


Aktivt kol för avlägsnande av läkemedelsrester ur behandlat avloppsvatten

Mats Ek Rune Bergström Jörgen Magnér
Mila Harding Christian Baresel
Mars 2013
B2089

Rapporten godkänd:
2013-05-26



John Munthe
Forskningschef

Organisation IVL Svenska Miljöinstitutet AB	Rapportsammanfattning
Adress Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel Läkemedelssubstanser i avloppsvatten Anslagsgivare för projektet SIVL, Xylem och Svenskt Vatten
Telefonnr 08-598 563 00	
Rapportförfattare Mats Ek, Rune Bergström, Jörgen Magnér, Mila Harding och Christian Baresel	
Rapporttitel och undertitel Aktivt kol för avlägsnande av läkemedelsrester ur behandlat avloppsvatten	
Sammanfattning <p>Här rapporteras om ett långtidsförsök med aktivt kol i kolonner/bäddar för att bestämma avskiljning och kolets kapacitet. Kolfiltret sattes in som ett extra polersteg efter den normala reningen vid Henriksdals avloppsreningsverk i Stockholm. Försöken genomfördes under 19 månader 2011-2012 vid försöksanläggningen Hammarby Sjöstadsvverk.</p> <p>Avskiljningen av analyserade läkemedelssubstanser var generellt mycket bra. Vid en belastning motsvarande 50 m³ vatten/kg kol (20 g kol/m³ vatten) passerade 5-10 % av vissa föreningar den första kolonnen. Även vid över 70 m³/kg kol i första kolonnen kunde man inte påvisa kvantifierbara mängder ut från kolonn 2.</p> <p>Det största problemet för teknisk drift var den begränsade hydrauliska kapaciteten, till stor del beroende på mikrobiell tillväxt i kolonnerna. Kolet måste regelbundet rensas genom backspolning med luft och vatten.</p> <p>Baserat på förbrukningen av kol och andras beräkningar av totalkostnaden inklusive investeringar kommer man fram till en totalkostnad för reningen med aktivt kol kring 1 kr/m³ vatten i ett sort avloppsreningsverk. Det är högre än för ozonbehandling, men lägre än för andra metoder med samma effektivitet. Vid en bedömning av olika metoder bör också andra faktorer än de rent ekonomiska vägas in.</p> <p>Fortsatta studier av hydraulisk kapacitet, nödvändig uppehållstid och avskiljning av andra organiska föreningar föreslås, och har delvis påbörjats.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren Läkemedel, avloppsrening, aktivt kol, kapacitet	
Bibliografiska uppgifter IVL Rapport B2089	
Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se , e-post: publicationservice@ivl.se , fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Sammanfattning

De läkemedel som används i samhället är framtagna för att ha effekt i låga halter i kroppen och för att vara stabila mot t.ex. magsyra och mikrobiell nedbrytning. Huvuddelen av de läkemedel vi sväljer utsöndras intakta med urinen, och hamnar i avloppsvattnet. Avloppsreningsverken är byggda för att avskilja suspenderat material, lättnedbrutet löst organiskt material, kväve och fosfor, men inte för mikrobiellt stabila lösta föreningar.

Det innebär att en stor del av läkemedelsresterna passerar reningsverken och hamnar i recipienterna. I och med att vi har så mycket vatten i Sverige späds de ut kraftigt, och halterna i recipienter och dricksvattenintag är så låga att man inte kan vänta sig några direkta effekter på människor via dricksvattnet. Däremot kan halterna av vissa ämnen även i Sverige närma sig halter som påverkar vattenlevande organismer på olika sätt. De halter som ligger närmast effektnivåer är hormonstörande ämnen och vissa antidepressiva läkemedel.

De effektivaste metoderna att minska utsläppen av ett brett spektrum av läkemedelsrester (och andra organiska föreningar i låga halter) från avloppsreningsverken tycks vara oxidation med kraftiga medel som ozon, eller adsorption på t.ex. aktivt kol. Här rapporteras om ett långtidsförsök med aktivt kol i kolonner/bäddar för att bestämma avskiljning och kolets kapacitet. Kolfiltret sattes in som ett extra polersteg efter den normala reningen vid Henriksdals avloppsreningsverk i Stockholm. Försöken genomfördes under 19 månader 2011-2012 vid försöksanläggningen Hammarby Sjöstadverk.

Knapp 20 av 37 analyserade läkemedelssubstanser återfanns i det renade vattnet från Henriksdal, se bilaga 2. Avskiljningen av dessa i kolkolonnerna var generellt mycket bra, trots stora olikheter vad gäller vattenlöslighet och funktionella grupper. Vid en belastning motsvarande 50 m³ vatten/kg kol (20 g kol/m³ vatten) passerade 5-10 % av vissa föreningar den första kolonnen, för att fram mot 70 m³/kg kol nå upp till ca 25-30 % av ingående halt. Även vid över 70 m³/kg kol i första kolonnen kunde man dock inte påvisa kvantifierbara mängder ut från kolonn 2, beroende på den låga belastning denna utsatts för. Det innebär att man kan mätta den första kolonnens kol ännu mer, och alltså öka kolets kapacitet om man har ett system med två steg.

Det största problemet för teknisk drift var den begränsade hydrauliska kapaciteten, till stor del orsakad av mikrobiell tillväxt i kolonnerna. Den mikrobiella aktiviteten gjorde att både organiskt material och nitrat minskade över kolonnerna. Beräkningar tyder också på att en del av minskningen av läkemedelsrester berodde på direkt omvandling, inte bara adsorption. Men samtidigt minskade alltså den hydrauliska kapaciteten, och kolonnerna måste backspolas för att rensa kolet från påväxt. Direkt efter backspolning var kapaciteten ca 20 m³/m², timme, men den sjönk till 2-3 m³/m² inom några dagar.

Baserat på förbrukningen av kol och andras beräkningar av totalkostnaden inklusive investeringar kommer man fram till en totalkostnad för reningen med aktivt kol kring 1 kr/m³ vatten i ett sort avloppsreningsverk. Det är högre än för ozonbehandling, men lägre än för andra metoder med samma effektivitet.

Vid en bedömning av olika metoder bör också andra faktorer än de rent ekonomiska vägas in. Underlaget för en fullständig LCA är fortfarande osäkert för samma avskiljning eller destruktion, men för kolet dominerar antagligen pumpenergi och eventuellt regenerering av kolet. Kolets ursprung är också viktigt.

Fortsatta studier av hydraulisk kapacitet, nödvändig uppehållstid och avskiljning av andra organiska föreningar föreslås, och har delvis påbörjats.

Innehållsförteckning

Bakgrund.....	4
Syfte.....	6
Metod.....	6
Försökuppställning	7
Analyser.....	9
Resultat	11
Driftserfarenheter	11
Kapacitet och avskiljning.....	13
Nedbrytning av läkemedelsrester	17
Sidoeffekter.....	20
Kostnadsberäkningar.....	23
Förenklad LCA.....	24
Diskussion.....	24
Kvarstående frågor	25
Referenser	26

Bakgrund

Det mesta av de substanser som används i läkemedel hamnar efter användning i avloppsreningsverken, där de flesta inte bryts ner fullständigt (Naturvårdsverket 2008). Risken att resterna i recipienter ska medföra oacceptabla störningar i ekosystemen gör att man kanske på sikt måste komplettera dagens reningsverk med ytterligare system för minskning av utsläppen. Olika metoder har utvärderats i flera stora projekt, t.ex. EU-projekten POSEIDON och REMPHARMAWATER och det pågående svenska Mistra Pharma. Inom Mistra Pharma har man visat att man kan bryta ner fler ämnen mer effektivt redan i den befintliga reningen genom att ha luftade system med bärarmaterial jämfört med enbart aktivt slam (Falås et al. 2012a). Man fann snabbare specifik nedbrytning (per mängd biomassa) för diclofenac, ketoprofen, gemfibrozil, clofibric acid och mefenamic med bärarmaterial. För ibuprofen och naproxen var det ingen skillnad. I en senare rapport (Falås et al. 2012b) fann man liknande förhållande för ytterligare ett par föreningar, men också inte heller bärarbunden biomassa gav någon nedbrytning av 6 studerade föreningar, bl.a. Carbamazepin. För att komma riktigt långt i avskiljning/nedbrytning av alla (de flesta) substanser tycks man ändå kräva ett kompletterande steg med metoder som aktivt kol eller kraftig oxidation, t.ex. med ozon.

Alt och Mauritz (2010) beskriver en storskalig process med pulveriserat aktivt kol, PAC, som doseras in efter den ordinarie reningen i Mannheim. Det kolblandade slammet torkas och förgasas vid 900°C, och alla organiska föreningar förstörs. Syntesgasen används för slamtorkningen. Kostnaden beräknas till endast ca 50 öre/m³ vatten, eller 20 kr/pe, år på grund av att mycket av utrustningen fanns. Även Mistra Pharma testar pulveriserat aktivt kol.

Om man i stället använder granulerat aktivt kol, GAC, kan man från början skilja på bildat bioslam och det förorenade kolet. Det blir då möjligt att återföra det rötade slammet till jordbruksmark, även om man måste beakta de föreningar som redan idag finns i slammet. Man kan också få en hög kapacitet för kolet genom att man har en kolonnverkan. Det betyder att det första kolet som möter avloppsvattnet får en kapacitet som motsvarar en relativt hög halt av föroreningar. Kapaciteten i jämvikt med låga halter är mycket lägre. I samband med regenereringen av kolet kommer de organiska föreningarna att förstöras.

En möjlighet att destruera läkemedelsrester direkt i vattenfas är att använda någon typ av avancerad oxidationsprocess, AOP. De mest studerade systemen är baserade på ozon eller UV-ljus i olika kombinationer med väteperoxid och titandioxid, TiO₂. Alla de här systemen passar, liksom adsorption på kol, bäst för ett biologiskt renat och relativt partikelfritt vatten. Det innebär att man inte kommer åt de ämnen som binds till primär- eller sekundärslam.

Det finns nu flera fullskaliga installationer av ozon som ett kompletterande system för att oxidera läkemedelssubstanser och andra organiska föreningar. Abegglen m.fl. (2010) gjorde försök i stor pilotskala (36 m³ reaktorvolym). Med doser mellan 0,4 och 1,16 g O₃/g DOC fick man bra nedbrytning av de flesta studerade föreningar, men olika ämnen krävde olika

doser. Svåra var t.ex. joderade kontrastmedel som inte ens med den högsta dosen minskade med mer än hälften.

Intressant i den här undersökningen är att vattnet efter ozoneringen testades med ett brett batteri av ekotoxikologiska tester. I ett par tester (Glanzwurm och utveckling av regnbågsforell) såg man en negativ effekt efter ozoneringen, men efter sandfiltrering var effekten borta. Den troliga förklaringen är en viss biologisk aktivitet i sandfiltret.

Altmann m.fl. (2012) studerade särskilt ozoneringens inverkan på endokrina effekter och ekotoxikologi i behandlat avloppsvatten. De använde ett antal olika tester, och konstaterade att normala doser (0,6-1,1 g O₃/g DOC) minskade den östrogena effekten med ca 98 % och den androgena med 56 %. Ingen av de använda ekotoxikologiska testerna visade någon ökning av toxiciteten.

En aktuell genomgång av litteraturen kring behandling med UV-ljus och TiO₂ (Tong et al 2012) innehåller 158 referenser, vilket visar på det stora intresset. Liksom i studier av andra tekniker är det en blandning av försök med verkliga avloppsvatten och laboratoriestudier med rent vatten och tillsatta ämnen, ofta i mycket högre halter än de som är aktuella i avloppsvatten. Slutsatsen av sammanställningen är att vissa läkemedelssubstanser kan mineraliseras fullständigt, medan andra är betydligt mer resistent. Det förekommer bildning av toxiska intermediärer. Faktorer som typ och mängd av TiO₂ (form och dopad eller ej), stråldos, pH och vattenmatris är viktiga, och optimala betingelser skiljer sig mellan olika föreningar.

Flera grupper har direkt jämfört olika typer av AOP för oxidation av ett antal utvalda substanser, t.ex. Giri et al (2010). De använde destillerat vatten med 1 mg/L av vardera av 16 föreningar. pH i vattnet var från början 5,3 eller lägre, och sjönk under behandlingen. Förhållandena var alltså långt ifrån de i renat avloppsvatten. De konstaterade i alla fall t.ex. att Carbamazepin, som anses svårt att bryta ner, oxiderades mycket snabbt med kombinationen ozon/TiO₂, bra med ozon/UV, men nästan inte alls med enbart ozon eller UV/TiO₂. För Clofibrac acid gav däremot ozon/TiO₂ eller enbart ozon nästan ingen nedbrytning alls, medan enbart UV eller ozon/UV var effektivt. Just de stora skillnaderna i känslighet mellan föreningar för olika metoder gör det svårt att välja metod som ska klara så många substanser som möjligt. En lösning kan då bli att öka intensiteten i behandlingen kanske onödigt mycket när man inte vet vilka föreningar som är viktigast att bli av med.

Ett relativt nytt angrepp är att använda vitrötasvampar för nedbrytning. De är kända för att med hjälp av extracellulära enzymer kunna bryta ner många stabila föreningar, som lignin och höglorerade fenoler. Rodarte-Morales et al (2011) rapporterar om försök med tre olika vitrötasvampar och 8 läkemedelssubstanser. 6 av de 8 ämnena avlägsnades totalt, men försöket var långt ifrån ett tekniskt system och det går inte att säga något om kostnader. Att det handlar om extracellulära enzymer försvårar utformningen av ett tekniskt system.

Svenskt Vatten har gjort en bred undersökning av behandlingsmetoder i verkligt avloppsvatten, inklusive utvärdering med ekotoxikologiska parametrar (Wahlberg m.fl. 2010). Liksom i EU-projekten konstaterade man att speciellt oxidation med ozon och adsorption på aktivt kol gav mycket bra effekt. Nackdelen med ozon i riktigt effektiv

dosering (15 g O₃/m³, troligen motsvarande över 1,5 g O₃/g DOC) var att det behandlade vattnet uppvisade en ny toxisk effekt på speciellt den testade rödalgen. Aktivt kol hade ännu bättre effekt än ozon, men kolets kapacitet var i försöken så låg att kostnaden för behandling skulle bli betydligt högre än för ozon.

Eftersom det förekommer rapporter med bättre kapacitet för kolet var det intressant att genomföra ett långtidsförsök med optimalt utformad rening med granulerat aktivt kol, med ”samma” vatten som i Stockholm Vattens försök, d.v.s. renat avloppsvatten från Henriksdals reningsverk.

Syfte

Det övergripande syftet var att hitta en tekniskt, resursmässigt och ekonomiskt rimlig metod att minska utsläpp av läkemedelsrester och andra oönskade organiska föreningar i kommunalt avloppsvatten. Mer specifikt syfte var att undersöka reningskapacitet vid behandling med aktivt kol, samt att beräkna kostnader för denna metod.

Metod

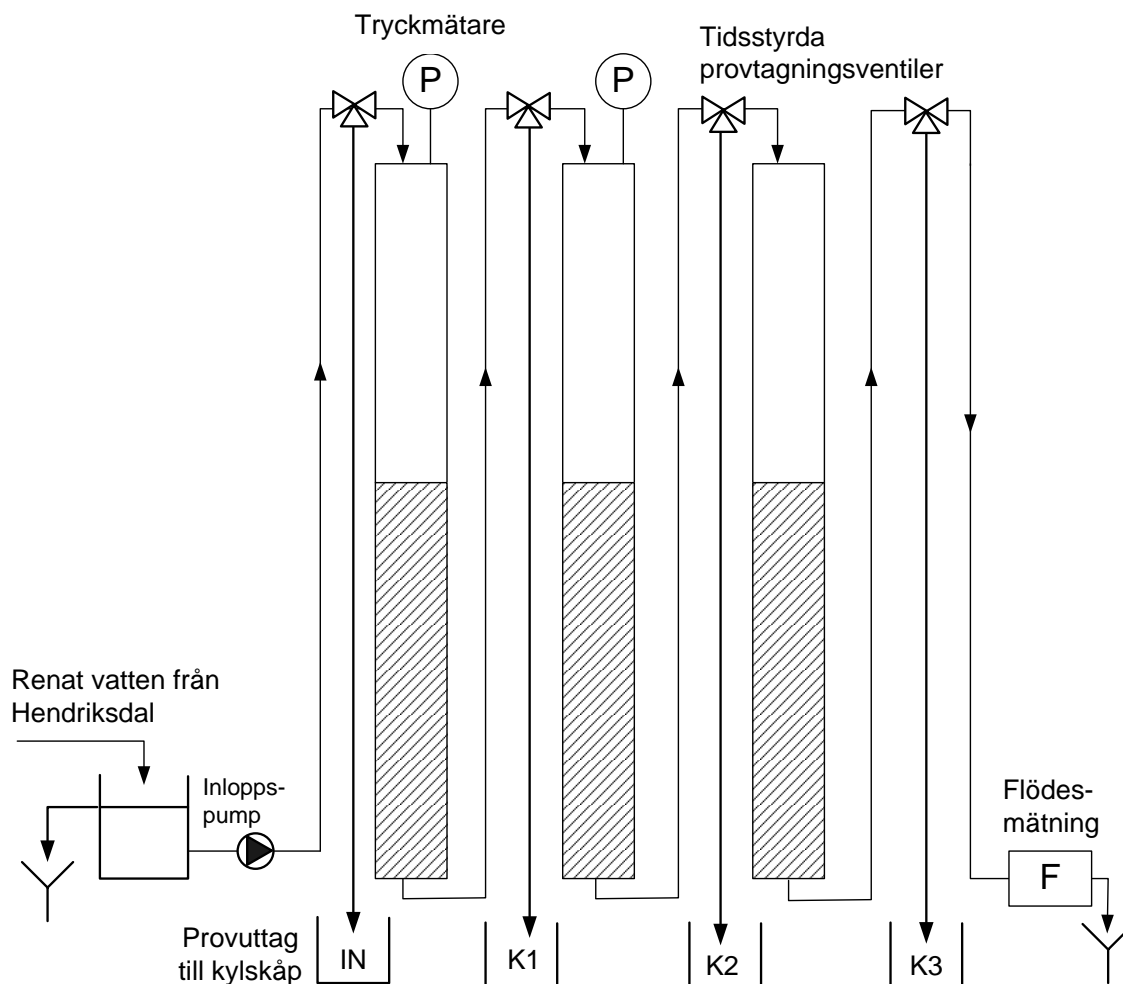
Försöket genomfördes vid försöksanläggningen Hammarby Sjöstadsvverk i Stockholm under tiden januari 2011 till augusti 2012 i liten pilotskala. 3 seriekopplade kolonner med granulerat aktivt kol belastades kontinuerligt med försöksvattnet.

Försöksvatten

Henriksdals renade vatten användes som försöksvatten. Det var alltså kemiskt och biologiskt behandlat inklusive kväverening och avslutande sandfiltrering. Det innebar lågt innehåll av organiskt material (COD ca 25 mg/L) och bara enstaka mg suspenderat material per liter.

Försöksuppställning

Figur 1 visar en principskiss för anläggningen med tre seriekopplade kolkolonner.



Figur 1. Principskiss för anläggningen.

Renat vatten från Henriksdal pumpades kontinuerligt upp till en tunna med överlopp. Från denna pumpades vatten in i toppen av kolonn 1 med en slangpump. Varje kolonn bestod av ett 200 cm högt genomskinligt rör av PVC, med inre diameter 150 mm. Totalt användes 25 kg kol (Filtrisorb 400, Chemviron Carbon), jämnt fördelat på de tre kolonnerna. Det gav en kolbädd på ca 110 cm i varje kolonn. I botten av kolonnerna satt en centralt placerad dysa, omgiven av grovt grus. Kolonnerna var normalt täckta av svart plast för att undvika störningar av alg tillväxt.

Från botten av kolonn 1 leddes vattnet vidare till toppen av kolonn 2, och så vidare till kolonn 3. Efter kolonn 3 passerade vattnet en flödesmätare innan det leddes till avlopp. Varje kolonn var ett slutet system, förutom försöksvattnet som passerade. Det gjorde att trycket i kolonnerna ökade när igensättning och mottryck ökade. Trycket i kolonn 1 och 2

mättes. När trycket i kolonn 1 steg över 60 kPa stängdes pumpen automatiskt av, och kolonnerna måste backspolas. Slangpumpen gav från början ett flöde kring 100 l/h, men det sjönk efterhand beroende på ökat mottryck.

För backspolning hade kolonn 1 och 2 i höjdlid justerbara rör nedskjutna i kolbäddarna, Via dem kunde man backspola kolonnerna med både luft och vatten på önskat djup.

Prover togs automatiskt ut via tidsinställda ventiler i inloppet till varje kolonn och utloppet från kolonn 3. Figur 2 visar ett fotografi av anläggningen.



Figur 2. Fotografi av kolkolonnerna vid Sjöstadspiloten.

Provtagning

Separata vattenprover togs automatiskt ca var 8:e timme på inkommande vatten och ut från de tre kolonnerna. Proverna samlades i polyetendunkar i kylskåp till normalt veckoprov. Varje vecka frystes prover in för kommande analyser.

Analyser

Flöden

Systemet var slutet så att mängden inkommande vatten var lika med utgående vatten från den sista kolonnen, förutom den lilla mängd som togs ut som prover för analys. Provmängden var mindre än 0,3 % av inkommande vatten, och någon korrektion gjordes inte för denna. Värdet på summaflödesmätaren (av typ vinghjulsmätare) noterades minst två gånger i veckan. Mätaren var dock periodvis mycket osäker, särskilt vid låga flöden. Den användes därför mest för att kontrollera ungefärlig längd på tillfälliga stopp i flödet (oftast på grund av för högt mottryck).

Det totala flödet beräknades i stället från manuella flödesmätningar för utgående vatten med mätglas och klocka. Dessa gjordes minst två gånger per vecka, och före och efter åtgärder som avluftning eller backspolning. För mellanliggande perioder antogs flödet ha varierat rätlinjigt.

Läkemedelsrester

Upptinade samlingsprover (100 ml ingående vatten eller 300 ml vatten efter kolonnerna) spikades med surrogatstandard Oxazepam-d₅ och filtrerades genom glasfiberfilter (GF/C, 0,45 µm). Filtren extraherades med metanol. Filtratet återfördes till vattenprovet innan upprensning på fastfaskolonn (200 mg Oasis HLB, Waters). Fastfaskolonnen konditionerades med metanol följt av MQ-vatten. Därefter applicerades provet på kolonnen med ett flöde på två droppar per minut. Analyterna eluerades från kolonnen med hjälp av metanol följt av aceton. Eluatet indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i metanol: vatten (1:1) och centrifugerades innan övervätskan överfördes till vial.

Absorberade ämnen i kolet analyserades efter avslutat försök. Efter att kolonnen dränerats blandades allt kol från kolonn 1 noggrant, och mindre prover togs ut och frystes i väntan på analys. Innan analysen påbörjades frystorkades kolet. 100 mg av det torkade kolet packades i fastfaskolonner (SPE). De absorberade ämnena extraherades från kolet genom att eluera kolet med 2x5 ml aceton: 96%-ig ättiksyra (20:1). Extraktet indunstades till torrhet och återlöstes i 1,0 ml 0,5% EDTA-Na₂ löst i metanol: vatten (1:1).

Slutbestämningen av mängden läkemedel i proven utfördes på ett binary liquid chromatography (UFLC) system med auto injektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes på en C8 reversed phase kolonn (dimension 50 x 3 mm, 5 µm partikelstorlek, Thermo Scientific) vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0,4 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i vatten (A) samt metanol (B).

UFLC-systemet var kopplat till en API 4000 trippel quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med ett electrospray ionization interface (ESI) som kördes i positiv mode.

De föreningar som följdes under hela försökets gång visas i tabell 1.

Tabell 1. Normalt analyserade ämnen, och några av deras egenskaper.

	Mw	log K _{ow}	pKa	K _{oc}	Medel in ng/L	Medel ut ng/L	PEC/ PNEC	Sålt kg/år
Carbamazepin	236	2,45			530	660	0,06	7 200
Citalopram	324	3,74			200	250	0,05	1 700
Ciprofloxacin	331	0,01-0,4	5,9-9		190	27	3,6	2 850
Metoprolol	267	1,88		6,2	1 000	1 300	0,03	10 700
Oxazepam	287	2,24		442	540	620	Data saknas	?
Sertralin	306	2,2-2,9			52	39	7	2 600
Propranolol	259	0,7?			74	93	4	1 100

Föreningarna valdes för att de normalt återfinns i både orenat och renat avloppsvatten, för att de har olika egenskaper och går bra att upparbeta och analysera tillsammans. Deras strukturformler visas i bilaga 1.

Vid några tillfällen användes ett större analyspaket, bilaga 2. Detektionsgränserna blev då något högre.

Östrogen effekt

Som testmetod användes en teknik att mäta stimulering av human östrogenreceptor α , där bl.a. gener för receptorn inkorporerats i en jästcellstam. Samma receptor förekommer hos bl.a. fisk. Extrakt bereds av vattenprov och blandas med den transgena stammen av jäst och inkuberas i ca tre dygn. Receptorfunktionen är kopplad till en färgreaktion och resultaten avläses genom bildningen av ett rött färgämne. För detaljer i utförande hänvisas till beskrivningar på annan plats (Svenson och Allard 2002, Svenson m.fl. 2004). Jäststammen har tillhandahållits av prof. John Sumpter, Uxbridge Univ. England.

500 ml vattenprov extraherades med SPE. Sorberade komponenter eluerades med aceton, 100 μ l dimetylsulfoxid tillsattes eluatet som därefter delades i fyra lika portioner varefter acetonet indunstades. En sådan portion upplöstes/späddes till 2,0 ml med testmedium. 200 μ l av denna lösning applicerades i första testbrunnen. Ytterligare 200 μ l späddes med 200 μ l testmedium i andra brunnen varefter en serie spädningar utfördes med spädförhållandet $\frac{1}{2}$. Alla tester utfördes i triplikat.

Effekter av extrakt av vattenprov jämfördes med motsvarande av östrogenet 17β -östradiol och resultatet anges som koncentration av detta ämne (E2-enheter).

COD, nitrat, ammonium och fosfat

Dessa parametrar bestämdes i samlingsprover med kyvett-test från Dr Lange, LCK 414, 339, 304 respektive 349. Analyserna gjordes före infrysning, och betydligt oftare än läkemedelsanalyserna.

Suspenderat material

I backspolningsvattnet bestämdes vid några tillfällen mängden suspenderat material med standardmetoden SS 02 81 12-3.

Metaller

Tungmetaller i vattenfas bestämdes av ALS Scandinavia med ICP-AES och ICP-SFMS efter uppslutning med HNO₃.

Resultat

Driftserfarenheter

Flöde och tryckfall

Vid start var flödet ca 100 l/h (5,7 m/h), och övertrycket i toppen av kolonn 1 (K1) ca 20 kPa. Efter två veckors drift var flödet nere på 60 l/h (3,4 m/h) och trycket var uppe i ca 60 kPa. Efter backspolning av K1 med vatten i den översta tredjedelen av kolonnen steg flödet till över 100 l/h igen.

Efter ett avbrott på 21 dygn på grund av att tillflödet hade frusit gick det sedan att hålla flödet mellan 80 och 95 l/h under ca 100 dygn med bara backspolningar ca var tionde dag med vatten i övre delen av K1. Under den tiden hade det förekommit korta perioder med betydligt mer suspenderat material i tillflödet.

Efter totalt ca 140 dygn blev det allt tydligare att den gas som samlades i toppen av kolonnerna påverkade flödet. När den gasen släpptes ut, och alltså övertrycket i kolonnen sänktes, ökade flödet direkt. Från kolbädden kom också stora bubblor med gas då trycket släpptes. Det troliga är att det var den gasen som ökade flödesmotståndet.

Först efter 290 dygn backspolades även övre delen av K2 med vatten. 50 l/h gav då ca 30 kPa övertryck in till K1.

Dygn 470 kopplades K3 bort. Då hade fortfarande inga detekterbara halter av läkemedelsrester lämnat K2. Mottrycket påverkades inte märkbart av att K3 kopplades bort.

Efter 489 dygn backspolades K1 för första gången med först luft (ca 3 minuter) och sedan med vatten (60 l). Stora mängder suspenderat material sköljdes ut med de första 40-50 l, men därefter var vattnet nästan klart. Vid flödet 40 l/h var mottrycket då 0,25 bar. Vid det här laget var gasbildningen och mottrycket från den så stor att pumpen inte drevs över ca 40 l/h. Annars var risken för stor att mottrycket skulle gå upp mot 60 kPa och pumpen stoppas automatiskt över helger eller tom över natt.

Först efter 526 dygn backspolades både K1 och K2 djupt ner med både luft och vatten. Spolvattnet från K1 innehöll då sammanlagt 34 g suspenderat material och det från K2 21 g.

Dygn 568 gjordes åter komplett backspolning. Direkt efter det mättes mottrycket i K1 vid olika flöden på pumpen. Det visade sig att mottrycket var konstant 6-6,5 kPa trots att flödet ökades från 39 till 78 l/h. Det bör alltså finnas goda möjligheter att öka flödet om man slipper problemet med gasbildning som ökar mottrycket.

Då försöket avbröts efter 575 dygn mättes också flödes hastigheten över kolbäddarna i K1 och K2 för sig i öppna system, utan tryck. Med endast 20-30 cm vattenpelare över de ca 1 m höga bäddarna var den linjära flödes hastigheten 18-20 m/h.

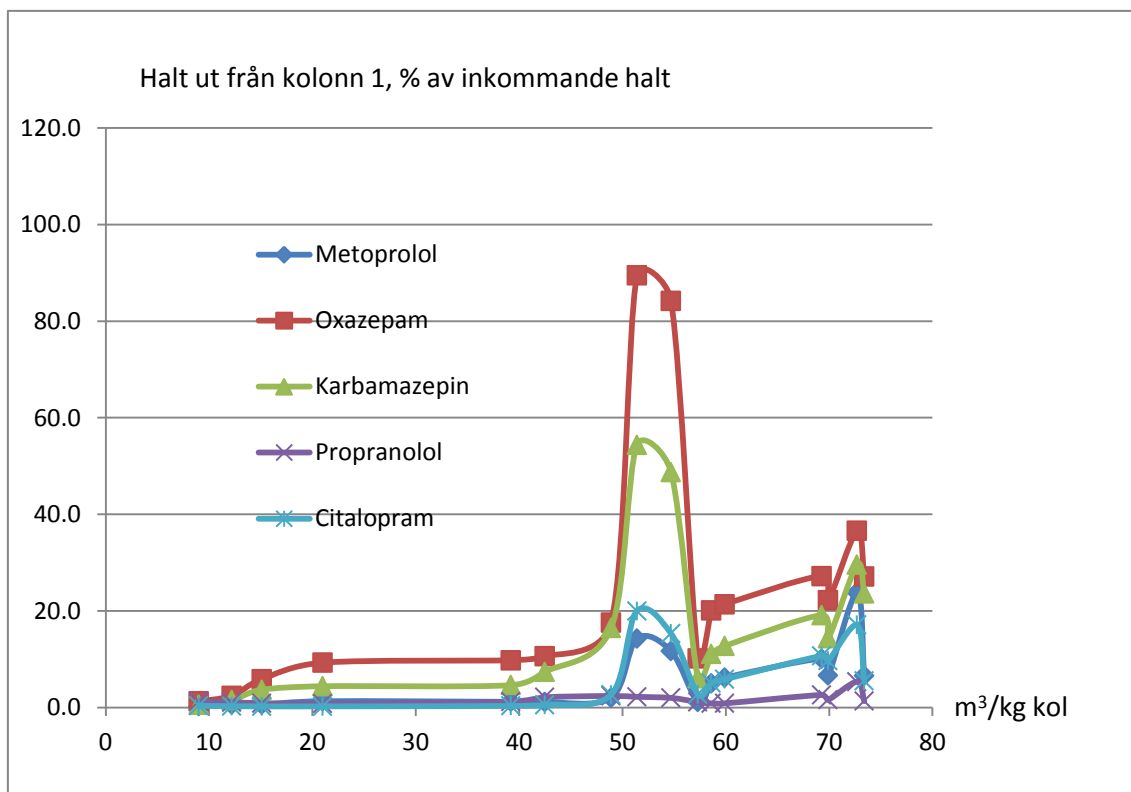
Gasbildning

Efter ca 60 dygns drift var gasbildningen i K3 tydlig, och gasen släpptes ut någon gång i veckan. Först efter ca 170 dygn bildades gas även i K1 och K2, och störningarna från gasbildningen ökade.

Vi gjorde försök att analysera gasen, men hittade inget laboratorium som ville/kunde analysera blandningen. Egna analyser visade att det inte var syrgas eller metangas, och inte heller stora mängder koldioxid. Den konstaterade denitrifikationen (se nedan) borde förstås ge en viss mängd kvävgas och koldioxid. Det är troligt att större delen av koldioxiden löser sig i vattnet, och även om man räknar med att ingenting av den bildade kvävgasen löser sig var de uppkomna gasmängderna klart större än den teoretiska bildningen av kvävgas.

Kapacitet och avskiljning

Figur 3 visar genombrottskurvor för några av de analyserade substanserna.

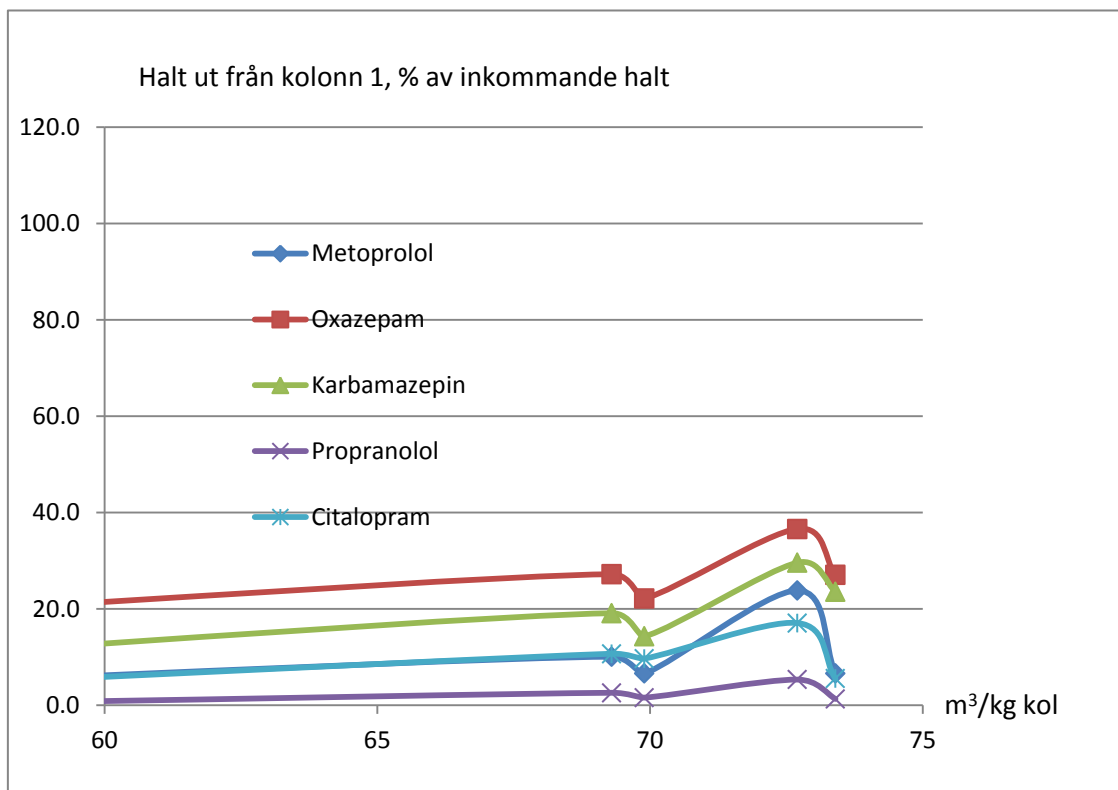


Figur 3. Halt av några substanser i utgående vatten från kolonn 1 (K1), som procent av inkommande halt och funktion av belastning.

Halterna av Citalopram och Propranolol ut från kolonn 1 var länge under detektionsgränsen, och motsvarande punkter i figur 3 visar egentligen ”mindre än”-värden. Halten av Citalopram blev mätbar först vid 51 m³/kg kol, och halten av Propranolol först vid 69 m³/kg kol.

Topparna kring 50-55 m³/kg kol har inte kunnat förklaras. Utan någon särskild åtgärd varken före eller efter dessa provtagningar visade alla föreningar en högre halt just då, men inte senare. Den aktuella belastningen bedöms vara nära den maximala kapaciteten om endast ett steg används, därefter börjar mer än 10 % av de inkommande ämnena passera kolonnen. Med två steg bör det löna sig åtminstone till 70 m³/kg kol. Då hade inget av de här ämnena kommit ut ur kolonn 2 (K2) i mätbara mängder, och belastningen på K2 var fortfarande mycket låg.

Figur 4 visar en uppförstoring av slutet av kurvorna i figur 3.

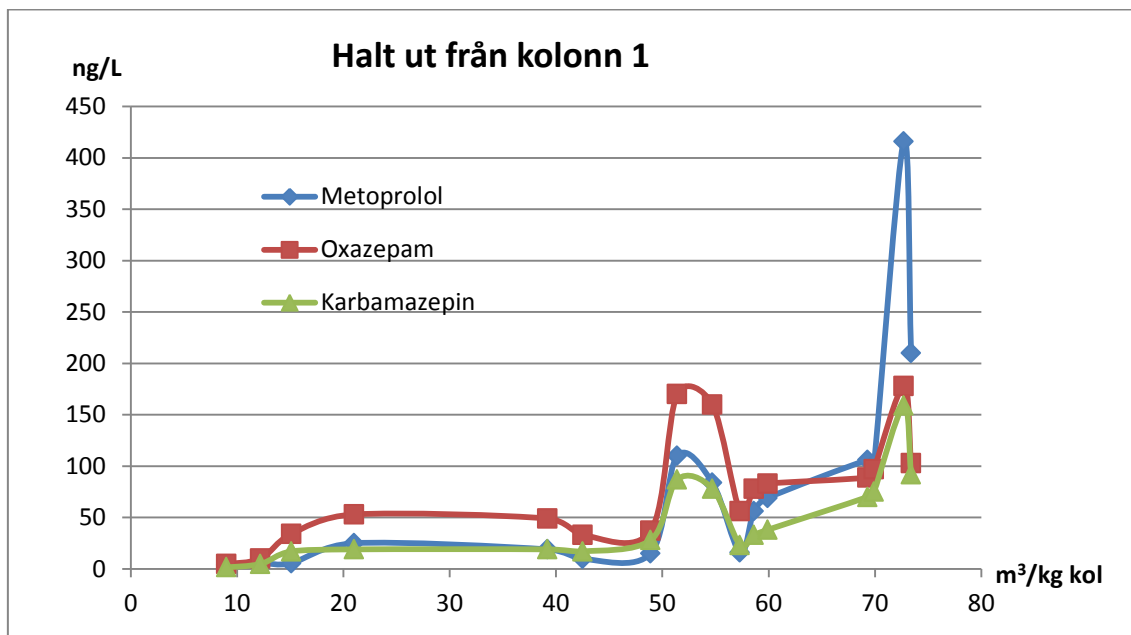


Figur 4. Samma som figur 3, men med utdragen belastningsskala.

Provet vid 69 m³/kg kol togs innan kolonnen någon gång blivit backspolad ända ner i botten. Kolet var alltså inte totalomblandat. Direkt efter provtagningen backspolades kolet ända från botten. Provet vid ca 70 m³/kg kol togs ca en vecka senare. Skillnaden i avskiljning mellan de två tidpunkterna är antagligen inom analysfelen, men resultaten visar i alla fall ingen försämrad avskiljning efter att kolonnen har blandats om totalt.

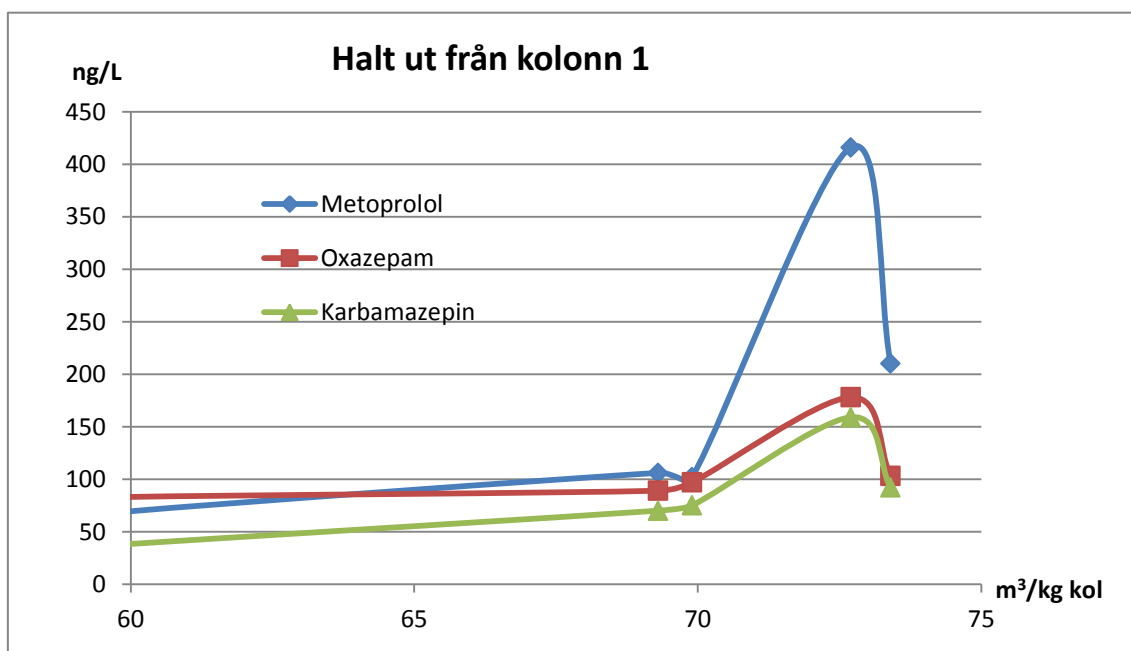
Provet vid 72,5 m³/kg kol togs vid flödet 55 L/h (ca 19 minuters uppehållstid, räknat på hela bäddvolymen), medan det vid 73 m³/kg kol togs vid 40 L/h (27 min HRT). Det högre genomslaget vid högre flöde tyder på att uppehållstiden skulle behöva vara över 20 minuter. Vid början av försöket var emellertid flödet ca 90 L/h och alltså uppehållstiden bara ca 12 minuter, och avskiljningen närmast fullständig. Förklaringen kan vara att med mindre ledig yta på kolet krävs också en längre uppehållstid för att den sista ytan ska kunna utnyttjas.

Figur 5 och 6 visar sammadata som figur 3 och 4, men här redovisas den utgående halten av ämnena i stället för andelen av inkommande halt. Det är ju egentligen utgående halter (mängder) som har ekologisk relevans, inte hur mycket man har tagit bort. Det är särskilt vid jämförelse mellan olika metoder och olika vatten som den procentuella avskiljningen är intressant.



Figur 5. Utgående halt av vissa föreningar från kolonn 1, som funktion av belastningen.

Halten av de här tre föreningarna var hela tiden mätbar. Den oförklarliga toppen strax efter 50 m³/kg kol är mindre än i figur 3, men ändå tydlig.



Figur 6. Samma som figur 5, men med utdragen belastningskala.

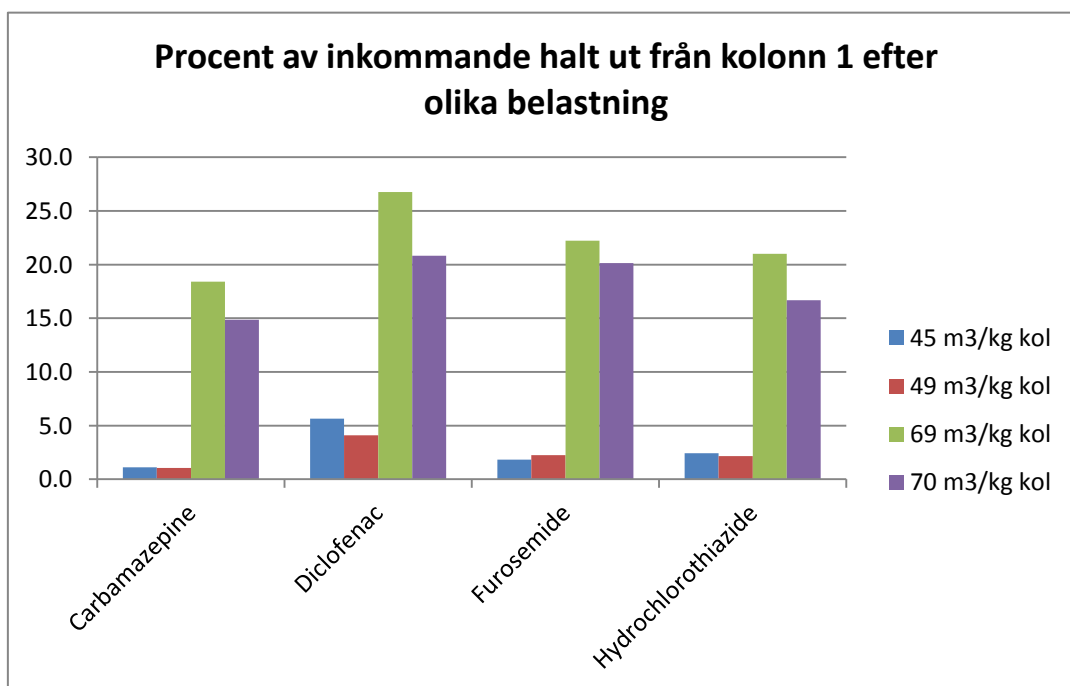
Här är skillnaden mellan de två flödena vid de två sista provtagningarna tydliga (en faktor ca 2 för metoprolol), men skillnaden var ännu större i procent av inkommande halt. Enligt figur 4 var skillnaden en faktor ca 3,6 för metoprolol, eftersom halten i ingående vatten var ovanligt hög vid den sista provtagningen.

Vid några tillfällen analyserades ett större antal föreningar. Tabellen i bilaga 2 visar alla analysresultat.

Strax före 50 m³/kg kol hade endast carbamazepin av de fem föreningarna i figur 3 brutit igenom kolonn 1 med mätbar halt, ca 1 % av inkommande halt. De flesta andra föreningar i det stora analyspaketet (bilaga 1) hade också halter under detektionsgränsen. Undantag var furosemid och hydroklorthiazid med ca 2 % av inkommande halt och diklofenak med ca 5 % av inkommande halt. Även koffein tycks passera kolet lätt, men avskiljningen varierade kraftigt. Inte heller norfloxacin tycks bindas som de andra föreningarna, men en hög detektionsgräns försvårar bedömningen.

Vid ca 70 m³/kg kol varierade genombrotten för de fem föreningarna i figur 3 mellan under 2 % till drygt 20 % av inkommande halt. Över 40 % genombrott noterades bara för koffein. Diklofenak och ibuprofen som ofta nämns som prioriterade låg på ca 25 % genombrott.

Figur 7 visar det ökande genombrottet för de fyra föreningar som kunde detekteras vid alla de fyra breda analyserna (förutom koffein som anses mindre intressant).



Figur 7. Genombrott av fyra föreningar ut från kolonn 1 vid olika belastning.

Utloppet från kolonn 2 analyserades också vid några tillfällen. Av de fem föreningarna i figur 3 återfanns fortfarande vid ca 70 m³/kg kol i kolonn 1 ingen i kvantifierbar halt. Endast carbamazepin hade vid ett tillfälle kunnat kvantifieras (då ca 0,4 % av ursprunglig halt). Vid 49 m³/kg kol i kolonn 1 återfanns fortfarande ingen av de analyserade 34 föreningarna i utloppet från kolonn 2. Att man inte finner mycket ut från kolonn 2 är naturligt med tanke på hur liten belastningen av föreningar varit på kolonnen. Det innebär

att kolonn 2 kan fortsätta att fungera som första kolonn under lång tid efter att man valt att regenerera kolonn 1.

Östrogen effekt

Hormonstörande föreningar i avloppsvattnet är prioriterade. De naturliga kvinnliga könshormonerna bryts ner relativt bra i reningsverken, medan etinylöstradiol från p-piller är mer motståndskraftigt. Med den använda metoden för kemisk analys återfanns inget av de östrogena hormonerna i kvantifierbar halt ens i Henriksdals renade vatten, och inte heller efter kolonnerna.

I stället för känsligare analysmetod användes här som nämnts ett test som ger summan av östrogen effekt. Det kan alltså vara naturliga eller syntetiska hormoner eller andra kemiska föreningar med östrogen effekt, som nonylfenol eller bisfenol a.

Henriksdals renade vatten hade en östrogen effekt motsvarande $0,85 \pm 0,01$ ng E2-enheter/L (Mv \pm s.d., n=3, E2=17 β -östradiol). I utflödet från kolonn 1 vid ca 45 m³/kg kol var effekten fortfarande $0,88 \pm 0,15$ ng E2-enheter/L. Det innebär att de föreningar som stod för effekten inte tycks avskiljas i kolfiltret.

Det stora intresset för hormoner och hormonstörande ämnen i avloppsvatten motiverar ytterligare känsliga analyser av dessa föreningar.

Nedbrytning av läkemedelsrester

Vad vi egentligen mäter med de gjorda analyserna är hur stor del av det ursprungliga ämnet som återfinns efter passagen genom kolkolonnen. Ämnena kan ha adsorberats, men också brutits ned helt eller metaboliserats till olika nedbrytningsprodukter. Backspolningarna visar att kolonnen snabbt bygger upp en biomassa på kolet, och det är möjligt att den dels kan vara mer specialiserad på de föreningar som finns i inkommande vatten, dels har lättare att bryta ner föreningar som genom adsorption till kolet finns i betydligt högre halt än i vätskan.

Ett försök har gjorts att jämföra vad som avskilts i K1 med vad som gått ut med backspolvatten och vad som återfanns i kolet. Tabell 2 visar skillnaden mellan mängden som har gått in i kolonn 1 och den som lämnat kolonnen.

Tabell 2. Mängd av olika föreningar som förefaller att ha avskilts i kolonn 1, mg/kg kol.

	m ³ /kg kol	Metopro- lol	Oxaze- pam	Karbama- zepin	Proprano- lol	Citalo- pram	Sertralin
2011-04-01	9	12.6	3.3	2.4	0.7	1.3	0.1
2011-04-15	12.2	15.5	4.6	3.4	1.0	1.8	0.1
2011-04-27	15.1	17.9	6.2	4.7	1.3	2.4	0.1
2011-05-20	21	29.0	9.2	7.1	2.0	3.6	0.2
2011-08-18	39.2	57.8	17.4	14.2	3.5	6.3	0.2
2011-09-22	42.5	60.6	18.3	14.9	3.6	6.6	0.2
2011-12-01	48.9	65.2	19.4	15.8	3.8	7.0	0.2
2011-12-29	51.4	66.9	19.5	16.0	3.9	7.1	0.2
2012-01-26	54.7	69.0	19.6	16.3	4.0	7.3	0.2
2012-02-24	57.3	72.6	20.9	17.2	4.2	7.6	0.2
2012-05-31	66.6	82.4	23.7	19.7	4.8	8.8	0.3
2012-07-04	69.3	85.3	24.6	20.4	5.0	9.1	0.3
2012-07-13	69.9	85.8	24.7	20.6	5.0	9.2	0.3
2012-08-16	72.7	89.8	25.7	21.8	5.3	9.9	0.4
2012-08-22	73.4	90.8	25.9	22.1	5.3	10.0	0.4

Röda siffror anger belastning i m³ vatten/kg kol i K1, gröna siffror är maxvärden på mängd avskilt i mg/kg kol, då utgående halt från K1 var under detektionsgränsen och denna använts för beräkningen.

Den nedersta raden i tabell 2 visar alltså hur mycket av varje substans som borde finnas i 1 kg kol i kolonn 1. För ämnen där vissa värden på utgående halt har varit under detektionsgränsen är de verkliga mängderna större.

En del av de ämnen som avskilts i kolonnen har förts bort via backspolningsvattnet. Den mängden ska dras ifrån den adsorberade mängden innan balansen räknas. Vid ett par tillfällen analyserades innehållet av läkemedelsrester i backspolningsvattnet, inklusive slam. Nära slutet av försöket gjordes två backspolningar med 6,9 m³ inkommande vatten mellan den första och den andra. Mängden backspolningsvatten var vid det senare tillfället 65 L från kolonn 1. Halten av slam (och eventuellt kolpartiklar) i det blandade backspolningsvattnet var 0,31 g/L, alltså totalt 20 g suspenderat material.

Tabell 3 visar analyserad halt av läkemedelsrester i det suspenderade materialet och beräkning av mängden i förhållande till tillförd mängd under perioden mellan backspolningarna.

Tabell 3. Beräkning av hur stor andel av tillförda substanser som avlägsnas via backspolning.

Förening	Analyserad halt	Total mängd	Medelhalt i vatten in	Slam i backspolning motsvarar	Vatten i backspolning motsvarar	Andel av 6,9 m ³
	ng/g slam	µg	ng/l	m ³ vatten	m ³ vatten	%
Metoprolol	232	4,64	1 200	0,004	0,035	0,57
Oxazepam	186	3,72	390	0,010	0,035	0,65
Carbamazepin	262	5,24	330	0,016	0,035	0,74
Propranolol	68	1,36	72	0,019	0,035	0,78
Citalopram	125	2,50	150	0,017	0,035	0,75
Sertralin	89	1,78	9	0,198	0,035	3,4

Bara för den mest lipofila föreningen sertralin utgör mängden i den undanträngda vattenmängden och i backspolat slam tillsammans över en procent av mängden som tillförts kolonnen mellan backspolningarna. Med tanke på analysosäkerheten är det därför meningslöst att kompensera för de mängderna när vi ska se hur mycket av tillförd mängd som återfinns bundet till kolet.

Tabell 4 visar de mängder av olika föreningar som återfanns vid analys av kolet, och en jämförelse med förväntade mängder om ingenting metaboliserats.

Tabell 4. Materialbalans över kolet i kolonn 1 vid försökets slut.

	Återfunnet faktiskt	Återfunnet korrigerat	Återfunnet faktiskt	Återfunnet korrigerat	Totalt avskilt	Andel återfunnet faktiskt	Andel återfunnet korrigerat
	µg/kg kol	µg/kg kol	mg i K1	mg i K1	mg i K1	%	%
Metoprolol	7 500	18 000	62	149	753	8	20
Oxazepam	3 400	4 700	28	39	215	13	18
Carbamazepin	8 600	8 800	71	73	183	39	40
Propranolol	140	12 000	1,16	100	>44	<3	<226
Citalopram	1 400	2 300	12	19	>83	<14	<23
Sertralin	120	1 400	1,00	12	>3	<33	<387

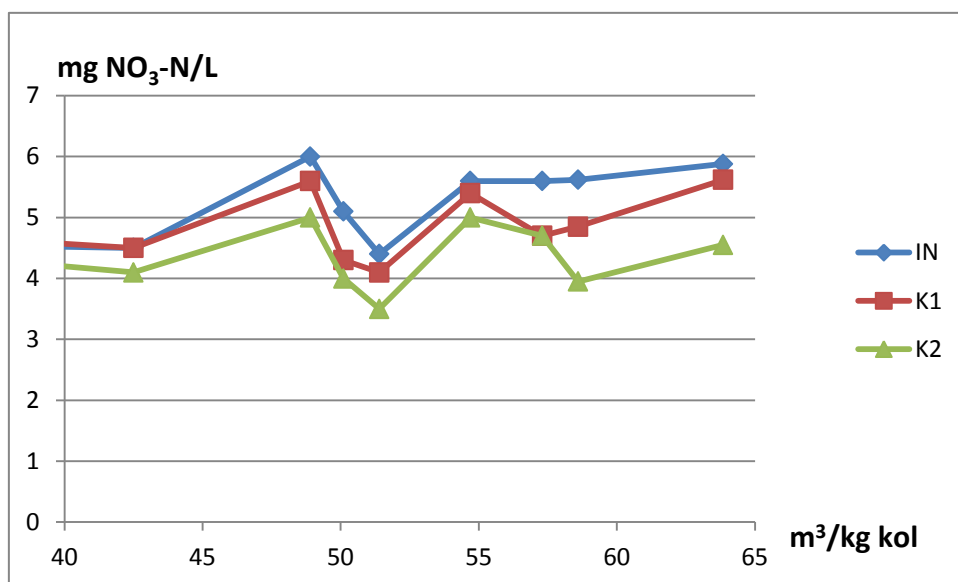
Frågan är hur bra man kan laka ut ämnena från kolet, men kolumnerna ”korrigerat” tar hänsyn till utbytet av tillsatt standard till kol. En kvarstående osäker faktor är om åldringen av kolet från kolonn 1 har påverkat bindningen. Det spikade kolet var bara några dagar gammalt.

Resultaten tyder ändå på att det sker en nedbrytning/omvandling i kolet av flera av föreningarna. Det går däremot inte att säga om de brutits ner totalt, eller om de bara delvis omvandlats till metaboliter som antingen lämnat kolonnen eller sitter adsorberade till kolet.

Sidoeffekter

Kväve

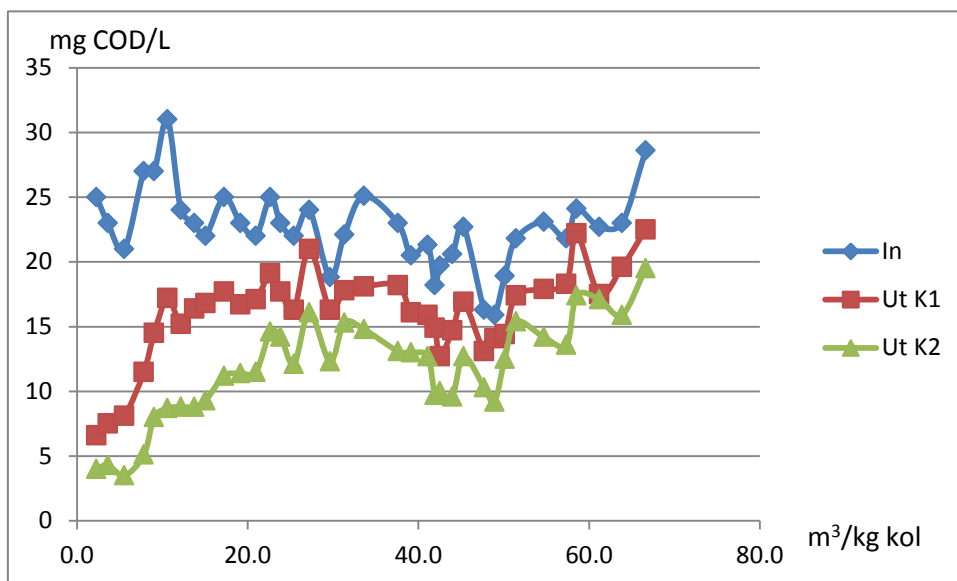
En mycket tydlig sidoeffekt i kolonnerna är en ytterligare kväverening. Henriksdals behandlade vatten innehöll under hela perioden 4-6 mg nitratkväve/l, men som visas i figur 8 sjönk halten för varje kolonn.



Figur 8. Halten av nitratkväve i vattnet in till och ut från de två första kolonnerna.

Skälet är förstås en denitrifikation i den anoxiska miljö som uppstår i kolonnerna i och med den bakteriella tillväxten. Kvävgas bildades och ställde till en del problem i kolonnerna, och halten av COD i vattnet minskade, figur 9.

Organiskt material



Figur 9. Halten av COD i vattnet in till och ut från de två första kolonnerna.

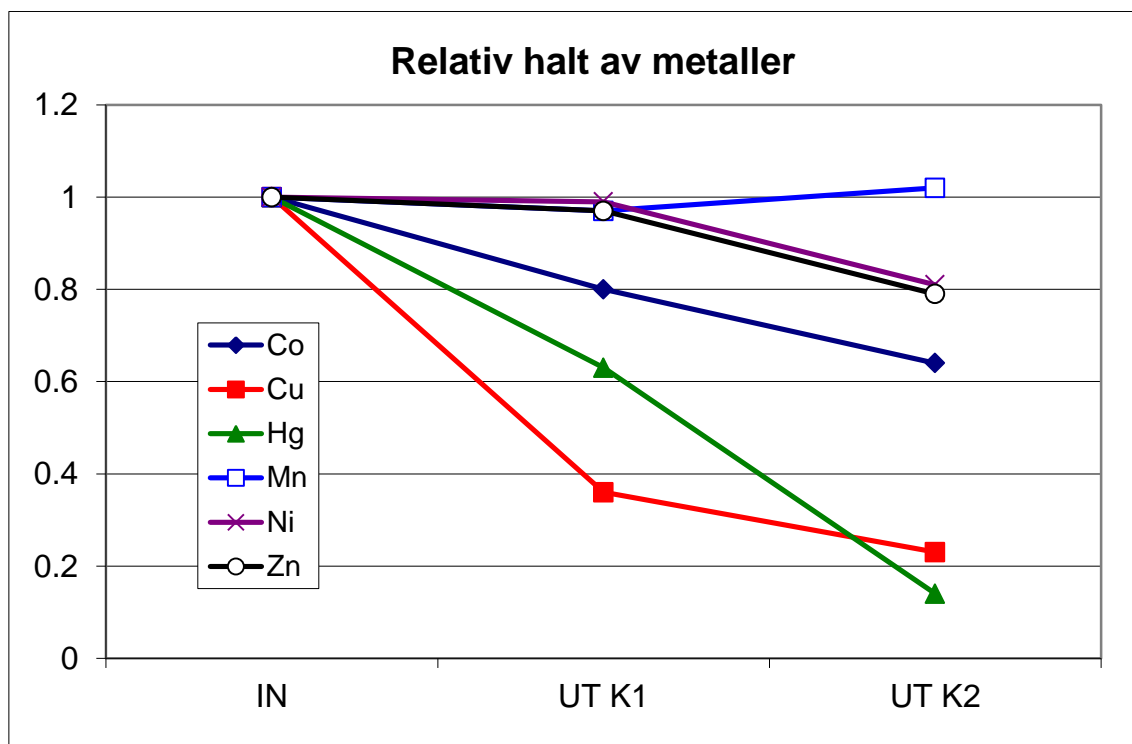
Den stora nedgången av COD under den första tiden visar en adsorption av organiskt material i mycket större mängder än läkemedelssubstanserna. Efter 25-30 m³/kg kol tycks kolet vara mättat med avseende på dessa föreningar och nedgången är ungefär konstant under hela resten av tiden.

Minskningen av COD är större än vad som motsvarar reduktionen av nitrat. Det beror på att vattnet som pumpades in i kolonn 1 hade en relativt hög syrehalt, medan det var fritt från löst syre vid utloppet från kolonnerna. Minskningen i COD är betydligt större än det BOD som finns kvar i det behandlade vattnet i Henriksdal (normalt under 3 mg BOD/l). Förklaringen kan vara en viss fortsatt adsorption och/eller att relativt svårnedbrutna föreningar har oxiderats i kolonnerna.

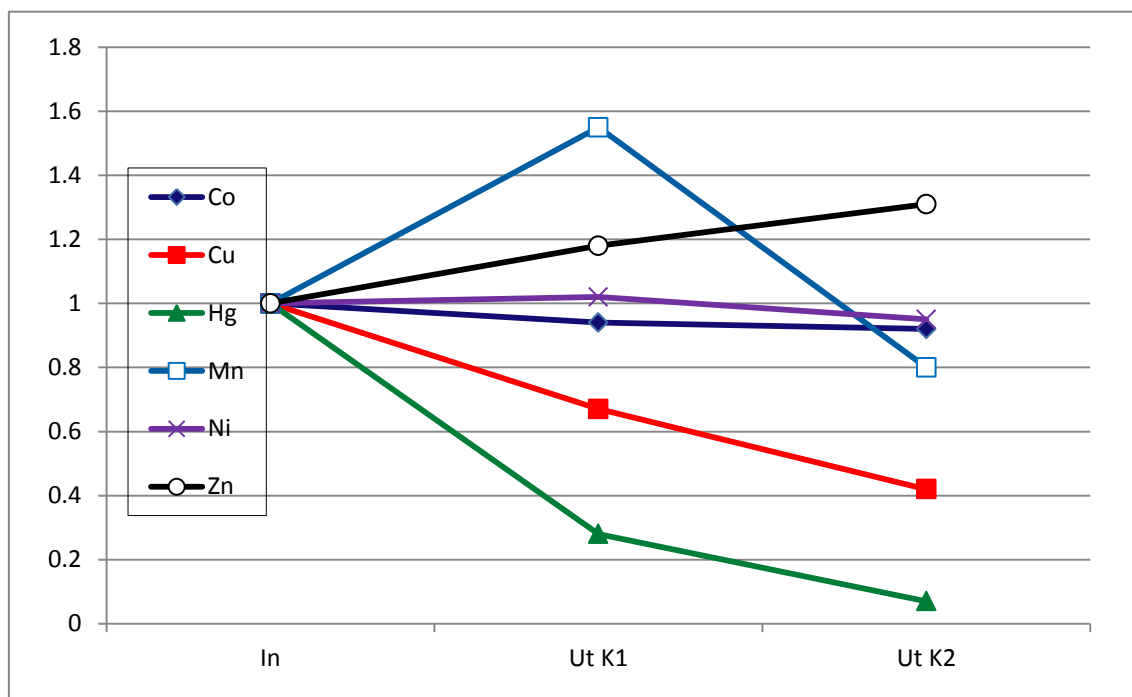
Tungmetaller

Även en del metaller avskiljdes i kolonnerna enligt figur 10. Analysen är gjord relativt tidigt i försöket (vid 8 m³ vatten/kg kol), och man kan vänta sig en mindre avskiljning med tiden. Avskiljningen kan till en del bero på filtreringseffekt på partikelbundna metaller, men också på adsorption på kolet eller den biomassa som byggs upp mellan backspolningarna.

Vid en ny analys i slutet av försöket (ca 73 m³ vatten/kg kol) var avskiljningen betydligt lägre, se figur 11.



Figur 10. Minskning av halten av några tungmetaller ut från kolonnerna (vid 8 m³/kg kol).



Figur 11. Minskning av halten av några tungmetaller ut från kolonnerna (vid 73 m³/kg kol).

För kadmium var alla halter under detektionsgränsen 0,05 µg/L, så någon avskiljning kunde inte beräknas.

Figurerna 10 och 11 visar att både koppar och kvicksilver tycks avskiljas i kolfiltret även under längre perioder. Att man minskar utflödet av metaller anses oftast inte som så väsentligt, det är i synnerhet i slammet man vill undvika tungmetallerna. Men om det är så att signifikanta mängder av vissa metaller verkligen adsorberas till kolet och inte bara till biomassa kunde det ändå ha ett visst intresse. Om metallerna huvudsakligen sitter på den biomassa som via backspolningen återförs till den biologiska reningen riskerar man i stället att öka mängden tungmetaller i överskottsslammet.

Backspolningsvattnet från K1 innehöll som nämnts mycket suspenderat material (i huvudsak biomassa), i storleksordningen 300 mg/L. Som väntat var halterna av de flesta metallerna i backspolningen betydligt högre än i inkommande vatten, med en faktor 10 till över 100. Det innebär att det mesta som avskiljs återförs till reningsverket via backspolningen.

Analys av kolet före och efter försöket visade en signifikant ökning av bara mängden koppar (4 gångers ökning) och zink (över 100 gångers ökning). För koppar betydde det att ca 25 % av all koppar i inkommande vatten hade lagts fast i kolet, men för zink var det bara ca 8 %.

Fosfor

Mängden fosfor i vattnet minskade inte signifikant över kolonnerna, men man såg en viss utjämnande effekt. Analys av kolet före och efter behandlingen visade att ca 7 % av den totala belastningen av fosfor var bunden i kolet i kolonn 1.

Kostnadsberäkningar

På grund av svårigheter att veta vilken hydraulisk belastning man kan hålla i ett tekniskt system går det inte att sätta ett pris på installationen. Det är också mycket beroende av lokala förhållanden med främst utrymme.

Försöken har dock visat en stor adsorptionskapacitet hos kolet för de aktuella föreningarna. Om man sätter en gräns vid att högst 10 % av inkommande halt av någon förening får lämna den första (enda) kolonnen innan man byter kolet hamnar man enligt figur 3 vid en belastning av ca 40 m³ vatten/kg kol. Det motsvarar ca 25 g kol/m³ vatten.

Om man däremot har två kolonner i serie kan man fånga upp mycket mer på den första kolonnen innan kolet måste bytas. Det bör inte göras förrän utloppet från kolonn 2 närmar sig 10 % av inkommande halt. Eftersom försöken inte har visat några analyserbara mängder ut från kolonn 2 ens efter 73 m³/kg kol i K1, och man kan beräkna att in till kolonn 2 har fortfarande mindre än ¼ kommit in jämfört med det material som gått in på kolonn 1 redan vid 40 m³/kg kol, kommer man att kunna utnyttja kolonn 1 mycket längre.

Kolförbrukningen blir alltså lägre, men å andra sidan ökar kostnaden och utrymmesbehovet för en andra kolbassäng.

Det närmaste en kostnadsberäkning som kan göras är att använda de överslag som gjordes av Stockholm Vatten i Wahlberg m.fl. (2010). Där räknade man för ett stort verk (>100 000 pe) med en kostnad för bassänger och kvittblivning av kolet med ca 0,5 kr/m³ vatten. För kolförbrukningen räknade man med 120 g kol/m³ vatten. Den högre siffran än den i det här försöket kan delvis bero på lägre satt gräns för genombrott och kolbyte. Med 120 g/m³ räknade man med en total kostnad på 2,4 kr/m³ bara för kolet, alltså 20 kr/kg kol. Totala kostnaden blev för dem alltså 2,9 kr/m³ vatten.

Om vi räknar med samma pris på kol hamnar vi på 0,8 kr/m³, och totalt inklusive anläggning och kvittblivning på 1,3 kr/m³. Då är frågan vilken hydraulisk kapacitet de räknat med. Samtidigt skulle ju kvittblivningskostnaden i vårt fall bara bli en tredjedel av deras. Aktuellt pris på kol från Chemviron Carbon uppges vara knappt 20 kr/kg kol, men för regenererat kol bara ca 10 kr/kg i aktuella kvantiteter. Även om det regenererade kolet uppges ha bara 90 % av det nya kolets kapacitet skulle användning av regenererat kol betyda en total kostnad kring 1 kr/m³. Med två steg med kol skull behovet av kol minska till högst hälften, men samtidigt kapitalkostnaden öka. Wahlberg m.fl. (2010) uppgav kostnaden för ozonbehandling till ca 0,6 kr/m³ vatten.

Förenklad LCA

Det är svårt att göra en sammanvägd LCA, då det saknas möjligheter att jämföra miljöeffekten av minskade utsläpp av alla de här analyserade, och antagligen hundratals andra, med de resurser som reningen kräver. Det mest relevanta skulle vara att bara jämföra olika metoder att åstadkomma samma minskning av utsläpp, men det har vi inte kunnat göra.

De stora resursförbrukningarna för kolbehandlingen borde ligga i användning av kol, pumpenergi och material till bassänger. Det använda kolet är fossilt, men det är möjligt att det går att använda kol från förnybara källor, i och med att det är granulerat.

Någon ökning av utsläpp i samband med själva processen sker knappt, utan det är bara i samband med ”produktion” av kol, energi och byggnadsmaterial.

Diskussion

Den enda jämförbara metod med samma avskiljning av läkemedelsrester är antagligen ozonbehandling. Troligen är ozon billigare, men den har nackdelen att man riskerar att bilda nya toxiska föreningar. Den risken bör vara minimal med aktivt kol, eftersom de processer som verkar vid sidan om den rena adsorptionen är biologiska och i princip inte annorlunda än de som redan sker i reningsverken.

Om man jämför med PAC, pulveriserat aktivt kol, är skillnaden att PAC kommer att hamna i slamfasen och kanske negativt påverka möjligheterna att använda slammet på jordbruksmark. Regenereringen blir också svårare, och förutsätter att man kan göra nytt aktivt kol av hela slammet. Separation av PAC och bioslam är antagligen svårt.

Åtminstone rent teoretiskt bör också kapaciteten för GAC i en bädd vara betydligt högre än den för PAC i ett totalt omblandat system i jämvikt med låg halt av lösta föreningar. PAC har å andra sidan den stora fördelen att man inte behöver någon ny utrustning och inte kan få problem med igensättning.

Kvarstående frågor

Avskiljningen av andra prioriterade organiska föreningar bör också studeras. Känsligare analyser av hormoner och en del ämnen med hormonell effekt har redan beslutats för sparvat vatten från försöket.

De viktigaste frågorna kring kolet tycks inte bara vara kapaciteten som sådan, eftersom kostnaden för själva kolet verkar vara högst hälften av totalkostnaden för reningssteget. Avgörande är lika mycket igensättning och nödvändig kontaktid mellan vatten och kol.

Problem med igensättning beror antagligen främst på den tillväxt man får i kolbädden, så länge inkommande vatten har passerat ett sandfilter eller liknande. Att undvika tillväxten i bädden är knappast möjligt. Igensättningen bör öka med minskande kornstorlek för kolet. Backspolning med först luft för frisättning av suspenderat material, och sedan vatten för förträngning, ger bra rensning av kolet. Med backspolning ända från botten innebär det dock en omblandning av kolet så att en del mättat kol från toppen hamnar nära utloppet. I och med att bädden sedan inte belastas igen förrän den satt sig kommer man ändå att få en stor del av den positiva kolonneffekten, att högst liggande partiklar mätts i jämvikt med vatten med hög halt föroreningar.

Med det använda kolet (kornstorlek ca 0,6-0,7 mm) och 1 m bädddjup tycks backspolning ca en gång i veckan krävas för att upprätthålla ett flöde på ca $3 \text{ m}^3/\text{m}^2$, h i bädden, sedan stiger mottrycket alltför mycket. Direkt efter backspolning är flödet dock så högt som ca $20 \text{ m}^3/\text{m}^2$, h. Frågan är hur ofta man skulle behöva backspola för att hålla ett medelflöde på t.ex. $10 \text{ m}^3/\text{m}^2$, h med acceptabel vattennivå. Skulle det innebära så frekvent backspolning så man sliter ner kolet mekaniskt långt innan det är mättat? Den verkliga kapaciteten minskar också med tätare backspolningar.

Ett sätt att upprätthålla högt flöde per ytenhet är att minska bäddjupet, och därmed minska mottrycket. Det skulle innebära att man måste byta kolet oftare, men inte att förbrukningen av kolet skulle öka. Frågan blir då om kontakttiden mellan vatten och kol blir tillräcklig. Minsta kontaktid för bra avskiljning bör därför bestämmas för några olika typer av kol. Det naturliga är att nödvändig kontaktid ökar med ökande kornstorlek (mindre yta), men frågan är var optimum ligger med hänsyn till både mottryck och avskiljning.

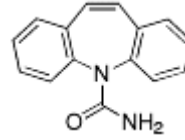
Först efter att man kommit fram till realistiska data för hydraulisk kapacitet med tillräcklig avskiljning kan man göra bättre beräkningar av kostnad och miljöpåverkan ur LCA-synpunkt.

Referenser

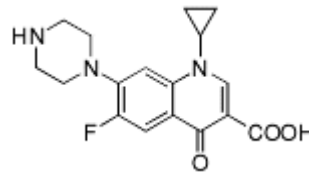
- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Häner, A., Ort, C. und Schärer, M.: "Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen. Grosstechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz)". KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 57:2 (2010) 155-160.
- Alt, K. und Mauritz, A.: "Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim". KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 57:2 (2010) 161-166.
- Altmann, D., Schaar, H., Bartel, C., Schorkopf, D.L.P., Miller, I., Kreuzinger, N., Möstl, E. and Grillitsch, B.: "Impact of ozonation on ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater effluent". Water research 46 (2012) 3693-3702.
- Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H.R., Ledin, A. and la Cour Jansen, J.: "Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals". Water Research 46 (2012a) 1167-1175.
- Falås, P., Longree, P., la Cour Jensen, J., Siegrist, H., Hollender, J. och Joss, A.: "Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process". Ännu ej publicerat manuskript i Per Falås doktorsavhandling (2012b):
- Giri, R.R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R. and Taniguchi, S.: "Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques". Int. J. Environ. Sci. Tech. 7:2 (2010) 251-260.
- Naturvårdsverket 2008. "Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen". Rapport 5794. ISBN 978-91-620-5794-7.
- Rodarte-Morales, A.I., Feijoo, G., Moreira, M.T. and Lema, J.M.: "Degradation of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by white-rot fungi". World J. Microbial Biotechnol. 27 (2011) 1839-1846.
- Svenson A., Allard A-S. 2002. "Östrogenitet och androgenitet i lakvatten och kommunalt avloppsvatten i Fornby reningsverk", Siljansnäs, Leksands kommun. IVL-publ. B 1483.
- Svenson A., Allard A-S., Remberger M., Kaj L. 2004. "Östrogener och androgener i obehandlat lakvatten från avfallsupplag". RVF Rapport Nr 1.
- Tong, A.Y.C., Braund, R., Warren, D.S. and Peake, B.M.: "TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals – a review". Central European Journal of Chemistry 10:4 (2012) 989-1027.
- Wahlberg, C., Björlenius, B. och Paxéus, N.: "Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö". Rapport från Stockholm Vatten 2010. ISBN 978-91-633-6642-0.

Bilaga 1

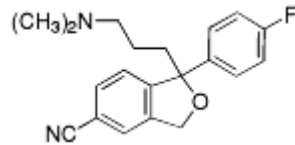
Karbamazepin (antiepileptika)



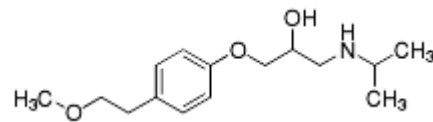
Ciprofloxacin (antibiotika)



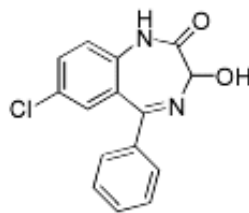
Citalopram (antidepressivt)



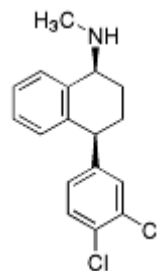
Metoprolol (betablockerare)



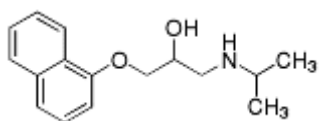
Oxazepam (lugnande)



Sertralin (antidepressivt)



Propranolol (betablockerare)



Bilaga 2

Datum	21/10- 27/10 2011			25/11- 1/12 2011		
	In	Ut	% genom- brott	In	Ut	% genom- brott
m ³ /kg kol	45	45		49	49	
Atenolol	300	<6.6	<2.2	270	<6.6	<2.4
Bisoprolol	30	<15	<50	33	<15	<45
Caffeine	34	50	147	130	38	29
Carbamazepine	440	4.9	1.1	490	5.2	1.1
Ciprofloxacin	200	<26	<13	210	<26	<12
Citalopram	170	<5.2	<3.1	170	<5.2	<3.1
Diclofenac	390	22	5.6	440	18	4.1
Furosemide	660	12	1.8	670	15	2.2
Hydrochlorothiazide	1150	28	2.4	1200	26	2.2
Ibuprofen	13	<7.2	<55	19	<7.2	<38
Ketoprofen	52	<7.7	<15	83	<7.7	<9.3
Metoprolol	1490	<6.1	<0.4	1670	<6.1	<0.4
Naproxen	9.9	<4.3	<43	31	<4.3	<14
Oxazepam	420	<14	<3.3	480	<14	<2.9
Propranolol	68	<3.1	<4.6	70	<3.1	<4.4
Sertralin	<2.2	<2.2		<2.2	<2.2	
Sulfamethoxazole	79	<8.7	<11	79	<8.7	<11
Trimetoprim	31	<3.3	<11	29	<3.3	<11
Warfarin	<2.3	<2.3		<2.3	<2.3	
Amlodipine	<21	<21		<21	<21	
Doxycycline						
Enalapril	<12	<12		<12	<12	
Estradiol	<19	<19		<19	<19	
Estriol	<11	<11		<11	<11	
Estrone	<8.7	<8.7		<8.7	<8.7	
Ethinylestradiol	<31	<31		<31	<31	
Finasteride	<14	<14		<14	<14	
Ketoconazole						
Norethindrone	<41	<41		<41	<41	
Norfloxacin	32	<28	<88	56	37	66
Paracetamol	62	<5.6	<9	75	<5.6	<7.5

Progesterone	<3.0	<3.0		<3.0	<3.0	
Ramipril	<12	<12		<12	<12	
Ranitidine	53	<8.9	<17	74	<8.9	<12
Simvastatin	<28	<28		<28	<28	
Terbutaline	<7.2	<7.2		<7.2	<7.2	
Tetracycline						

< för halt betyder rapporteringsgräns, verklig halt är lägre

< för % genombrott betyder att genombrottet är lägre än angivet värde

Datum	28/6- 4/7 2012			4- 13/7 2012		
	In	Ut	% genom- brott	In	Ut	% genom- brott
m ³ /kg kol	69	69		70	70	
Atenolol	14	<1.5	<11	10	<1.5	<15
Bisoprolol	17	<1.8	<11	20	<1.8	<8.9
Caffeine	15	11	75	21	16	74
Carbamazepine	344	63	18	500	74	15
Ciprofloxacin	152	27	18	436	27	6.3
Citalopram	194	18	9.3	205	18	9.0
Diclofenac	166	44	27	215	45	21
Furosemide	201	45	22	218	44	20
Hydrochlorothiazide	366	77	21	494	82	17
Ibuprofen	44	13	30	49	11	23
Ketoprofen	20	<5.3	<26	9.2	<5.3	<58
Metoprolol	925	93	10	1260	108	8.5
Naproxen	30	8.8	30	10	3.9	38
Oxazepam	344	82	24	381	86	22
Propranolol	64	<1.5	<2.3	79	<1.5	<1.9
Sertralin	9.0	<1.0	<11	18.5	<1.0	<5.4
Sulfamethoxazole	17	5.5	32	19	5.9	31
Trimetoprim	19	<3.3	<17	14	<3.3	<24
Warfarin	4.0	1.5	37	5.6	2.1	38
Amlodipine	<14	<14		<14	<14	
Doxycycline	<24	<24		<24	<24	
Enalapril	<14	<14		<14	<14	
Estradiol	<100	<100		<100	<100	
Estriol	<67	<67		<67	<67	
Estrone	<30	<30		<30	<30	
Ethinylestradiol	<200	<200		<200	<200	
Finasteride	<7.0	<7.0		<7.0	<7.0	
Ketoconazole	<11	<11		<11	<11	
Norethindrone	<50	<50		<50	<50	
Norfloxacin	<58	<58		<58	<58	
Paracetamol	<30	<30		<30	<30	
Progesterone	<40	<40		<40	<40	

Ramipril	<12	<12	<12	<12
Ranitidine	<20	<20	<20	<20
Simvastatin	<16	<16	<16	<16
Terbutaline	<13	<13	<13	<13
Tetracycline	<25	<25	<25	<25

< för halt betyder rapporteringsgräns, verklig halt är lägre

< för % genombrott betyder att genombrottet är lägre än angivet värde

Ingen intern standard tillsatt före upparbetning,
utbytesdata från tidigare analyser använda