersökts. För att spara ytterligare tid vid det praktiska arbetet undersöktes inte heller det aktiva kolets förmåga att reducera mängden oönskade ämnen såsom läkemedel då en sådan analys är tidskrävande. Vidare ansågs därför kolets uppehållstid i enlitersbägarna kunna minimeras då det inte var av intresse att studera kolets adsorption, utan fokus låg istället på att separera kolet genom sedimentering.

6.2 Material

I detta avsnitt beskrivs det vatten och de kemikalier som använts, deras kvalitet och doseringar. Dessutom förklaras vilka parametrar som har varierats och på vilket sätt.

6.2.1 Avloppsvatten

Avloppsvattnet som använts i försöken har hämtats vid ett par tillfällen (samma veckodag, samma tid) från Sjölunda ARV i Malmö och sedan förvarats i kylrum på labbet under några dagars tid. Främst har vatten som precis passerat en nitrifierande biobädd använts vars kvalitet kan jämföras med det vatten som kommer från en nitrifierande MBBR (såsom den som använts i försöket i avsnitt 4.2.2). Vid ett försök har även vatten från en denitrifierande MBBR använts. Ingående kvalitet på vattnet kan ses i Tabell 6.1.

Tabell 6.1. Karakteriserande data för inkommande vatten.

Prov	COD – ej filtrerat (mg/l)	COD – filtrerat (mg/l)	Turbiditet (NTU)	Fosfat (mg/l)	SS-halt (mg/l)
Från Biobädd	43,9	35,6	4,2	0,172	$11,83 \pm 0,94$
Från MBBR	48,3	33,4	4,2	0,108	$14,67 \pm 2,36$

Dessutom användes extra slam från verkets AS-anläggning i ett par försök. Detta för att utvärdera påverkan av en högre slamhalt som skulle kunna uppstå vid eventuell recirkulation. Kvaliteten på det extra slammet bestämdes endast genom dess SS-halt. Två slam-stamlösningar tillreddes med hjälp av vatten från biobädd. Detta gjordes för att underlätta det praktiska arbetet genom att späda slammet så att det blev mer hanterbart och för att kunna analysera SS-halten. Den ena stamlösningen innehöll mindre slam ($927 \pm 19 \text{ mg SS/l}$) och den andra innehöll mer slam ($2367 \pm 109 \text{ mg SS/l}$). Vardera slamstamlösning användes till ett jar-test så att koncentrationen av SS i bägarna blev $34,3 \pm$

3,14 mg/l respektive $134,2 \pm 14,0$ mg/l i de olika testen. Fullständiga resultat finns i Appendix B och C.

6.2.2 PAK

Under försöken har aktivt kol av märket Norit SAE Super använts. Enligt en undersökning av Margot m.fl. (2013) är mediandiametern baserat på kornens massa (d_{50}) 15 μm , den specifika ytan 1150 m^2/g och ask-innehållet ungefär 12 %. Platz m.fl. (2012) konstaterade att d_{50} -värdet ligger på ca 25 μm där de minsta partiklarna har en diameter på 0,5 μm och de största en diameter på ca 300 μm .

Då varje jar-test gav möjligheten att testa sex variationer bestämdes en serie av PAK-koncentrationer enligt följande: 10, 20, 30, 50, 150 samt 300 mg/l PAK, se Figur 6.2. Doserna 10 och 20 mg/l valdes då de rekommenderas som doseringsmängd av bl.a. Abegglen och Siegrist (2012). PAK-koncentrationerna 30, 50 och 150 mg/l utsågs för att undersöka om det går att separera större mängder PAK vilket kan förekomma i reningsverken där recirkulation av PAK sker. Den sistnämnda doseringen, 300 mg/l valdes för att se om en så pass stor mängd kol omöjliggör separation eller ej.



Figur 6.2. Uppställning av jar-test med PAK-koncentrationer (sett från vänster) på 10, 20, 30, 50, 150 och 300 mg/l i vatten från biobädd.

För var och en av PAK-doserna framställdes en stamlösning från vilken 10 eller 20 ml togs för att blandas upp i de enlitersbägare som användes i jar-testen. Varje stamlösning bestod av en liter lösning (PAK och destillerat vatten) och användes under alla försök, deras koncentrationer och tillblandning kan ses i Tabell 6.2.

Tabell 6.2. Sammanställning av PAK-koncentrationerna som användes i jar-testerna samt vilken volym som tillsattes från de olika stamlösningarna och deras PAK-koncentration.

PAK-koncentration i bägare (mg/l)	Volym av stamlösning i bägare (ml)	PAK-koncentration i stamlösning (g/l)
10	10	1
20	10	2
30	10	3
50	20	2,5
150	20	7,5
300	20	15

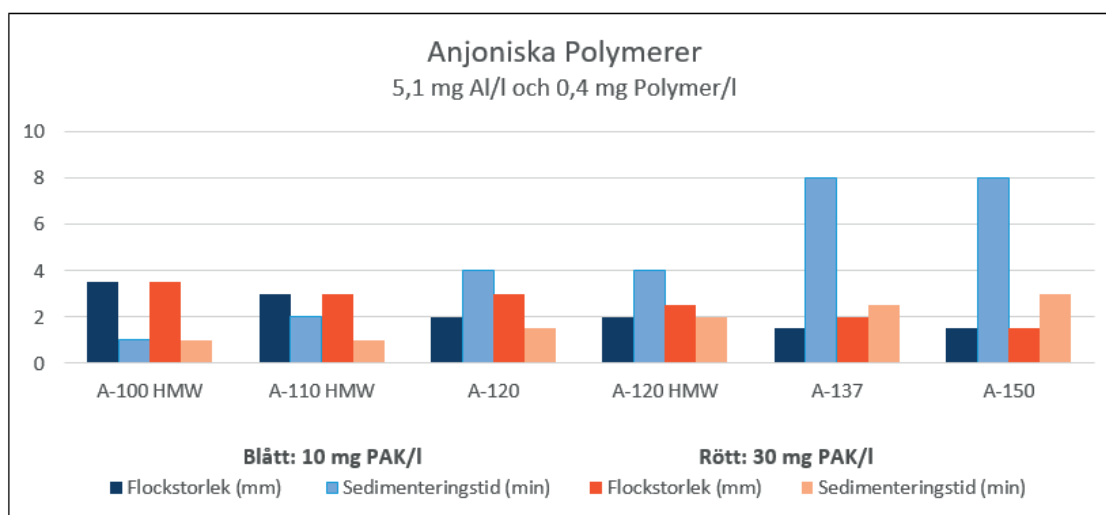
6.2.3 Koagulant och polymer

För att minska ner antalet parametrar att undersöka bestämdes det att endast en typ av koagulant skulle användas; PAX-XL 100 från Kemira. Detta är en aluminiumklorid-baserad koagulant med densitet ρ 1,39 g/ml och viktprocent av aluminium på 9,1 %. Koagulantdosen (uttryckt i mg Al³⁺/l) varierades enligt Tabell 6.3 nedan för att testa olika doser och på så sätt komma fram till en optimal dos för varje PAK-koncentration.

Tabell 6.3. De olika doserna av PAX-XL 100 uttryckt i volym samt mängd koagulant och mängd aluminium.

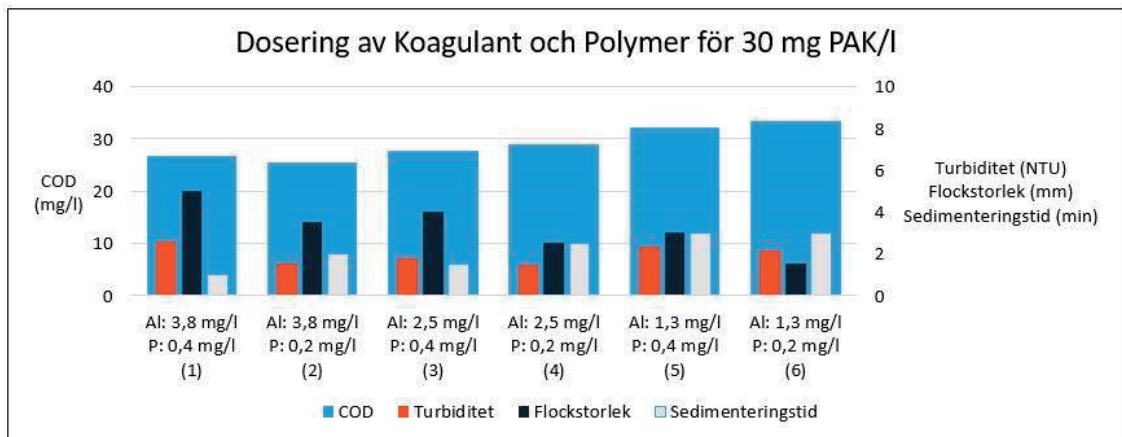
Volym koagulant (ml)	Mängd koagulant (mg/l)	Mängd Al ³⁺ (mg/l)
0,01	13,9	1,3
0,02	27,8	2,5
0,03	41,7	3,8
0,04	55,6	5,1
0,05	69,5	6,3
0,06	83,4	7,6

Ett urval av sex olika anjoniska polymerer testades (Superfloc A-100 HMW, Superfloc A-110 HMW, Superfloc A-120, Superfloc A-120 HMW, Superfloc A-137 samt Superfloc A-150 – alla tillverkade av Kemira). En stamlösning av varje polymer tillreddes med koncentrationen 1 g/l genom att polymeren i pulverform tillsattes till destillerat vatten under omrörning med magnet under 45 minuter. Varje dag gjordes nya stamlösningar. Efter ett par jar-tester med olika PAK-doser där flockstorleken och sedimenteringstiden fick agera utslagsgivande faktorer beslöts det att Superfloc A-100 HMW skulle användas till resterande försök. Flockstorleken var större och sedimenteringstiden kortare jämfört med de andra polymererna för båda testade PAK-koncentrationer (10 och 30 mg/l), se Figur 6.3 (mätdata finns i Appendix D). En tydlig trend är att större flockstorlek och mer PAK leder till kortare sedimenteringstid.



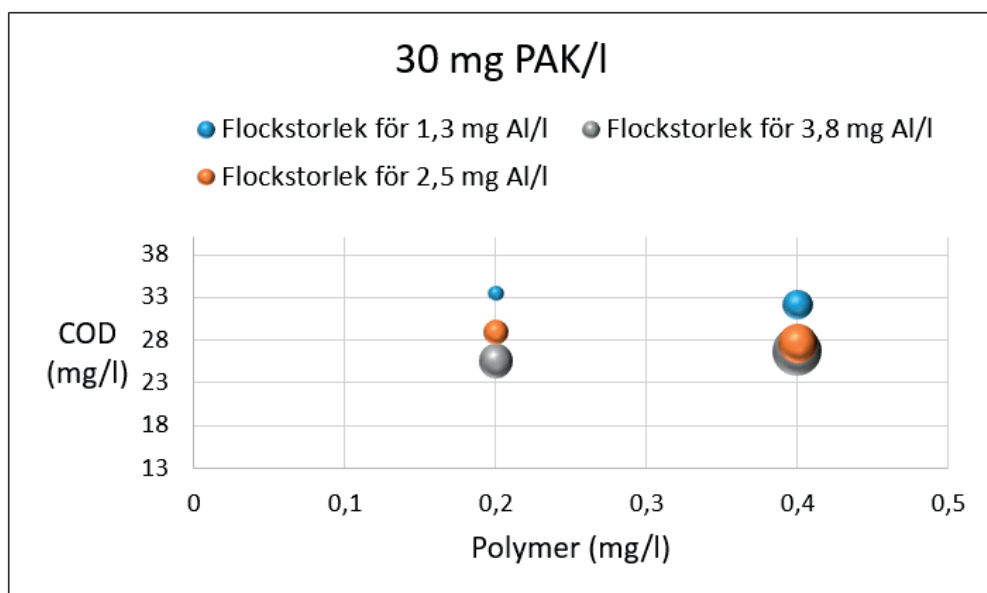
Figur 6.3. De sex undersökta anjoniska polymererna. De mörka staplarna anger flockstorlek och de ljusa anger sedimenteringstiden. De blå visar testet med 10 mg PAK/l och de röda staplarna visar på testet med 30 mg PAK/l. För alla tester har samma mängd koagulant och polymer använts.

Efter att polymeren fastställts fokuserades arbetet på att finna optimal dos av både koagulant och polymer för respektive PAK-koncentration. Ett jar-test utfördes för varje PAK-koncentration med sex variationer av kemikaliedoser. Figur 6.4 visar resultaten från försöket med 30 mg PAK/l - övriga resultat står att finna i Appendix E. Det verkar vara en trend med ökande COD för lägre koagulantdos. Ytterligare en trend som kan skönjas är att flockstorleken ökar och sedimenteringstiden minskar vid tillsats av mer kemikalier. Gällande turbiditeten går det inte att uttala sig om en trend.



Figur 6.4. Resultatet från jar-testet med tillsats av 30 mg PAK/l för undersökning av optimal dos koagulant och polymer. Varje grupp av staplar representerar en bägare med viss koagulantdos (Al) och polymerdos (P).

I Figur 6.5 ses samma försök avbildat på ett annat sätt och visar tydligt att för en viss koagulantdos ger en ökad mängd polymer en större flockstorlek och för en viss halt polymer så tyder en ökad mängd koagulant på lägre COD. Resterande grafer finns i Appendix E.



Figur 6.5. COD-innehållet som funktion av mängden tillsatt polymer vid en PAK-koncentration av 30 mg/l. Färgen på bubblorna anger halten koagulant och storleken visar på relativ skillnad i flockstorlek.

Baserat på önskan om kort sedimenteringstid och lågt COD-innehåll men samtidigt ett återhållsamt bruk av kemikalier bestämdes till slut de doser för vardera PAK-halt som finns presenterade i Tabell 6.4. Anledningen till varför polymerdosen är lägre för de tre högsta PAK-koncentrationerna är att mer PAK observerades ge tyngre flockar vilka därför sedimenterade snabbare. Detta innebar att för dessa koncentrationer var en mindre mängd polymer nödvändig för att ge bra flockar och korta sedimenteringstider.

Tabell 6.4. Bestämda doser av koagulant och polymer för varje dos PAK.

PAK (mg/l)	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)
10	1,3	0,3
20	2,5	0,3
30	3,8	0,3
50	3,8	0,2
150	5,1	0,2
300	6,3	0,2

I Tyskland och Schweiz rekommenderas koagulantdoserna på 4–6 mg/l och polymerdoserna på 0,2–0,3 mg/l för rening av avloppsvatten med PAK efter biologisk rening (Mulder m.fl., 2015). De valda koagulant- och polymerdoserna överensstämmer med dessa designkriterier vilket kan antas stödja de valda doserna i de utförda försöken.

6.2.4 Varierande parametrar

Då doserna av koagulant och polymer bestämts enligt tidigare nämnda metod beslutades det att dessa inte skulle ändras mer även vid förändring av andra parametrar. Detta för att kunna jämföra resultaten mellan olika försök. Det bestämdes att fyra jar-tester skulle genomföras; tre med vatten från nitrifierande biobädd (med varierande SS-halt) och ett med vatten från denitrifierande MBBR, se Tabell 6.5.

Tabell 6.5. Test 1–4 och deras varierande parametrar.

Test	Vattenkälla	SS-halt (mg/l)
1	Biobädd	12
2	Biobädd	34*
3	Biobädd	134*
4	MBBR	15

*Innehåller tillsatt slam från AS-process

Vid försöken med vatten från biobädd utan tillsatt slam samt med vatten från MBBR-processen användes således den tidigare bestämda serien av PAK-koncentrationer med respektive doseringar av koagulant och polymer. För försöken med extra tillsatt slam testades dubletter av PAK-koncentrationerna 30, 150 och 300 mg/l.

6.3 Resultat och diskussion

Det här avsnittet presenterar resultat från de genomförda försöken samt diskussioner kring utfallen.

6.3.1 Test 1–4

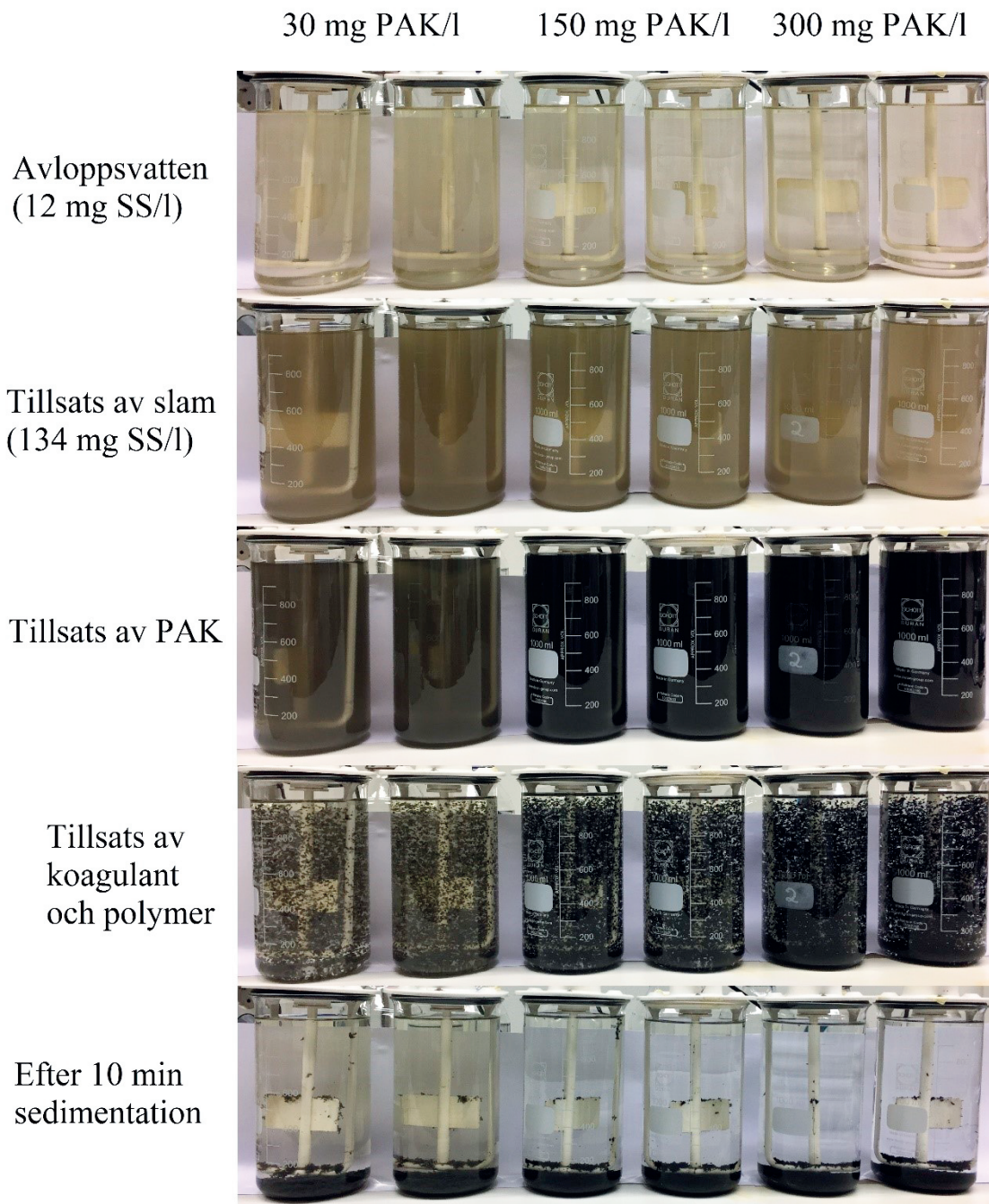
Det framgick tydligt under det laborativa arbetet att det gick att bilda flockar bestående av slam och PAK med hjälp av koagulant och polymer. Figur 6.6 visar flockarna som uppstod vid Test 1.



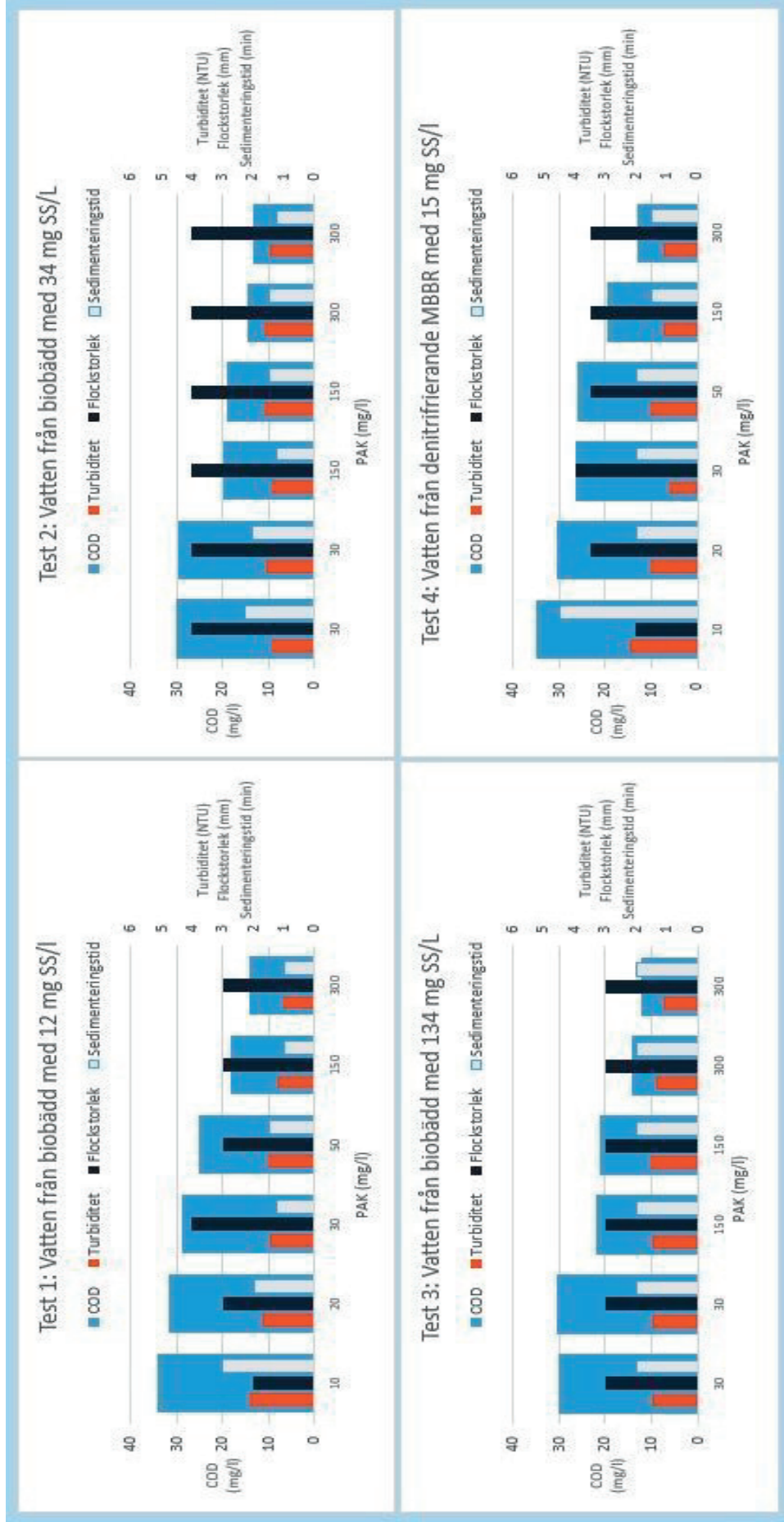
Figur 6.6. Bild från Test 1 där PAK, koagulant och polymer har tillsatts till vatten från biobädd, här under långsam omrörning. Enlitersbägarna innehåller de olika PAK-koncentrationerna, från vänster 10, 20, 30, 50, 150 och 300 mg/l.

För att åskådliggöra försöksprocessen visas i Figur 6.7 bilder över förloppet för Test 3; testet med vatten från biobädden och mest tillsatt extra slam. Bilderna visar ursprungsvattnet, tillsättning av slam och PAK samt flockning och avslutad sedimentation. Det kan noteras vid en jämförelse av den översta bilden och den längst ner i figuren att bilden på det renade vattnet är mindre gulfärgat. Vid en närmare granskning av den nedersta bilden kan man dessutom se hur bägarna till vänster har en gulaktigare färg än de till höger. Detta är ännu ett tecken på de adsorptiva egenskaper som finns hos PAK – i Tyskland har reningsverk med kompletterande rening med PAK använts just med syfte att avskilja färgämnen från avloppsvatten ifrån textilindustrin (se avsnitt 4.1.2).

Resultaten för Test 1–4 kan ses i Figur 6.8 (mätdata finns samlad i Appendix F) där COD, turbiditet, flockstorlek samt sedimenteringstid presenteras för de olika PAK-koncentrationerna. Det kan konstateras att det inte verkar vara någon större skillnad resultatmässigt mellan de olika försöken. Det ser alltså inte ut som att resultaten påverkas nämnvärt av att vattnet är från biobädd eller från MBBR, inte heller en ökande SS-halt verkar försämra resultaten. En tydlig trend som återkommer i alla test är att COD ger intrycket av att minska med ökad PAK-koncentration, något som diskuteras mer senare i det här avsnittet. Vidare kan det återigen konstateras att i regel verkar större flockar ge en kortare sedimenteringstid.

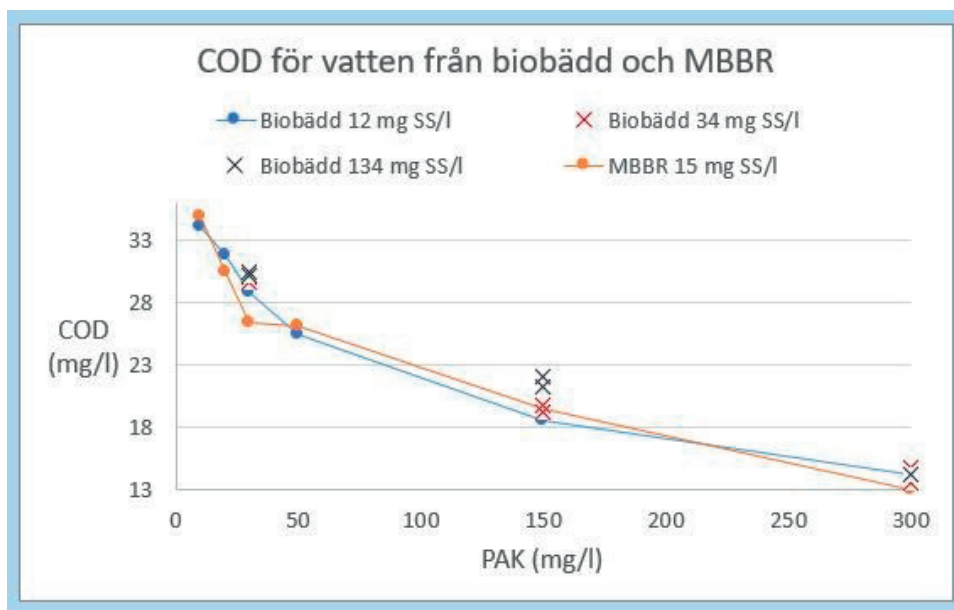


Figur 6.7. Från ovan visas först enlitersbägarna med vatten från biobädden utan extra tillsatt slam följt av en bild där extra slam är tillsatt för att uppnå en SS-halt på ca 134 mg/l. Till mittenbilden har PAK tillsatts enligt (från vänster) 30, 30, 150, 150, 300 och 300 mg/l. Sedan visas flockarna som uppstod efter att ha tillsatt koagulant och polymer. Bilden längst ner är tagen efter 10 minuters sedimentering.



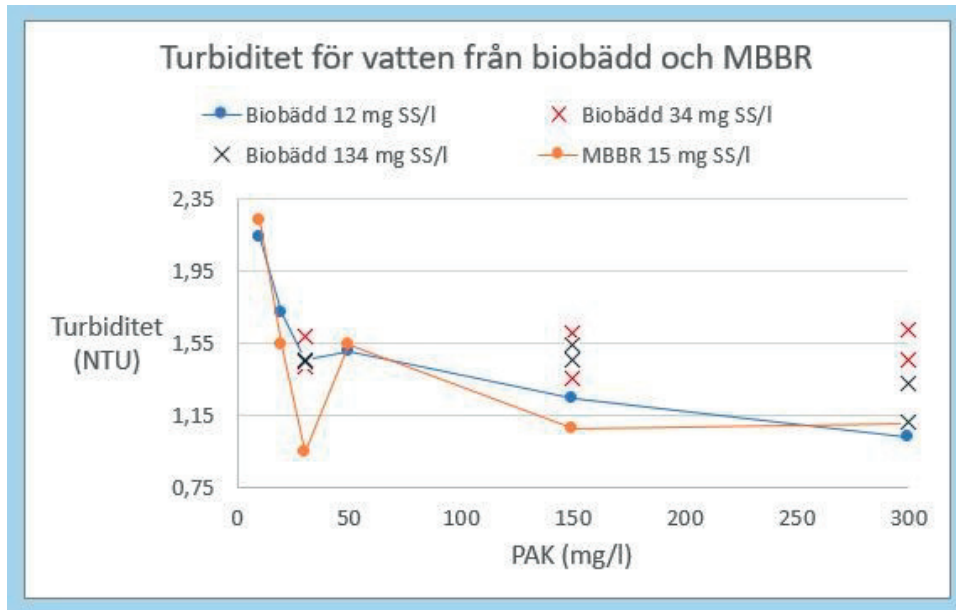
Figur 6.8. Resultat för Test 1–4 för de olika PAK-koncentrationerna som undersöktes. COD avläses på de vänstra axlarna medan turbiditet, flockstorlek och sedimenteringstid avläses på de högra axlarna.

För att på ett tydligare sätt visa på att resultaten för Test 1–4 överensstämmer med varandra visas nedan grafer över COD- och turbiditetsmätningarna, se Figur 6.9 och 6.10. Alla mätvärden från testerna visas i graferna, vilket innebär för Test 1 och 4 värden för alla PAK-koncentrationerna medan för Test 2 och 3 visas dubbla resultat för PAK-koncentrationerna 30, 150 och 300 mg/l. När det gäller COD ligger mätvärdena från Test 1–4 nära varandra för de undersökta PAK-doserna. Alla mätvärden tyder på att COD har minskat efter reningen då ursprungsvärdena för COD på biobäddsvattnet och MBBR-vattnet var 44 respektive 48 mg/l. Det framgår även av figuren att COD minskar med ökad mängd kol, vattnet blir alltså renare desto mer PAK som har tillsatts.



Figur 6.9. Mätvärden av COD från Test 1–4 för olika PAK-koncentrationer.

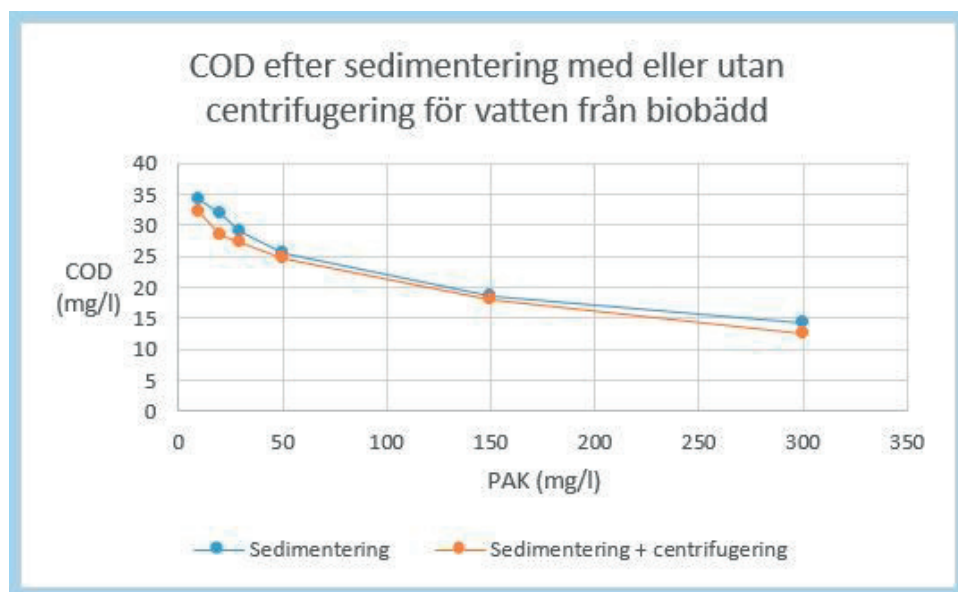
När det gäller turbiditeten så har även den minskat efter försöken (ursprungsvärdena låg på 4,2 för både biobädds- och MBBR-vattnet) vilket tyder på att reningen lyckades. Dock överensstämmer mätvärdena inte lika bra för turbiditeten som för COD för de olika testerna. Det skulle kunna förklaras med att det var svårt att mäta turbiditeten. Turbiditetsmätaren gav sällan ett entydigt värde utan penklade vanligtvis mellan olika värden. Det går inte heller att urskilja en trend från turbiditetsgrafen, förutom att vattnet i samtliga fall har blivit mycket klarare.



Figur 6.10. Mätvärden av turbiditet från Test 1–4 för olika PAK-koncentrationer.

6.3.2 Ytterligare försök

Det förefaller enligt de presenterade resultaten att det går att separera PAK från avloppsvatten genom sedimentation. För att ta reda på hur väl separeringen faktiskt fungerar genomfördes ytterligare analyser på Test 1 (vatten från biobädd; 12 mg SS/l). Från klarfasen av enlitersbägarna togs efter sedimenteringen även prover som fick centrifugeras. När proven hade centrifugerats mättes COD från deras klarfas. Resultatet från försöket kan ses i Figur 6.11. Det kan noteras att COD efter sedimentation och efter ytterligare centrifugering befinner sig i samma storleksordning. Därför är det rimligt att anta att sedimentation som separationsmetod av PAK fungerar väl och resulterar i att det renade vattnet i princip är fritt från PAK.



Figur 6.11. COD för olika PAK-koncentrationer för biobäddsvatten med en SS-halt på 12 mg/l efter sedimentering och efter ytterligare centrifugering.

Som tidigare har fastställts så tyder resultaten från försöken på att COD minskar med ökad PAK-dos. För att undersöka saken närmare utfördes därför ett extra test med vatten från biobädden (12 mg SS/l och COD-koncentration på 33 mg/l) och denna gång utan varken koagulant, polymer eller sedimentering. PAK tillsattes i bägarna i de vanliga doserna under snabb omblandning. När kolet var omblandat ordentligt i bägarna mättes COD. Efter fortsatt snabb omrörning under 20 min togs prover från bägarna som centrifugerades, därefter mättes COD från klarfasen av proverna. Se Tabell 6.6 för resultaten av försöket. Att COD-halten för vatten utan tillsatt PAK är 33 och inte 44 mg/l (se Tabell 5.1) förklaras med att vattnet till det här försöket hämtades vid ett annat tillfälle än det vatten som användes för övriga tester.

Tabell 6.6. Mätning av COD före och efter centrifugering på blandning av PAK och avloppsvatten från biobädd med en SS-halt på 12 mg/l.

Prov	PAK (mg/l)	COD (mg/l)	COD efter centrifug (mg/l)
1	0	33,1	–
2	10	48,9	30,6
3	20	59	28
4	30	126	27,2
5	50	165	25,5
6	150	385	17,3
7	300	752	12,2

Slutsatsen drogs från försöket att vid den första COD-mätningen blev resultatet att COD-halten ökade från 49 till 752 mg/l med en ökande PAK-dos från 10 till 300 mg/l. För mätningen av COD för de centrifugerade proverna blev resultatet dock omvänt, ju mer PAK som hade tillsatts desto lägre COD. För PAK-koncentrationerna 10 och 300 mg/l var COD efter centrifug 31 respektive 12 mg/l. Det kan därför således konstateras att en högre PAK-dos verkar adsorbera mer COD från avloppsvattnet och gör därmed vattnet renare.

6.3.3 Felkällor

Det finns ett antal felkällor som kan ha påverkat försöksresultaten. Till att börja med förvarades avloppsvattnet som användes under försöken i kylrum under några dagars tid. Eftersom alla försök inte utfördes under samma dag kan detta ha påverkat det ingående vattnets kvalitet. Vidare hämtades vatten vid två olika tillfällen och kvalitetsvariationer kan därför ha förekommit. Effekterna av detta försökte förebyggas genom att vattnet hämtades samma tid och samma veckodag. Det bör dock påpekas att för Test 1-4 användes vatten som hämtats vid samma tillfälle.

Det är också rimligt att anta att doseringsmängderna, främst de små mängderna koagulant men även polymer kan ha varierat något under försöken då det är svårt att mäta upp exakta små doser med pipett. Resultaten från Test 2 och 3 tyder dock på att flockstorleken, sedimenteringstiden samt COD befinner sig i samma spann för varje dubblett och därför kan det konstateras att doseringen av kemikalier nog inte har skiljt sig i en högre grad mellan försöken.

Vid dosering av PAK under jar-testerna har olika stamlösningar av PAK använts beroende på vilken koncentration som önskades i bägarna. För mer korrekta resultat hade det troligen varit fördelaktigt att använda en och samma stamlösning. Argumentet att ändå använda olika stamlösningar grundades på att det sparades tid under det laborativa arbetet och det verkar inte ha påverkat resultaten anmärkningsvärt.

Som nämndes i metodavsnittet så kan det vara så att COD-mätningarna där kyvetterna LCK 114 och 1414 användes har gett något lägre COD-värden än de faktiska värdena. Däremot anses analysmetoden kunna tillämpas för att visa på trender. En annan analysmetod att kommentera är mätning av turbiditet då det var svårt att mäta definitiva värden och därför bör turbiditetsresultaten inte ses som exakta.

6.4 Sammanfattning

I kapitel 5 *Separation i teorin*, beskrevs flera olika separationsmetoder och kombinationer av tekniker som skulle kunna användas för att avskilja PAK från en MBBR-process. I kapitel 6 *Separation i praktiken - Försök i labbskala*, undersöktes sedimentation som separationsmetod för PAK i vatten från biobädd samt MBBR med framgångsrika resultat. Därmed anses en av frågeställningarna för rapporten vara besvarad, PAK kan separeras efter en MBBR-process för att undvikas i utgående vatten samt möjliggöra för dess recirkulation i processen. Det verkar dessutom fungera att separera större mängder PAK, uppåt 300 mg/l (i alla fall genom sedimentering), vilket anses positivt om recirkulation av PAK ska ske. Mer PAK i systemet verkar dessutom leda till tyngre flockar och därmed kortare sedimenteringstid. Ökad doseringsmängd av PAK tycks även adsorbära mer färg samt COD från avloppsvattnet. Dock bör det påpekas att i de utförda försöken har endast nytt PAK använts, vilket inte kommer vara fallet om kolet recirkuleras i processen. Detta bör visserligen inte påverka hur väl separationen av PAK fungerar, däremot lär det ha en effekt på adsorptionen av bland annat färg och COD.

7 Recirkulation av PAK

Framställningen av aktivt kol är en kostsam och energikrävande process och det är därför av intresse att utnyttja kolets fulla adsorptionskapacitet så att dessa resurser inte förbrukas i onödan. Ett sätt att förbättra adsorptionen är att förlänga exponeringstiden för kolet genom recirkulation vilket uppmuntras av både Boehler m.fl. (2012) och Abegglen och Siegrist (2012). Recirkulation kan ske dels till kontaktreaktorn, men också till biosteget vilket rekommenderas för att få en så lång exponeringstid som möjligt. Detta skulle i sin tur leda till en mer effektiv rening och ett lägre behov av PAK.

Ytterligare ett argument för effektiv användning av PAK genom recirkulation är den stora mängd PAK som krävs. I många studier rekommenderas en dos av 10–20 mg PAK/l (Abegglen och Siegrist, 2012) vilket för exempelvis Sjölunda ARV (med ett flöde på 1350 l/s eller ca 117 000 m³/dag) skulle motsvara ungefär 1200–2400 kg/dag eller ca 425–850 ton/år. För det ännu större Ryaverket (med flöde på 4000 l/s eller 346 000 m³/d) skulle detta innebära ett behov av PAK på ca 3500–7000 kg/dag eller 1250–2500 ton/år. Det kan dessutom fastslås att PAK-användning leder till en högre SS-halt och därigenom en större slamproduktion. En uppskattning av hur mycket större slamproduktionen blir vid tillsats av PAK med recirkulation presenteras i avsnitt 7.2.

Behovet av recirkulation och vinsten av effektivare PAK-användning, och därigenom ökad vattenrening, behöver dock vägas mot faktorer som slamkvalitet och kostnad av utbyggnad för recirkulation. Målsättningen vid svensk slamhantering är i regel att sprida slammet på åkermark för att återinföra näringsämnen till jordbruket. Detta innebär att så länge som slammet återförs till jordbruket i Sverige så är en gemensam hantering av slam och PAK inte att rekommendera för att undvika att adsorberade OMF på kolet sprids i naturen. I Schweiz och Tyskland skiljer slamhanteringen sig från Sveriges; där sker i regel istället en förbränning av slammet (Baresel m.fl., 2017).

Ett möjligt alternativ till att sprida slammet på jordbruksmarker är att använda det vid produktion av biokol. En sådan utveckling skulle kunna leda till miljömässiga- och kostnadsmässiga fördelar när det gäller framställning av biologiskt aktivt kol. I teorin betyder det att reningsverken skulle kunna producera sitt egna aktiva kol (då biologiskt aktivt kol kan tillämpas på samma sätt som PAK och GAK) för avancerad rening av svårnedbrytbara ämnen. Forskning kring detta pågår, bl.a. har studier påbörjats i Sverige på ämnet (Baresel m.fl., 2017).

7.1 Tidigare erfarenheter

Under de senaste åren har PAK använts vid flera reningsanläggningar för industrier i Schweiz och Tyskland där recirkulation av kolet har fungerat framgångsrikt. Det påstås dock att recirkulationsprocessen av PAK ännu inte är helt förstådd. En faktor som komplicerar förståelsen är att kolet, förutom OMF, även kan adsorbera andra organiska ämnen vilka således konkurrerar om kolets adsorptionsplatser (Meinel m.fl., 2016).

Zietzschmann m.fl. (2015) genomförde en studie i labbskala där recirkulation av PAK testades på utgående vatten från ett ARV i Berlin, Tyskland. Satsvisa försök genomfördes i flera steg där PAK tillsattes till avloppsvatten som passerat den biologiska

huvudreningen. Kvarvarande PAK efter centrifugering tillsattes sedan till nytt avloppsvatten och proceduren upprepades tre till sju gånger beroende på uppehållstiden för PAK (0,5 eller 24 h). En slutsats som drogs från försöket var att en förbättrad avskiljning av OMF kan åstadkommas genom att recirkulera och återanvända PAK. För att genomföra ett mer verklighetstroget försök rekommenderade författarna att experiment bör göras där även oanvänt PAK involveras i processen.

Utifrån detta test utförde Meinel m.fl. (2016) ett försök i labbskala för att undersöka hur avskiljning av OMF påverkas av recirkulation av PAK. Försöket bestod även detta av satsvisa tester i flera steg där PAK och koagulant recirkulerades. Utöver den recirkulerade mängden PAK och koagulant doserades dessutom ny PAK och koagulant i varje steg till och med det 11:e steget efter vilket varken PAK eller koagulant tillsattes mer. Det visades att PAK som inte recirkulerats har en kvarvarande kapacitet att adsorbera då avskiljningen av både OMF och DOC ökade med antal recirkulationer.

Försök med en dos på 10 mg PAK/l visade att två av de undersökta mikroföroreningarna avskildes mindre än 40 % i första steget, men mer än 80 % i det 11:e steget för en adsorptionstid på 30 minuter i varje steg. Försök med en högre dos på 30 mg PAK/l uppvisade en avskiljning av 65 respektive 79 % för de två OMF efter första steget och en avskiljning på 98 % för båda efter 11 steg. Författarna menade att recirkulation med en högre PAK-dos leder till en faktiskt större borttagning av OMF. Däremot visade det sig att den relativa ökningen av avskiljning för varje ny recirkulation var större för en lägre PAK-dos.

Det konstaterades dessutom att ett system med dosering av PAK på 10 mg/l som recirkuleras (7 gånger) kan ha större avskiljningsförmåga än ett system med dosering av 30 mg PAK/l där recirkulation inte tillämpas. Det påvisades också att dosering av koagulant inte påverkar adsorptionen av OMF nämnvärt (vilket också konstaterats av Altmann m.fl. (2015)), men däremot har den stor betydelse för avskiljning av DOC.

7.2 Beräkning av erhållen koncentration och slamproduktion

Viktiga frågor att ta ställning till vid studerande av recirkulation av PAK är 1) vad blir koncentrationen av PAK i reaktorn, d.v.s. den koncentration som ska avskiljas i den efterföljande separationsprocessen? Samt 2) hur mycket större blir slamproduktionen?

Koncentrationen av PAK i reaktorn (C_{PAK}) beror på flera faktorer; dos tillsatt PAK (D_{PAK}), vattnets uppehållstid (HRT) samt slammets uppehållstid (SRT). Kvoten mellan SRT och HRT kan sedan i sin tur uttryckas i recirkulationen R , enligt Ekvation 7.1.

$$C_{PAK} = D_{PAK} \cdot \frac{SRT}{HRT} = D_{PAK} \cdot R \quad (7.1)$$

Den ökade slamproduktionen (SP_{PAK}) kan uttryckas med hjälp av kvoten av C_{PAK} och koncentrationen av suspenderade fasta ämnen (MLSS), d.v.s. slammet, se Ekvation 7.2.

$$SP_{PAK} = \frac{C_{PAK}}{MLSS} \quad (7.2)$$

Det är intressant att undersöka hur dessa frågor kan kopplas till en MBBR-process, men då parametrar som SRT och MLSS inte används i MBBR-system utgår beräkningarna

från en AS-process. Ekvation 7.1 och 7.2 har använts tillsammans med funna standardvärden från två olika befintliga ARV (Sjölunda ARV, Malmö samt Henriksdal ARV, Stockholm) för att ge en översikt över erhållen PAK-koncentration för olika tillsatta PAK-doser. Tre olika PAK-doser valdes för att visualisera effekten av olika doser; 10, 20 samt 30 mg/l. De två förstnämnda är vanligt förekommande doser (Abegglen och Siegrist, 2012) och den tredje användes av Meinel m.fl. i deras försök (2016). MLSS-värdet valdes utifrån det allmänt vedertagna värdet på 4000 mg/l även om det i verkligheten kan se annorlunda ut för olika ARV. Se resultaten av beräkningarna i Tabell 7.1.

Tabell 7.1. Exemplifiering av dosering av PAK till befintliga AS-processer samt inverkan av recirkulation på koncentration av PAK i reaktorn och den resulterande ökande slamproduktionen.

ARV	D _{PAK} (mg/l)	HRT (timmar)	SRT (dagar)	R	MLSS (mg/l)	C _{PAK} (mg/l)	SP _{PAK} (%)
Sjölunda ARV, Malmö	10	3 ^a	2 ^a	16	4000	160	4
	20	"	"	"	"	320	8
	30	"	"	"	"	480	12
Henriksdal ARV, Stockholm	10	18 ^b	10 ^b	13	"	130	3,25
	20	"	"	"	"	260	6,5
	30	"	"	"	"	390	9,75
	10	18 ^b	20 ^b	27	"	270	6,75
	20	"	"	"	"	540	13,5
	30	"	"	"	"	810	20,25

a) Falås m.fl., 2015 b) Wahlberg m.fl., 2010

Det kan konstateras att även om koncentrationen av PAK i processen vid recirkulation tenderar att nå höga värden (160 till 810 mg/l i tabellen), så är den ökade slamproduktionen inte så stor. Detta beror på att mängden MLSS är betydligt större än PAK-mängden och därför bör inte en recirkulation av PAK i en AS-process medföra så mycket större kostnader i slamhantering, sett till mängden slam som produceras. Dock är det återigen viktigt att komma ihåg att i Sverige rekommenderas inte en gemensam hantering av slam och PAK.

I en MBBR-process bildas det mindre slam än i en AS-process. För att ändå kunna göra en jämförelse med hur mycket slamproduktionen ökar torde dock SS-koncentrationen kunna användas istället för MLSS. Begreppet SRT används inte heller i samma utsträckning som vid AS-processer. Det är därför mer intressant att använda begreppet recirkulation R istället för kvoten mellan SRT och HRT. För att uppskatta hur stor recirkulation som är önskvärd utgår beräkningarna från de slutsatser som drogs av Meinel m.fl. (2016) vilka konstaterats i avsnitt 7.1 *Tidigare erfarenheter*. Vid recirkulation 11 gånger med 10 respektive 30 mg PAK/l erhöles (för två av de studerade läkemedlen) en avskiljning på över 80 % respektive 98 %. Än så länge finns det inga lagkrav i Sverige på hur stor borttagning som krävs, men i Schweiz är kraven en avskiljning av OMF på 80 % (Cimbritz m.fl., 2016). Således torde recirkulationer på runt 11 gånger vara tillräckliga även vid doseringar på 10 mg PAK/l och används därför i beräkningarna nedan. Dock bör det påpekas att i verkligheten är en recirkulation till en MBBR på 11 gånger kanske inte

lämplig utan en lägre sådan kan vara att föredra. Trots detta visas i Tabell 7.2 beräkningar för de tre olika doserna av PAK vid recirkulation på 11 gånger till vatten med en SS-halt på 12 mg/l.

Tabell 7.2. Exemplifiering av dosering av PAK till en MBBR samt inverkan av recirkulation på koncentration av PAK och slam i processen och den resulterande slamproduktionen.

D_{PAK} (mg/l)	Ingående SS-halt (mg/l)	R (antal)	C_{PAK} (mg/l)	SS-halt efter recirkulation (mg/l)	Total slamhalt (mg/l)
10	12	11	110	130	240
20	12	11	220	130	350
30	12	11	330	130	460

Vid tillsats av 10 mg PAK/l och en recirkulation på 11 gånger skulle den resulterande koncentrationen PAK i reaktorn bli 110 mg/l. Motsvarande siffror för dosering på 20 och 30 mg PAK/l är 220 respektive 330 mg PAK/l. Utifrån de genomförda labbförsöken (se kapitel 6) kan det konstateras att dessa koncentrationer av PAK bör kunna separeras - i alla fall genom sedimentation. Hänsyn bör dock också tas till att även slamhalten kommer att öka vid recirkulation. Om den ingående SS-halten är 12 mg/l (som i den laborativa undersökningen, kapitel 6) skulle den resulterande koncentrationen i reaktorn bli drygt 130 mg SS/l. Utifrån de nämnda försöken har det dock också konstaterats att separation av 300 mg PAK/l i ett vatten innehållandes 130 mg SS/l fungerar väl och detta bör därför inte utgöra ett större problem – sett ur ett separationsperspektiv.

Vid en MBBR, till skillnad från vid en AS-process, kommer en tillsats av PAK att utgöra en mycket större del av det resulterande slammet. Enligt Tabell 7.2, om 10 mg PAK/l doseras till ett vatten med 12 mg SS/l och detta recirkuleras 11 gånger kommer den totala slamproduktionen bli 240 mg/l och av detta utgör PAK nästan hälften. Detta kräver i sin tur en lämplig metod att hantera det slam som tas ur processen. Det är även viktigt att undersöka huruvida den stora mängden PAK skulle kunna orsaka problem i MBBR-processen. Från pilotförsöket av Cimbritz m.fl. (2018) konstaterades det att 5–30 mg PAK/l inte verkade ha en negativ inverkan på den nitrifierande processen, se avsnitt 4.2.2. Dock behövs fler försök för att undersöka huruvida större PAK-mängder påverkar mikroorganismerna. Doseringen och recirkulationen av PAK får inte ha en negativ inverkan på den ursprungliga processen för att vara lämplig att tillsättas i reaktorn. Dessutom är det viktigt att undersöka huruvida recirkulationen även leder till högre koncentrationer av flock- och fällningsmedel och hur dessa skulle påverka den biologiska processen.

Resultaten från försöken av Cimbritz m.fl. (2018) tyder på att avskiljningen av läkemedel med hjälp av PAK inte påverkas av förekomst av bärare eller tillsatt slam (dock enbart studerat med samma koncentration av DOC). Det kan dessutom påpekas att kombinationen av slam och bärare redan förekommer i processer såsom IFAS-system vilket tyder på att en ökad slamhalt i MBBR-processer inte verkar hämma de biologiska

processerna. Detta pekar på att recirkulation av PAK samt slam inte möjliggör avskiljning av OMF eller efterföljande separation av PAK.

När det gäller avskiljning av OMF är det viktigt att komma ihåg att det inte är ett linjärt samband mellan den och den tillsatta PAK-dosen vilket kunde ses i Figur 4.9 och 4.10. För att åstadkomma en hundra-procentig avskiljning krävs mycket stora mängder PAK. Detta exemplifieras i studien av Meinel m.fl. (2016) där 10 mg PAK/l ger en avskiljning på 80 % vid en recirkulation på 11 gånger. En ökning av PAK-mängden med 200 % resulterar i en avskiljning 18 procentenheter större (98 %). Det krävs därför en diskussion kring hur viktigt det är att uppnå en fullständig rening från OMF som bör mynna ut i en tydlig målsättning.

7.3 Sammanfattning

För att besvara frågan om PAK kan recirkuleras till en MBBR-process så kan det konstateras att det beror på flertalet faktorer. Sett ur separationssynpunkt kan det dock fastslås att det går att separera – via sedimentation – de PAK-koncentrationer som uppkommer vid dosering av 10–30 mg PAK/l och recirkulering på 11 gånger. En sådan recirkulation på 11 gånger skulle kunna resultera i avskiljning mellan 80 och 98 % av vissa OMF. Vid recirkulation av PAK i en MBBR kommer även slam att recirkuleras vilket skulle innebära en ökad slamhalt i reaktorn. En recirkulation på 11 gånger för ett vatten med ingående SS-koncentration på 12 mg/l och en PAK dosering på 10 mg/l skulle ge en total slamproduktion på 240 mg/l där kolet utgör nästan hälften.

Innan det kan ges svar på frågan om PAK kan recirkuleras till en MBBR behöver det undersökas hur mikroorganismerna påverkas av en högre PAK-koncentration i systemet samt den högre slamproduktion som kommer uppkomma vid recirkulation. Därutöver, för att veta vilken avskiljningsgrad som är önskvärd och därmed kunna fastslå vilken dosering samt recirkulation av PAK som krävs, så är det viktigt att ta fram en tydlig målsättning. Vidare behöver det studeras hur slamhanteringen kan gå till väga för att undvika att förorenat PAK sprids i naturen.

8 Slutsats

Syftet med examensarbetet var att besvara tre huvudfrågor angående möjligheten att tillsätta, separera och recirkulera PAK i en MBBR-process. Det visades att inga tidigare studier av kombinationen PAK och MBBR har gjorts, utöver försöken av Cimbritz m.fl. (2018). De konstaterade att PAK kan doseras till en MBBR i koncentrationer på 5–30 mg/l utan att negativt påverka de biologiska processerna. I den laborativa delen av examensarbetet utfördes jar-test där det framgick att koncentrationer av PAK upp till 300 mg/l kan separeras genom sedimentation. Det konstaterades också att en högre PAK-halt gav tyngre flockar och därmed en kortare sedimenteringstid. En högre PAK-dos resulterade även i klarare vatten och en lägre COD-halt.

Dessutom undersöktes med framgångsrika resultat hur sedimentation fungerade både med och utan en tiofaldig ökning av den ingående slamhalten för vatten med PAK-koncentration upp till 300 mg/l. Den PAK-koncentration som uppstår vid recirkulation 11 gånger av 10-30 mg PAK/l sammanfaller med dessa höga koncentrationer och det kan därför argumenteras för att PAK kan separeras efter recirkulation. Exakt hur många gånger det är lämpligt att recirkulera PAK kräver vidare studie av bland annat hur mikroorganismerna påverkas av en större mängd kol och slamproduktion i systemet, hur den efterföljande slamhanteringen ska gå till väga samt vilken avskiljningsgrad av OMF som är önskad.

9 Framtida studier

Den här rapporten är ett steg mot införandet av avancerad rening för avskiljning av OMF vid kommunala reningsverk i Sverige. Dock behöver fler frågor diskuteras och besvaras för att i framtiden möjliggöra kombinationen PAK och MBBR.

För det första behöver frågan om lämplig processkonfigurering beröras. Hänsyn bör tas till huruvida MBBR-reaktorn ska användas för huvudrening (för nedbrytning av organiskt material) istället för en AS-process eller som ett kompletterande steg (för nitrifikation eller denitrifikation). Det bör undersökas hur PAK-dosen påverkas då inkommande DOC-koncentration varierar beroende på tidigare behandlingssteg.

För det andra, i den här rapporten har främst sedimentering som separationsmetod undersökts laborativt. Det vore därför intressant att studera andra möjliga separationsmetoder för olika PAK-doser. Dessutom bör det utredas om kombinationer av flera separationsmetoder optimerar reningen och i så fall hur de bäst bör utformas. Vidare bör försök i större skala genomföras.

För det tredje, för mer realistiska försök bör det även genomföras tester där separation av PAK sker i kombination av recirkulation till MBBR-processer. På så vis kan även effekten av en större mängd kol i systemet och dess påverkan på mikroorganismerna studeras. Dessutom kan vid recirkulationsförsök även adsorptionsförmågan för nytt och använt PAK i kombination undersökas. I ett sådant försök, om flock-och fällningsmedel används, bör det även studeras vilka kemikaliekoncentrationer som kommer att finnas i systemet, hur dessa påverkar den ursprungliga biologiska reningen samt hur slamkvaliteten förändras.

För det fjärde behöver vidare studier ta reda på hur slammet, innehållandes PAK, ska hanteras. I nuläget verkar alternativen vara spridning på åkermark, förbränning eller produktion av biokol. Frågor såsom *Finns det fler möjliga alternativ?* och *Vilken metod anses mest lämplig?* behöver undersökas.

Slutligen skulle det vara intressant att undersöka vilka effekter utsläpp av förorenat PAK skulle ha på vattenmiljön. Är en fullständig separation av PAK från utgående vatten vid reningsverken nödvändig? Det bör studeras vilka aspekter och avvägningar som är relevanta ur ett hållbarhetsperspektiv.

10 Referenser

- Abegglen, C. och Siegrist, H., 2012. *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weithergehenden elimination auf Kläranlagen*. Bern.
- Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A.S., Sperlich, A. och Jekel, M., 2015. Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere*, 125, s.198–204.
- Bansal, R.C. och Goyal, M., 2005. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis.
- Baresel, C., Magnér, J., Magnusson, K. och Olshammar, M., 2017. *Tekniska lösningar för avancerad rening av avloppsvatten*. Stockholm.
- Bassin, J.P., Dezotti, M., Sant'Anna Jr., G.L. och Jr, A., 2011. Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 185, s.242–248.
- Biswas, K., Taylor, M.W. och Turner, S.J., 2013. Successional development of biofilms in moving bed biofilm reactor (MBBR) systems treating municipal wastewater. *Appl Microbiol Biotechnol*, 98, s.1429–1440.
- Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., Eawag, H.S. och Bfg, T.T., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science & Technology*, 66(10), s.2115–2121.
- Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M. och Klaminder, J., 2013. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*, 339, s.814–815.
- Böhler, M., Zwickenpflug, B., Grassi, M., Behl, M., Neuenschwander, S., Siegrist, H., Dorusch, F., Hollender, J., Sinnet, B., Ternes, T., Fink, G., Liebi, C. och Wullschläger, W., 2011. *Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon*. Dübendorf.
- CAER, 2017. *History of Carbon*. [online] University of Kentucky, Center for Applied Energy Research. Tillgänglig vid: <<http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>> [Åtkomstdatum 6 sep. 2017].
- Casas, M.E., Kumar Chhetri, R., Ooi, G., Hansen, K.M.S., Litty, K., Christensson, M., Kragelund, C., Andersen, H.R. och Bester, K., 2015. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water Research*, 83, s.293–302.
- Çeçen, F. och Aktaş, O., 2012. *Activated carbon for water and wastewater treatment : integration of adsorption and biological treatment*. Wiley-VCH.
- Chu, L. och Wang, J., 2011. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio. *Chemosphere*, 83(1), s.63–68.
- Cimbritz, M., Edefell, E., Thörnqvist, E., Ekblad, M., El-taliawy, H., Ekenberg, M., Bester, K., Hagman, M. och Falås, P., 2018. Combining PAC-adsorption and

- nitrification in an MBBR [Opublicerat manuskript]. I: *IWA World Water Congress & Exhibition*. Tokyo, Japan: IWA, the International water association.
- Cimbritz, M., Tumlin, S., Hagman, M., Dimitrova, I., Hey, G., Mases, M., Åstrand, N., La, J. och Jansen, C., 2016. *Rening från läkemedelsrester och andra mikroförureningar En kunskapssammanställning*. Bromma.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. och Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85, s.833–846.
- Eggen, R.I.L., Hollender, J., Joss, A., Schä, M. och Stamm, C., 2014. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, 48, s.7683–7689.
- Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H.R., Ledin, A., La, J. och Jansen, C., 2012. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*, 46, s.1167–1175.
- Falås, P., Hörsing, M., Eriksson, E., Ledin, A., Olsson, M.E. och la Cour Jansen, J., 2015. *Utökad biologisk nedbrytning med rörliga bärare av läkemedel och ett urval av ramdirektivets prioriterade ämnen*. Bromma.
- Falås, P., Longrée, P., La Cour Jansen, J., Siegrist, H., Hollender, J. och Joss, A., 2013. Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Research*, 47, s.4498–4506.
- Gryaab, 2017. *Avloppsvattenrening - Gryaab*. [online] Tillgänglig vid: <<http://www.gryaab.se/vad-vi-gor/avloppsvattenrening/>> [Åtkomst datum 21 sep. 2017].
- HACH LANGE GMBH, 2015. *Analysbeskrivningar LCK1414 Kemisk syreförbrukning (COD)*.
- Hadi, P., Xu, M., Ning, C., Sze, C., Lin, K. och McKay, G., 2015. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 260, s.895–906.
- Hahnkamper-Vandenbulcke, N., 2017. *Kemikalier | EU:s faktablad | Europaparlamentet*. [online] Tillgänglig vid: <http://www.europarl.europa.eu/atyourservice/sv/displayFtu.html?ftuId=FTU_5.4.8.htm> [Åtkomst datum 15 sep. 2017].
- Inglezakis, V.J. och Pouloupoulos, S.G., 2006. *Adsorption, ion exchange and catalysis : design of operations and environmental applications*. Elsevier.
- Ioannidou, O. och Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, s.1966–2005.
- Isgaard, P. och Thörnqvist, E., 2016. *Integration of powdered activated carbon in tertiary disc filtration of wastewater*. Lund University.
- Kappeler, A., 2012. *Stand der Dinge: Mikroverunreinigungen Bund & Kanton Zürich*. Zürich.
- Kaya, Y., Bacaksiz, A.M., Golebatmaz, U., Vergili, I., Gönder, Z.B. och Yilmaz, G., 2016. Improving the performance of an aerobic membrane bioreactor (MBR) treating pharmaceutical wastewater with powdered activated carbon (PAC) addition. *Bioprocess*

Biosyst Eng, 39, s.661–676.

Kemira Kemi AB, 1990. *Handbook on Water Treatment*. Water Treatment [Vattenvård], Kemira Kemi AB.

Kårelid, V., Larsson, G., Bj, B. och Orlenius, €., 2017. Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 193, s.491–502.

Kägi, R., 2017. *Particle Laboratory*. [online] Eawag. Tillgänglig vid: <<http://www.eawag.ch/en/departement/eng/main-focus/particle-laboratory/>> [Åtkomst datum 21 nov. 2017].

Lustig, G., 2012. *Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR) i Sverige. Dimensionering och funktion*. Lund.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., Felipe De Alencastro, L., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. och Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, The, 461–462, s.480–498.

Marsh, H. och Rodríguez-Reinoso, F., 2006. *Activated carbon*. Elsevier.

Meinel, F., Zietzschmann, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A. och Jekel, M., 2016. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 91, s.97–103.

Mulder, M., Antakyali, D. och Ante, S., 2015. *Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants - General Cost Estimates for the Netherlands based on Implemented Full Scale Post Treatments of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland*. The Netherlands.

Naturvårdsverket, 2017. *Rapport 6766 - Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen - Behov, teknik och konsekvenser*. Stockholm.

Persson, E., Ljunggren, M., la Cour Jansen, J., Strube, R. och Jönsson, L., 2006. Disc filtration for separation of flocs from a moving bed bio-film reactor. *Water Science and Technology*, 53, s.139–147.

Platz, S., Menzel, U. och Wett, M., 2012. Removal of Microconstituents by Adsorption focusing on the Separation of Powdered Activated Carbon. I: *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2012: Session 51 through Session 60*. Water Environment Federation, s.3805–3816.

Prasse, C., Stalter, D., Schulte-Oehlmann, U., Org Oehlmann, J.€ och Ternes, T.A., 2015. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Research*, 87, s.237–270.

Ratcliffe, M., Rogers, C., Merdinger, M., Prince, J., Mabuza, T. och Johnson, C.H., 2006. Treatment of High Strength Chemical Industry Wastewater Using Moving Bed Biofilme Reactor (MBBR) and Powdered Activated Carbon (PAC) Technology. I: *WEFTEC*. Water Environment Foundation, s.1677–1694.

Remy, M., Potier, V., Temmink, H. och Rulkens, W., 2009. Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs. *ScienceDirect*, 44, s.861–867.

Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y. och Lygren, E., 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*, 34, s.322–331.

Sayyahzadeh, A.H., Ganjidoust, H. och Ayati, B., 2016. MBBR system performance improvement for petroleum hydrocarbon removal using modified media with activated carbon. *Water Science & Technology*, 73(9), s.2275–2283.

Schneider, E.E., Cerqueira, A.C.F.P. och Dezotti, M., 2011. MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment, with post-ozonation and BAC, for wastewater reuse. *Water Science and Technology*, 63(1), s.143–148.

Shin, D.H., Shin, W.S., Kim, Y.-H., Han, M.H. och Choi, S.J., 2006. Application of a combined process of moving-bed biofilm reactor (MBBR) and chemical coagulation for dyeing wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 54(9), s.181–189.

Siemens Water Technologies Corp., 2006. *PACT® Systems: Cleaning up Industrial Wastewater in One Step*. [online] Tillgänglig vid: <<http://www.siemens.com/water>> [Åtkomstdatum 13 sep. 2017].

Snis, M., Barkman, K. och Dahlberg, C., 2014. *Rapport VA-försörjning Bydalen Teknikval ny avloppsreningsanläggning*. Åre.

Stoll, P.D.J.-M., Frank, K., von Arx, D., Thomann, D.M., Obrecht, J., Sobaszekiewicz, M., Boller, P.D.M. och Freisler, P., 2015. *PAK im Belbbschlammbecken. Elimination von Mikroverunreinigungen in der ARA mit Pulveraktivkohle im Belebtschlammbecken*. Rapperswil.

Suzuki, M., 1990. *Adsorption engineering*. Tokyo, Japan: Kodansha, Elsevier.

Svenskt Vatten, 2016. *Läkemedelsrester i dricksvatten - Svenskt Vatten*. [online] Tillgänglig vid: <<http://www.svensktvatten.se/vattentjanster/dricksvatten/riskanalys-och-provtagning/kemiska-amnen-i-vatten/lakemedel/>> [Åtkomstdatum 6 dec. 2017].

Svenskt Vatten AB och Naturvårdsverket, 2013. *Formulering av villkor och krav för utsläpp från avloppsreningsverk - vägledning*. Stockholm.

Sörngård, P., 2017. *Kväve- och fosforreduktion – mål, krav och regler för havet*. [online] Svenskt Vatten. Tillgänglig vid: <<http://www.svensktvatten.se/vattentjanster/>> [Åtkomstdatum 14 sep. 2017].

Tang, K., Ooi, G.T.H., Litty, K., Sundmark, K., Kaarsholm, K.M.S., Sund, C., Kragelund, C., Christensson, M., Bester, K. och Andersen, H.R., 2017. Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermittent feeding. *Bioresource Technology*, 236, s.77–86.

VA SYD, 2014. *SJÖLUNDA AVLOPPSRENINGSVERK - broschyr - Utgåva 04 2014.08*.

Videbris, K.-E., 2017. *Miljörapport Ryaverket 2016 ver 1.2 - Gryaabrapport 2017:2*.

Wahlberg, C., Björleinius, B. och Paxéus, N., 2010. *Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten*. Stockholm.

Wigmans, T., 1989. Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons. *Carbon*, 27(1), s.13–22.

Zeilinger, J., Steger-Hartmann, T., Maser, E., Goller, S., Vonk, R. och Nge, R.L., 2009.

Effects of synthetic gestagens on fish reproduction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), s.2663–2670.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C. och Jekel, M., 2015. Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Research*, 83, s.52–60.

Ødegaard, H., 2006. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. *Water Science & Technology*, 53(9), s.17–33.

Ødegaard, H., Cimbritz, M., Christensson, M. och Dahl, C.P., 2010. Separation of biomass from moving bed biofilm reactors (MBBRs). I: *WEF/IWA Biofilm Reactor Technology Conference 2010*. Water Environment Federation, s.294–315.

Ødegaard, H., Rusten, B. och Westrum, T., 1994. A New Moving Bed Biofilm Reactor - Applications and Results. *Water Science and Technology*, 29(10–11), s.157–165.

Appendix A – Kontroll av mätning av COD

Tabell A.1. Mätning av COD med hjälp av Hach Lange LCK 114 och LCK 1414 på blandning av PAK (stamlösning 1 g PAK/l) och destillerat vatten.

Prov	PAK (mg/l)	Volym PAK (ml)	Volym vatten (ml)	COD (mg/l)
1	5	1	199	10,4
2	10	2	198	20,1
3	15	3	197	26,5
4	20	4	196	35,7
5	25	5	195	39,4
6	30	6	194	46,3
7	35	7	193	50,4

Tabell A.2. Mätning av COD med hjälp av Hach Lange LCK 514 på blandning av PAK (stamlösning 1 g PAK/l) och destillerat vatten.

Prov	PAK (mg/l)	Volym PAK (ml)	Volym Vatten (ml)	COD (mg/l)
1	50	10	190	133
2	100	20	180	251
3	150	30	170	368
4	200	40	160	487
5	250	50	150	601
6	300	60	140	671
7	350	70	130	842

Appendix B – Inkommande vatten

Tabell B.1. Bestämning av SS-halten för inkommande vatten.

Prov	Vikt f. filtrering (g)	Vikt e. torkning (g)	Föränd- ring (g)	Prov- volym (ml)	SS- halt (mg/l)	Medel- värde (mg/l)	Standard- avvikelse (mg/l)
Biobädd	1,9130	1,9155	0,0025	200	12,5		
"	1,9260	1,9285	0,0025	200	12,5	11,8	0,9
"	1,8995	1,9016	0,0021	200	10,5		
MBBR	1,8488	1,8524	0,0036	200	18		
"	1,9170	1,9196	0,0026	200	13	14,7	2,4
"	1,8766	1,8792	0,0026	200	13		

Appendix C – Slam

Tabell C.1. Bestämning av SS-halt för slam-stamlösning med mindre andel slam (Mi1-3) samt mer slam (Me1-3).

Prov	Vikt före filtrering (g)	Vikt e. torkning (g)	Förändring (g)	Prov-volym (ml)	SS-halt (mg/l)	Medelvärde (mg/l)	Standardavvikelse (mg/l)
Mi1	1,8766	1,8813	0,0047	5	940		
Mi2	1,9220	1,9265	0,0045	5	900	926,7	18,9
Mi3	1,8583	1,8630	0,0047	5	940		
Me1	1,9274	1,9345	0,0071	3	2366,667		
Me2	1,9000	1,9067	0,0067	3	2233,333	2 366,7	108,9
Me3	1,9155	1,9230	0,0075	3	2500		

Tabell C.2. Bestämning av SS-halt för bågare med vatten från biobädd med en mindre andel tillsatt slam.

Prov	Vikt före filtrering (g)	Vikt e. torkning (g)	Förändring (g)	Prov-volym (ml)	SS-halt (mg/l)	Medelvärde (mg/l)	Standardavvikelse (mg/l)
1	1,9347	1,9365	0,0018	50	36		
2	1,8968	1,8985	0,0017	50	34		
3	1,9000	1,9019	0,0019	50	38		
4	1,9033	1,9050	0,0017	50	34	34,3	3,1
5	1,9152	1,9170	0,0018	50	36		
6	1,8742	1,8756	0,0014	50	28		

Tabell C.3. Bestämning av SS-halt för bågare med vatten från biobädd med en större andel tillsatt slam.

Prov	Vikt före filtrering (g)	Vikt e. torkning (g)	Förändring (g)	Prov-volym (ml)	SS-halt (mg/l)	Medelvärde (mg/l)	Standardavvikelse (mg/l)
1	1,9011	1,9040	0,0029	20	145		
2	1,8960	1,8984	0,0024	20	120		
3	1,9030	1,9061	0,0031	20	155		
4	1,8747	1,8770	0,0023	20	115	134,2	14,0
5	1,9155	1,9181	0,0026	20	130		
6	1,9360	1,9388	0,0028	20	140		

Appendix D – Polymerer

Tabell D.1. Undersökning av sex olika anjoniska polymerer (Kemira Superfloc) vid tillsats av 10 mg PAK/l samt 30 mg PAK/l. I båda försöken var koagulanthalten 5,1 mg Al^{3+} /l.

Polymer	Polymer-dos (mg/l)	PAK-dos: 10 mg/l		PAK-dos: 30 mg/l	
		Flock-storlek (mm)	Sedimenterings-tid (min)	Flock-storlek (mm)	Sedimenterings-tid (min)
A-100 HMW	0,4	3,5	1	3,5	1
A-110 HMW	0,4	3	2	3	1
A-120	0,4	2	4	3	1,5
A-120 HMW	0,4	2	4	2,5	2
A-137	0,4	1,5	8	2	2,5
A-150	0,4	1,5	8	1,5	3

Appendix E – Doser

Tabell E.1. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 10 mg PAK/l.

Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	10	0,4	3,5	2	27	1,33
2	10	0,3	3	3	27,8	1,29
3	10	0,2	2,5	3,5	29,2	1,37
4	10	0,1	2	8	29,1	1,31
5	10	0,05	1,5	10	28,9	1,35
6	10	0,02	1	10	31	1,80

Tabell E.2. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 20 mg PAK/l.

Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	20	0,4	4	2	31	1,71
2	20	0,3	3,5	2	30,3	1,89
3	20	0,2	3	2,5	27,7	1,71
4	10	0,4	2,5	4	33	2,14
5	10	0,3	2	4	29,6	2,06
6	10	0,2	1,5	4	31,7	2,23

Tabell E.3. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 30 mg PAK/l.

Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	30	0,4	5	1	26,7	2,57
2	30	0,2	3,5	2	25,5	1,54
3	20	0,4	4	1,5	27,6	1,80
4	20	0,2	2,5	2,5	29	1,46
5	10	0,4	3	3	32,1	2,31
6	10	0,2	1,5	3	33,4	2,14

Tabell E.4. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 50 mg PAK/l.

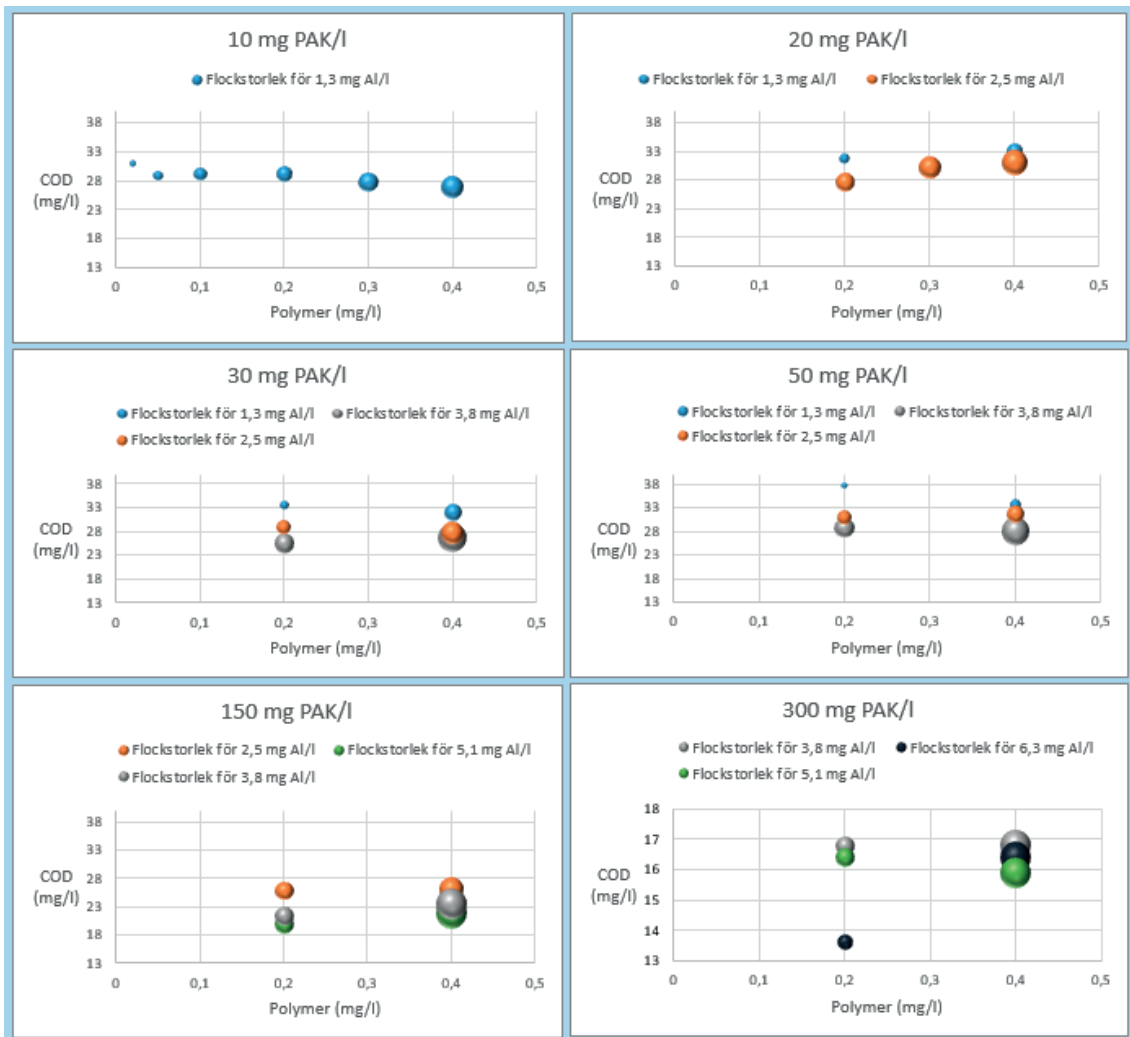
Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	30	0,4	5	0,5	28	1,80
2	30	0,2	3,5	1	28,8	1,97
3	20	0,4	3	1,5	31,7	2,23
4	20	0,2	2,5	1,5	30,9	2,31
5	10	0,4	2	2	33,5	2,83
6	10	0,2	1	3	37,7	4,11

Tabell E.5. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 150 mg PAK/l.

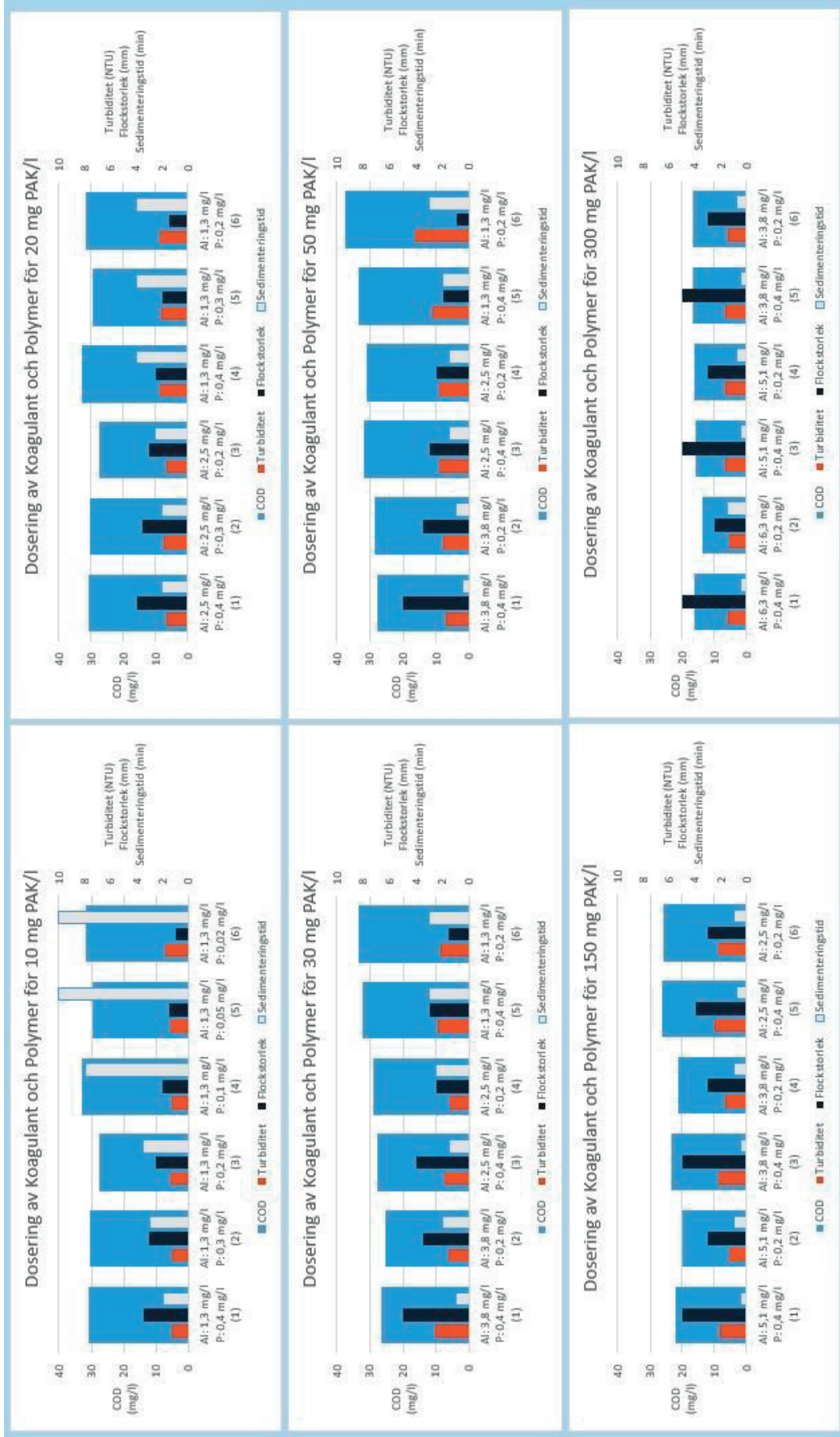
Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	40	0,4	5	0,5	21,9	2,06
2	40	0,2	3	1	20	1,33
3	30	0,4	5	0,5	23,5	2,23
4	30	0,2	3	1	21,3	1,71
5	20	0,4	4	0,75	26,1	2,49
6	20	0,2	3	1	25,8	2,23

Tabell E.6. Bestämning av dos koagulant PAX-XL 100 och polymer Superfloc A-100 HMW vid tillsats av 300 mg PAK/l.

Bägare	Koagulant (mg Al ³⁺ /l)	Polymer (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	50	0,4	5	0,5	16,4	1,46
2	50	0,2	2,5	1,5	13,6	1,37
3	40	0,4	5	0,5	15,9	1,71
4	40	0,2	3	0,75	16,4	1,71
5	30	0,4	5	0,5	16,8	1,63
6	30	0,2	3	0,75	16,8	1,46



Figur E.1. COD-innehållet som funktion av mängden tillsatt polymer vid olika PAK-koncentrationer. Färgen på bubblorna anger halten koagulant och storleken visar på relativ skillnad i flockstorlek. Observera att spannet för y-axeln för 300 mg PAK/l skiljer sig från de övriga.



Figur E.2. Undersökning av optimal dos koagulant och polymer för olika PAK-koncentrationer. Varje grupp av staplar representerar en bågare med viss koagulantdos (Al) och polymerdos (P).

Appendix F – Resultat

Tabell F.1. Resultat från Test 1 - vatten från biobädd (SS-halt 12 mg/l).

Bägare	PAK (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	COD e. centrifug (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	10	2	3	34,1	32,1	2,14
2	20	3	2	31,8	28,4	1,71
3	30	4	1,25	28,9	27,3	1,46
4	50	3	1,5	25,4	24,5	1,50
5	150	3	1	18,5	18,0	1,24
6	300	3	1	14,2	12,5	1,03

Tabell F.2. Resultat från Test 2 - vatten från biobädd (SS-halt 34 mg/l).

Bägare	PAK (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	30	4	2,25	30,1	1,41
2	30	4	2	29,6	1,59
3	150	4	1,25	19,8	1,35
4	150	4	1,5	19,2	1,60
5	300	4	1,5	14,7	1,63
6	300	4	1,25	13,5	1,46

Tabell F.3. Resultat från Test 3 - vatten från biobädd (SS-halt 134 mg/l).

Bägare	PAK (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	30	3	2	30,2	1,46
2	30	3	2	30,5	1,45
3	150	3	2	22,1	1,46
4	150	3	2	21,2	1,54
5	300	3	2	14,2	1,33
6	300	3	2	12,2	1,11

Tabell F.4. Resultat från Test 4 - vatten från MBBR (SS-halt 15 mg/l).

Bägare	PAK (mg/l)	Flockstorlek (mm)	Sedimenteringstid (min)	COD (mg/l)	Turbiditet (NTU)
1	10	2	4,5	34,9	2,23
2	20	3,5	2	30,5	1,54
3	30	4	2	26,4	0,94
4	50	3,5	2	26,1	1,54
5	150	3,5	1,5	19,5	1,07
6	300	3,5	1,5	13	1,10



Kol och plast kan rädda våra fiskar!

Det är känt att fiskar som får i sig läkemedel kan ta skada. Antidepressiva läkemedel och p-piller kan leda till beteendeförändringar och försämrad fortplantningsförmåga. Så hur kan det förhindras att läkemedel sprids i naturen och når sjöar och hav?

Dagens avloppsreningsverk i Sverige klarar tyvärr inte av att ta hand om alla läkemedelsrester. Men genom att ta efter den teknikutveckling som skett i främst Tyskland och Schweiz skulle läkemedelsspridningen till sjöar och hav kunna minskas. En av lösningarna är att tillsätta så kallat aktivt kol i verken. Aktivt kol framställs genom att behandla kol för att förbättra dess egenskaper. Kolets förmåga att fånga upp föroreningar förstod människan redan under antiken då kolet användes mot magproblem. Under första världskriget användes kol i gasmasker för att skydda mot den kemiska krigsföringen. Vid avloppsrening kan idag läkemedel och andra små föroreningar tas upp av det aktiva kolet.

Så var, mer exakt, i avloppsreningsverken kan det aktiva kolet tillsättas? I examensarbetet undersöktes framförallt om kolet kan tillsättas i en process som kallas MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor). Det är en biologisk process vilket betyder att den innehåller mikroorganismer som bryter ner föroreningar i vattnet. Organismerna växer på små plastbitar som hela tiden blandas runt i vattenbassängen. Forskare har tidigare kommit fram till att den biologiska processen inte verkar försämrats om kol tillsätts. Kombinationen av kol och MBBR anses därför vara en möjlig lösning.

Men hur kan använt aktivt kol sedan separeras så att föroreningarna inte följer med vattnet ut till sjöar och hav? Det genomfördes försök i ett labb som visade att det går att separera kol från processen genom sedimentering. Metoden innebär att olika kemikalier blandas med det vatten som kolet ska separeras ifrån. Kemikalierna får kolpartiklar att klumpa ihop sig och sedan sjunka till botten. På så vis avskiljs kolet från vattnet.

Vad görs sedan med det aktiva kolet som har separerat? Ambitionen är att återanvända kolet i avloppsreningsverken. Det är kostsamt att framställa aktivt kol och ur ett hållbarhetsperspektiv ska kol inte användas i onödan. Studier talar även för att använt kol fortfarande har förmågan att ta upp läkemedel. Om det i praktiken är genomförbart att återanvända kol vid en MBBR - och i vilken grad - är dock i nuläget inte helt utrett. Frågan lämnas därför över till framtida studier.

Avslutningsvis kan det konstateras att tekniken för att rädda fiskarna från att ta skada av läkemedel finns. Så nu får vi hoppas att den pågående forskningen kan resultera i att även Sverige inom en snar framtid kommer vara med och göra livet för vattenlevande djur lite bättre. Det finns en stor möjlighet att svaret är kol och plast.

Maja Ignell, Lunds Universitet, januari 2018

Populärvetenskaplig sammanfattning av examensarbetet *Möjligheten att tillsätta pulveriserat aktivt kol (PAK) till en MBBR-process för avskiljning av organiska mikroföroreningar*

Framtiden är kolsvart!

Den senaste tidens larm om högre halter läkemedel i naturen har lett till forskning kring hur detta kan motverkas. En av de tekniker som hamnat i fokus är så kallat aktivt kol. Men kan kol verkligen användas för att rena avloppsvatten från läkemedel?

För att besvara detta delar vi upp det i tre delfrågor: 1) Kan kol tillsättas i ett avloppsreningsverk utan att den befintliga reningen påverkas negativt? 2) Kan kolet separeras från vattnet så att det inte följer med det renade vattnet ut i naturen? Och 3) Kan kolet sen återanvändas för att minska mängden som behövs?

Men först behövs en definition för vad som menas med kol. Sedan urminnes tider har människan använt kol för att rena vatten och bota förgiftningar. Nu, under det senaste århundradet, har vi lärt oss att förädla kolet. Vi har fått så kallat *aktivt kol*. Detta kol har en mycket större yta än vanligt, obehandlat kol och har därför en mycket större förmåga att ta upp exempelvis läkemedel.

Fråga 1:

Det finns många olika typer av reningsprocesser i ett vanligt, kommunalt avloppsreningsverk, till exempel filtrering, användning av kemikalier och nedbrytning med hjälp av bakterier (så kallad biologisk rening). Dessutom finns det idag redan flera reningsverk, främst i Schweiz och Tyskland, där aktivt kol används antingen i den biologiska reningen eller i ett efterföljande steg. I Sverige har försök precis genomförts där aktivt kol har använts i en viss typ av biologisk rening – en så kallad MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor). I denna process har en bassäng fyllts med små, runda plastbitar – de ser nästan ut som pastahjul – och på dessa fäster sedan bakterierna som finns i vattnet. Forskarna kom fram till att den biologiska reningen inte försämrades av

att kolet blandades i. Så svaret på den första frågan är *Ja*.

Fråga 2:

Det finns flera sätt att separera föroreningar från vatten, men den vanligaste är nog sedimentering. Inom ramen för examensarbetet gjordes experiment där avloppsvatten blandades med kol och andra kemikalier för att undersöka om kolet sjönk till botten. Trots att flera olika koncentrationer av kol testades, där den största var mångdubbelt större än vad som sannolikt kommer finnas i avloppsreningsverken, blev resultaten desamma: kolet sjönk och vattnet blev klart. Så svaret på den andra frågan är *Ja*.

Fråga 3:

Tillverkningen av aktivt kol är en dyr och energikrävande process. Därför ligger det ett stort vinstintresse i att kunna återanvända kolet. Forskare har nyligen konstaterat att kol som bara använts en gång fortfarande har möjlighet att ta upp mer läkemedel. Flera studier på detta har gjorts och det ser lovande ut även om det än så länge inte drivs ett helt reningsverk med en sådan process. Så svaret på den tredje frågan är *Ja, i princip*.

Fortfarande finns det några obesvarade frågor kring användandet av aktivt kol i avloppsrening, kanske framförallt angående återanvändningen. Men de största pusselbitarna finns på plats och med jakande svar på de tre delfrågorna kan vi konstatera att det finns en stor möjlighet att framtiden är kolsvart – och full av runda plastbitar!