

Framställning av ligninbaserat aktivt kol för avskiljning av organiska mikroföroreningar

VATTENFÖRSÖRJNINGS- OCH AVLOPPSTEKNIK

INSTITUTIONEN FÖR PROCESSTEKNIK OCH TILLÄMPAD BIOVETENSKAP | LUNDS UNIVERSITET

OLIVIA ÅKERHJELM OCH CHARLOTTE ÖNNEVIK | EXAMENSARBETE 2024



Framställning av ligninbaserat aktivt kol för avskiljning av organiska mikroföroreningar

av

Olivia Åkerhielm
Charlotte Önnevik

Examensarbete nr: 2024–04

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik
Institution för processteknik och tillämpad biovetenskap
Lunds universitet

Juni 2024

Handledare: **Docent Per Falås**

Examinator: **Docent Åsa Davidsson**

Bild på framsidan: Aktivt kol. Foto av Charlotte Önnevik

Postadress

Box 124
221 00 Lund

Hemsida

www.ple.lth.se

Besöksadress

Naturvetarvägen 14

Telefon

046-222 82 85
046-222 00 00

Förord

Det här arbetet gjordes under vårterminen 2024 på Institutionen för processteknik och tillämpad biovetenskap vid Lunds tekniska högskola och avslutar våra 5 år på civilingenjörsprogrammet ekosystemteknik. Arbetet är skrivet av Charlotte Örnevik och Olivia Åkerhielm som har bidragit likvärdigt till samtliga delar.

Vi vill först och främst tacka handledare Per Falås för ovärderlig hjälp både i labbet och med rapporten. Utan all din hjälp hade detta examensarbete inte varit möjligt. Vi vill även tacka Åsa Davidsson för förslag på exjobbet och för att du väckte vår nyfikenhet för aktivt kol. Tack även till Ashley Hall för svar på frågor som uppstått i labbet och för att du tog dig tid att hämta vatten till oss. Vi vill även rikta ett tack till Mathilda Busck som hjälpt oss med scintillationsräknaren. Slutligen vill vi ge ett stort tack till Veronika Jörntell som vi ägnat stor del av vår tid tillsammans med både i labbet och på kontoret och som har gjort genomförandet av detta examensarbete extra roligt.

Detta examensarbete bidrar till två forskningsprojekt, LIMIT-projektet och SKOVA-projektet. LIMIT är finansierat av Interreg South Baltic-programmet 2021-2027 genom Europeiska regionala utvecklingsfonden (nr STHB.02.02.00-IP.01-0001/23), och SKOVA är finansierat av J. Gust. Richerts stiftelse (nr 2023-00854).

Populärvetenskaplig sammanfattning

Kan en restprodukt från massaindustrin stoppa spridning av föroreningar till våra vattendrag?

Fiskar som får i sig hormonstörande ämnen via läkemedel i havet och människors hälsa som riskeras av kemikalier i dricksvattnet är bara några exempel på vad organiska mikroföroreningar kan ställa till med. En stor del av de mikroföroreningar som vi hittar i våra vattendrag har passerat genom avloppsreningsverk utan att brytas ner eller avlägsnas. Men detta ska det bli ändring på!

I ett nytt förslag från EU kommer krav på att större reningsverk, på mer än 150 000 personekvivalenter, ska införa rening som avlägsnar mikroföroreningar från vattnet innan det släpps ut i naturen. Aktivt kol är ett poröst kolmaterial som fångar upp föroreningarna ur vattnet och som skulle kunna användas i avloppsreningsverken. Men med en större efterfrågan på aktivt kol behövs nya sätt att framställa det.

I denna studie har försök gjorts för att undersöka om en restprodukt från massaindustrin, lignin, skulle kunna vara en lämplig råvara att framställa aktivt kol av. Traditionellt sätt framställs aktivt kol från fossilt kol och importeras till Sverige. Men genom att utnyttja den del av träet vi inte vill ha i pappersmassan, ligninet, kan en lokal och mer miljövänlig råvara användas. Detta skulle inte bara innebära en lägre miljöbelastning utan också en reningsprocess som inte är beroende av andra länder.

Studien visar att aktivt kol kan framställas av lignin och att det kan mäta sig med kommersiellt kol i hur effektivt det är på att ta upp föroreningar. I tester med miljö- och hälsofarliga ämnen så som läkemedel, växtbekämpningsmedel och andra kemikalier, är kolet bra på att fånga upp en stor del av ämnena. Vårt arbete har därmed visat att ligninbaserat aktivt kol har potential att stoppa spridningen av föroreningar från avloppsvattenverken till våra vattendrag.

Sammanfattning

Aktivt kol har identifierats som en av de mer effektiva metoderna när det kommer till att avlägsna organiska mikroföroreningar (OMF) från avloppsvatten. Aktivt kol är ett poröst material med stor ytarea som kan adsorbiera andra ämnen. Det är inget som existerar naturligt utan behöver framställas. Framställningen kan ske från i princip vilket material som helst som har en hög kolhalt. En stor del av det som framställs idag kommer från fossila källor eller material som inte är tillgängliga lokalt i Sverige. I det senaste avloppsdirektivet från EU berörs rening av organiska mikroföroreningar och större krav ställs på avloppsreningsverken att implementera ett fjärde reningssteg med avancerad rening. Att kunna producera aktivt kol som använder en lokal råvara och är fossilfritt är därför av stort intresse när efterfrågan ökar.

I detta arbete har framställning av aktivt kol från lignin studerats närmare. Lignin är en lovande råvara, då det är en restprodukt från massabruken som idag till stor del förbränns för energi då den saknar lönsamma användningsområden. Som råvara till aktivt kol är den dock inte tidigare studerad i någon stor omfattning. Under arbetets gång har därför olika processparametrar i framställningen behövts varieras och utvärderas. Dessa är temperatur och tid för både karbonisering och aktivering samt olika fysikaliska framställningsmetoder.

Arbetets metod bestod av tre faser, där den första fokuserar på framställning under olika förhållande och screening av de aktiva kolen med hjälp av mätningar av UVA₂₅₄ för att utvärdera adsorptionsförmågan. I nästa fas valdes de mest lovande kolen ut för en systematisk utvärdering av deras adsorptionsförmåga av DOC, vid olika doser aktivt kol. I slutfasen testades de mest lovande kolen på fyra ¹⁴C märkta organiska mikroföroreningar, bisfenol A, diklofenak, mecoprop samt PFOA.

Resultaten från samtliga utvärderingsmetoder var lovande. Ligninbaserat aktivt kol reducerade de studerade organiska mikroföroreningarna i samma utsträckning som det kommersiella kolet NORIT® SAE Super men krävde något högre doser. För att nå en adsorptionsgrad av organiska mikroföroreningarna på 80 % behövdes endast 0–30 % mer ligninbaserat kol. Resultaten var också positiva ur ett framställningsperspektiv då det mest effektiva ligninbaserade kolet framställdes via en av de mest tids- och energieffektiva metoderna.

Nyckelord: Aktivt kol, lignin, avancerad avloppsvattenrening, organiska mikroföroreningar

Summary

Activated carbon has been identified as one of the more effective methods of removing organic micropollutants (OMP) from wastewater. Activated carbon is a porous material with a large surface area that allows adsorption of other substances. The material does not exist naturally and therefore has to be produced. The production can be done from any carbon-rich material and today the precursor is mainly of fossil origin or material not local to Sweden. The latest wastewater directive from the European Union highlights the need to implement advanced wastewater treatment that removes organic micropollutants. Therefore, producing activated carbon from local raw material is of great interest, as the demand is expected to increase.

In this thesis, the production of activated carbon made from lignin is studied. Lignin is a promising precursor since it is a residual product from pulp mills and is mainly used for energy since it lacks other profitable areas of use. It has not been especially studied as a precursor to activated carbon before. Different process parameters in the production have therefore, in this study, been varied and evaluated. These are temperature and time for both carbonization and activation, as well as different physical production methods.

The methodology is divided into three main phases, where the first one consists of the production under different conditions and a parallel work with evaluating the produced carbons by measuring their capacity of adsorption with UVA₂₅₄. In the next phase, the most promising lignin-based activated carbons were chosen for a systematic evaluation of the adsorption capacity with different carbon dosages. In the last phase, the different activated carbons were evaluated on four different ¹⁴C-labeled organic micropollutants. These were bisphenol A, diclofenac, mecoprop and PFOA.

The results of the study were promising. The produced lignin-derived activated carbon reduced the studied organic micropollutants to the same extent as the commercialized one, NORIT[®] SAE Super. However, it required a slightly higher dosage of activated carbon. To reduce the organic micropollutants by 80 % only 0-30 % more lignin-based activated carbon was needed. The results were also promising from a production perspective since the most efficient activated carbon was produced with one of the most time and energy-efficient methods.

Key words: activated carbon, lignin, advanced wastewater treatment, organic micropollutants

Innehållsförteckning

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
2	Bakgrund.....	3
2.1	Aktivt kol	3
2.2	Aktivt kol inom dricks- och avloppsvattenrening.....	3
2.3	Framställning av aktivt kol från biomassa	4
2.4	Processparametrar vid fysikalisk framställning	6
2.5	Lignin.....	7
2.6	Utvärdering av aktivt kol	8
2.7	Organiska mikroföroreningar.....	8
3	Metod	11
3.1	Framställning av kol.....	11
3.2	Screening: Analys av kolets adsorptionsförmåga med UVA ₂₅₄	15
3.3	Adsorptionstest med olika doser av kol	16
3.4	Analys av ¹⁴ C märkta organiska mikroföroreningar	17
3.5	Analys av utgående avloppsvatten.....	18
4	Resultat och diskussion.....	19
4.1	Framställning av kol.....	19
4.2	Screening av framställda kol.....	21
4.3	Adsorptionstest vid olika koldoser.....	22
4.4	Försök med ¹⁴ C märkta mikroföroreningar.....	26
4.5	Aktivt kol av lignin jämfört med kommersiellt kol	28
4.6	Kostnad och energiförbrukning	29
4.7	Implementering av ligninbaserat kol som PAK eller GAK	29
4.8	Ligninbaserat aktivt kol för avskiljning av organiska mikroföroreningar	30
5	Slutsatser	33
6	Framtida studier	35
7	Referenser	37
8	Bilagor.....	I

1 Inledning

Utsläpp av organiska mikroföroreningar så som läkemedelsrester är ett växande problem i sjöar, åar och hav. En stor del av de mikroföroreningar som hamnar i våra recipienter passerar genom avloppsreningsverk utan att brytas ner eller tas hand om. Med dagens teknik i reningsverken reduceras mindre än hälften av de läkemedel som återfinns i avloppsvatten (Falås m.fl. 2016; Hörsing m.fl. 2014). När föroreningarna, som många är svårnedbrytbara, ackumuleras i naturen ställer de till problem i ekosystemen. Fiskebestånd utsatta för mikroföroreningar kan få beteendeförändringar och sämre reproduktionsmöjligheter (European commission 2022). Men mikroföroreningar kan även bli ett hälsoproblem, då nedströms vatten används för dricksvattenproduktion.

Idag finns inga krav på reningsprocesser som tar hand om organiska mikroföroreningar men i EU:s förslag på ett nytt avloppsdirektiv lyfts organiska mikroföroreningar som ett problemområde. Enligt förslaget ska alla reningsverk med över 150 000 personekvivalenter ha ett fjärde reningssteg som hanterar mikroföroreningar till 2045 (European Commission 2024).

Tekniker som kan implementeras i ett fjärde reningssteg med avancerad rening för att avlägsna organiska mikroföroreningar är dosering av aktivt kol och ozonering (Naturvårdsverket 2017; European commission 2022). År 2021 fanns det i Sverige ett fjärde reningssteg antingen infört eller planerat vid ett fåtal reningsverk. Vid fyra reningsverk användes aktivt kol, vid ett ozon och vid sex en kombination av aktivt kol och ozon (Waldetoft m.fl. 2023). Huruvida ozonering eller aktivt kol är den mest effektiva lösningen för att reducera mikroföroreningar i vattnet är omdiskuterat och beror på en rad olika faktorer. Den direkta energikostnaden är lägre för aktivt kol än för ozon i reningsprocessen (Hörsing m.fl. 2014). Vid ozonering kan det även bildas mindre önskvärda biprodukter. Ett exempel på en sådan biprodukt är bromat som bildas från bromid, som är vanligt förekommande i många kustnära reningsverk (Falås m.fl. 2022; Margot m.fl. 2013). Bromat är cancerogen och toxisk för växt- och djurliv (Ek m.fl. 2014).

Aktivt kol har i flera studier visat sig vara en kostnadseffektiv metod för att adsorbera läkemedel och andra mikroföroreningar i avloppsvatten (Pistocchi m.fl. 2022; Eggen m.fl. 2014; Ek m.fl. 2014). Idag framställs aktivt kol främst från icke förnybara källor (Yang Z. m.fl. 2020). Allt eftersom rening med aktivt kol ökar kommer efterfrågan växa. För att på ett hållbart sätt kunna möta den efterfrågan behövs nya råvaror som kan användas för att tillverka aktivt kol. Tidigare har biobaserat aktivt kol huvudsakligen framställts av kokosnötter, men studier har även gjorts på valnötter, riskli, kornhalm med flera, vilket har visat på att aktivt kol från flera biomaterial kan vara lika effektivt som konventionellt framställt aktivt kol (Tan m.fl. 2017).

I Sverige finns det gott om trä och vid massatillverkning får man restprodukten svartlut som ofta bränns upp, men som det i stället går att utvinna lignin från. Lignin med sitt höga kolinnehåll skulle kunna vara en lämplig råvara för tillverkningen av aktivt kol.

1.1 Syfte

Syftet med examensarbetet var att undersöka om lignin kan användas som råvara vid framställning av aktivt kol. Detta gjordes för att utvärdera möjligheten att använda ligninbaserat aktivt kol inom rening av avloppsvatten genom att studera adsorptionsförmågan av organiska mikroföroreningar. Utöver dessa övergripande mål försöker arbetet även besvara följande problemfrågeställningar:

- Hur påverkar temperaturen och aktiveringstiden kolets adsorptionsförmåga?
- Hur påverkar karbonisering- och aktiveringssekvensen kolets adsorptionsförmåga?
- Hur fungerar kolet i rening av specifika organiska mikroföroreningar som bisfenol A, diklofenak, mecoprop och PFOA?
- Hur mäter sig ligninbaserat aktivt kol i jämförelse med konventionellt vid adsorption av samma ämnen?

2 Bakgrund

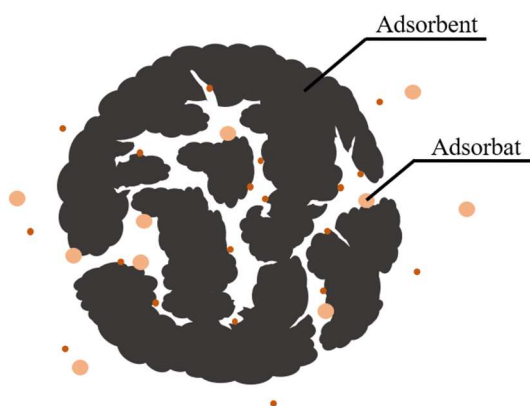
För att sätta arbetet i ett större perspektiv ges i det här avsnittet bakgrund till arbetets ämnesområden. Det inleds med en beskrivning om vad aktivt kol är och hur det kan användas i dricks- och avloppsvattenrening. Sedan följer en beskrivning av hur man framställer och utvärderar aktivt kol, med ett fokus på vilka processparametrar som tidigare bedömts vara viktiga samt varför lignin är en lovande råvara. Avslutningsvis presenteras några utvalda organiska mikroföroreningar som används i studien.

2.1 Aktivt kol

Aktivt kol är ett samlingsnamn för olika typer av porösa kol som har en stor area per volym, ofta i storleken 500–1500 m²/g kol (Nationalencyklopedin 2023a). Den stora ytan uppnås till följd av många små porer i en välorganiserad porstruktur på makro-, meso- och mikronivå. Dessutom kan adsorptionsförmågan påverkas av olika funktionella grupper (Danish & Ahmad 2018). Aktivt kol finns inte naturligt utan behöver syntetiseras, men kan framställas från i princip vilket material som helst som har en hög kolhalt (Yang Z. m.fl. 2020).

2.1.1 Adsorption till aktivt kol

Det aktiva kolets porösa struktur och stora ytarea gör det till en bra adsorbent. Det vill säga ett material med god förmåga att adsorbera andra ämnen (Danish & Ahmad 2018). Adsorption sker i gränsskiktet mellan det fasta ämnet adsorbenten (i det här fallet kolet) och ämnet löst i en annan fas (ofta gas eller vätska) adsorbatet (figur 2.1). Anrikning av bundna ämnen till kolets yta leder till slut till att kolet blir mättat och förlorar sin adsorptionsförmåga.



Figur 2.1 Schematisk bild av aktivt kol (adsorbent) som adsorberar ett annat ämne (adsorbat).

Adsorption delas ofta upp i två olika typer: fysikalisk eller kemisk. Vid fysikalisk adsorption är bindingarna svaga och de adsorberade molekylerna kan ligga i lager, vilket gör de enkla att avlägsna till exempel genom en ökning av temperatur. Kemisk adsorption är betydligt stabilare och de adsorberade ämnena ligger i enkla skikt och med starkare kemiska bindningar och är därmed svårare att avlägsna (Nationalencyklopedin 2023b)

2.2 Aktivt kol inom dricks- och avloppsvattenrening

Tillgången på rent dricksvatten har alltid varit viktig för människor och användningen av aktiva kolfilter för att rena vatten har en lång historia. Redan under romarriket insåg man att träkol

kunde användas för vattenrening och sedan dess har framställningen och användningen av aktivt kol utvecklats. Under 1950-talet definierades aktivering som en process där väte och väte-rika fraktioner avlägsnas från ett kolrikt råmaterial för att skapa en öppen och porös slutprodukt (Hagemann m.fl. 2018). Idag har aktivt kol på grund av sin goda adsorptionsförmåga många olika användningsområden, där vattenrening är ett av dem.

2.2.1 Avskiljning av organiska mikroföroreningar i vatten

Spridning av organiska mikroföroreningar så som läkemedel, bekämpningsmedel och andra kemikalier, är ett växande miljö och hälsoproblem. Mikroföroreningarna är ofta närvarande i vattnet i väldigt låga halter från några ng/L till flera µg/L, men trots den låga koncentrationen kan de orsaka problem i exponerade ekosystem (Borrull m.fl. 2021).

Vatten som släpps ut från avloppsreningsverk bidrar väsentligt till att mikroföroreningar sprids i våra ytvattensystem (Eggen m.fl. 2014). Dagens reningsverk med mekanisk, biologisk och kemisk rening är inte byggda för att hantera mikroföroreningar, men om de byggs om för att avlägsna mikroföroreningar kommer de utgöra en viktig barriär mot vidare spridning (Luo m.fl. 2014).

I EU:s förslag till ett nytt avloppsdirektiv finns ett krav på att större reningsverk med mer än 150 000 personequivallenter kommer behöva införa ett fjärde reningssteg där mikroföroreningar avlägsnas till 2045 (European Commission 2024). Avlägsnandet av mikroföroreningar från spillvatten kan göras med flera olika tekniker. Aktivt kol har tidigare använts inom vattenrening för att hantera smak och lukt, men är även bra på att adsorbiera mikroföroreningar (Luo m.fl. 2014).

2.2.2 Granulerat- (GAK) eller pulveriserat aktivt kol (PAK)

Inom vattenrening kan aktivt kol antingen vara granulerat (GAK) eller pulveriserat (PAK). GAK har en större kornstorlek än PAK, som är i pulverform. Vilken typ som används beror på tillämpningen.

I avloppsvatten konkurrerar mikroföroreningarna med löst organiskt material, DOC, om adsorptionsplatserna på kolets yta. För att maximera avlägsnandet av organiska mikroföroreningar bör därför användandet av aktivt kol ske sist i reningsprocessen. GAK implementeras ofta som en filterbädd i ett separat steg sist i reningsprocessen. När det aktiva kolet är mättat byts det ut till nytt för att bibehålla effektiv rening. Det använda kolet kan sedan reaktiveras och återanvändas. PAK går att implementera i redan befintliga steg som till exempel vid den biologiska reningen, men behöver recirkuleras för att nå hög adsorption av mikroföroreningar och går sedan inte att återanvända (Margot m.fl. 2013). Dosering av PAK i befintliga reningssteg innebär dock en kontamination av slammen (Sundin m.fl. 2018).

2.3 Framställning av aktivt kol från biomassa

Aktivt kol framställs av material med hög kolhalt. Idag framställs en klar majoritet, ca 80–85 %, av det aktiva kolet från icke-förnybara kolkällor (Yang Z. m.fl. 2020). Viljan att använda mer hållbara råvaror och säkra en lokal produktion har lett till att flera studier fokuserat på att hitta förnyelsebara kolkällor med lokalt ursprung.

Då trä och växtdelar kan ha högt kolinnehåll, har ett flertal studier undersökt framställning av aktivt kol från olika trä- och växtrester. Några exempel är kokosnötskal (Yang K. m.fl. 2010),

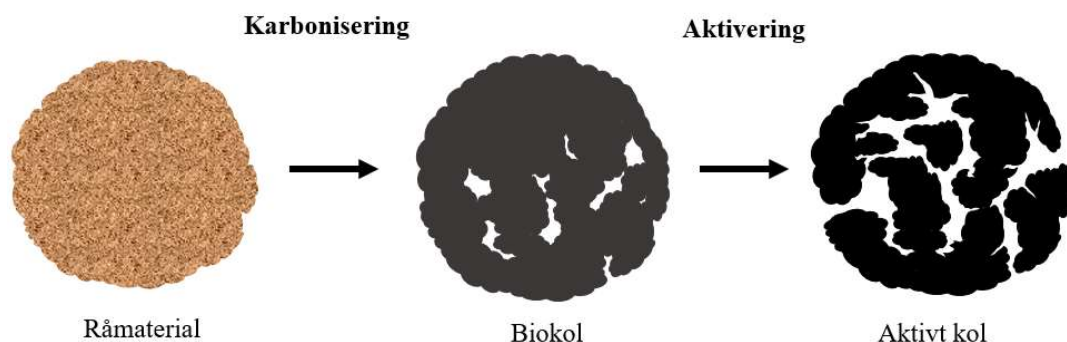
kornhalm (Pallarés m.fl. 2018), risskal (Menya m.fl. 2018), gul poppel och vit ek (Jagtoyen & Derbyshire 1998). Träslag eller trärester som har ett kolinnehåll mellan 50–90 % kan vara lämpliga råvaror för tillverkning av aktivt kol (Hagemann m.fl. 2020; Danish & Ahmad 2018).

Aktivering av kol kan göras både kemiskt och fysikaliskt. Vid val av aktiveringsmetod måste fördelar och nackdelar med respektive metod vägas mot varandra. Vid kemisk aktivering används kemikalier såsom KOH, H₃PO₄ och ZnCl₂ vid aktiveringssteget. Därför behöver det färdiga kolet tvättas för att bli av med kemikalierester innan det används för t.ex. vattenrening (Pallarés m.fl. 2018).

Vid industriell framställning av aktivt kol använder man sig framförallt av fysikalisk aktivering. Framst för att fysikalisk aktivering tillåter en större kontroll av hur mikroporositeten utvecklas, samt att man kan undvika den resurskrävande rening av gaser och vätskor som är nödvändig vid tvättning av det aktiva kolet (Danish & Ahmad 2018; Pallarés m.fl. 2018). Det gör det kemiskt framställda aktiva kolet till ett sämre alternativ miljömässigt och till viss del även kostnadsmässigt (Danish & Ahmad 2018; Hagemann m.fl. 2018).

2.3.1 Fysikalisk framställning

Fysikalisk framställning av aktivt kol görs ofta i två steg, först karboniseras kolet, sedan aktiveras det (figur 2.2). Men det finns även studier där de båda stegen kombineras och görs som ett enda steg (Danish & Ahmad, 2018).



Figur 2.2 Steg i fysikalisk framställning av aktivt kol. Råmaterialet karboniseras och bildar ett biokol. Via aktivering kan biokolet bli aktivt kol.

Karbonisering, även kallat pyrolys, är den process där råmaterialet hettas upp för att förkolnas i en syrefri miljö och bilda biokol (Hagemann m.fl. 2018). För att förhindra att kolet oxideras används en icke-reaktiv gas så som kvävgas eller argon (Danish & Ahmad 2018). Vid den här typen av pyrolys används temperaturer på 300–800 °C (Pallarés m.fl. 2018).

Under karbonisering bryts mindre stabila bindningar i råmaterialet och flyktiga fraktioner frigörs. Biokolet som bildas har fler aromatiska ringar och en betydligt mer porös struktur än råmaterialet. Vissa av de ämnen som förgasats kondenserar igen, om temperaturen inte är tillräckligt hög, och lägger sig på kolet i form av tjära som täcker de porer som bildats. Detta kan bidra till den relativt låga adsorptionsförmågan hos biokol (Pallarés m.fl. 2018).

Fysikalisk eller termisk aktivering av biokol sker vid höga temperaturer på 700–1000 °C. Vid aktivering kan antingen vattenånga eller koldioxid användas, där koldioxid är mindre reaktiv och därmed lättare att kontrollera (Pallarés m.fl. 2018).

Processen som sker med kolet under aktivering delas ibland upp i två delar. I första delen av processen, då temperaturen ökar, bränns (oxideras) den tjära som finns på kolet bort. Detta gör att täckta porer öppnas upp. I den andra delen oxideras även kol-kristalliter vilket gör att nya porer, mikroporer, och gångar skapas. Ytkemin förändras också, då fler funktionella grupper bildas på kolets yta (Hagemann m.fl. 2018). Efter en längre tid dominerar vidgning av porerna över bildandet av nya porer och mikrostrukturer. Detta kan i sin tur leda till minskad yta vid en längre aktiveringstid (Pallarés m.fl. 2018).

2.4 Processparametrar vid fysikalisk framställning

I tidigare studier gjorda på framställningen av aktivt kol från biomassa har resultaten varierat beroende på flera olika parametrar. Dessa är framför allt temperatur, tid, samt val av gas vid aktivering. Det är inte lämpligt att göra en direkt jämförelse mellan de olika framställningarna då resultaten och de förutsättningar som krävs rimligtvis varierar mellan de olika råvarorna och experimentella försök. Tidigare studier kan dock användas som en fingervisning om vilka förhållanden under framställningen som varit mer eller mindre framgångsrika. Nedan följer en sammanfattning av några tidigare studier som legat till grund för detta arbetes metodval.

I tabell 2.1 finns en sammanställning av de mest betydande parametrarna, med utgångspunkt i vad som är möjligt att förändra i det här arbetets försök. Urvalet gjordes utifrån BET (ytarea) då det var det enda värde som var möjligt att jämföra mellan de valda studierna.

Tabell 2.1: Parametrar från tidigare studier som bedömts vara viktiga. Sammanställningen är baserad på vilka värden som gett bäst resultat i de olika studierna samt vilket BET (ytarea) det gav upphov till. (-) indikerar att uppgift saknas eller att det steget har uteslutits.

Material	Karbonisering			Aktivering			BET	källa
	Gas	T (°C)	t (h)	Gas	T (°C)	t (h)		
Kornhalm	N ₂	500	1	CO ₂	800	1	789	(Pallarés m.fl. 2018)
Honduras-mahogny	N ₂	500	-	CO ₂	800	0.5	966	(Tsai & Tsai 2023)
Valnöt (skal)	Ar	400	1	CO ₂	800	1	697	(Nowicki m.fl. 2010)
Riskli	N ₂	400	1	CO ₂	850	1	334	(Kumagai m.fl. 2009)
Riskli	N ₂	700	0.5	CO ₂	700	0.5	166	(Menya m.fl. 2018)
Kokosnöt (skal)	-	-	-	CO ₂	900	2.3	1667	(Yang K. m.fl. 2010)
Oljepalmsfrukt (kärnor)	-	-	-	CO ₂	850	2	1410	(Lua & Guo 2000)

Den gas som främst använts vid karbonisering är kvävgas (N₂), då man vid karbonisering vill ha en icke-reaktiv gas. Vid aktivering är koldioxid (CO₂) den vanligaste gasen. I några studier diskuteras även vattenånga som ett alternativ men koldioxid har visat sig ge en större yta på det aktiva kolet och vara lättare att kontrollera än vattenånga (Pallarés m.fl. 2018). Dessutom kan

koldioxid göra att fler porer skapas, medan vattenånga i stället leder till att redan existerande porer vidgas (Hagemann m.fl. 2018).

Det är viktigt att ha ett tillräckligt högt gasflöde för att få de evaporerade ämnena att ledas bort så att de inte kondenserar på kolet. Däremot får gasflödet inte vara för högt då det kan medföra att gasen inte hinner uppnå önskad temperatur (Pallarés m.fl. 2018).

Temperatur har pekats ut som en av de viktigaste parametrarna både när det gäller karbonisering och aktivering (Pallarés m.fl. 2018). Vid karbonisering används ofta en något lägre temperatur (400–700 °C) än vid aktivering (700–900 °C). Porvolym ökar med högre aktiveringstemperatur till en viss gräns. Vid för höga temperaturer har man sett att silikater smälter och blockerar existerande porer (Lua & Guo 2000).

En uppehållstid på 1 h är vanligast, både vid karbonisering och aktivering, i de experiment som har delats upp i två steg. För studierna som aktiverat direkt utan ett karboniseringssteg varierar tiden mer, men är generellt längre. Upphållstid för karbonisering har identifierats som mindre viktigt i jämförelse med tiden för aktivering. Vid aktivering vill man ha en tillräcklig tid för att öppning av porer ska hinna ske, men efter en viss tid vidgas porerna snabbare än att nya porer bildas vilket kan ge minskad yta (Pallarés m.fl. 2018).

I tidigare studier har olika typer av råvaror testats för att framställa aktivt kol. Gemensamt för flera utav råvarorna är att de är restprodukter och växtdelar med högt kolinnehåll.

2.5 Lignin

Lignin är ett samlingsnamn på olika föreningar med högt kolinnehåll som finns i växters cellväggar och ger högre växter sin styrka. Efter cellulosa är det den mest förekommande markbundna biopolymer då den utgör 15–40 % av växters biomassa. Det innebär att lignin är den näst största förnyelsebara kolkällan på jorden. Ligninet har en komplex molekyllär ordning med ett högre kolinnehåll (62 %) än syrenehåll (32 %), den exakta molekyllstrukturen varierar beroende på typ (Danish & Ahmad, 2018).

I massabruken är lignin en betydande restprodukt som separeras bort, då det inte är önskvärt i många pappersprodukter. En stor del av det lignin som framställs idag kommer från sulfatprocessen (engelska: kraft pulping) och kallas för kraft-lignin eller sulfatlignin. Idag är användningsområdet framför allt förbränning för att få energi inne på massabruken (Suhas m.fl. 2007). På senare tid har man dock blivit mer intresserad av att se lignin som en resurs snarare än en restprodukt. Lignin har egenskaper och potential att ersätta olja och kol i många produkter och därmed vara del av en omställning till förnyelsebart inom många, idag fossilberoende, sektorer (Novotny 2020).

Tidigare studier har undersökt om kraftlignin skulle vara ett lämpligt råmaterial för framställning av aktivt kol. Dessa studier har gett goda resultat när det kommer till ett högt BET-värde, men de använder sig dock av kemisk aktivering (Khezami m.fl. 2005).

I jämförelse med de konventionella alternativen är biprodukter och rester från biomassa att föredra som råmaterial till aktivt kol. Detta eftersom de är förnyelsebara, ofta är lättillgängliga och billigare än alternativen (Pallarés m.fl. 2018). Vissa studier pekar på att aktivt kol framställt från biomassa är likvärdig med, eller till och med mer effektivt än, konventionellt aktivt kol (Tan m.fl. 2017). Fördelen med lignin som råmaterial är främst den lokala tillgången. Till skillnad från andra förnyelsebara råvaror som kokosnötskal eller dadelkärnor, så har Sverige

gott om träd och papperstillverkning. Det är även allt fler pappersmassabruk i Sverige som ser värdet av lignin och investerar i teknik för att kunna utvinna det.

2.6 Utvärdering av aktivt kol

Det finns flertalet metoder för att utvärdera aktivt kol. Antingen kan det färdiga kolets egenskaper utvärderas till exempel porvolym, yta och vilka funktionella grupper kolet har eller så utvärderas kolets adsorptionsförmåga. Adsorptionstesterna kan anpassas beroende på kolets tilltänkta användningsområde.

Tidigare studier visar ett tydligt samband mellan reduktionen av UVA-absorbans vid våglängden 254 nm och avlägsnandet av organiska mikroföroreningar med PAK (Altmann m.fl. 2016). Vid ett adsorptionstest tillsätts aktivt kol till avloppsvatten och får verka en viss tid innan det filtreras bort. Därefter kan man mäta UVA₂₅₄ och på så sätt bedöma kolets förmåga att adsorbera organiska mikroföroreningar.

Många studier använder även BET (Braunauer-Emmett-Teller) för att utvärdera och jämföra olika aktiva kol. BET tillhandahåller ett effektivt sätt att mäta olika kols ytarea genom att studera adsorptionen av gas, ofta kvävgas, på kolet. Resultatet blir ett mått av area per gram kol (m²/g). BET har kritiserats för att överestimera ytarean och därmed rent kvantitativt inte vara ett bra mått för att uppskatta adsorptionskapacitet. Det fungerar dock som ett verktyg för att kvalitativt jämföra olika kol.

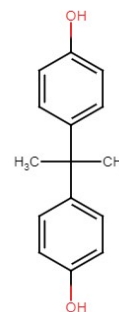
För att utvärdera ett aktivt kols förmåga att adsorbera specifika organiska mikroföroreningar, behöver kolet även testas på vatten där mikroföroreningarna förekommer.

2.7 Organiska mikroföroreningar

Nedan presenteras ett urval av mikroföroreningar som uppmärksammats då de orsakar problem i recipienter eller återfinns i dricksvatten.

2.7.1 Bisfenol A

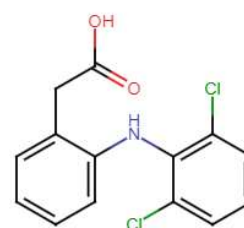
Bisfenol A (figur 2.3) är ett ämne som framförallt används i tillverkningen av plast. Det största användningsområdet är i livsmedelsförpackningar som till exempel konservburkar. Studier indikerar att utvecklingen av vissa autoimmuna sjukdomar och allergisk lunginflammation kan vara kopplat till intag av större mängder bisfenol A (Livsmedelsverket 2024). Då molekylerna liknar östrogen antas den också kunna ha en hormonstörande effekt (Svenskt Vatten 2023). Den största källan till att få i sig bisfenol A är via livsmedel och enligt europeiska livsmedelssäkerhetsmyndighetens bedömning är exponeringen för stor.



Figur 2.3
Bisfenol A

2.7.2 Diklofenak

Diklofenak (figur 2.4) är en antiinflammatorisk och smärtlindrande verksamt substans som tillhör gruppen icke-steroida antiinflammatoriska medel (NSAID). Ämnets påverkan på miljön har uppmärksammats då det har påvisats vara skadligt för många djur som fåglar, fiskar och andra vattenlevande organismer. Havs- och vattenmyndigheten har klassificerat diklofenak som "särskilt förorenande ämne". Diklofenak är av stort intresse då det är svårnedbrytbart i de befintliga biologiska reningsprocesserna på

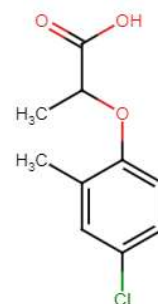


Figur 2.4 Diklofenak

reningsverken och följer med utgående vatten. Nivåer över gränsvärdena i naturliga vatten har överskridits på 18 platser i landet och ytterligare 109 platser bedöms vara i riskzonen. (Svenskt Vatten 2020)

2.7.3 Mecoprop

Mecoprop (figur 2.5) är en herbicid som angriper tvåhjärtbladiga växter och används till att motverka ogräs i gräsmattor. Den förekommer även i en del bekämpningsmedel mot mossa och ogräs på tak. Ämnet är vattenlösligt och förorenar därför yt- och grundvatten. Mecoprop har även återfunnits i dricksvatten. Mecoprop har klassificerats som möjligt carcinogen och kan även ge skador på levern. WHO har satt ett gränsvärde på max 10 µg/L i dricksvatten. De bedömer att med avancerad rening med aktivt kol eller ozonering ska det vara möjligt att nå 0.1 µg/L. (World Health Organization 2022).



Figur 2.5
Mecoprop

2.7.4 Perfluoroktansyra (PFOA)

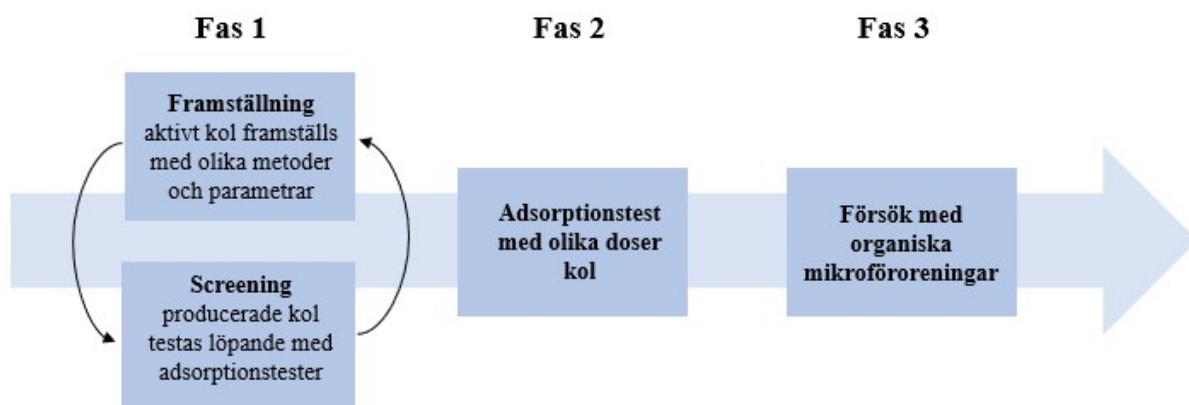
PFOA (figur 2.6) är ett PFAS-ämne med många användningsområden såsom i textilier, brandsläckningsskum, livsmedelsförpackningar och hushållsprodukter. Samtliga PFAS-ämnen är syntetiskt framställda och väldigt svårnedbrytbara, men PFOA är ett av de ämnen som har fått extra uppmärksamhet då det är PBT-klassificerat (persistent, bioackumulerande och toxiskt). PFOA bedöms vara skadligt för hälsan då det är reproduktionsstörande och cancerframkallande. Studier visar även påverkan på lever och immunförsvar (Kemikalieinspektionen 2024). EU förbjöd 200 PFAS-ämnen 2020, däribland PFOA. PFAS har fått stor medial uppmärksamhet i Sverige då det förekommit i dricksvattnet i Uppsala och Ronneby (Uppsala Vatten 2024). I Uppsala har man sedan upptäckten implementerat aktiva kolfilter i reningsprocessen av dricksvattnet.



Figur 2.6 PFOA

3 Metod

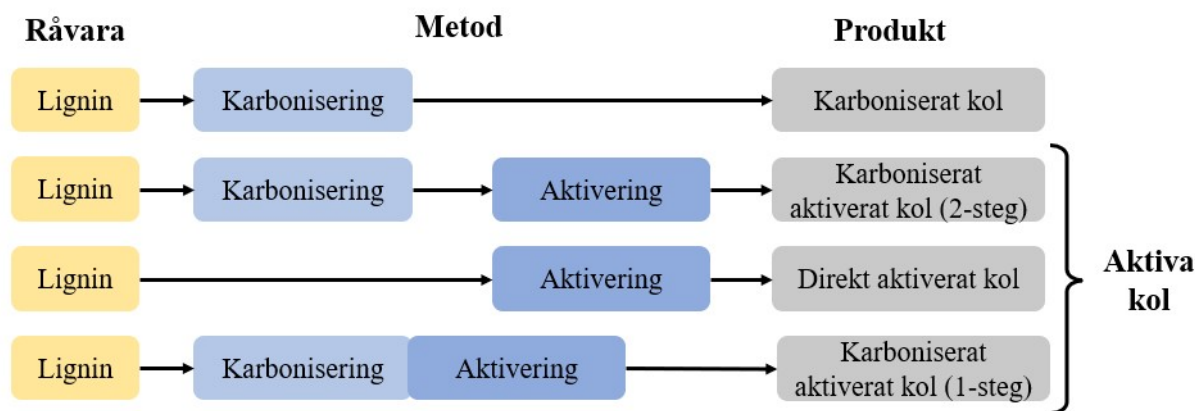
Nedan presenteras de metoder som har använts i arbetet (figur 3.1). För att framställa och utvärdera kolen genomfördes försök i tre olika faser. I den första fasan tillverkades kol genom karbonisering och aktivering, där temperatur, tid och metod varierades. Samtidigt testades kolen löpande med adsorptionstester (screenades) för att skapa en förståelse kring hur framställningen kunde förbättras. Första fasan avslutades när ett visst antal kol framställts, med olika metoder och parametrar. I fas 2 genomfördes adsorptionstest med olika doser av kol med UVA₂₅₄ som responsparameter. I fas 3 undersöktes kolets adsorptionsförmåga av några utvalda organiska mikroföroreningar.



Figur 3.1 Översikt över metodens tre faser: 1. Framställning och screening, 2. Adsorptionstest med olika doser av kol 3. Försök med organiska mikroföroreningar.

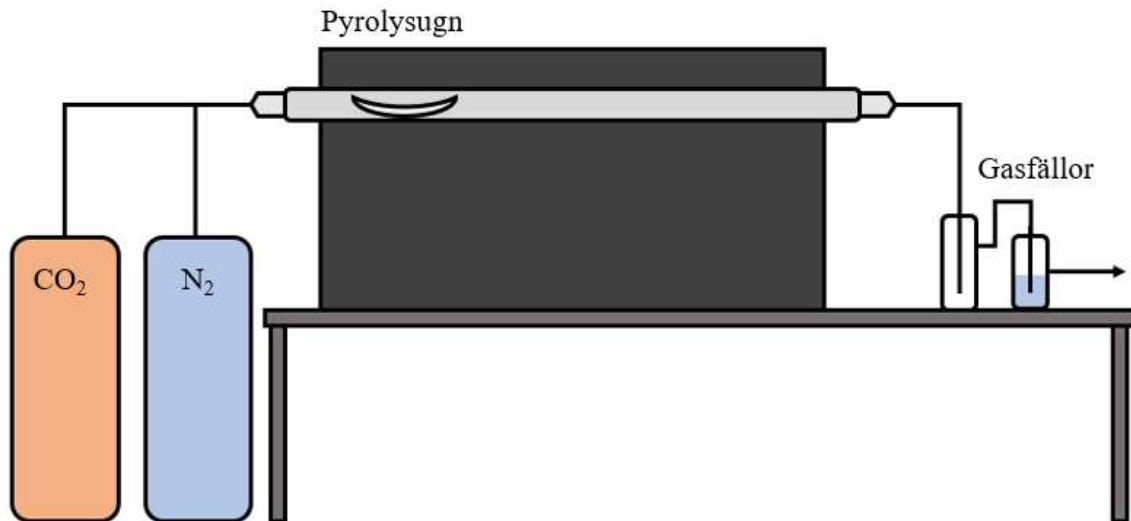
3.1 Framställning av kol

Aktivt kol framställdes av lignin genom karbonisering och aktivering. I detta arbete användes det kommersialiserade ligninet Indulin[®] AT (Ingevity Corporation) som råvara. Det är ett avsulfoerat kraftlignin tillverkat av tall. Produkten har en ligninhalt i torrvekt på ungefär 97 %. Kolen framställdes med fyra olika metoder som illustreras schematiskt i figur 3.2. Tre av metoderna involverar aktivering och genererar aktiva kol.



Figur 3.2 Olika metoder som använts för framställning av ligninbaserat aktivt kol.

Karbonisering och aktivering av kolet gjordes i pyrolysuغن Pyrolyser-Trio™ (Raddec International), se figur 3.3 för en översikt av uppställningen. Proverna placerades i glasbåtar och fördes in i ugnens arbetstuber. Kvävgas och koldioxid kopplades in till ugnen, där gasen passerade över proverna samtidigt som de värmdes upp. När gasen passerat genom arbetstuber och ugnen leddes den till två gasfällor, där den första lagts till som en säkerhetsåtgärd ifall baksug skulle uppstå och den andra var fylld med vatten som gasen bubblades igenom för att rena utgående gas. Alla prover vägdes före och efter pyrolysis för att utbytet skulle kunna beräknas.

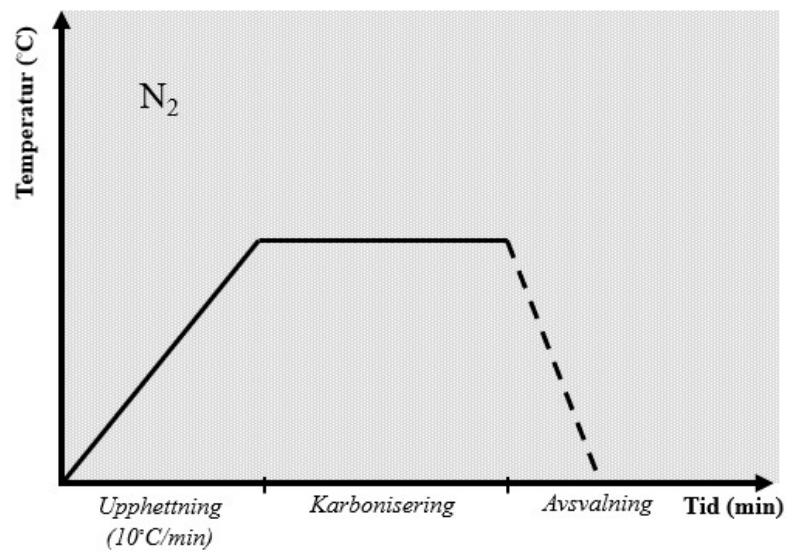


Figur 3.3 Schematisk bild av uppställningen som användes vid karbonisering och aktivering.

3.1.1 Karbonisering

Vid karbonisering användes 2 g lignin som placerades i pyrolysatoren. Ligninet hettades upp i ugnen enligt ett förprogrammerat upphettningsprogram. För karbonisering användes ett gasflöde med N₂ på 0,2 L/min. Proverna värmdes upp med 10 °C/min till temperaturen 500 °C eller 600 °C. Temperaturen hölls sedan konstant i 60 min och därefter fick proverna svalna i kvävgas. Figur 3.4, visar upphettningcykeln för karbonisering och en översikt av framställda kol kan ses i tabell 3.2.

Karbonisering



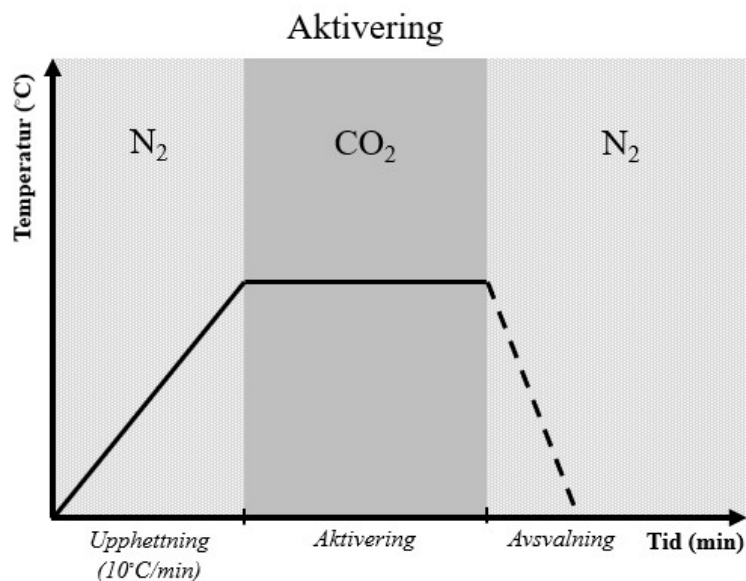
Figur 3.4 Upphettningscykel och gas vid karbonisering. Vid olika försök användes olika karboniseringstemperaturer.

Tabell 3.2 Temperaturer och tider för karbonisering

Karboniserade kol	Karbonisering Temperatur (°C)	Karbonisering Tid (min)
K5	500	60
K6	600	60

3.1.2 Aktivering

Vid direkt aktivering användes 2 g lignin. Vid aktivering av redan karboniserat kol användes den mängd som framställts vid karbonisering och som mortlats till ett pulver (ca 1g). Proverna hettades upp enligt ett upphettningsprogram till aktiveringstemperaturerna 500–800 °C, med en upphettningshastighet på 10 °C/min. När aktiveringstemperaturen var nådd byttes gasen från kvävgas till koldioxid. Gasflödet som användes för båda gaserna var 0,2 L/min. Temperaturen hölls sedan konstant i 5, 10, 15, 30, 60 eller 120 min innan proverna fick svalna i kvävgas. Figur 3.5 visar upphettningscykeln för aktiveringen. En översikt över de kol som framställts genom direkt aktivering av lignin kan ses i tabell 3.3. De kol som i stället aktiverats från karboniserade prover presenteras i tabell 3.4.



Figur 3.5 Upphettningscykel och gasbyte vid aktivering. Vid olika försök användes olika aktiveringstider och aktiveringstemperaturer.

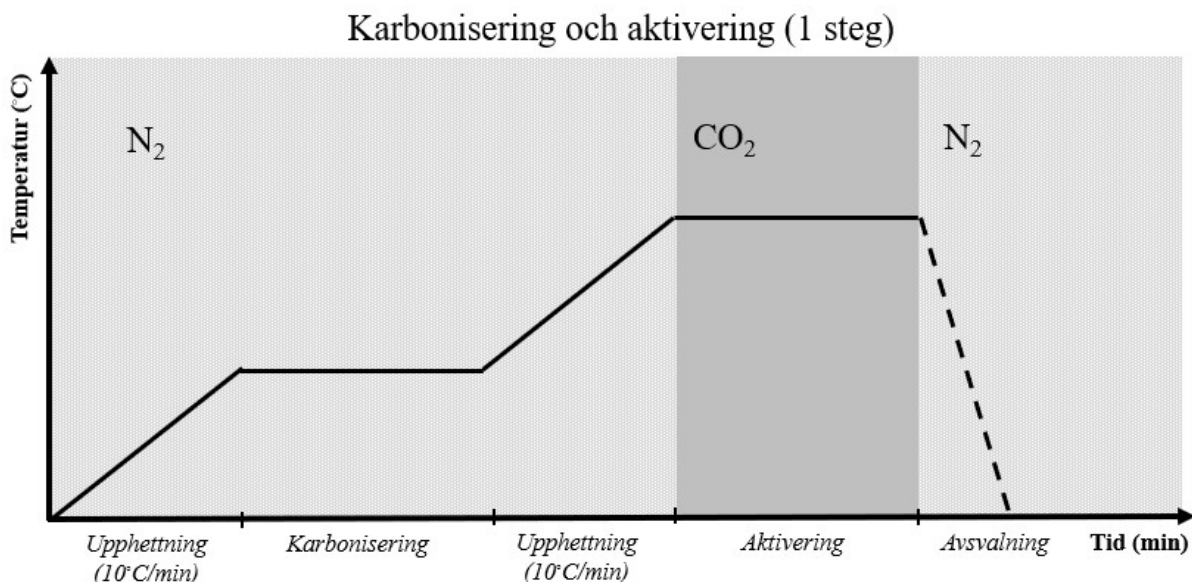
Tabell 3.3 Temperaturer och tider för direkt aktivering av lignin

Direkt aktiverat kol	Aktivering Temperatur (°C)	Aktivering Tid (min)
A5 (5)	500	5
A5 (60)	500	60
A6 (60)	600	60
A7 (15)	700	15
A7 (30)	700	30
A7 (60)	700	60
A7 (120)	700	120
A8 (30)	800	30
A8 (60)	800	60

Tabell 3.4 Temperaturer och tider för kol som karboniserats och sedan aktiverats

Karboniserat aktiverat kol	Karbonisering Temperatur (°C)	Aktivering Temperatur (°C)	Aktivering Tid (min)
K5A5 (5)	500	500	5
K5A6 (60)	500	600	60
K5A7 (15)	500	700	15
K5A7 (30)	500	700	30
K5A7 (60)	500	700	60
K5A8 (10)	500	800	10
K5A8 (60)	500	800	60
K6A7 (15)	600	700	15
K6A7 (30)	600	700	30
K6A7 (60)	600	700	60
K6A7 (120)	600	700	120

Försök genomfördes även där karbonisering och aktivering gjordes i ett steg. Temperaturen stegrades direkt från karboniseringstemperatur till aktiveringstemperatur utan att proverna fick svalna emellan. Figur 3.6 visar hur upphettningscykeln såg ut för karbonisering och aktivering i ett steg och tabell 3.5 visar en översikt av kol som framställdes med denna metod.



Figur 3.6 Upphettningscykel och gasbyte vid karbonisering och aktivering i ett steg. Vid olika försök användes olika aktiveringstider, aktiveringstemperaturer och karboniseringstemperaturer.

Tabell 3.5 Temperaturer och tider för de kol som tillverkats i ett steg.

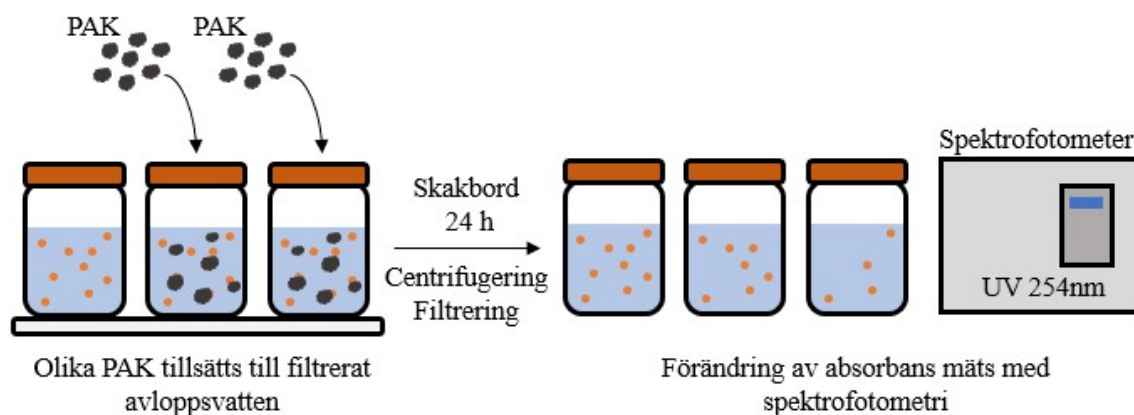
Karboniserat aktiverat kol (1-steg)	Karbonisering Temperatur (°C)	Aktivering Temperatur (°C)	Aktivering Tid (min)
(1) K4A8 (60)	400	800	60
(1) K5A7 (30)	500	700	30

3.2 Screening: Analys av kolets adsorptionsförmåga med UVA₂₅₄

De framställda ligninbaserade kolen testades löpande på filtrerat avloppsvatten för att få en indikation på kolets adsorptionsförmåga. Kolen tillsattes till filtrerat avloppsvatten i doserna 50 eller 100 mg PAK/L. Ett referenskol med kända egenskaper tillsattes även till ett av proverna i dosen 100 mg PAK/L.

Avloppsvattnet som användes vid screening var hämtat från Nykvarnsverket i Linköping och filtrerades med ett filter på 0.45 µm. Falcontuber med vatten och aktivt kol placerades på ett skakbord i 24 h på 125 rpm (figur 3.7). Därefter centrifugerades och filtrerades (0.45 µm) proven för att avlägsna kolet.

Med spektrofotometer (Hach DR 6000) mättes absorbansen UVA_{254} . Genom att jämföra absorbansen ljus i proverna mot ett blankt prov med endast filtrerat avloppsvatten, kunde förändringen i absorbans bestämmas. Därmed kunde de aktiva kolens adsorptionsförmåga jämföras med varandra.

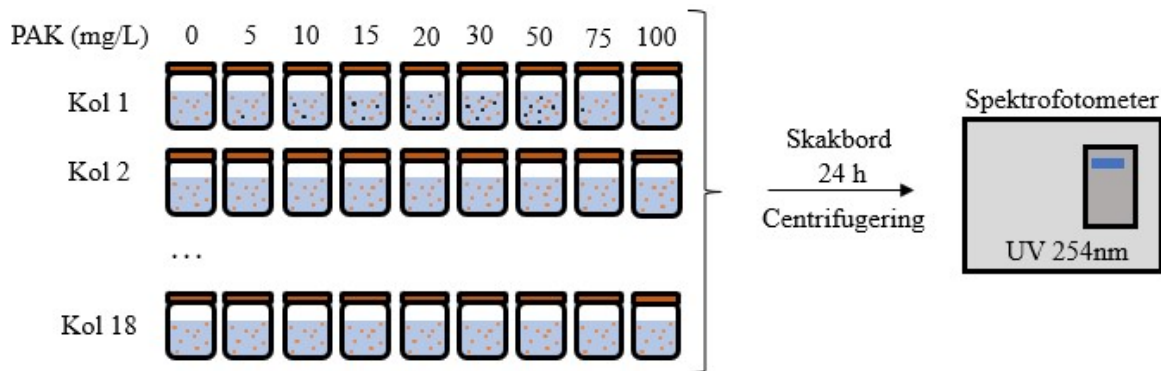


Figur 3.7 Genomförande av adsorptionstest för screening. Olika framställda PAK tillsattes till filtrerat avloppsvatten, proverna placeras sedan på ett skakbord i 24 h innan kolet filtrerades bort. Därefter mättes förändringen i absorbans med UVA_{254} .

Som referenskol användes det kommersiella aktiva kolet NORIT® SAE Super (Cabot). NORIT® SAE Super är ett PAK ($d_{50} = 17 \mu\text{m}$) med en BET på $975 \text{ m}^2/\text{g}$. Det är producerat av flertalet olika råvaror, både biobaserade och fossila, och är aktiverat med ånga.

3.3 Adsorptionstest med olika doser av kol

Utifrån den screening som gjordes av de framställda kolen valdes de mest intressanta kolen ut för ett systematiskt adsorptionstest med olika koldoser. Totalt valdes 18 kol ut, inklusive det kommersiella. Den övergripande metoden var den samma som för screeningstesterna men med undantaget att flera koldoser användes (figur 3.8). Doserna av kol som testades var (0), 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75 och 100 mg/L, då dessa gett bra respons i tidigare studier (Betsholtz m.fl. 2022; Gidstedt m.fl. 2022). De systematiska testerna gjordes på filtrerat ($0.45 \mu\text{m}$), utgående avloppsvatten från Öresundsverket.



Figur 3.8 Genomförande av systematiskt adsorptionstest, 18st utvalda kol testades på filtrerat avloppsvatten och tillsattes i doser på 0 till 100 mg /L. Proverna placeras sedan på ett skakbord i 24 h innan de centrifugerades. Därefter mättes koncentrationen icke-adsorberade organiska ämnen med spektrofotometri.

3.4 Analys av ^{14}C märkta organiska mikroföreningar

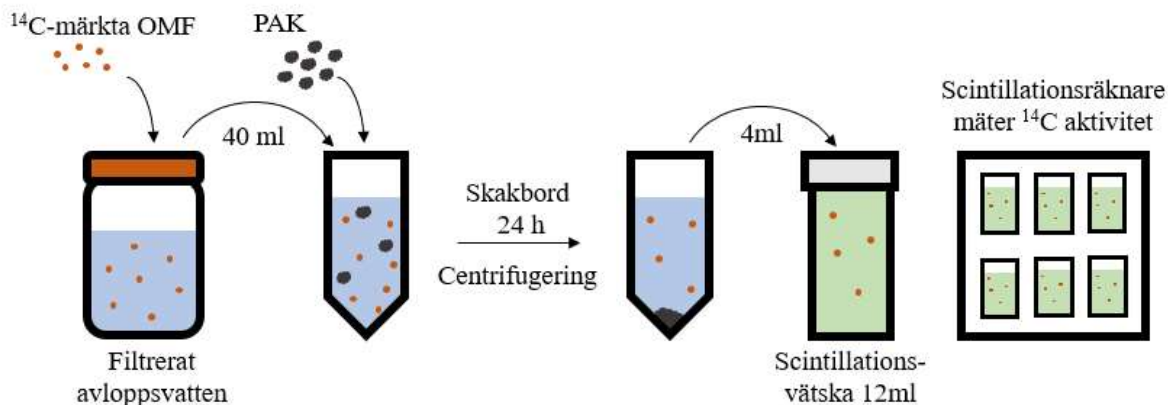
Genom att tillsätta ^{14}C märkta mikroföreningar och olika doser kol till avloppsvatten kan man baserat på aktiviteten följa hur kolet adsorberat mikroföreningen.

För att mäta aktiviteten hos ^{14}C märkta mikroföreningar används en scintillationsräknare. Vid sönderfall av ^{14}C sänds en betapartikel ut. När betapartikeln rör sig i scintillationsvätskan exciteras omgivande partiklar, som i sin tur sänder ut fotoner. Då betapartikeln inte kommer så långt och halveringstiden är kort tolkas dessa fotoner av scintillationsräknaren som en enda ljuspuls. Antalet pulser under en minut (CPM) räknas och korresponderar därmed till antalet ^{14}C sönderfall. (National Diagnostics Laboratory Staff 2004)

För att testa kolens förmåga att adsorbera organiska mikroföreningar valdes fyra olika föreningar ut: bisfenol A, diklofenak, mecoprop och PFOA. Dessa ämnen är intressanta att studera då de i olika grad är omtalade i diskussioner gällande organiska mikroföreningar i vatten, täcker ett spann av olika användningsområden och har olika lätt att adsorbera till kol. De fem kol som testades var: kommersiellt PAK, de tre mest lovande kolen från de systematiska testerna, A7(60), K5A7(30), (1)K5A7(30), och ett kol som endast karboniserats, K5.

En översikt över metoden vid analys av ^{14}C märkta organiska mikroföreningar är presenterad i [figur 3.9](#). Filtrerat avloppsvatten från Öresundsverket blandades med de ^{14}C -märkta föreningarna och fördes över med glaspipett (40 ml) till falconrör. Koncentrationerna av de organiska mikroföreningarna var: 0.15 $\mu\text{g/l}$ bisfenol A, 0.52 $\mu\text{g/l}$ diklofenak, 0.61 $\mu\text{g/l}$ mecoprop och 0.75 $\mu\text{g/l}$ PFOA. Till rören tillsattes de fem kolen i doserna 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75 och 100 mg/L. Proverna skakades i 24 h på 125 rpm och centrifugerades för att separera kolet från vattnet.

I vialer blandades 4 ml av proverna med 12 ml scintillationsvätska (Ultima Gold TM). Medelvärde per minut mättes över 5 min med scintillationsräknare (TriCarb 4910 TR, PerkinElmer). Bakgrundsstrålning, som mättes på prov med endast avloppsvatten, subtraherades från mätvärdena.



Figur 3.9 Genomförande av test med ^{14}C -märkta mikroföroreningar. Föroreningarna bisfenol A, diklofenak, mecoprop och PFOA tillsattes till filtrerat avloppsvatten. I falconrör adderades 40 ml av vattnet och PAK i olika doser. Dessa skakades sedan i 24 h innan de centrifugerades, 4 ml adderades till 12 ml scintillationsvätska och CPM mättes därefter i scintillationsräknare.

3.5 Analys av utgående avloppsvatten

Vattnet som användes vid försöken är utgående vatten från Nykvarnsverket i Linköping och Öresundsverket i Helsingborg (tabell 3.6).

Tabell 3.6: Vattenkvalitetsparametrar från Nykvarnsverket och Öresundsverket

Avloppsreningsverk	pH	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	UVA ₂₅₄	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)
Nykvarn	7.0	14.6	33.6	1.1	6.7	0.2	6.4
Öresund	7.8	7.6	23.7	0.9	5.1	0.2	1.1

Analys av kvävefraktioner (NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N) gjordes genom jonkromatografi (Metrohm 863 Compact Autosampler). Löst organiskt material mättes spektrofotometriskt med HACH-kyvetter, DOC (LCK 385) och COD (LCK 314). Värdena för DOC och COD varierar men är inom normalspannet för svenska avloppsreningsverk (Juárez m.fl. 2021).

4 Resultat och diskussion

Resultaten från arbetets tre olika faser presenteras och diskuteras i det här avsnittet. Först presenteras resultaten från framställningen och vilken adsorptionsförmåga kolen hade vid en första screening. Därefter diskuteras adsorptionsförsöken vid olika koldoser för de kol som valts ut. Sedan följer en diskussion kring hur framställningen och användningen av aktivt kol skulle kunna implementeras i verkligheten. Även förslag på framtida studier som skulle kunna ta utvecklingen av ligninbaserat aktivt kol vidare presenteras.

4.1 Framställning av kol

Framställningen av kol gjordes löpande med screeningtester av kolens adsorptionsförmåga. Då inga liknande studier hittats där aktivt kol framställts fysikaliskt från lignin fanns ingen idé om hur det färdiga kolet skulle se ut.

De kol som framställdes genom karbonisering eller aktivering var formade efter de glasbåtar de varit i inuti ugnen och var märkbart porösa (figur 4.1). Kolen hade både stora bubblor och en porös struktur i de mer sammanhängande bitarna. Kolen var lätta att krossa eller smula sönder till PAK. Till följd av detta valde vi att krossa de karboniserade kolen innan aktivering för att gasen skulle nå in till kolet bättre. Redan vid framställningen kunde vi se vissa trender över parametrar som verkade ge effektiva kol. Detta gjordes bland annat genom att studera utbytet. I bilagor (tabell A.1) finns en sammanställning över alla kol som framställets.

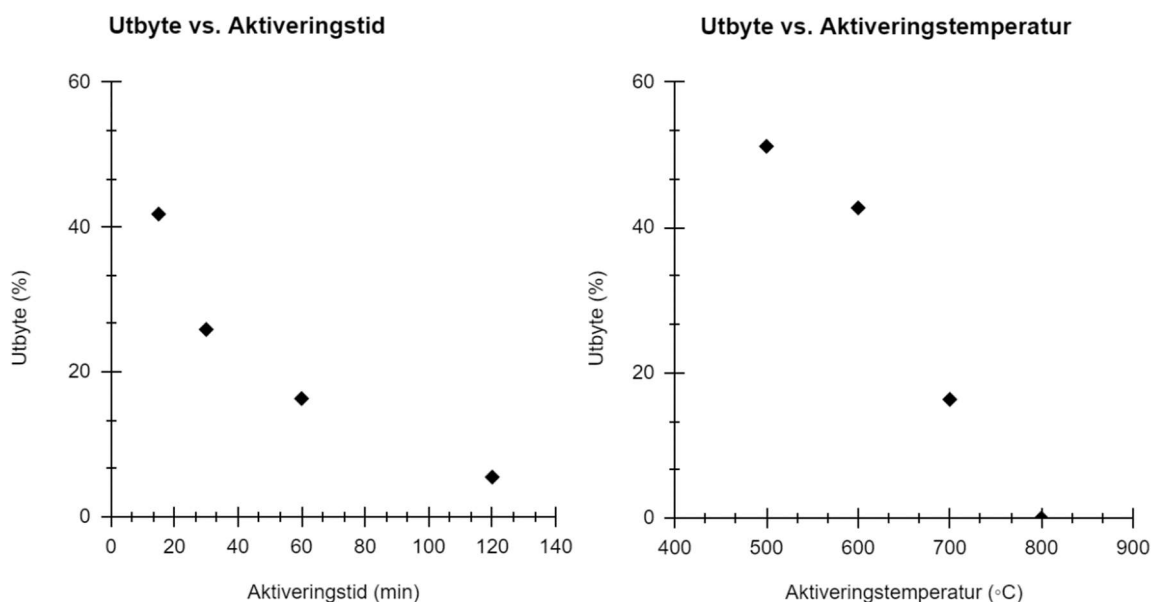


Figur 4.1 Bilder på de framställda kolen

4.1.1 Utbyte

Vid framställningen vägdes proverna före och efter pyrolys. Utifrån detta kunde ett utbyte beräknas. Generellt visade utbytet liknande trender för alla kol som framställts med samma metod.

Figur 4.2.A visar utbyte och aktiveringstid för direktaktiverade kol med aktiveringstemperatur 700 °C. Utbytet minskade med ökad aktiveringstid. Vid en aktiveringstid på 120 min var utbytet väldigt lågt och det hade bildats aska på provet. Figur 4.2.B visar utbyte och aktiveringstemperatur för direktaktiverade kol med aktiveringstiden 60 min. Utbytet minskade med ökad aktiveringstemperatur, troligen till följd av förångning av de flyktiga kolfraktionerna. Vid 800 °C hade allt kol bränts bort och utbytet blev noll. Utbyte för alla kol finns i bilagor (tabell A.1.)

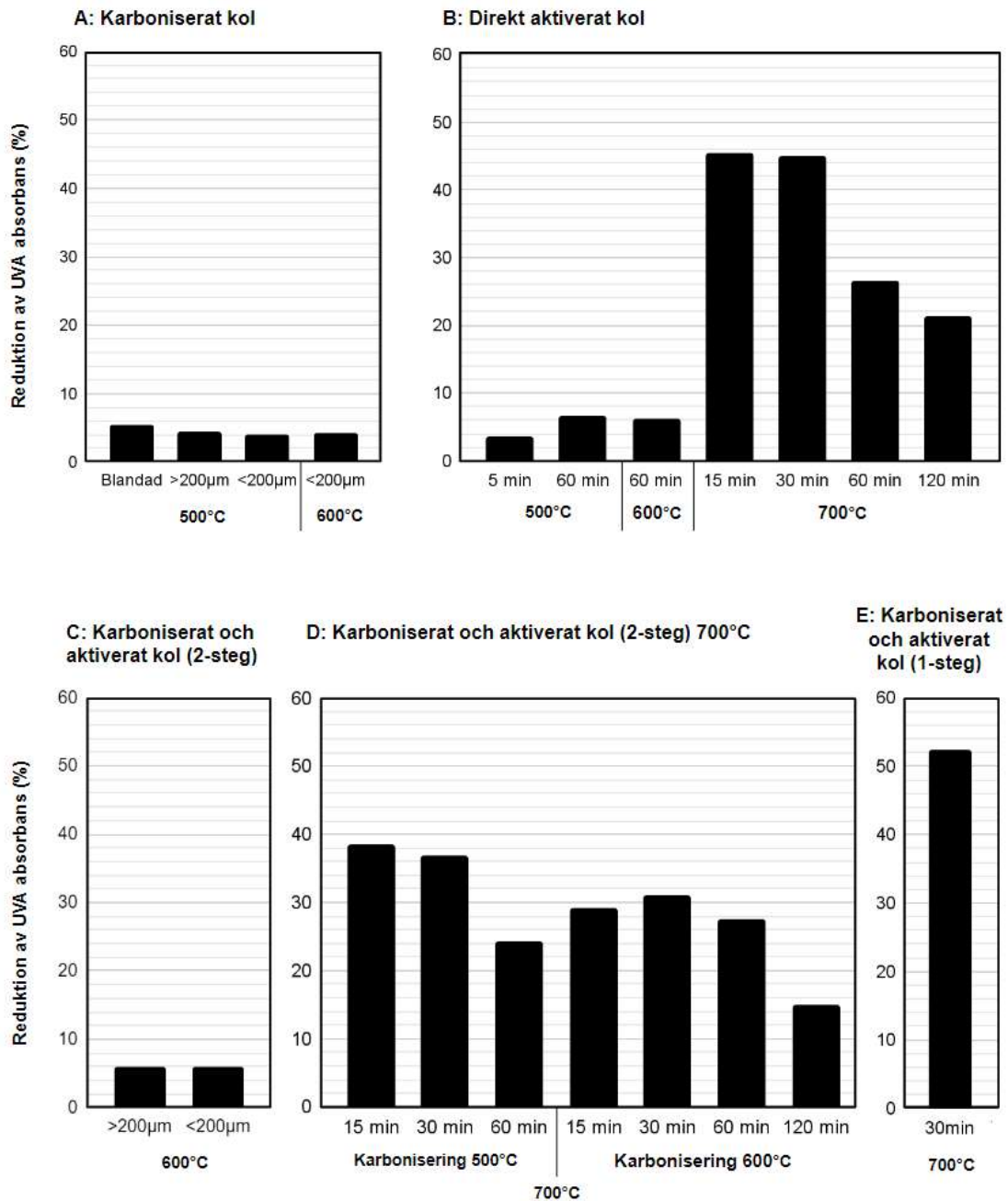


Figur 4.2 Utbytets förändring med tid och temperatur **A**: Utbyte vs. aktiveringstid för direkt aktivering vid aktiveringstemperaturen 700 °C. **B**: Utbyte vs. aktiveringstemperatur för direkt aktivering med aktiveringstiden 60 min.

Ett minskat utbyte vid högre aktiveringstemperatur och längre uppehållstid har även setts i andra studier där aktivt kol framställts fysikaliskt av biomassa (Tsai & Tsai 2023; Yang K. m.fl. 2010). Likt resultaten i det här arbete såg man att vid en viss temperatur eller uppehållstid är utbytet begränsat. Detta har kopplats till mer intensiva aktiveringsreaktioner som leder till att kolet bränns bort snarare än aktiveras. Att identifiera tröskelvärden och sedan använda sig av en något lägre aktiveringstemperatur och/eller uppehållstid är en tidigare använd metod (Tsai & Tsai 2023). I det här arbetet innebar det att en aktiveringstemperatur på 700 °C fick mycket fokus samt uppehållstider ≤ 60 min.

4.2 Screening av framställda kol

Samtidigt som kolen framställdes screenades deras adsorptionsförmåga succesivt, genom adsorptionstest med avloppsvatten, där reduktionen av UVA₂₅₄ mättes. Testerna gjordes för att undersöka hur parametrarna tid, temperatur, framställningsmetod och fraktion påverkade adsorptionsförmågan. På så sätt kunde nya framställningsförsök planeras. Figur 4.3 visar en översikt över de kol som framställts och deras reduktion av UVA₂₅₄ (%) i screeningtesterna.



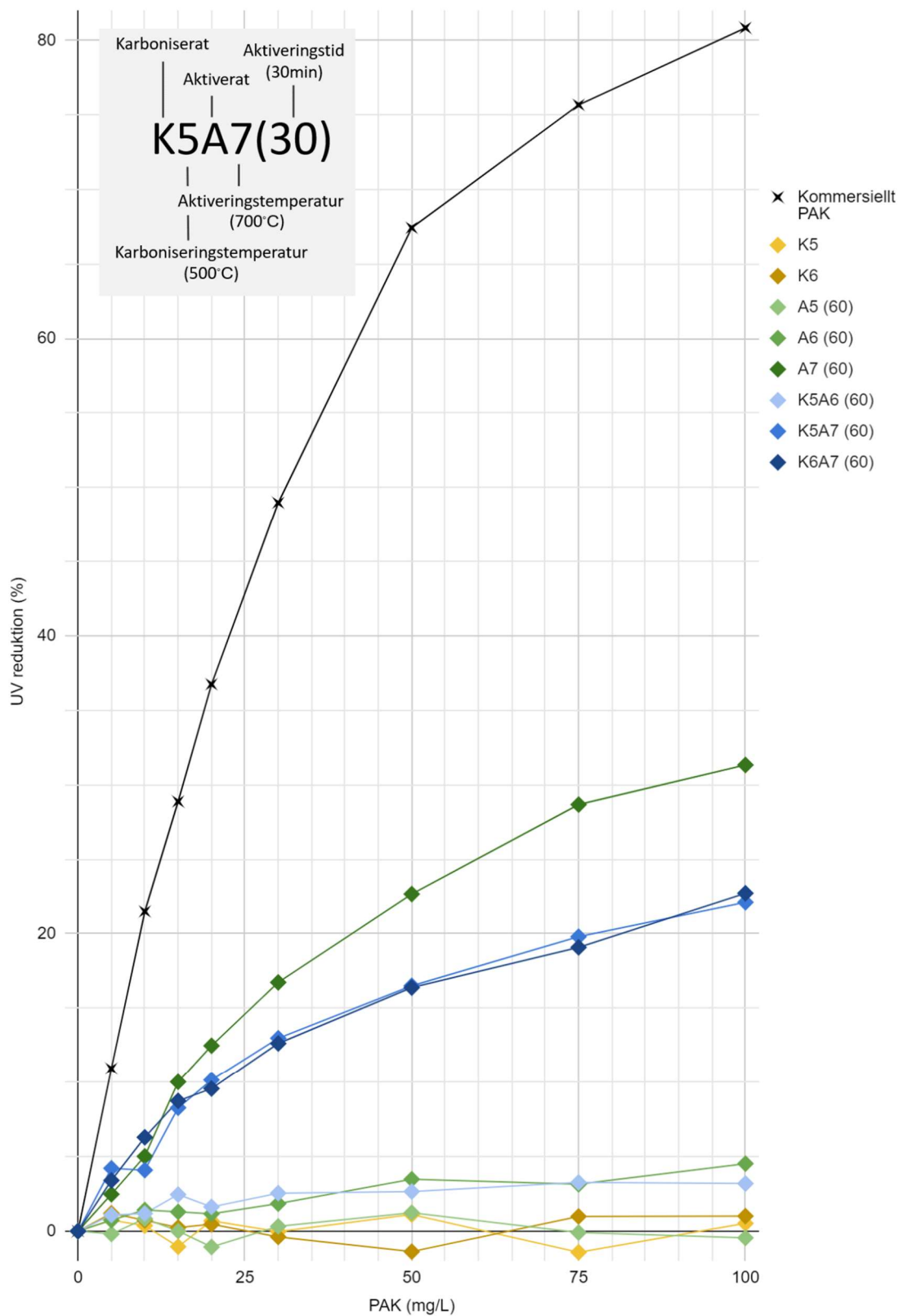
Figur 4.3 Screening av kolens adsorptionsförmåga mätt med UVA₂₅₄. De olika graferna visar olika metoder av framställning. **A:** Karboniserat kol vid olika temperaturer och i olika fraktionsstorlekar **B:** Kol (<200 µm) som aktiverats direkt i olika aktiveringstemperaturer och aktiveringstider. **C:** Olika fraktionsstorlekar av kol karboniserat i 500 °C och aktiverat i 600 °C i 60 min. **D:** Kol (<200 µm) aktiverat vid 700 °C med olika karboniseringstemperaturer och aktiveringstider **E:** Kol (<200 µm) karboniserat i 500 °C och aktiverat i 700 °C i 30 min.

Vid endast karbonisering och vid aktivering vid låga temperaturer skedde i princip ingen UVA₂₅₄ reduktion (figur 4.3). Detta ledde till att arbetet hädanefter fokuserade på att framställa kol vid en aktiveringstemperatur på 700 °C men med olika aktiveringstider och framställningsmetoder.

Till en början användes blandade storleksfraktioner av PAK vid adsorptionstesterna, vilket även jämfördes med en uppdelning på <200 µm och >200 µm. Skillnaden i UVA₂₅₄ reduktion mellan de olika fraktionerna var minimal (figur 4.3A). Dock var det svårt att få en homogen PAK-lösning med den blandade och den större fraktionen. Därför valde vi att göra alla lösningar med PAK <200 µm.

4.3 Adsorptionstest vid olika koldoser

Utifrån den initiala screeningen valdes 18 kol ut för mer systematiska tester med olika koldoser. All data från testerna finns bilagor tabell A.2 och figur 4.4 visar absorbans av UVA₂₅₄ för de kol som har karboniserats eller aktiverats under 60 min.

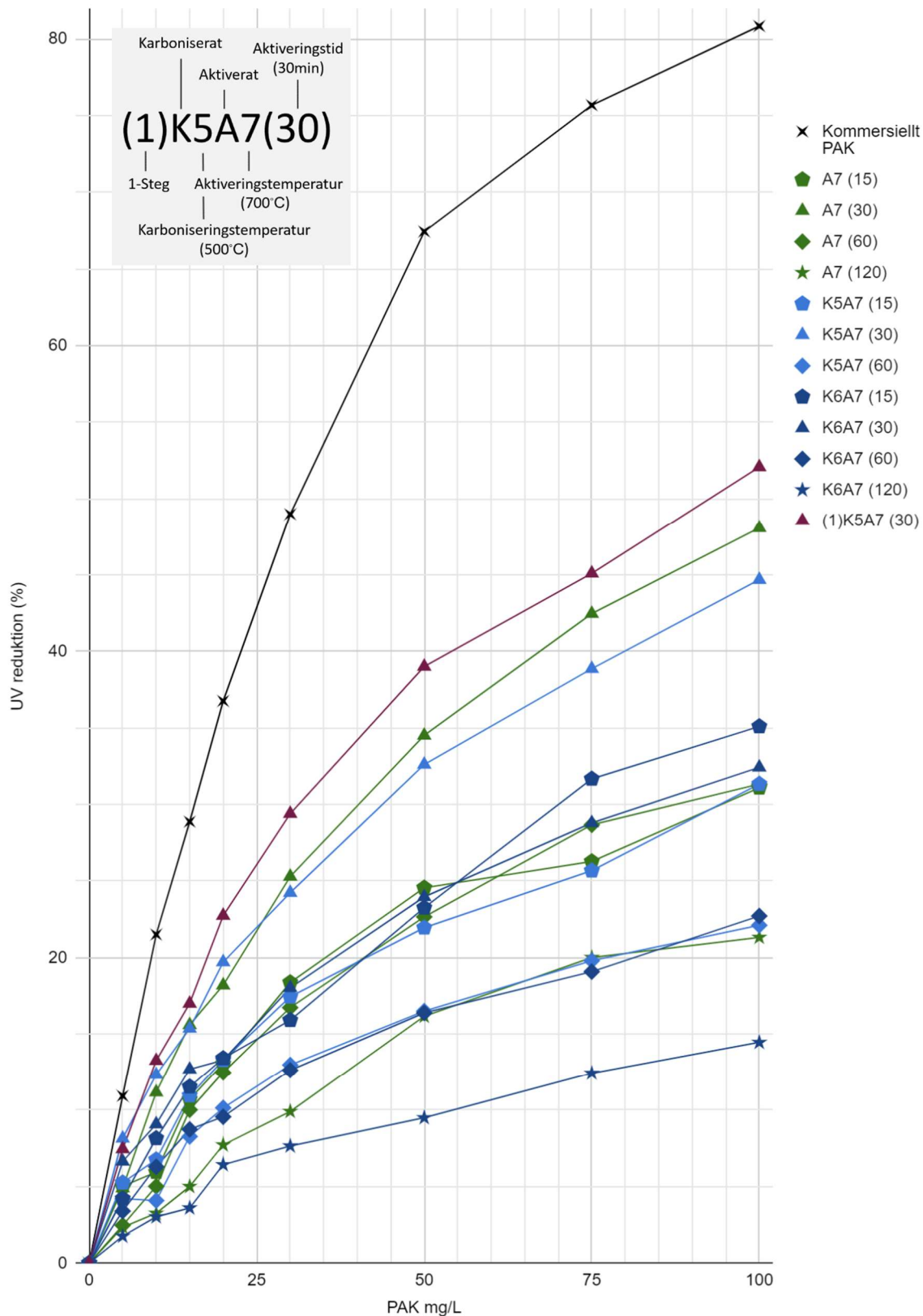


Figur 4.4 UVA₂₅₄-reduktion (%) för kol med uppehållstid 60 min vid olika mängder tillsatt kol (mg/l) samt kommersiellt PAK. Graferna med samma färg (i olika nyanser) har liknande framställningsmetod

Det som främst skiljer kolen i figur 4.4 åt är deras aktivering- och karboniseringstemperatur. Reduktionen av UVA_{254} var högst för de kol som framställts med en aktiveringstemperatur på $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, oavsett framställningsmetod (figur 4.4). De kol som aktiverats vid lägre temperaturer (A5, A6 och K5A6) uppvisade en väldigt låg reduktion av UVA_{254} . För de direkt aktiverade kolen kan man även se trenden att $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ är bättre än $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En högre aktiveringstemperatur ger därför ett kol med bättre adsorptionsförmåga. Detta stämmer överens med tidigare studier där man sett att porvolymen ökar med ökad aktiveringstemperatur upp till en tröskeltemperatur där porerna kollapsar (Lua & Guo 2000).

För kol som inte aktiverats direkt undersöktes två karboniseringstemperaturer $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ och $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Adsorptionsförmågan var näst intill obefintlig efter karboniseringen vilket visar på aktiveringens betydelse (figur 4.4). De karboniserade kolen med låg adsorptionsförmåga uppvisade vid enskilda tillfällen negativ adsorption. Detta bör tolkas som att adsorptionsförmågan var i stort sett obefintlig.

Figur 4.5 visar alla kol som aktiverades vid $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, men med olika aktiveringstider och olika framställningsmetoder. Aktiveringstiden 30 min gav kol med högst UVA_{254} -reduktion. Därefter kom 15 min, följt av 60 min, medan de kol som aktiverats i 120 min hade begränsad adsorptionsförmåga. Tidigare studier har visat att en för lång aktiveringstid kan leda till att mikroporositeten förstörs (Pallarés m.fl. 2018). De tre kol med högst UVA_{254} -reduktion (1)K5A7(30), A7(30) och K5A7(30) har en reduktion på 52 %, 48 % och 45 % vid 100 mg/L (figur 4.5). Detta innebär att de kolen är tydligt mer effektiva än resterande. Alla de tre kolen aktiverades vid 30 min och det är därför tydligt att aktiveringstiden är viktig.



Figur 4.5 UVA₂₅₄-reduktion (%) vid olika doser av de kol (mg/l) som är aktiverade vid 700 °C samt det kommersiella PAK. Färg i olika nyanser indikerar samma aktiveringsmetod och symbol indikerar samma aktiveringstid.

Huruvida en karboniseringstemperatur på 500 °C eller 600 °C är att föredra för ligninbaserat kol, är svårt att säga. Vid 60 min var det i princip ingen skillnad på kolens förmåga att reducera UVA₂₅₄. Däremot fanns en skillnad vid andra aktiveringstider. Kolet K5A7(30) karboniserat i 500 °C hade en UVA₂₅₄-reduktion på 45 % medan motsvarande kol K6A7(30) karboniserat i 600 °C hade en UVA₂₅₄-reduktion på 32 %. Vid 15 min var förhållandet tvärt om, även om skillnaden var något mindre. Karboniseringstemperatur verkar därför spela en viss roll, men vilken temperatur som är att föredra, beror på vilka andra parametrar som väljs.

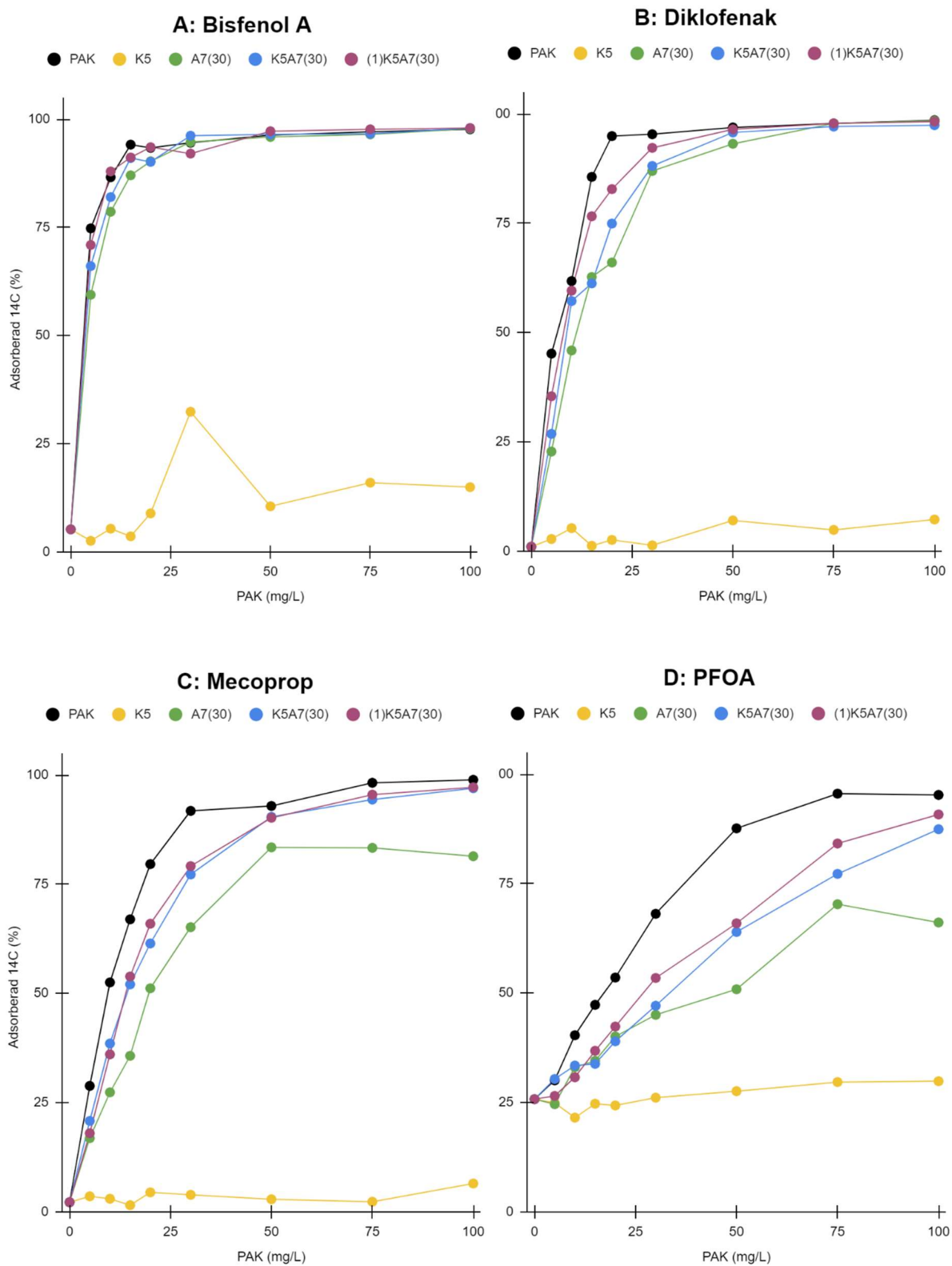
Råmaterialet har i tidigare studier visat sig påverka valet av aktiveringstider och aktiveringstemperaturer. I litteratursammanställningen med olika råmaterial (tabell 2.1) varierar aktiveringstemperaturerna mellan 700–900 °C och aktiveringstiderna mellan 30–140 min. I jämförelse med dessa värden så ligger både aktiveringstemperatur och aktiveringstid för lignin i det undre spannet. Detta kan ha att göra med att ligninet är i form av ett fint pulver och att gasen kommer åt bättre, vilket leder till att aktivering kan ske fortare och vid lägre temperatur.

De kol som gav högst UVA₂₅₄-reduktion är framställda enligt tre olika metoder – direkt aktivering, karbonisering och aktivering i två steg samt karbonisering och aktivering i ett steg (figur 4.5). Högst reduktion av UVA₂₅₄ sågs för kolet som framställdes genom aktivering och karbonisering i ett steg och näst högst för det direkt aktiverade kolet. En anledning till att kolet som karboniserats och aktiverats i två steg hade lägst absorptionsförmåga kan vara att kolet krossats mellan karboniserings- och aktiveringssteget. Den försämrade adsorptionsförmågan skulle kunna bero på att vissa porstrukturer förstördes när kolet krossades. Vid karbonisering och aktivering i ett steg fick däremot porstrukturen utvecklas ostört och långsamt.

Trots att skillnader sågs mellan de olika metoderna - där kolets som framställdes genom karbonisering och aktivering i ett steg uppvisade högst adsorptionsförmåga - verkar valet av aktiveringstemperatur och aktiveringstid vara av större betydelse.

4.4 Försök med ¹⁴C märkta mikroföreningar

I försöken med organiska mikroföreningar användes bisfenol A, diklofenak, mecoprop och PFOA. Dessa organiska föreningar har olika användningsområden och olika egenskaper. Därför kan det variera hur svårt det är att rena bort dem från avloppsvatten med aktivt kol. I figur 4.6 presenteras resultaten från adsorptionstesterna med de ¹⁴C märkta mikroföreningarna och de kol som gav bäst reduktion av UVA₂₅₄ tillsammans med ett kommersiellt och ett karboniserat kol. Rådata finns i bilagor tabell A.3.



Figur 4.6 Adsorption (%) av mikroföroreningarna A: bisfenol A, B: diklofenak, C: mecoprop och D: PFOA. Med kolen: kommersiellt PAK, K5, A7(30), K5A7(30), (1)K5A7(30) doserade i 0 – 100 mg/L.

Av de ligninbaserade kol som användes i försöken visade resultaten att kolet som genomgått karboniserings- och aktiveringsprocessen i ett steg hade högst adsorption av samtliga organiska mikroföroreningarna (figur 4.6). Det är samma kol som gav högst reduktion av UVA₂₅₄ vid adsorptionstestet med olika koldoser. Näst mest effektivt var kolet som tillverkats i två steg K5A7 följt av det direkt aktiverade kolet A7. Att K5A7 var bättre än A7 på att adsorbera dessa specifika ämnen var något oväntat, då resultaten från adsorptionstestet med olika koldoser visade motsatsen, att A7 generellt var mer effektivt (figur 4.5). Det kol som endast karboniserats visade ingen reduktion av ämnena, vilket var förväntat och stämmer med tidigare resultat. Det visar även på hur viktigt aktiveringssteget är.

Slutsatser kan även dras kring kolens förmåga att reducera olika typer av organiska mikroföroreningar i avloppsvatten. Vid avskiljning av mikroföroreningar brukar man vilja nå en reduktion på 80% (Bourgin m.fl. 2018). Mikroföroreningen som var lättast för kolen att adsorbera var bisfenol A (figur 4.6A). Alla de aktiverade kolen adsorberade 80 % av bisfenol A vid en dos på 10 mg/L. Även diklofenak adsorberades effektivt till kolen, och en adsorptionsgrad på 80 % nåddes vid 15 mg/L för kommersiellt PAK, 20 mg/L för (1)K5A7 och 30 mg/L för A7 samt K5A7. Liknande trender har setts i försök med kommersiellt aktivt kol, där både bisfenol A och diklofenak adsorberas bra till kolet och når en hög reduktion redan vid låga doser, 5–15 mg PAK/L (Betsholtz m.fl. 2022).

För att adsorbera mecoprop behövdes något högre koldoser. För att nå en adsorptionsgrad på 80 % krävdes 20 mg/L för kommersiellt PAK, 30 mg/L för (1)K5A7, 30 mg/L för K5A7 och 40 mg/L för A7. Det ämne som var svårast att adsorbera var PFOA. Att adsorptionen var låg till samtliga kol skulle kunna förklaras av PFOA:s avsaknad av aromatiska strukturer och höga polaritet.

Trots att adsorptionen av PFOA var låg sågs en koncentrationsminskning på 25 % i frånvaro av PAK. En förklaring till detta skulle kunna ligga i PFOA:s struktur med en hydrofil och hydrofob del där den hydrofila delen föredrar att vara i vatten medan den hydrofoba delen gärna vänder sig mot luft eller luftbubblor (We m.fl. 2024). Detta kan skapa en anrikning av PFOA vid vattenytan och därmed en minskning av ämnet i vattenfasen där provet togs.

Hur bra kolet är på att adsorbera ämnena kan både bero på kolets egenskaper och funktionella grupper, men även på de kemiska egenskaperna hos de olika mikroföroreningarna. Då de ligninbaserade kolen och det kommersiella kolet följer samma trend, kan man i detta fall anta att det främst är de olika mikroföroreningarnas egenskaper som gör att de adsorberas olika bra.

4.5 Aktivt kol av lignin jämfört med kommersiellt kol

I den här studien har ett kommersiellt kol NORIT® SAE Super använts som jämförelse med de kol som framställts. Det kommersiella kolet innehåller både biomassa och fossilt kol och är ett PAK med betydligt finare kornstorlek än den storlek de ligninbaserade kolet har mortlats och siktats till. Det kommersiella kolet har $d_{50} = 17 \mu\text{m}$ medan denna studie producerat PAK med kornstorlek $<200 \mu\text{m}$. Trots detta är det intressant att jämföra hur bra ligninbaserat kol presterat jämför med ett kommersiellt kol som finns på marknaden.

I adsorptionstestet med olika koldoser där reduktionen av UVA₂₅₄ mättes, kunde man tydligt se en skillnad mellan det kommersiella kolet och de ligninbaserade. Det bästa ligninbaserade kolet (1)K5A7 hade en reduktion på 52 % vid dosen 100 mg/L, där det kommersiella kolet hade en reduktion på 81 % vid samma dos. I testerna med organiska mikroföroreningar är skillnaderna

däremot mindre. För bisfenol A, som var lättast att adsorbera, är det ingen skillnad i adsorptionsförmågan mellan det ligninbaserade kolet (1)K5A7 och det kommersiella kolet. Även i kolens förmåga att reducera diklofenak, mecoprop och PFOA är skillnaderna små. För att nå en adsorptionsgrad på 80 %, behövdes 0–30 % högre dos av det ligninbaserade kolet än av det kommersiella.

4.6 Kostnad och energiförbrukning

Vid framställning av aktivt kol i större skala är det fördelaktigt om det aktiva kolet kan framställas genom bara en körning i ugnen. Energikonsumtionen minskar även med en kortare tid och lägre temperatur. Av de anledningarna är det direkt aktiverade kolet lättast och billigast att framställa, följt av karbonisering och aktivering i ett steg, där temperaturen stegras direkt från karboniseringstemperatur till aktiveringstemperatur. Vid tillverkning i ett steg behövs därmed endast en körning i ugnen och kolet kan krossas och siktas till önskad fraktion när det är färdigt. Metoden att först karbonisera och sedan aktivera i separata steg är alltså minst kostnads- och energieffektivt samt kräver mest arbete.

I diskussionen gällande kostnadseffektivitet är det också lämpligt att ta hänsyn till det utbyte de olika metoderna och processparametrarna ger. För direkt aktiverade kol vid 700 °C var utbytet 6–42 %. För kol aktiverade i två steg vid aktiveringstemperaturen 700 °C var utbytet 12–32 % när det karboniserats vid 500 °C och 3–32 % när det karboniserats vid 600 °C. Det kol som tillverkades i ett steg hade ett utbyte på 30 %. (Bilagor tabell A.1). I jämförelse med andra studier (Pallarés m.fl. (2018); Nowicki m.fl. (2010); Lua & Guo (2000)) av biobaserade aktiva kol är utbytet i ungefär samma intervall vid liknande framställningsmetoder. Nowicki m.fl. (2010) presenterar ett utbyte på 17 % för ett direkt aktiverat kol vid 700 °C och 60 min, baserat på valnötsskal. Vid samma temperatur, tid och metod har lignin ett utbyte på 16 %. Det innebär att lignin kan antas vara likvärdig med andra studerade råvaror när det kommer till utbyte.

Vid tillverkning och sedan val av aktivt kol oavsett råvara kan det vara viktigt att ha utbytet i åtanke. Det kan bli nödvändigt att göra ett avvägande mellan utbyte och adsorptionskapacitet. När det kommer till dyra eller begränsade råvaror kan ett högt utbyte vara prioriterat vilket innebär att man i praktiken väljer bort det kol som är bäst på att adsorbera specifika ämnen. Det gör lignin till en lovande råvara att tillverka aktivt kol från, då det är en restprodukt som kommer från förnyelsebara källor, till skillnad från konventionellt aktivt kol. Att hitta den optimala balansen mellan utbyte och adsorptionskapacitet bör inte väga lika tungt när det kommer till framställning av ligninbaserat aktivt kol. Fokus kan snarare vara på att maximera effektiviteten på andra områden. I det här arbetet är dock det kol som gett bäst resultat, i både testen med UVA₂₅₄ och i reduktion av organiska mikroföroreningar, också det kol som har högst utbyte.

Hur mycket kol som behöver doseras, och därmed den kontinuerliga kostnaden beror till stor del på vilken kvalitet som vattnet har (Pistocchi m.fl. 2022). Löst organiskt material konkurrerar med de organiska mikroföroreningarna om adsorptionsplatser på kolet. Därför vill man ha så låg koncentration av löst organiskt material som möjligt för att inte behöva tillsätta lika mycket kol.

4.7 Implementering av ligninbaserat kol som PAK eller GAK

I det här arbetet producerades PAK, då det inte var möjligt att utveckla en process för att framställa granuler med Indulin som råvara inom ramen för examensarbetet. Efter första karboniseringen var kolet i större bitar och format efter glasbåten som det tillverkats i. Det var

dock lätt att smula sönder och kan inte riktigt jämföras med granuler då de saknade hårdhet. För att få samtliga prover i jämförbara kornstorlekar, mortlades bitarna till kornstorlek <0,2 mm.

Den slutgiltiga kornstorleken på det aktiva kolet har betydelse för hur och var det kan implementeras. Som tidigare nämnt kan PAK implementeras lättare i befintliga avloppsreningsverk och därmed ha en lägre investeringskostnad än att införa filtrering med GAK. Nackdelen med PAK är dock att det kan förorena slammet, vilket kommer innebära konsekvenser för hur slammet hanteras.

Idag används ibland avloppsslam på jordbruksmark i syfte att återanvända kväve och fosfor. Slam som ska användas på jordbruksmark är hårt reglerat. Beroende på i vilken del av reningsprocessen PAK tillsätts kan slammet kontamineras och blir olämpligt att sprida på åkermark.

Huruvida slamspridning på åkermark ska tillåtas diskuteras mycket och i Tyskland har man gjort bedömningen att det inte är lämpligt och därmed förbjudit det. Där jobbar man istället på att hitta processer som kombinerar utvinning av näringsämnen ur slammet med förbränning. I sådana scenarion skulle ligninbaserat PAK vara ett lämpligt alternativ. Användningen av PAK förväntas dock leda till större volymer slam (ökning med 20–30 % beroende på tillsatt dos) men ger också ett högre energiinnehåll till slammen (Pistocchi m.fl. 2022).

Så länge slamspridning pågår innebär det att PAK inte är aktuellt i reningsverk där man vill återvinna slammet. Men då ligninbaserat aktivt kol, i detta arbete och andra, gett lovande resultat bör man inte utesluta alternativet endast på grund av kornstorleken. En fortsättning för detta arbete skulle kunna vara att försöka tillverka ligninbaserade granuler eller undersöka hur man kan agglomerera PAK till GAK. I tidigare studier har man sett att PAK kan agglomerera, dock med konsekvenser som långsammare adsorption (Hoffmann m.fl. 2021).

4.8 Ligninbaserat aktivt kol för avskiljning av organiska mikroföroreningar

Det finns flera fördelar med att använda lignin som råvara vid tillverkning av aktivt kol. Att använda ett biobaserat material som dessutom är en restprodukt, är bättre för klimatet än att använda fossilt stenkol. I Sverige har vi mycket skog och massaindustrin är en viktig del av svensk industri. Därför är lignin en råvara som kan utvinnas kontinuerligt och lokalt. Med sitt höga kolinnehåll har det även visat sig kunna ge ett aktivt kol med bra adsorptionsförmåga.

Vid användning av aktivt kol inom avloppsvattenrening är det viktigt att det aktiva kolet är bra på att adsorbera en bredd av olika typer av föroreningar med olika kemiska egenskaper. Vilka läkemedel och andra kemikalier som finns i det ingående vattnet till avloppsvattenverken kan även skilja sig åt mellan olika verk och under olika perioder. Nya läkemedel och kemikalier kommer dyka upp på marknaden. Även om arbete uppströms, så som reglering av dessa kemikalier, är viktigt så behövs ändå avloppsreningsverken som en barriär nedströms. PFOA som undersökts i denna studie är ett exempel på ett ämne som är väldigt svårnedbrytbart, även om det förbjuds kommer det finnas kvar i våra vattensystem.

Det är viktigt att se till att kol som ska användas för att avlägsna organiska mikroföroreningar är framgångsrikt i att adsorbera många olika typer av organiska mikroföroreningar snarare än ett enskilt ämne. De organiska mikroföroreningarna som kolen testats på i denna studie har varit

både aromatiska och icke-aromatiska. De har även varit både lätt- och svåradsorberade. Genom att ha testat fyra olika föreningar och ha sett att vid tillräcklig dos så reduceras de märkbart, kan man konstatera att ligninbaserat kol har potential att användas vid rening av organiska mikroföreningar.

5 Slutsatser

Utifrån examensarbetets syfte och frågeställningar har följande slutsatser, kring fysikalisk framställning av ligninbaserat aktivt kol för användning inom avloppsvattenrening, kunnat dras:

- Arbetet har visat att det är möjligt att använda lignin som råvara vid fysikalisk tillverkning av aktivt kol samt att aktiveringstemperaturen 700 °C och aktiveringstiden 30 min gav kol med högst adsorptionsförmåga.
- Genom att undersöka olika karboniserings- och aktiveringssekvenser kan man konstatera att karbonisering och aktivering i ett steg ger ligninbaserat kol med högst adsorptionsförmåga.
- För det ligninbaserade kolet som karboniserats och aktiverats i ett steg uppnåddes 80 % adsorption av bisfenol A, diklofenak och mecoprop vid koldoser på 10–30 mg/L, vilket är jämförbart med kommersiellt aktivt kol.
- För det perfluorerade ämnet, PFOA, som har skapat problem på svenska dricksvattenverk, kunde även en betydande adsorption (65–90 %) uppnås vid en PAK-dos på 100 mg/L.

Sammantaget visar vårt arbete att lignin är en lovande råvara för framställning av biobaserat aktivt kol med hög adsorptionsförmåga av organiska mikroföroreningar. Utbytet avviker inte heller från vad som förväntas vid framställning av biobaserade aktiva kol. Utöver detta är lignin en biologisk restprodukt som har få andra användningsområden och går att utvinna lokalt i Sverige. Genom att framställa aktivt kol av lignin skulle vi kunna minska behovet av fossilt kol vid införande av adsorptiv avskiljning av mikroföroreningar i större skala.

6 Framtida studier

Detta arbete inleddes med att undersöka om det var möjligt att tillverka aktivt kol fysikaliskt av lignin och fortsatte därefter i att undersöka olika processparametrar och metoder. När det nu har visats möjligt vore det intressant att fortsätta justera framställningsprocessen för att få ännu bättre kol. Det sista kolet som framställdes karboniserades och aktiverades i ett steg och visade sig vara det kol som bäst adsorberade mikroföroreningarna. Framtida studier kan därför testa att producera fler kol med den här metoden där processparametrarna varieras. Vill man fortsätta att optimera aktiveringstemperaturen är temperaturer mellan 700–800 °C aktuella. Då 700 °C gav bäst kol, men 800 °C var en för hög temperatur. För att vidare kunna implementera ligninbaserat aktivt kol inom vattenrening kan det även vara intressant att försöka tillverka granulerat aktivt kol, då detta skulle vidga kolets användningsområden.

7 Referenser

- Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R. & Jekel, M. (2016). UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research*, 94 240–245. doi:10.1016/J.WATRES.2016.03.001.
- Betsholtz, A., Juárez, R., Svahn, O., Davidsson, Å., Cimbritz, M. & Falås, P. (2022). Ozonation of 14C-labeled micropollutants – mineralization of labeled moieties and adsorption of transformation products to activated carbon. *Water Research*, 221 doi:10.1016/j.watres.2022.118738.
- Borrull, J., Colom, A., Fabregas, J., Borrull, F. & Pocurull, E. (2021). Presence, behaviour and removal of selected organic micropollutants through drinking water treatment. *Chemosphere*, 276 130023. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130023.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H. & Mc Ardell, C. S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129 486–498. doi:10.1016/J.WATRES.2017.10.036.
- Danish, M. & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Eggen, R. I. L., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M. & Stamm, C. (2014). Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: The benefits of upgrading wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, 48(14), 7683–7689. doi:10.1021/es500907n.
- Ek, M., Baresel, C., Magnér, J., Bergström, R. & Harding, M. (2014). Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. *Water Science and Technology*, 69(11), 2372–2380. doi:10.2166/wst.2014.172.
- European commission (2022). *COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT IMPACT ASSESSMENT Accompanying the document Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment (recast)*.
- European Commission (2024). *Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast)*. Brussels.
- Falås, P., Juárez, R., Dell, L. A., Fransson, S., Karlsson, S. & Cimbritz, M. (2022). Microbial bromate reduction following ozonation of bromide-rich wastewater in coastal areas. *Science of The Total Environment*, 841 156694. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2022.156694.

- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A. & Joss, A. (2016). Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research*, 95 240–249. doi:10.1016/J.WATRES.2016.03.009.
- Gidstedt, S., Betsholtz, A., Falås, P., Cimbritz, M., Davidsson, Å., Micolucci, F. & Svahn, O. (2022). A comparison of adsorption of organic micropollutants onto activated carbon following chemically enhanced primary treatment with microsieving, direct membrane filtration and tertiary treatment of municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 811 152225. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.152225.
- Hagemann, N., Schmidt, H. P., Kägi, R., Böhler, M., Sigmund, G., Maccagnan, A., McArdell, C. S. & Bucheli, T. D. (2020). Wood-based activated biochar to eliminate organic micropollutants from biologically treated wastewater. *Science of the Total Environment*, 730 doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138417.
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H. P., Kägi, R., Böhler, M. A. & Bucheli, T. D. (2018). Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water (Switzerland)*.
- Hoffmann, G., Rathinam, K., Martschin, M., Ivančev-Tumbas, I. & Panglisch, S. (2021). Influence of carbon agglomerate formation on micropollutants removal in combined PAC-membrane filtration processes for advanced wastewater treatment. *Water (Switzerland)*, 13(24), doi:10.3390/w13243578.
- Hörsing, M., Wahlberg, C., Falås, P., Hey, G., Jes, A. L. & Jansen, L. C. (2014). *Svenskt Vatten Utveckling Reduktion av läkemedel i svenska avloppsrenings-verk-kunskapsammansättning*.
- Jagtøyen, M. & Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36(7–8), 1085–1097. doi:10.1016/S0008-6223(98)00082-7.
- Juárez, R., Karlsson, S., Falås, P., Davidsson, Å., Bester, K. & Cimbritz, M. (2021). Integrating dissolved and particulate matter into a prediction tool for ozonation of organic micropollutants in wastewater. *Science of The Total Environment*, 795 148711. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.148711.
- Kemikalieinspektionen (2024). *PFAS - Kemikalieinspektionen*. <https://www.kemi.se/hallbarhet/amnen-och-material/pfas> [2024-04-26].
- Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B. & Capart, R. (2005). Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, 157(1–3), 48–56. doi:10.1016/J.POWTEC.2005.05.009.
- Kumagai, S., Shimizu, Y., Toida, Y. & Enda, Y. (2009). Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon. *Fuel*, 88(10), 1975–1982. doi:10.1016/J.FUEL.2009.03.016.
- Livsmedelsverket (2024). *Bisfenol A*. <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/bisfenol-a> [2024-05-13].

- Lua, A. C. & Guo, J. (2000). Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*, 38(7), 1089–1097. doi:10.1016/S0008-6223(99)00231-6.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473–474 619–641. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.065.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461–462 480–498. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- Menya, E., Olupot, P. W., Storz, H., Lubwama, M. & Kiros, Y. (2018). Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 129 271–296. doi:10.1016/J.CHERD.2017.11.008.
- National Diagnostics Laboratory Staff (2004). Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting. *National Diagnostics*.
- Nationalencyklopedin (2023a). *aktivt kol - Uppslagsverk - NE.se*. <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/aktivt-kol> [2024-02-7].
- Nationalencyklopedin (2023b). *adsorption - Uppslagsverk - NE.se*. <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/adsorption> [2024-02-28].
- Naturvårdsverket (2017). *Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen*.
- Novotny, M. (2020). *Lignin – en restprodukt redo för nya användningsområden*. <https://www.energimyndigheten.se/arkiv-for-resultat/Resultat/lignin-en-restprodukt-redo-for-nya-anvandningsomraden/> [2024-02-28].
- Nowicki, P., Pietrzak, R. & Wachowska, H. (2010). Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catalysis Today*, 150(1–2), 107–114. doi:10.1016/J.CATTOD.2009.11.009.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A. & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115 64–73. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2018.04.015.
- Pistocchi, A., Andersen, H. R., Bertanza, G., Brander, A., Choubert, J. M., Cimbritz, M., Drewes, J. E., Koehler, C., Krampe, J., Launay, M., Nielsen, P. H., Obermaier, N., Stanev, S. & Thornberg, D. (2022). Treatment of micropollutants in wastewater: Balancing effectiveness, costs and implications. *Science of the Total Environment*, 850 doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157593.
- Suhas, Carrott, P. J. M. & Ribeiro Carrott, M. M. L. (2007). Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*.

- Sundin, A. M., Linderholm, L., Hedlund, B. & Bly Joyce, K. (2018). *Advanced wastewater treatment for separation and removal of pharmaceutical residues and other hazardous substances Needs, technologies and impacts*.
- Svenskt Vatten (2020). *ReningsVÄRK*.
- Svenskt Vatten (2023). *Kemiska ämnen i dricksvatten - Svenskt Vatten*. <https://www.svensktvatten.se/vattentjanster/dricksvatten/riskanalys-och-provtagning/kemiska-amnen-i-vatten/> [2024-05-13].
- Tan, X. fei, Liu, S. bo, Liu, Y. guo, Gu, Y. ling, Zeng, G. ming, Hu, X. jiang, Wang, X., Liu, S. heng & Jiang, L. hua (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227 359–372. doi:10.1016/J.BIORTECH.2016.12.083.
- Tsai, C. H. & Tsai, W. T. (2023). Optimization of Physical Activation Process by CO₂ for Activated Carbon Preparation from Honduras Mahogany Pod Husk. *Materials*, 16(19), doi:10.3390/ma16196558.
- Uppsala Vatten (2024). *Domstolsförhandling PFAS | Uppsala vatten*. <https://www.uppsalavatten.se/hushall/vatten-och-avlopp/dricksvatten/domstolsforhandling-pfas> [2024-05-31].
- Waldetoft, H., Hållén, J., Esfahani, B., Viktor, T., Örn, S., Carlsson, G., Gunnerblad, E. & Karlsson, M. (2023). *Biologiska effekter av mikroföroreningar Fallstudie Rimbo reningsverk*.
- We, A. C. E., Zamyadi, A., Stickland, A. D., Clarke, B. O. & Freguia, S. (2024). A review of foam fractionation for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from aqueous matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 465 133182. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2023.133182.
- World Health Organization (2022). *Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first and second addenda*.
- Yang, K., Peng, J., Xia, H., Zhang, L., Srinivasakannan, C. & Guo, S. (2010). Textural characteristics of activated carbon by single step CO₂ activation from coconut shells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(3), 367–372. doi:10.1016/j.jtice.2009.09.004.
- Yang, Z., Gleisner, R., Mann, D. H., Xu, J., Jiang, J. & Zhu, J. Y. (2020). Lignin based activated carbon using h₃po₄ activation. *Polymers*, 12(12), 1–16. doi:10.3390/polym12122829.

8 Bilagor

Tabell A.1: Samtliga framställda kol och resultaten från utbyte och screening.

Kol		Karbonisering		Aktivering		Utbyte (%)	Adsorptionstest screening		
Namn	Metod	Temp. (*C)	Tid (min)	Temp. (*C)	Tid (min)		Fraktion (μm)	Lösning (mg/L)	Reduktion UVA ₂₅₄ (%)
K5 1	Karbonisering	500	60	-	-	50.1	Blandad	50	5.4
K5 2	Karbonisering	500	60	-	-	50.2	>200	100	4.6
							<200	100	4.3
K6 1	Karbonisering	600	60	-	-	46.3	-	-	-
K6 2	Karbonisering	600	60	-	-	46.2	<200	100	4.4
K6 3	Karbonisering	600	60	-	-	45.8	<200	-	-
A5 (5)	Aktivering	-	-	500	5	50.3	Blandad	50	3.5
A5 (60)	Aktivering	-	-	500	60	51.2	Blandad	50	6.6
A6 (60)	Aktivering	-	-	600	15	42.7	Blandad	50	6.3
A7 (15)	Aktivering	-	-	700	30	41.8	<200	100	47.9
A7 (30)	Aktivering	-	-	700	60	25.9	<200	100	47.4
A7 (60)	Aktivering	-	-	700	120	16.3	<200	100	28.1
A7 (120)	Aktivering	-	-	700	30	5.5	<200	100	23.6
A8 (30)	Aktivering	-	-	800	60	-	-	-	-
A8 (60) 1	Aktivering	-	-	800	60	-	-	-	-
A8 (60) 2	Aktivering	-	-	800	60	-	-	-	-
K5A5 (5)	Karbonisering Aktivering	500	60	500	5	45.5	Blandad	50	5.6
K5A6 (60)	Karbonisering Aktivering	500	60	600	60	45.3	> 200	100	6.4
							<200	100	6.2
K5A7 (15)	Karbonisering Aktivering	500	60	700	15	31.7	<200	100	38.5
K5A7 (30)	Karbonisering Aktivering	500	60	700	30	16.4	<200	100	38.9
K5A7 (60)	Karbonisering Aktivering	500	60	700	60	11.8	<200	100	25.6
K5A8 (10)	Karbonisering Aktivering	500	60	800	10	-	-	-	-
K5A8 (60)	Karbonisering Aktivering	500	60	800	60	-	-	-	-
K6A7 (15)	Karbonisering Aktivering	600	60	700	15	31.7	<200	100	30.9
K6A7 (30)	Karbonisering Aktivering	600	60	700	30	16.9	<200	100	32.8
K6A7 (60)	Karbonisering Aktivering	600	60	700	60	3.2	<200	100	29.03
K6A7 (120)	Karbonisering Aktivering	600	60	700	120	3.3	<200	100	16.7
(1)K4A8 (60)	Karbonisering Aktivering (1-steg)	400	60	800	60	-	-	-	-
(1)K5A7 (30)	Karbonisering Aktivering (1-steg)	500	60	700	30	30.1	<200	100	55.04

Tabell A.2: Resultaten UVA₂₅₄ reduktion (%), från adsorptionstestet med olika koldoser

Kol	0	5	10	15	20	30	50	75	100
Kommersiellt	0.00	10.93	21.50	28.88	36.75	48.99	67.43	75.67	80.83
K5 (60)	0.00	0.73	0.37	-1.04	0.69	-0.03	1.11	-1.41	0.52
K6 (60)	0.00	1.20	0.72	0.24	0.46	-0.39	-1.37	0.98	1.01
A5 (60)	0.00	-0.19	0.84	0.01	-1.06	0.32	1.23	-0.09	-0.45
A6 (60)	0.00	0.73	1.42	1.29	1.16	1.84	3.48	3.14	4.52
A7 (15)	0.00	5.02	5.94	10.72	13.06	18.38	24.56	26.28	31.09
A7 (30)	0.00	4.90	11.17	15.61	18.20	25.30	34.51	42.46	48.08
A7 (60)	0.00	2.47	5.02	10.02	12.48	16.74	22.67	28.68	31.33
A7 (120)	0.00	2.34	3.26	5.01	7.72	9.91	16.17	20.01	21.33
K5A6 (60)	0.00	1.08	1.18	2.45	1.63	2.55	2.65	3.26	3.19
K5A7 (15)	0.00	5.25	6.76	10.95	13.30	17.44	21.96	25.68	31.33
K5A7 (30)	0.00	8.15	12.33	15.37	19.71	24.24	32.61	38.86	44.68
K5A7 (60)	0.00	4.21	4.09	8.27	10.14	12.98	16.51	19.81	22.11
K6A7 (15)	0.00	4.21	8.15	11.53	13.41	15.92	23.26	31.67	35.10
K6A7 (30)	0.00	6.64	9.08	12.69	13.30	18.03	23.97	28.80	32.43
K6A7 (60)	0.00	3.40	6.29	8.74	9.56	12.63	16.39	19.09	22.72
K6A7 (120)	0.00	1.76	3.03	3.60	6.43	7.65	9.50	12.44	14.47
(1) K5A7 (30)	0.00	7.45	13.26	17.00	22.75	29.40	39.01	45.10	52.08

Tabell A.3: Rådata från test med mikroföroreningar. Värdena är i CPM (Counts per minute).

Kol	PAK (mg/L)	Bisfenol (CPM)	Diklofenak (CPM)	Mecoprop (CPM)	PFOA (CPM)
0	0	653	986	889	774
0	0	669	962	883	763
PAK	5	190	548	650	725
PAK	10	110	388	440	621
PAK	15	59	158	312	551
PAK	20	64	68	200	488
PAK	30	56	64	92	341
PAK	50	44	49	82	144
PAK	75	39	40	35	64
PAK	100	35	33	29	67
K5	5	679	957	874	777
K5	10	660	933	879	811
K5	15	672	972	892	779
K5	20	636	959	866	783
K5	30	477	971	871	765
K5	50	625	916	880	750
K5	75	588	937	885	729
K5	100	595	914	848	727
A7(30)	5	294	764	756	780
A7(30)	10	164	541	663	695
A7(30)	15	107	379	589	680
A7(30)	20	85	347	452	624
A7(30)	30	55	145	328	574
A7(30)	50	47	85	166	515
A7(30)	75	43	40	167	319
A7(30)	100	34	34	184	361
K5A7(30)	5	249	725	721	722
K5A7(30)	10	141	432	564	691
K5A7(30)	15	80	393	444	687
K5A7(30)	20	86	261	361	635
K5A7(30)	30	45	134	221	553
K5A7(30)	50	43	60	104	383
K5A7(30)	75	42	47	69	249
K5A7(30)	100	33	44	46	146
(1)K5A7(30)	5	216	642	746	761
(1)K5A7(30)	10	101	409	586	718
(1)K5A7(30)	15	79	245	428	657
(1)K5A7(30)	20	63	185	321	601
(1)K5A7(30)	30	73	94	204	489
(1)K5A7(30)	50	38	53	106	363
(1)K5A7(30)	75	35	40	59	179
(1)K5A7(30)	100	33	36	44	112