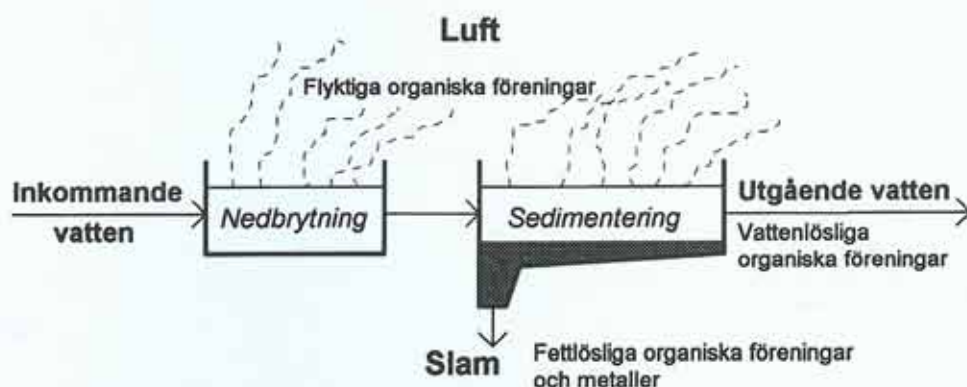


Rening av avlopps- slam från tungmetal- ler och organiska miljöfarliga ämnen

***Erik Levlin
Lars Westlund
Bengt Hultman***



R A P P O R T

1996 • 08

VAVFORSK

VAV

VA-FORSK

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

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

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

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

Hans Mattsson, ordförande	Södertälje
Professor Peter Balmér	GRYAAB, Göteborg
Driftchef Sture Bergström	Gatukontoret, Skellefteå
Kommunalsråd Nina Jarlbäck	Eskilstuna
Tekn. chef Peeter Maripuu	Lysekil
Ledamot i KS o KF Håkan Mattsson	Ystad
Ledamot i KS Åsa Möller	Sundsvall
VA-chef Bengt L Persson	VA-verket Malmö
Sektionschef Jan Söderström	Sv kommunförbundet
VD Håkan Westerlund	VAV

Forskningschef Jan Falk, sekreterare VAV

Författarna är ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande VAVs ståndpunkt.

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

Rening av avlopps- slam från tungmetal- ler och organiska miljöfarliga ämnen

Erik Levlin

Lars Westlund

Bengt Hultman

R A P P O R T

1996 ● 08

 VAV-FORSK

VAV

VA-FORSKs rapportserie

Rapportens titel:	Rening av avloppsslam från tungmetaller och organiska miljöfarliga ämnen
Title of the report:	Removal of heavy metals and toxic organic compounds from sewage sludge
Rapportens beteckning Nr i VA-FORSK-serien:	1996-08
ISSN-nummer:	1102-5638
ISBN-nummer:	91-88392-99-6
Författare:	Erik Levlín, KTH, Vattenvårdsteknik, Lars Westlund, KTH, Vattenvårdsteknik, Bengt Hultman, KTH, Vattenvårdsteknik
Utgivare:	Svenska Vatten- och Avloppsverksföreningen, VAV
VA-FORSK projekt nr:	90-103
Projektets namn:	Rening av slam
Projektets finansiering:	VA-FORSK
Rapporten beställs från:	Svensk Byggtjänst, Litteraturtjänst, 171 88 Solna, tel 08-734 51 00
Rapportens omfattning Sidantal:	50
Format:	A4
Upplaga:	1200
Sökord:	Avloppsslam, tungmetaller, organiska miljögifter, behandlingsmetoder
Keywords:	Sewage sludge, heavy metals, organic pollutants, treatment methods
Sammandrag:	Rapporten beskriver olika metoder för att avlägsna organiska miljöföroreningar i avloppsslam. Rening av slam från tungmetaller kan utföras dels genom lakning med syra, mikrobiellt med svaveloxiderande eller järnoxiderande bakterier eller med magnetisk jonbytare.
Abstract:	The report describes different methods for the removal of organic toxic compounds in sewage sludge. Removal of heavy metals can be performed by leaching with acids, with sulphur or iron oxidizing bacteria, or with a magnetic iron exchanger.
Målgrupper:	Kommunala VA-tekniska förvaltningar Miljövårdsmyndigheter Konsulter inom VA-branschen
Utgivningsår:	1996
Pris 1996:	110 kr, exkl moms

Sammanfattning

Det största problemet med utläggning av avloppsslam på jordbruksmark är slammets innehåll av tungmetaller medan de organiska gifterna utgör ett mindre men mer komplext problem. Riskerna vid användning av slam som jordförbättringsmedel orsakat av innehållet av organiska gifter bedöms som relativt små. Halterna är små jämfört med kontaminering via atmosfäriskt nedfall med undantag av p-nonylfenol.

I dagsläget används inga metoder för att selektivt avlägsna miljöfarliga organiska ämnen i kommunalt avloppsslam. I denna rapport beskrivs tänkbara metoder att destruera organiska miljöföroreningar. Redovisningen är på inget sätt en fullständig beskrivning av alla processer på marknaden, utan har som mål att exemplifiera olika typer av metoder som kan komma i fråga.

Slamanvändning på mark är en metod som ger bra förutsättningar för ett naturligt oskadliggörande av dessa ämnen. Nedbrytbarheten i mark är god för de flesta ämnen med undantag av vissa PCB-föreningar och dioxiner. Inarbetning av slam i jord är en metod som används för att behandla olika typer av industriavfall. De ämnen som inte bryts ner binds hårt till marken och inget eller ringa växtupptag sker. PCB kan dock tas upp av maskar, vilka i sin tur utgör föda för högre organismer.

Rening av avloppsslam från tungmetaller kan åstadkommas genom syralakning. Utfällda metaller i slammet löses upp med syra varefter den metallhaltiga lösningen separeras från slammet. För att metallerna skall bli lösliga krävs att pH sänks till 2. Upplösningen av metaller kan ske genom tillsats av syra, eller mikrobiellt med hjälp av svavel- eller järnoxiderande bakterier. Vid mikrobiell svaveloxidation tillsätts svavel till slammet, som av bakterierna oxideras till svavelsyra. Vid bakteriell järnoxidation tillsätts järn(II)sulfat till slammet, varefter slammet genom tillsats av svavelsyra initialt försuras till pH 4. Bakterierna oxiderar därvid tvåvärt järn till trevärt järn, som bildar svårlösliga oxider och därmed sänker pH-värdet. Mikrobiell lakning med tillsats av svavel ger större upplösning av metaller från slammet än mikrobiell lakning med järnsulfat.

Avskiljning av metaller från avloppsslam kan även utföras med magnetisk jonbytare, som efter att ha tagit upp metallerna separeras från slammet med hjälp av en magnetisk trumma. Rening av avloppsslam från tungmetaller med termisk hydrolys, tillsats av syra vid förhöjt tryck och temperatur, kan förutom rening från metaller även ge positiva effekter på slammets avvattningsegenskaper samt möjlighet att återvinna fosfat och att använda slammet som kolkälla vid denitrifikation eller biologisk fosforreduktion.

Summary

The largest problem with spreading of sewage sludge on agricultural land is the heavy metal content of the sludge. The toxic organic compounds are a less important but are a more complex problem. The hazard with spreading sludge on agricultural land due to the content of toxic organic compounds is estimated to be relatively small. The amounts supplied are less than the contribution through atmospheric fallout.

Today no methods are used for selective removal of environmental hazardous contaminants in municipal sewage sludge. In this report, possible methods of removal are proposed. The report does not include all available processes. The goal is instead to exemplify different types of possible methods.

Spreading of sewage sludge on soil is a method which offers good possibilities for natural destruction of these contaminants. The destruction in soil is good for most substances with the exception of some PCB compounds and dioxins. Mixing with soil is a method that is used for treatment of different types of industrial waste. The compounds that are not destroyed are firmly bound to the soil and the uptake by plants is small or neglectable. However, there may be PCB uptake by worms, which are in turn eaten by larger predators.

Removal of heavy metals from sewage sludge can be accomplished by acid leaching. Precipitated metals in the sludge are dissolved by the addition of acids. For metal dissolution the pH-value must be lower than 2. Metals may be dissolved either by the addition of acids or microbiologically with sulphur or iron oxidising bacteria. In microbial sulphur oxidation sulphur is added and is oxidised by bacteria to sulphuric acid. In microbial iron oxidation iron (II) sulphide is added to the sludge after decreasing the pH-level to 4 by adding sulphuric acid. Iron (II) is oxidised by the bacteria to iron (III), which is deposited as precipitated hydroxides, thus further decreasing the pH-level. with acid. Microbial leaching with sulphur addition results in a larger dissolution of metals than with the addition of iron sulphate.

Metals can also be removed from sewage sludge by use of a magnetic ion exchanger. After uptake of the metal ions the ion exchanger is separated from the sludge with a magnetic drum. Removal of heavy metals from sewage sludge with thermal hydrolysis can, in addition to the removal of heavy metals, give positive effects on the dewatering properties of the sludge. It is also possible to recover phosphate and to use the hydrolysed sludge as a carbon source in denitrification and biological phosphorus removal.

Förord

Avloppsvattenhantering bör utformas som ett kretslopp där olika resurser skall kunna återföras. Det är därför naturligt att finna vägar att utnyttja slammet som en resurs för t ex jordbruket. Ett hinder för denna slamanvändning har varit frågan om slammets innehåll av metaller, organiska miljögifter och patogener skulle kunna innebära risker för konsumenterna. Framgångsrika åtgärder har redan vidtagits med att i betydande grad minska slammets innehåll av skadliga ämnen genom förbättrad industrikontroll och upplysningsverksamhet till konsumenterna.

I denna rapport undersöks möjligheter att ytterligare minska ett slams innehåll av tungmetaller och miljöfarliga organiska ämnen. Med en sådan teknik skulle möjligheterna förbättras att utnyttja slammet t ex för jordbruksändamål. Ett annat tillämpningsområde är att separera slammet i en liten del med miljöfarliga ämnen, som kan deponeras på ett kontrollerat sätt eller inneslutas t ex vid tegelframställning, och att olika produkter framställs från det övriga slammet.

Studien har baserats på litteratur och har genomförts av Erik Levlin och Bengt Hultman vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, och av Lars Westlund i samband med en projektanställning vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH. Ansvarig för projektets genomförande har varit Bengt Hultman.

Stockholm i augusti 1996

Bengt Hultman

Innehållsförteckning

1. Inledning	1
1.1 Användning av slam	1
1.2 Risker med slam användning på jordbruksmark	2
1.3 Gränsvärden för miljöfarliga ämnen i slam	3
2. Avlägsnande av organiska miljöfarliga ämnen från slam	5
2.1 Förekomst av organiska miljöfarliga ämnen	5
2.2 Sönderdelning av slammets organiska innehåll	6
2.2.1 Redoxreaktioner	7
2.2.2 Våtoxideration	8
2.2.3 Hydrolys	10
2.3 Selektiv destruering	10
2.3.1 Fotokemisk destruktion	10
2.3.2 Joniserande strålning	12
2.3.3 Kemiska metoder	12
2.4 Biologisk rening	13
2.4.1 Nedbrytning av gifter i reningsverket	14
2.4.2 Inarbetningsområden	15
2.4.3 Kompostering	16
2.5 Metoder för fraktionering	17
3. Avlägsnande av tungmetaller från slam	18
3.1 Förekomst av tungmetaller	18
3.2 Översikt av teknik	20
3.3 Metallupplösning med syra	20
3.4 Mikrobiell metallupplösning	22
3.4.1 Mikrobiell järnoxideration	22
3.4.2 Mikrobiell svaveloxideration	23
3.5 Separering av upplöst metall	23
3.5.1 Metoder för separering	23
3.5.2 Elektrisk separering	24
3.5.3 Extraktion med magnetisk jonbytare	24
3.6 Utvärdering	25
3.6.1 Jämförande studie	25
3.6.2 Slambehandling med termisk syrahydrolys	26
4. Bedömning av möjligheter att rena avloppsslam	28
4.1 Olika sidoeffekter av reningsmetoder för avloppsslam	28
4.2 Utveckling av nya system för slambehandling	29
5. Slutsatser	31
6. Referenser	32

1. Inledning

1.1 Användning av slam

Återföring av kommunalt avloppsslam på åkermark är ur ekologisk synvinkel den bästa återvinningsmetoden, men slammets innehåll av tungmetaller och organiska miljögifter har gett upphov till oro över riskerna. Slammets innehåll av tungmetaller kan skapa problem vid utläggning av avloppsslam på jordbruksmark (Legret 1993), medan de organiska miljögifterna sannolikt utgör ett mindre problem.

De kommunala avloppsreningsverken i Sverige producerar årligen ca 180 000 ton slam, räknat som torrsubstans, motsvarande ungefär 1 miljon m³ avvattnat slam. Ca 3/4 av detta slam är stabiliserat genom rötning. Tabell 1 visar disponeringen av slam i Sverige år 1988 och tabell 2 slammets ungefärliga sammansättning i procent av torrsubstans (TS).

**Tabell 1. Disponering av slam 1988
(Statens Naturvårdsverk 1989b)**

Jordbruk	35%
Skogsbruk	0%
Deponi	40%
Markbyggnad	15%
Grönområden	10%

**Tabell 2. Innehåll av organiskt
material och växtnäring [% av TS].
(Statens Naturvårdsverk 1989b)**

Organiskt material	50 %
Ammonium kväve	0,4 %
Organiskt kväve	3 %
Fosfor	2,5 %

1990 utgav Statens Naturvårdsverk allmänna råd (90:13), vars huvudinnehåll kan redovisas i följande punkter:

- Naturvårdsverkets principiella syn på spridning av olika typer av föroreningar redovisas i tabell 3. För tungmetaller, som är naturligt förekommande, men beständiga och därför kan verka i miljön under lång tid, bör det acceptabla halttillskottet genom mänsklig verksamhet relateras till den aktuella metallens naturliga halt i miljön. För metaller är målet att skapa balans mellan till- och bortförsel av metaller till jordbruksmarken oavsett källan. För slamspridning på åkermark betyder detta att det på lång sikt bör vara balans mellan tillförsel från olika källor, varav slam är en, och bortförsel med gröda och utlakning. För stabila organiska miljöfarliga ämnen är slutmålet att sådana ämnen ej bör tillföras miljön. Konsekvensen blir att en långsiktig användning av slam på jordbruksmark bara kan ske om slammet på sikt i stort sett helt befrias från sådana ämnen.
- För att långsiktigt kunna ta hand om avloppsslam är två principiella alternativ aktuella, nämligen någon form av användning på mark eller förbränning.
- Deponering av slam på upplag bör på sikt avvecklas och som delmål bör ca hälften av den volym som deponerades 1988 tas om hand på annat sätt år 2000. Deponering av slam har dock ökat från 40 % i mitten av 80-talet till 75% år 1990 (Statens Naturvårdsverk 1993b).

Tabell 3. Principiella utgångspunkter för riktvärden för olika ämnesgrupper i ekologiska system. x och y representerar olika procentvärden respektive halter och varierar beroende på aktuella ämnen (Statens Naturvårdsverk 1990).

Föroreningskategori	Utgångspunkt
Svårnedbrytbara (persistenta) organiska ämnen.	Tillskottet till miljön bör vara noll.
Tungmetaller och andra sällsynta grundämnen.	Tillskottet till miljön bör inte överstiga x% av den naturliga halten.
Koldioxid och andra naturliga gaser med växthuseffekt.	Tillskottet till miljön bör inte överstiga x% av den naturliga halten.
Alla övriga ämnen.	Halten i miljön bör inte överstiga y%.

För att minska slammets innehåll av miljöfarliga ämnen bör problemet angripas vid källan genom:

- Ökad kontroll och hårdare krav för industrier anslutna till kommunala reningsverk.
- Minskning av användningen och cirkulationen av miljöfarliga ämnen i samhället.
- Intensifierad information till hushållen om möjligheten att välja mindre farliga produkter.
- Separat behandling och utsläpp av visst industrispillvatten, dagvatten och dränvatten från avfallsupplag.

En eventuell reningsmetod för slam bör främst innefatta borttagande av tungmetaller men även möjligheten att ta bort organiska miljögifter kan vara av intresse. Slamreningens övriga effekter på slammet som avvattningssegenskaper, sterilisering av slammet från patogena bakterier, möjligheten att återvinna fosfat och att använda slammet som kolkälla vid denitrifikation och biologisk fosforreduktion bör även beaktas vid val av metod för slamrening.

1.2 Risker med slamanvändning på jordbruksmark

Återcirkulering av avloppets organiska material och näringsinnehåll till jordbruket är ett sätt att sluta det naturliga kretsloppet vad gäller flödet av näring från och till åkermarken. Tillförsel av mullbildande organiskt material är nödvändigt för att jordbruksmarken ska behålla sin produktivitet på lång sikt. Mullbildande ämnen gör att marken bevarar en för grödan gynnsam struktur och får en god ventilerande förmåga. De motverkar dessutom att åkermarken blir alltför kompakt och ger livsbetingelser för en rik mikroflora. Detta gör att grödan växer bra och att skadliga organismer hålls i schack. Slam från avloppsverk kan tillföras i olika former, t ex som suspension, rötat slam, kompost, torkat slam och slam behandlat med kalk. Slammen kommer därmed att variera betydligt med hänsyn till sjukdomsalstrande mikroorganismer, lukt och lämpliga sätt att lagra och sprida slammet (Burnham m fl 1992).

Riskerna vid användning av slam som jordförbättringsmedel orsakat av innehållet av organiska gifter bedöms dock som relativt små (Statens Naturvårdsverk 1993a, 1992, Balmér 1985 och

Lindsay 1982). Slamanvändning på mark är en metod som ger bra förutsättningar för ett naturligt oskadliggörande av dessa ämnen. Nedbrytbarheten i mark är god för de flesta ämnen med undantag av vissa PCB-föreningar och dioxiner. Ämnena binds hårt till marken och inget eller ringa växtupptag sker. Halterna är små jämfört med kontaminering via atmosfäriskt nedfall, med undantag av p-nonylfenol. Motsägande uppgifter föreligger huruvida p-nonylfenol bryts ner i mark. Oavsett om p-nonylfenol har några effekter vid markanvändning måste användningen av ämnen som har denna nedbrytningsprodukt avvecklas p g a de effekter p-nonylfenol har på vattenmiljön.

Då slam sprids på mark kommer de organiska föreningarna att utsättas för ett flertal kemiska, biokemiska och fysikaliska processer. Flyktiga ämnen avgår i gasfas och fenoler och vissa aromatiska föreningar fotolyseras av solljuset. Störst betydelse har emellertid den biologiska och kemiska nedbrytningen som ombesörjs av markens mikroflora. Med tanke på den mångfald kemiska strukturer som finns bland de organiska föreningarna är det svårt att generalisera hur deras nedbrytning sker. De flesta föreningarna förefaller adsorberas till jordens organiska beståndsdelar och kan sedan på kort tid brytas ned helt eller delvis. Ett mindre antal grupper av organiska föreningar anses som svårnedbrytbara ($t_{1/2} > 10$ år), bland annat högklorerad PCB, dioxiner och vissa syntetiska polymerer.

Den största risken för att organiska ämnen i slam skall nå födoämneskedjan är att betande djur får i sig slam. Spridning av slam på betesmark är dock inte tillåten i Sverige. En möjlig spridningsväg för fettlösliga organiska ämnen i jord till djur är dock upptag via maskar, som i sin tur utgör föda för högre stående djur (Diercxens och Tarradellas 1982). Jorden passerar maskarnas matsmältningsorgan som extraherar organiska ämnen ur jorden, varvid organiska gifter kan överföras till maskarna. I en undersökning av PCB-halten hos maskar i mark som gödslats med avloppsslam uppmättes 0,65 ppm i maskarnas vävnader jämfört med 0,44 ppm i den slamgödslade marken.

1.3 Gränsvärden för miljöfarliga ämnen i slam

Förekomst och avlägsnande av metaller och organiska miljögifter i kommunala avloppsverk har bl a diskuterats av Berg (1985), Ekedahl (1987), Holmström (1989b) och Hultman (1987a och 1987b). Gschwind m fl (1992) redovisar i en omfattande litteraturoversikt förekomst av miljöfarliga ämnen i slam från kommunala avloppsverk. Studien baseras främst på data från avloppsverk i USA. Förekomst av olika flyktiga organiska ämnen i rötslam i England beskrivs av Wilson m fl (1994). Olika kontrollåtgärder för specifika vattenföreningar diskuteras i en rapport från OECD (1982).

För att minska tillförseln av miljöfarliga ämnen från slammet har Naturvårdsverket utfärdat förordningar för tillåtna metallhalter. I förordningen 1985:840 (reviderad 1993:1271) redovisas gränsvärden för högsta tillåtna halter i slammet av de tungmetaller som anses vara av särskild betydelse (tabell 4). 1994 utfärdades även föreskrifter (SNFS 1994:2) med gränsvärden för mängden metall som får tillföras marken genom slamgödsling (tabell 5). Gränsvärdena avser genomsnitt räknat för en sjuårsperiod. För koppar gäller att upp till dubbla halterna kan godtas, om det kan visas att den aktuella marken där slam ska spridas behöver koppartillskott.

När det gäller oönskade organiska ämnen i slam har Naturvårdsverket efter en omfattande genomgång (Statens Naturvårdsverk 1993a, 1992) bedömt att de inte innebär någon

Tabell 4. Gränsvärden för metaller i slam avsett för jordbruksanvändning och grönytor i mg/kg TS (Statens Naturvårdsverk m fl 1995).

Metall	Gränsvärde
Bly Pb	100
Kadmium Cd	2
Koppar Cu	600
Krom Cr	100
Kvicksilver Hg	2,5
Nickel Ni	50
Zink Zn	800

Tabell 5. Gränsvärden för mängd metall som får tillföras åkermark genom slamgödsling i g/ha,år (Statens Naturvårdsverk m fl 1995).

	År 1995	År 2000
Pb	100	25
Cd	1,75	0,75
Cu	600	300
Cr	100	40
Hg	2,5	1,5
Ni	50	25
Zn	800	600

betydelsefull påverkan eller risk för människor och miljö. Analystekniska svårigheter gör det dock mer komplicerat att bedöma riskerna. Då det inte kan uteslutas att det kan finnas okända risker eller obedömda ämnen i slammet krävs dock vissa försiktighetsåtgärder.

För organiska miljöfarliga ämnen används några ämnen som indikatorämnen, då det inte går att mäta alla ämnen. Allt slam skall regelbundet analyseras med avseende på dessa i tabell 6 redovisade ämnena (SNFS 1990:4 MS 24; Allmänna råd 90:7). Halterna av dessa ämnen i slam som skall användas i jordbruket bör inte vara högre än i av Statens Naturvårdsverk, VAV och Lantbrukarnas riksförbund (Statens Naturvårdsverk m fl 1995) gemensamt antagna riktvärden (tabell 7). För summa PCB som är ett årsmedelvärde gäller dessutom att ett enstaka prov inte får överstiga 1,0 mg/kg TS och av 12 prover får högst 3 överstiga 0,4 mg/kg TS.

Tabell 7. Frivillig överenskommelse om gränsvärden för de organiska föroreningarna i tabell 6 i slam avsett för jordbruksanvändning i mg/kg TS (Statens Naturvårdsverk m fl 1995).

Organiskt ämne	Gränsvärde
Nonylfenol	100*
Toluen	5,0
Summa PAH	3,0
Summa PCB	0,4**

* 1997 sänks gränsvärdet till 50 mg/kg TS

** årsmedelvärde

Tabell 6. Organiska miljögifter som bör analyseras av reningsverken.

Polyklorerade bifenyler (PCB). 7 st.

2,4,4' - triklorbifenyl	IUPAC 28
2,2',5,5' - tetraklorbifenyl	IUPAC 52
2,2',4,5,5' - pentaklorbifenyl	IUPAC 101
2,3',4,4',5 - pentaklorbifenyl	IUPAC 118
2,2',3,4,4',5 - hexaklorbifenyl	IUPAC 138
2,2',4,4',5,5' - hexaklorbifenyl	IUPAC 153
2,2',3,4,4',5,5' - heptaklorbifenyl	IUPAC 180

Polyaromatiska kolväten (PAH). 6 st.

Fluoranten
Benso(b)fluoranten
Benso(k)fluoranten
Benso(a)pyren
Indeno(1,2,3-cd)pyren
Benso(ghi)perylen

p - nonylfenol, med grenad nonylkedja

Toluen

2. Avlägsnande av organiska miljöfarliga ämnen från slam

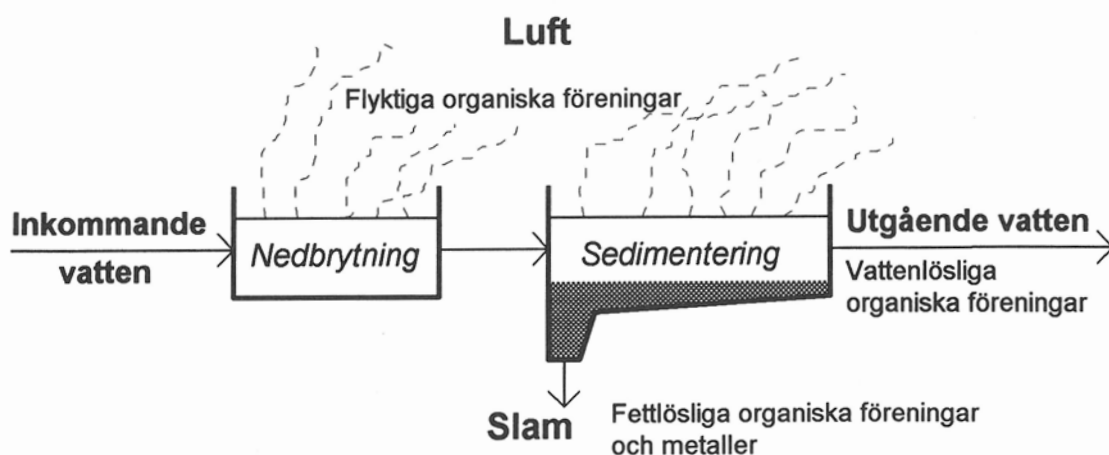
2.1 Förekomst av organiska miljöfarliga ämnen

Av 6 miljoner registrerade organiska kemiska ämnen används i västvärlden omkring 10 000 – 20 000 i större utsträckning (Statens Naturvårdsverk 1989b). Deras användning och utsläpp från industrier och hushåll till vatten och luft leder till att de så småningom når reningsverk, med potentiell risk för att anrikas i slam. Förekomst och koncentration av organiska föroreningar varierar starkt beroende på anslutningarna till reningsverket (Gschwind m fl 1992). Följande källor är relevanta:

- Hushållsspillvatten
- Industrispillvatten (såväl större som småskalig industri t ex verkstäder, kemtvättar, tryckerier mm)
- Dagvatten (bland annat luftföroreningar som deponerats och spolats med av regnvatten)

Vid en undersökning i Göteborg var hushållens relativa bidrag störst vad avser fenol, m/p-kreosol, dietylfталat, butylenbensylftalat, tri-n-butylfosfat och bromdiklormetan (Statens Naturvårdsverk 1992). Betydligt fler typer av organiska föroreningar detekterades i industri-spillvattnet. De flesta ämnena fanns dock i låga koncentrationer. Förekomsten var mycket oregelbunden och koncentrationen för vissa ämnen kunde variera med en faktor på 300 till 350 gånger. Detta tyder på att det rör sig om tillfälliga utsläpp av mindre mängder miljöfarliga kemikalier som borde tas om hand på annat vis.

Figur 1 visar flödet av organiska föroreningar och metaller i ett avloppsverk (Hultman 1987b och Govind m fl 1991). Flyktiga organiska miljöföroreningar avgår i regel till gasfasen i reningsverket. Vattenlösliga föroreningar följer med det renade avloppsvattnet. Icke flyktiga organiska miljöföroreningar är i regel fettlösliga och adsorberas lätt till suspenderat organiskt material. De anrikas därmed i slammet som kan innehålla upp till 5 000 – 20 000 gånger högre koncentrationer av föroreningen än inkommande vatten. Ur vattenreningssynpunkt är detta positivt, eftersom målet är att släppa ut ett renat vatten till recipienten. Risker uppkommer dock vid användning av avloppsslammet.



Figur 1. Flödet av organiska föreningar och metaller i ett avloppsverk.

I denna rapport beskrivs tänkbara metoder att destruera organiska miljöföroreningar i kommunalt avloppsslam. Redovisningen är inte en heltäckande beskrivning av alla processer på marknaden, utan har som mål att exemplifiera olika typer av metoder som kan komma i fråga. Inom områdena för rening av toxiskt avfall från industrier samt sanering av kontaminerad mark finns ett flertal metoder för destruktions och separation av organiska miljögifter (Noyes 1991). En utvärdering av dessa metoders applicerbarhet på kommunalt avloppsslam är dock svår att göra p g a att slammet inte passar in i något av dessa fack. Vid behandling av toxiska organiska substanser från industrier, är avfallets sammansättning i förhållande till avloppsslam relativt okomplicerat. Metoderna är vanligen utvecklade för specifika avfallstyper och reningen sker i regel till hög kostnad. Slammets höga koncentration av icke miljöfarliga organiska föreningar, låga koncentration av miljöfarliga organiska föreningar, höga torrsubstans och stora volym kräver däremot en enkel och billig behandlingsmetod. Slam kan inte likställas med jord som kontamineras av organiska miljöföroreningar. Jord har i jämförelse med slam, en låg andel organiskt material, en låg vattenhållande förmåga samt en betydligt större andel torrsubstans.

I dagsläget används inga metoder att separera eller destruera miljöfarliga organiska ämnen i kommunalt avloppsslam så att restprodukten lättare kan nyttjas för gödsling av jordbruksmark. Oavsett om de kommunala reningsverken i framtiden kan sänka halterna av organiska miljöföroreningar i inkommande vatten, skulle sådana metoder vara värdefulla för att säkerställa en garanterat riskfri slamgödsling av åkermark. Om målet med slambehandlingen är att recirkulera produkten till jordbruksmark utan risk för att slammet är kontaminerat av organiska miljögifter, finns det teoretiskt tre möjliga vägar att gå:

- 1, Att sönderdela slammets organiska del (kapitel 2.2) det vill säga både toxiska och icke toxiska substanser, till mindre, biologiskt lätt nedbrytbara föreningar, som sedan kan användas som substrat i en biologisk process. Ett användningsområde är att återföra det sönderdelade slammet till reningsverket, ett annat att nyttja en extern biologisk process för produktion av ett rent slam utan innehåll av organiska miljögifter.
- 2, Att selektivt destruera organiska miljögifter, antingen med kemiska metoder (kapitel 2.3) eller med naturliga biologiska (kapitel 2.4) utan att några andra giftiga ämnen bildas.
- 3, Att fraktionera slammet (kapitel 2.5) i en giftfri och giftig fraktion, där den första riskfritt kan läggas på åkermark, och den senare kan destrueras.

2.2 Sönderdelning av slammets organiska innehåll

Förbränning är en alternativ metod för behandling av slam (Holmström 1989a). Vid förbränning som är en exoterm reaktion, oxideras slammet med syre vid hög temperatur, varvid den organiska delen sönderdelas till koldioxid och vatten. Om slammet i stället utsätts för en mildare sönderdelningsprocess till exempel oxidation eller reduktion med hjälp av ett reduktions-/oxidationsmedel, våtoxideration, hydrolys, joniserande strålning, fotokemisk nedbrytning eller kombinationer av dessa, blir slutprodukten en blandning av organiska föreningar med lägre molekylvikt. Om inga nya toxiska föreningar bildas eller tillsätts och slammets toxiska föreningar bryts ned, erhålls en giftfri suspension av lätt nedbrytbara organiska föreningar samt löst och fast oorganiskt material, som kan vidarebehandlas.

2.2.1 Redoxreaktioner

Reduktions- och oxidationsreaktioner (redoxreaktioner) kan användas för att minska eller eliminera giftigheten hos många organiska föreningar (Hultman 1982, Hackman 1978). Majoriteten av alla organiska föreningar som fenoler, cyanider och bensen kan destrueras genom oxidativ behandling. Klororganiska föreningar (PCB) och omättade kolväten kan destrueras genom reduktiv behandling. En redoxreaktion utförs genom att tillsätta ett oxidations- eller reduktionsmedel. Vanligen nyttjas oxidationsmedel på att reduktionsmedel i regel är för reaktiva. Vanliga oxidationsmedel är ozon, ozon i kombination med UV-ljus, hypoklorit, väteperoxid, klordioxid och natriumpermanganat. Som reduktionsmedel kan järnsulfat (tvåvärt järn), natriumsulfit, svaveldioxid, aluminium, zink eller natriumborhydrid användas. Till skillnad från t ex enzymatisk oxidation/reduktion är redoxreaktioner ospecifika. Detta innebär att redoxmedlet kommer att reagera med alla föreningar som kan oxideras eller reduceras. Kemikalieförbrukningen blir således stor om slammet innehåller stora mängder lätt oxiderbart/reducerbart material. För att erhålla en optimal reaktion mellan reagenset och önskade föreningar krävs:

- Att kontakten mellan reaktanterna är tillfredsställande, d v s att omrörningen är god vilket kan vara svårt att uppnå i en slurry.
- Att optimalt pH-värde används.

Vilka produkter som bildas vid oxidation eller reduktion av kommunalt avloppsslam är svårt att förutse. Studier av redoxbehandling av avloppsslam saknas men förmodligen kan man räkna med följande effekter:

- Mobiliteten och eventuellt känsligheten för biologisk nedbrytning av de organiska miljögifterna kommer att öka på grund av att den matris som adsorberar dessa föreningar bryts ned. Vissa oorganiska miljögifters mobilitet kommer att öka av samma anledning, samt på grund av oxidationstalsändringar.
- Vissa organiska miljögifter kommer att modifieras eller brytas ned. Modifieringen leder till ökad bildning av biologiskt lättnedbrytbara eller oskadliga föreningar.
- Nya toxiska föreningar kan bildas. Som exempel kan nämnas att oxidation av krom(III) leder till att betydligt giftigare krom(VI) bildas. Ett annat exempel är oxidation av organiskt material med klorgas eller hypoklorit som kan leda till att klororganiska föreningar bildas.
- Cellerna i slammet kommer att lysa (spricka) vilket medför att cellvätska kan diffundera ut ur cellen till omgivande lösning och slammets avvattningssegenskaper kommer därmed att förbättras.

Av de uppräknade oxidationsmedlen är väteperoxid och kaliumpermanganat tänkbara ämnen för oxidation av avloppsslam. Båda är starkt oxiderande och väteperoxid har den stora fördelen att i sig inte tillföra något oönskat ämne (som t ex klor i hypoklorit) till slammet. Ozon är ett mycket starkt oxidationsmedel som bland annat kan oxidera PCB men framställningskostnaden och de hanteringsproblem som uppstår på grund av att ozon är en mycket giftig gas gör att kostnaderna blir för stora om stora mängder lätt oxiderbart material är närvarande. Däremot skulle ozon eventuellt kunna nyttjas som en sekundär oxidant för att avlägsna

högklorerade aromater. Väteperoxid har tidigare använts för oxidation av sulfider, merkap-
taner, cyanider samt fenoler och andra bensenderivat i vattenreningssammanhang. Oxidationen
kräver närvaro av katalysator till exempel järnsulfat (Fentons reagens). Kaliumpermanganat är
ett svagare oxidationsmedel som vid oxidationen reduceras till fast mangandioxid (brunsten). I
vattenreningsprocesser avlägsnas brunstenen med hjälp av sedimentering eller filtrering. Om
slam oxideras med kaliumpermanganat måste man dock acceptera att brunsten ingår i
slutprodukten.

Reduktionsmedel används i huvudsak för att reducera krom(VI), bly och kvicksilver i olika
typer av industriavfall.

2.2.2 Våtoxidation

Våtoxidation eller våtförbränning är en oxidationsprocess som sker i vätskefas (vatten). Den
bygger på att organiskt material oxideras spontant vid högt tryck och temperatur i närvaro av
syre. Processen kan betraktas som ett alternativ till förbränning och är speciellt lämpad för
behandling av vätskeformade avfall som är för utspädda för att förbrännas, men för giftiga för
att behandlas biologiskt. Oxidationens effektivitet beror av vilket tryck, temperatur, syretill-
försel och uppehållstid som används i processen. Vid superkritiskt tillstånd (temp. > 390 °C och
tryck > 22,1 MPa för vatten) är alla gaser fullständigt lösliga i vattenfasen och oxidationen är
snabb och fullständig (Modell m fl 1992). Fördelarna med våtförbränning jämfört med vanlig
förbränning är flera:

- Ingen indunstning eller avvattnning krävs.
- Ingen rökgas och flygaska bildas.
- Systemet avlägsnar även SO_x och NO_x som stannar i vätskefasen.

Nackdelarna är att stora krav ställs på material och processutrustning samt att högklorerade
organiska föreningar (PCB) kan vara svåra att oxidera. Processen är känd sedan 40-talet och
har tidigare används för behandling av avloppsslam. Den så kallade Zimpro-processen
(Zimmerman 1958) arbetar vid en temperatur av ca 200°C, ett tryck av 2 MPa och med luft
som syrekälla. Den ger ca 10% COD reduktion men slammets celler lyserar, vilket medför att
slammets avvattningssegenskaper förbättras avsevärt.

Våtförbränning kan även ske med komprimerad luft som oxidationsmedel (Noyes 1991, kap.
13.10.7). Oxidationen är exoterm och vid COD värden över 20 000 mg/l är processen
självförsörjande med avseende på värme och ger till och med ett visst energiöverskott i form
av ånga. Oxidationen utförs i en kontinuerlig tubreaktor. Inkommande medie blandas med luft
och förvärms i en värmeväxlare. I reaktorn höjs temperaturen ytterligare p g a den exoterma
oxidationen och utgående medie återförs till värmeväxlaren före det att icke kondenserade
gaser (i huvudsak luft och koldioxid) separeras från vätskefasen. Få data från
fullskalanläggningar har publicerats men de enheter som tagits i drift har en kapacitet på
mellan 25 l/min och 11 m³/min och uppehållstiden är ca 60 minuter. Vilken temperatur som
erfordras beror av vilka föroreningar som ska oxideras. Om högre temperaturer än 320 °C krävs
för oxidationen, kan en tillsats av katalysator i form av kopparjoner vara lämplig.

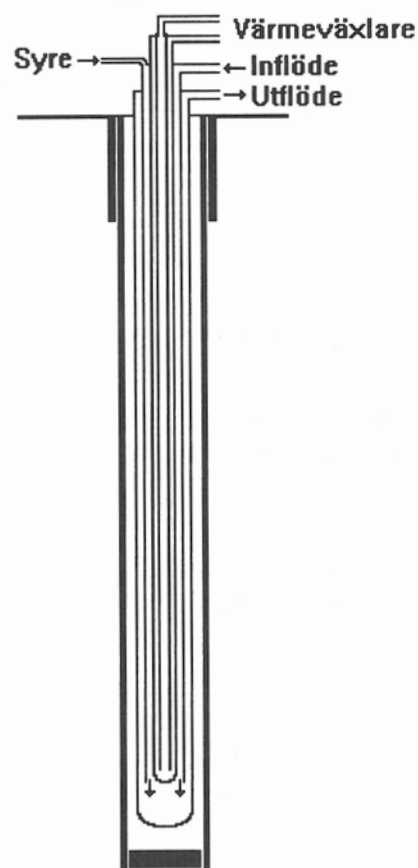
Processen är framtagen för behandling av organiska avfall som är för giftiga för att behandlas biologiskt, men är för utspädda för att förbrännas. Den fungerar dock för alla pumpbara medier. Nedan ges några exempel på medier och föreningar som går att behandla i våtförbränningsprocessen.

- Organiska halogener (tillsats av katalysator kan behövas)
- Organiskt slam
- Oorganiska/organiska cyanider
- Fenoler

Minimal och maximal koncentration av COD är ca 10 000 mg/l respektive 200 000 mg/l. Om rätt temperatur och tryck uppnås är 99%-ig destruktion av organiska miljögifter möjlig. Utgående vätskefas innehåller efter processen lågmolekylära organiska föreningar som kan brytas ned i ett biologiskt reningssteg. Gasfasen innehåller i regel inga miljöfarliga föreningar (inklusive SO_x och NO_x) men luktproblem kan uppkomma p g a aldehydbildning. Nackdelarna med våtförbränningsprocessen är att:

- Det är svårt att förutse hur långt destruktionen kan drivas. Högklorerade organiska föreningar kan t ex vara svåra att oxidera.
- Konstruktionskostnaden är hög, då högt tryck, hög temperatur och oxiderande miljö medför att höga krav måste ställas på konstruktionsmaterial och processutrustning.
- En efterföljande gasrening kan behövas för att undvika luktproblem.

I Nederländerna där det är brist på mark för slamdeponi och överskott råder på stallgödsel, har myndigheterna angivit våtoxideration som ett alternativ till konventionell slamförbränning. De Bekker och van den Berg (1989) anvisar Vertech-processen som ett tänkbart alternativ. Denna process kan betraktas som en slamdestruktions-teknik. Reaktorn består av en upp till 1500 meter lång tub, nedsänkt i ett vertikalt betonginfodrat borrhål (se figur 2). Erforderligt tryck (ca. 10 MPa) skapas av slampelaren i reaktorn. Den pumpeffekt som krävs behöver således bara täcka de friktionsförluster som uppstår i reaktorn. Reaktorutformningen medför också att nedåtgående oreagerat slam effektivt värmeväxlas mot uppåtgående behandlat slam. Den exoterma oxidationen sker med syrgas som oxidationsmedel. Värmeväxlaren som sitter i reaktorn används för uppvärmning vid uppstart samt för att styra reaktions-temperaturen och tillvarata det reaktionsvärme som bildas. Genom att optimera reaktorns längd-diameter-förhållande kan processen fås att arbeta vid optimalt tryck och temperatur.



Figur 2. Vertechreaktorn (De Bekker och van den Berg 1989)

En anläggning i full skala, för behandling av kommunalt avloppsslam, togs i bruk 1984 i Longmont, Colorado. Anläggningen har kapacitet att behandla 27 ton COD/dygn i form av slam med 2,5 – 5 % torrsubstans (TS). Arbetstrycket och temperaturen är 10 MPa respektive 275 °C. TS reduktionen uppgår till ca 70%, den bildade askan kan avvattnas till ca 65% TS och har i Longmont utnyttjats som fyllnadsmaterial i betong.

2.2.3 Hydrolyys

Hydrolyys är en kemisk reaktion där en bindning bryts i samband med att en molekyl reagerar med vatten. Hydrolysen är antingen syra- eller bas-katalyserad varför hydrolyys vanligen sker då en stark syra (HCl, H₂SO₄) eller bas (NaOH, släckt kalk) tillsätts organiskt material i närvaro av vatten. För att öka reaktionshastigheten tillförs vanligen värme. Fara med att hydrolysera organiskt material är att nya toxiska föreningar kan bildas. Ett exempel är hydrolyys av pesticiden Parathion vilket ger p-nitrofenol som produkt. Föreningar som är speciellt känsliga för hydrolyys är estrar, amider och karbamater, alla ämnesgrupper som ingår i många pesticider. En effekt som uppnås vid både syra- och bashydrolyys är att pH-värdet blir extremt surt eller basiskt, vilket medför att celler lyseras och slammet hygieniseras. Effekten utnyttjas vid slamstabilisering med kalk. Vid slambehandling genom syrahydrolyys sänks pH-värdet genom tillsats av syra (Reincke 1989, Karlsson och Göransson 1992). Inga resultat rörande degradering av organiska miljögifter nämns dock, men förmodligen sker en viss kemisk nedbrytning av dessa föreningar under hydrolysen. Mobiliteten för metaller ökar, varför slambehandling med syra avhandlas i kapitel 3.6.2 som beskriver lakning av metaller med termisk syrahydrolyys.

2.3 Selektiv destruering

Tänkbara behandlingsmetoder för selektiv destruering av organiska gifter kan indelas i tre typer nämligen fotokemiska, kemiska och biologiska. Om en kemisk metod ska fungera måste en organisk syntes kunna ske i slammet till rimlig kostnad och utan att någon toxisk substans bildas eller tillsätts. Biologiska reaktioner katalyseras av enzymer som är mer eller mindre substratspecifika. I dagsläget används i regel naturligt förekommande mikroorganismer i biologiska reningsprocesser. Kunskapen om vilka organismer som är verksamma och med vilka mekanismer biologisk nedbrytning sker är dock begränsad.

2.3.1 Fotokemisk destruktion

Fotokemisk destruktion baseras på att en molekyl absorberar strålningsenergi vid för molekylen specifika våglängder. Om absorptionen medför att molekylen sönderdelas kallas förloppet för direkt fotolys. Den stora begränsningen för alla fotokemiska metoder är att strålningen, som består av ultraviolett ljus, måste kunna penetrera mediet. Kostnaden kan även ifrågasättas om en annan strålningskälla än solen måste användas. Fotodegradering av en molekyl sker då den absorberar strålningsenergi på sådant sätt att en bindning i molekylen bryts. All energiabsorption är kvantifierad d v s en molekyl kan bara absorbera strålning av en

viss energi (våglängd). För att bryta en bindning i molekylen krävs att absorptionen sker genom att valenselektroner exciteras, vilket är en energiövergång som sker i det ultraviolette området. UV-ljus har kortare våglängd d v s större energi än blått ljus (energin ökar då våglängden minskar) men lägre energi än röntgenstrålning. Strålningen kan således bestå av solljus eller komma från en UV-lampa. Nedbrytningen kan delas in i två mekanismer:

Direkt fotolys

Absorptionen av energi leder till att miljögiftet bryts ned t ex genom deklorering eller genom att kol-kolbindningar bryts.

Fotooxidation

Ljusenergin absorberas av någon annan molekyl än miljögiftet. Denna molekyl sönderfaller till reaktiva komponenter som i sin tur reagerar med miljögiftet. Vanligen är reaktionen oxidativ. Ett exempel på fotooxidation är UV/väteperoxidbehandling där UV-ljuset absorberas av väteperoxiden som sönderfaller i starkt oxiderande hydroxylradikaler.

Direkt fotolys är selektiv, p g a att absorptionen är kvantifierad. UV-ljus med 253,7 nm våglängd från en lågtrycks-kviksilverlampa kan deklorera PCB i reducerande miljö (Noyes 1991, kap. 15.4). Vid bestrålning av PCB-beskruten betong uppnåddes 47% PCB-reduktion efter 21 timmars behandling. Fotooxidation däremot är oselektiv ty nedbrytningsmekanismen är här oxidation.

Problemet med fotokemisk destruktion, är att strålningen måste kunna penetrera mediet och nå fram till den molekyl som ska destrueras. I vätskefas får med andra ord inte lösningsmedelsmolekylerna absorbera ljus av den aktiva våglängden. För fasta material som jord kan fotodegradering endast ske i ytskiktet, men trots detta anses fotodegradering vara en av de viktigare mekanismerna vid naturlig nedbrytning av persistenta (icke biologiskt nedbrytbara) föroreningar i mark. Detta gäller framförallt för föreningar som binds starkt till jordpartiklar. Fältförsök där kontaminerad mark har frilagts och exponerats för solljus, kombinerat med harvning eller plöjning har utförts med gott resultat. Metoden är inte snabb men den är billig. Kunskapen om de komplicerade mekanismer som sker vid nedbrytning i mark är dock mycket begränsade. Experiment har dock utförts med fotolys som behandlingsalternativ för dioxin-kontaminerad mark. Med en kvicksilverlampa som strålningskälla var inom 48 timmar 90% av dioxinet nedbrutet.

För behandling av miljöfarligt avfall i vätskefas används oftast UV-ljus i kombination med något oxidationsmedel (väteperoxid och ozon). På grund av att oxidationen är ospecifik får inte koncentrationen av oxiderbart material vara för hög. Vanligen sätts övre gränsen till 1% oxiderbart material vid UV/ozonbehandling. Lösningen måste också vara klar d v s halten suspenderade partiklar måste vara låg.

Fotolys är en viktig naturlig nedbrytningsprocess framför allt för fenoler och PAH och det är möjligt att tekniken skulle kunna användas för behandling av slam.

2.3.2 Joniserande strålning

För att behandla ett slam kan olika typer av joniserande strålning användas, som gamma-strålning, röntgenstrålning och elektronstrålning (Kruger 1990). Den främsta effekten av strålning är att slammet steriliseras från virus och patogena bakterier genom att de organiska DNA-molekylerna bryts ner. Gammastrålning utsänds vid radioktivt sönderfall. De mest använda isotoperna är cobolt 60 och cesium 137. Elektronstrålning produceras genom att elektroner accelereras i en elektronkanon och röntgenstrålning genom att elektroner accelereras mot ett metallmål. Röntgenstrålning har bäst genomträngningsförmåga och gammastrålning sämst. Den nedbrytande effekten av strålningen är dock minst för röntgen och störst för gammastrålning. För att erhålla en hög grad av destruktion av organiska ämnen bör både genomträngningsförmågan vara tillräcklig och strålningens nedbrytande effekt vara hög. Geometrin för hur slammet exponeras för strålkällan och dess utformning är därvid av stor betydelse. Vid användning av gammastrålning tillkommer säkerhetsproblem med hanteringen av radioaktiva ämnen, då strålkällan inte liksom röntgen och elektronstråle kan stängas av. Elektronstrålning förefaller därför vara det bästa alternativet. De flesta toxiska organiska ämnen kan effektivt förstöras med elektronstrålning. Waite m fl (1990) har studerat användning av elektronstrålning för att bryta ner etylbensen och klorbensen i biologiskt renat avloppsvatten och erhållit en hög destruktionsgrad.

2.3.3 Kemiska metoder

Deklorering innebär att man kemiskt avlägsnar klor från klororganiska föreningar som PCB och dioxiner. Ett flertal processer finns på marknaden, men alla dessa är avsedda för behandling av petrokemiskt avfall och oljor som innehåller PCB. Forskning pågår dock för att finna lämpliga processer avsedda för behandling av bland annat PCB kontaminerad jord.

En sådan metod är KPEG-processen (Tieman m fl 1989) där reagenslösningen består av kaliumhydroxid och polyetylenglykol (PEG). Med KPEG-processen kan halterna av PCB, dibenso-p-dioxiner (PCDD) och klorerade dibensofuraner (PCDF) i jord sänkas med 99,999% eller ner till under 1 ppm för PCB och under 1 ppb för PCDD och PCDF. Resultatet uppnåddes med en satsvis laboratorieprocess och vid en temperatur av 25 – 140 °C. Fältförsök på kontaminerad jord har utförts med en mobil anläggning. Vid temperaturer mellan 130 och 300 °C uppnåddes samma destruktionsgrad som i laboratorieanläggningen. Vid toxikologiska tester har ingen giftighet hos biprodukterna kunnat fastställas. En annan process är BCD-processen. Den bygger likt KPEG metoden på att ett opolärt lösningsmedel och en bas tillsätts till avfallet. Skillnaden är att lösningsmedlet inte är polyetylenglykol vilket reducerar kostnaden för reagenset. Laborietest med BCD-processen har visat att effektiv PCB-destruktion i jord är möjlig om temperaturen är över 250 °C och uppehållstiden över 30 minuter. Metoden har även provats på sediment men kräver då, p g a sedimentets höga vatteninnehåll, att processen utförs vid ca 300°C och högt tryck. Trycksättning av reaktorn är dock inte enbart en nackdel, ty ökat tryck motverkar att lättflyktiga klorerade föreningar övergår till gasfasen.

Om avloppsslam utsätts för det tryck och temperatur som erfordras för deklorering, omvandlas det organiska materialet i slammet till olja. Denna process utnyttjas i OFS-reaktor (Oil From Sludge) som kan utvinna olja ur avloppsslam (Bridle m fl 1990). Den optimala oljeutvinningen sker vid temperaturen 450 °C, trycket 1,5 kPa och uppehållstiden 30 minuter. Den i reaktorn bildade gasen kondenseras. Av det tillförda slammet omvandlades 14% till olja. De övriga

övriga restprodukterna var 58,5% kolaska, 11,5% icke kondenserbara gaser och 15,8% reaktionsvatten. Alla tungmetaller i slammet, förutom kvicksilver och arsenik, återfanns i kolaskan. Av arseniken återfanns 47% i kolaskan och av kvicksilver 25%. För att driva reaktorn kan den bildade kolaskan förbrännas tillsammans med de icke kondenserbara gaserna. Av organiska toxiska föroreningar i slammet fanns i detekterbara mängder endast hexaklorbensen HCB och polyklorinerade bifenyl PCB. Mer än 75% av PCB och 85% av HCB i det tillförda slammet förstördes i OFS-reaktorn genom katalytisk reduktiv deklorering. Endast en mindre del PCB och HCB återfanns i den bildade oljan.

2.4 Biologisk rening

Organiska gifter kan nedbrytas genom biologiska processer. Dessa kan indelas i aeroba och anaeroba beroende på om syre är tillgängligt respektive icke tillgängligt för mikroorganismerna. Som exempel på en anaerob process kan nämnas rötning medan luftade dammar och kompostering båda är exempel på aeroba processer. Nedbrytningen i en biologiskt system utförs av ett stort antal typer av mikroorganismer (vanligen bakterier men även eukaryota celler) sammanflätade i ett komplext ekosystem. Vilka arter som är närvarande, vilka som dominerar och med vilken effektivitet nedbrytningen sker, beror förutom på syrekonzentrationen på följande miljöfaktorer:

- Näringssammansättning (mikro- och makronäringsämnen samt kolkälla)
- Vattenaktivitet och fuktighet.
- pH-värde
- Temperatur
- Förekomst av toxiska föreningar.

Olika försök har gjorts för att förutse ett organiskt ämnes nedbrytning och bygger på ämnets struktur och olika fysikalisk-kemiska egenskaper (Mani m fl 1991 och Zitko 1991). Det har tidigare ansetts att vissa miljöföroreningar, till exempel klororganiska föreningar, icke är biologiskt nedbrytbara. Senare års forskning (Cook m fl 1988, Müller och Lingens 1988, Parkin och Calabria 1986, Perkins m fl 1994, Schoberth m fl 1988 och Springer och Rast 1988) har dock visat att de flesta kemikalier går att bryta ner om rätt miljö för den arbetande mikroorganismen kan skapas. Exempel på några föreningar som visats vara biologiskt nedbrytbara ges i tabell 8.

Tabell 8 Exempel på några toxiska föreningar som är biologiskt nedbrytbara (Parkin och Calabria 1986).

Förening	aerobt	anaerobt
Metylenklorid	ja	ja
Kloroform	nej	ja
Koltetraklorid	nej	ja
Trans-1,2-dikloretylen	nej	ja
Triklorethan	nej	ja
Tetraklorethan	nej	ja
Vinylklorid	nej	ja
Klorbensen	ja	nej
Diklorbensen	ja	nej
Triklorbensen	ja	nej
Pentaklorfenoler	ja	ja
Cyanider	ja	ja
DDT	ja	ja
Nitrobensen	ja	ja
Styren	ja	ja

Biologisk nedbrytning katalyseras av enzymer vilka är mer eller mindre substratspecifika. Varje mikroorganism har sin egen enzymuppsättning och är med andra ord hänvisad att metabolisera vissa föreningar. Inympning av speciella mikroorganismer till en aktivslam-process kan därför vara en teknik för att avlägsna speciella organiska ämnen (Jacobsen 1995). Om en lättmetaboliserad förening finns att tillgå används de enzymer som behövs för denna metabolit. Då föreningen har tagit slut ställer mikroorganismen om sitt enzymsystem så att en annan förening kan metaboliseras. Biologiskt lättnedbrytbart material omsätts på detta sätt i första hand. I ett näringsrikt medium är det därför svårt att bryta ned stabila föreningar som t ex PCB, ty även om det finns organismer som kan metabolisera PCB kommer dessa att i första hand välja andra metaboliter.

Två varianter av biologisk rening har på senare år rönt stort intresse. En möjlighet är att istället för att använda mikroorganismer, tillsätta det enzym som behövs för nedbrytningen. Detta kräver stor kunskap om de mekanismer som sker vid nedbrytningen samt tillgång till det erforderliga enzymet. Åtskillig forskning krävs innan metoden kan få ett stort genomslag i praktiska reningsprocesser. En annan möjlighet är att nyttja genetiskt modifierade mikroorganismer och denna metod är under utveckling.

Ett annat sätt att indela biologiska reningstekniker är efter hur mikroorganismerna bringas i kontakt med avloppsvattnet. Man skiljer här mellan suspenderade system där det biologiska materialet svävar fritt i lösningen och fastsittande system där mikroorganismerna tillåts bindas till en yta som exponeras för föroreningen. Fördelen med suspenderade system är att materialtransporten är stor på korta diffusionsvägar och stor exponerad yta vilket medför att nedbrytningshastigheten blir stor. Suspenderade system har också stor flexibilitet och kan appliceras på ett stort spektra av föroreningstyper. Suspenderade system kan antingen vara aeroba eller anaeroba.

2.4.1 Nedbrytning av gifter i reningsverket

En intressant frågeställning är om någon nedbrytning av miljögifter sker i de befintliga biologiska stegen i ett reningsverk. Kunskapen på detta område är begränsad och har bl a behandlats av Wild och Jones (1989) och Zitomer och Speece (1993). En kombination av anaerob och aerob biologisk behandling kan öka nedbrytningen av organiska mikroföroreningar. Anaerob rening kan spalta organiska klorerade ämnen till saltsyra och organiskt material som sedan kan brytas ned aerobt (Cook m fl 1988). Anaerob nedbrytning kan dock omvandla nonylfenoletoxylater till nonylfenol, vilket leder till en anrikning av nonylfenol i rötslam. Polyklorerade bifenyl (PCB) och polyaromatiska kolväten (PAH) bryts ned i mycket ringa utsträckning vid biologisk rening och slambehandling i kommunala reningsverk.

Den dominerande processtypen är den aeroba aktivslamanläggningen. I kommunala reningsverk används aktivslamanläggningar för att bryta ned biologiskt lättnedbrytbart organiskt material, minska mängden suspenderat material och för att avlägsna oorganiska näringsämnen. I industriella reningsverk nyttjas aktivslamanläggningar för behandling av ett stort antal avfallstyper. Effektiviteten hos en aktivslamanläggning beror av föroreningstypen och hur väl adapterat (tillvant) slammet är avfallstypen. Alifater, aromater och halogenerade kolväten har med framgång behandlats i aktivslamanläggningar. Observera att detta inte innebär att dessa föreningar nödvändigtvis bryts ner i ett kommunal reningsverk. Varje biologiskt system har sin egen mikroflora vars sammansättning beror av vilka komponenter som ingår i avloppsvattnet. Huvudorsakerna till att ingen eller ringa nedbrytning av svårned-

brytbara organiska föreningar sker i ett kommunalt reningsverk, är förmodligen att uppehållstiden är för kort och att andelen lättnedbrytbart material är för stort. För att erhålla nedbrytning av biologiskt svårnedbrytbara föreningar bör belastningen av lättnedbrytbart material vara låg och uppehållstiden lång. Ett exempel på en process där sådan nedbrytning sker är i luftade dammar för behandling av spillvatten från massaindustrier. Ett annat exempel är naturlig nedbrytning i mark.

Ring (1993) har studerat nedbrytningen av organiska gifter vid anaerob rötning av slam i rötkammare. Totalmängden undersökta organiskt miljöfarliga ämnen reducerades med 31%. Mängden nonylfenol, som utgjorde 69% av totalmängden, reducerades med 13% och mängden av de övriga 16 undersökta ämnena reducerades med 70%. Reduktionen var för toulen 76%, PAH-föreningar 12%, PCB 40–50% och di-n-butylftalat 70%. Dock noterades en ökning av mängden bensopyren med 18% och 2-metylnaftalen med 17%. Reduktionen kanske skulle ha varit större om de inkommande halterna varit större, då det troligen skulle påverkat den anaeroba mikrofloran till en större anpassning. Rötning av slammet sänker mängden organiska miljöföroreningar, men den stora vinsten ligger i en halvering av slammängden, som i processen omvandlas till metangas, koldioxid och vatten. En halvering av slammängden medför dock att koncentrationen av organiska miljöfarliga ämnen i slammet ökar, om reduktionen av mängden är mindre än 50%. Parker m fl (1994) har utvecklat en dynamisk modell för att förutse nedbrytning av olika toxiska organiska ämnen i en rötkammare och verifierat modellen med hjälp av studier i pilot plant skala.

2.4.2 Inarbetningsområden

I USA har man sedan länge utnyttjat markens mikroflora för att behandla olika typer av industriavfall (fast, flytande och slam). Metoden som kallas land farming eller inarbetning innebär att avfallet sprids på en begränsad och kontrollerad markyta. Avfallets flyktiga föreningar avdunstar och övriga föreningar adsorberas i det översta jordlagret där huvuddelen bryts ned av kemiska, fotokemiska och mikrobiologiska reaktioner. För föreningar som inte bryts ned förlitar man sig på att de binds hårt i marken och inte upptas i växtlighet eller transporteras till grundvattnet.

Inarbetning av kommunalt avloppsslam beskrivs bland annat i naturvårdsverkets rapporter 3621 och 3632 (Statens Naturvårdsverk 1989a och 1989b). Det bör observeras att ett inarbetningsområde inte är en slutlig deponeringsplats för slam, utan kan betraktas som en mellanlagringsplats ifrån vilken en "komposterad" slam-jordblandning avlägsnas. Genom markberedning och eventuell odling av växter kommer marken att vara luftad. Nedbrytningen är i huvudsak aerob men en viss anaerobi kommer att råda vilket gör att det finns förutsättning för nedbrytning av klorerade aromatiska föreningar. Slam innehåller i regel 2 – 4 % fosfor och ca 3,5 % kväve. Om man tänker sig att ett inarbetningsområde används under 20 år med en årsgiva av 100 ton TS per hektar innebär detta att 40 – 80 ton fosfor och 70 ton kväve kommer att tillföras marken. Genomsnittligt innehåller svensk jordbruksmark 2,5 ton fosfor per hektar. Även om en fångstgröda odlas och en del kväve avgår genom denitrifikation kommer kväveläckaget att vara betydande. Det lakvattnet som således måste omhändertas kan användas för bevattning.

För att förhindra läckage av metaller och säkerställa en god nedbrytning av organiska miljögifter bör följande markegenskaper beaktas:

- pH-värdet bör vara högt, över 6,5
- hög multhalt
- hög katjonbytesförmåga
- högt innehåll av järn- och manganoxider
- området bör inte vara utsatt för syrebrist p g a vattendränkning.

Om området väljs utifrån dessa kriterier minimeras metallernas rörlighet. Utländska erfarenheter visar att över en tioårsperiod återfinns förhöjda metallhalter endast i det markskikt där jorden har bearbetats.

2.4.3 Kompostering

Kompostering kan betraktas som en kontrollerad form av inarbetning. Processen som är aerob arbetar vid en kontrollerad temperatur, syremängd, näringstillgång och fuktighet, vilket ger en betydligt snabbare nedbrytning. Avsikten med kompostering är att stabilisera slammet och erhålla en luktfri, humusliknande slutprodukt.

Det finns ett antal olika komposteringstekniker t ex strängkompostering eller reaktorkompostering. Gemensamt är dock att ovan givna parametrar kan styras och att omblandningen och syretransporten är god. Vanligen blandas det avvattnade slammet med någon form av bulkmaterial t ex bark, flis, sågspån, jord eller färdigkomposterat material, för att minska kompostmassans fuktigheten till ca 50%. Nedbrytningen av det organiska materialet ombesörjs i huvudsak av termofila bakterier. I den mesofila fasen dominerar bakterier. När organismerna förökar sig stiger temperaturen och pH-värden sjunker p g a organiska syror bildas. Då temperaturen överstiger 40 °C övertar de termofila organismerna nedbrytningen. Vid 60 °C har en del termofila svampar dött och reaktionen hålls i gång av bakterier och aktinomyceter. När tillgången på organiskt lättnedbrytbart material sjunker avtar reaktionshastigheten och kompostmassans temperatur sjunker. Materialet är nu stabilt och det största syrebehovet är täckt. Lättnedbrytbart material omsätts snabbt i den termofila fasen emedan svårnedbrytbara föreningar bryts ner vid den mesofila eftermognaden.

Ett stort problem vid kompostering är att luktproblem kan uppstå speciellt om anaeroba förhållanden uppstår i komposten. Vid reaktorkompostering kan problemet lösas med efterbehandling av frånluften. En annan fördel med reaktorkompostering är att omblandningen och syresättningen blir effektiv, vilket väsentligt snabbar upp processen. För att minska kostnaderna utförs i regel enbart den termofila delen i reaktor, varefter kompostmassan läggs i strängar för att eftermogna. Det färdigkomposterade materialet förädlas vanligen för att få en mer lättutnyttjad produkt för avsalu. Komposten kan t ex torkas, siktas och pressas till pellets. I vissa fall tillsätts växtnäring för att ge produkten samma näringsstatus som handelsgödsel. Kompostering och inarbetning av kommunalt avloppsslam är båda intressanta metoder för att reducera slammets innehåll av organiska miljögifter. En betydande forskning krävs dock för att utvärdera vilken effekt olika processer har på svårnedbrytbart organiskt material.

2.5 Metoder för fraktionering

Organiska toxiska ämnen kan avlägsnas från slam om de först överförs till vätske- eller gasfas. I det första fallet blir den tillämpade enhetsoperationen lakning, extraktion eller tvättning, i det andra avdrivning eller destillation. Vid lakning överförs ett ämne från en fast fas (lakgodset) till vätskefas (lakmedlet). Vid extraktion sker materietransporten mellan två icke blandbara vätskor. Slam har både en fast fas och en vätskefas. Man talar oftast om lakning eller tvättning då vatten används vid lakningen och extraktion vid användning av organiska lösningsmedel. Vid lakning används en tvättvätska som är vattenbaserad med tillsatta additiv enligt tabell 9 för att förbättra dess lakegenskaper. Lakning av metaller ur slam utförs bäst med syra och avhandlas i kapitel 3.3. Lakning av oönskade metalljoner ur förorenad jord, där metalljonerna är komplexbundna till de negativt laddade jordpartiklarna, kan utföras med en lakvätska innehållande andra metalljoner (Cline och Reed 1995). Då organiska föroreningar i slam huvudsakligen är fettlösliga behövs additiv vid lakning av organiska föroreningar ur avloppslam. Förutom additiven kan kemikalier som reagerar med föroreningen t ex oxidations- eller reduktionsmedel tillsättas.

Tabell 9. Additiv som förbättrar lakegenskaper.

<u>Additiv</u>	<u>Ökar mobiliteten för:</u>
Ytaktiva ämnen	Lipofila (fettlösliga) föreningar.
Komplexbildare	Vissa metaller.
Syra (HCl)	De flesta metaller och basiska organiska föreningar t ex aminer och anilin.
Bas (NaOH)	Vissa metaller (Zn, Sn, Pb) och sura organiska föreningar t ex fenoler.

Ett flertal processer för både lakning och extraktion av kontaminerad jord finns på marknaden eller är under utveckling (Noyes 1991). Behandlingen kan utföras med jorden på plats "in situ" alternativt på schaktmassor i mobila eller fasta anläggningar. "In situ"-tvättning av kontaminerad mark utförs antingen genom att tvättvätskan sprinklas över ytan eller att den pumpas ner i brunnar. Efter passage genom önskade marklager tillvaratas vätskan i någon form av dräneringssystem, renas och återcirkuleras till marken. Behandling av schaktmassor utförs antingen i kontinuerliga eller satsvisa reaktorer där tvättvätskan sprinklas över materialet eller i satsvisa reaktorer där jorden först blandas med tvättvätskan varefter slurryn avvattnas. Den senare processen utförs vanligen i flera steg enligt motströmsprincipen. I LEEP-processen som är en kombination av lakning och extraktion används ett organiskt lösningsmedel för att extrahera föroreningarna ur en laklösning. För lakning av slammet används ett vattenlösligt (hydrofilt) lösningsmedel medan extraktionsmedlet är vattenolösligt (hydrofobt). För direkt extraktion av kolväteföroreningar ur jord eller slam kan trietylamin användas. Transport av organiska föreningar till gasfas (luft) sker som tidigare nämnts i reningsverkets luftade steg och vid utläggning av slam på åkermark. Avdrivningen kan ökas om jämvikten förskjuts mot gasfasen genom att temperaturen höjs eller om trycket sänks. Även elektrisk ström kan användas för att "in situ" rena jord som har en för låg permeabilitet för att medge lakning, som t ex lera (Bruell 1992). Rening med elektricitet avhandlas i kapitel 3.5.2.

3. Avlägsnande av tungmetaller från slam

3.1 Förekomst av tungmetaller

Användning av avloppsslam inom jordbruket försvåras av att avloppsslam innehåller tungmetaller som kadmium, zink, koppar, nickel, bly, krom och kvicksilver. Avlägsnande av metaller från slammet kan åstadkommas genom upplösning av i slammet utfällda metaller, varefter de lösta metallerna separeras från det fasta slammet. Upplösningen av metaller kan ske dels på kemisk väg, dels mikrobiellt med hjälp av bakterier. I båda fallen görs slammet så surt att metallerna blir lösliga.

1976 införde USAs Environment Protection Agency en regel om att slam som används inom jordbruket får hålla en kadmiumhalt på högst 25 mg/kg. Gränsvärden för metallhalter i avloppsslam har även införts de europeiska länderna. I en undersökning i 7 delstater i USA (Lue-Hing m fl 1980) visades dock att kadmiumhalterna överskred gränsvärdet i mer än 50% av de undersökta kommunerna. Tabell 10 visar medianvärdena för metallkoncentrationer i slam från svenska reningsverk, uppdelat på storlek efter antal anslutna personer (Carlson 1992). Tabell 11 visar metallhalter i en undersökning av avloppsslam i Tyskland (Thorman 1980), där maxvärdena för alla metaller utom nickel överskrider de tyska gränsvärdena. Tabell 12 redovisar medelhalter för avloppsslam i Schweiz där avloppsverken fördelats i tre grupper beroende på andelen avloppsvatten från industrier. Tabell 13 (Angelidis och Gibbs 1989) visar bidraget av metaller i avloppsvatten i New York, fördelat på olika källor som vattenledningar, elektroplätning, övrig industri, dagvatten och hushåll.

Tabell 10. Medianmetallkoncentrationer i slam från svenska reningsverk i mg/kg (Carlson 1992).

	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
< 5 000	10 – 215	0,5 – 6	17 – 920	48 – 922	3 – 64	0,4 – 9	175–1480
5000–20000	8 – 330	0,1 – 17	10 – 429	55 – 938	4 – 285	0,3 – 14	165–6656
>20000	10 – 261	<1 – 36	22–6019	3 – 3380	<1 – 295	<1 – 6	05–18930

Tabell 11. Metallhaltens variation i slam från Tyskland i mg/kg (Thorman 1980).

	Min	Medel	Max
Pb	19	290	1500
Cd	1	20,7	150
Cr	58	282	1030
Cu	20	387	2600
Ni	22	131	200
Hg	0,1	5,	65
Zn	70	2141	15750

Tabell 12. Metallhalter i slam i Schweiz, beroende på andelen industriavlopp i mg/kg (Thorman 1980).

	Ingen	Normal	Extrem
Pb	243	405	423
Cd	4,5	12	7,5
Cr	49	156	239
Cu	245	416	489
Ni	22	38	66
Hg	5,7	4,4	4
Zn	1605	2375	2620

Tabell 13. Olika källors bidrag till metallhalten i avloppsvatten i New York i lbs/dag (Angelidis och Gibbs 1989) (1 lb=0,454 kg).

	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Cd	Hg
Elektroplätering	494	303	2	494	364	35	0
Övrig industri	173	408	411	92	337	5	7,4
Hushåll och handel	865	167	63	99	1709	2	0,7
Dagvatten	297	157	151	14	252	1	0
Vattenledningar	642	20	6	7	140	1	0,4
Total:	2471	1055	633	706	2802	44	8,5

Tungmetaller kan tillföras marken även på andra vägar än genom gödsling av mark med slam. Tabell 14 visar bidrag per ha och år för olika metaller. Slam innehåller mer metaller men också mer fosfor, ca 3%, varför det krävs mindre mängder vid gödsling med slam än med stallgödsel. Det kan noteras att även utan gödsling erhålls ett tillskott av metaller genom nedfall från atmosfären.

Tabell 14. Bidrag av metaller från slam, stallgödsel, handelsgödsel och nedfall från atmosfären i g/ha,år (Holmström 1989a).

	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Cd	Hg
Från slam (1 ton TS/ha,år)	400	50	80	20	800	2	2
Från stallgödsel (3 ton TS/ha,år)	110	14	17	21	570	0,9	0,24
Från handelsgödsel (350 kg/ha,år)	13	32	5,4	5,4	61	1,6	0,03
Atmosfäriskt nedfall (Sörmland)	10	2	60	5	100	0,9	0,5

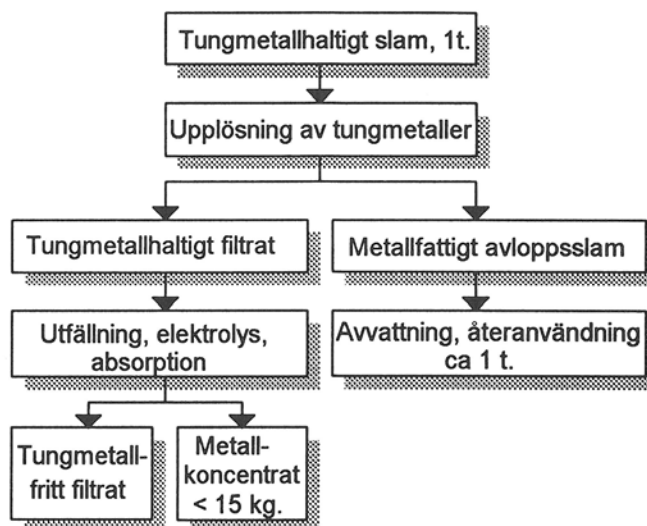
Alternativ till metallrening av avloppsslammet är att reducera metallhalterna i det inkommande avloppsvattnet. Eftersom bara en del av metallerna fälls i reningsverket, minskar det även metallhalterna i det renade avloppsvattnet. Enligt en studie av fyra avloppsverk av Barth m fl (1965) varierar andelen metall som går över till slammet kraftigt: krom 37 – 82%, koppar 16 – 73%, zink 53 – 91% och nickel 8 – 78%. Vid experiment utförda av Stephenson och Lester (1987) var andelen metall som fälldes till slammet följande: kadmium 82%, krom 87%, koppar 90%, mangan 35%, nickel 35%, bly 82% och zink 76%. Metallhalten i det inkommande avloppsvattnet kan reduceras genom att de företag som släpper ut metaller i avloppet spåras eller genom att förbättra förbehandlingen av t ex industriella processvatten före utsläpp till avloppsledningsnätet. Stockholm Vatten (1993) har genom att spåra metallutsläpp reducerat halterna i avloppsslammet. I slam från Henriksdals reningsverk har från år 1982 till 1992 kvicksilverhalten sjunkit från 4,8 till 3,1 mg/kg slam, blyhalten från 168 till 83 mg/kg slam och kadmiumhalten från 4 till 1,6 mg/kg slam. Tabell 15 visar hur metallhalterna i svenskt avloppsslam sjunkit mellan åren 1980 till 1990.

Tabell 15. Medelhalter för metallinnehåll i svenskt avloppsslam 1990 samt procentuell minskning mellan åren 1980 och 1990 (Statens Naturvårdsverk 1993).

	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
mg/kg 1990	60	1,5	40	335	15	1,8	710
Minskning i % 1980–1990	50	50	64	8	38	55	21

3.2 Översikt av teknik

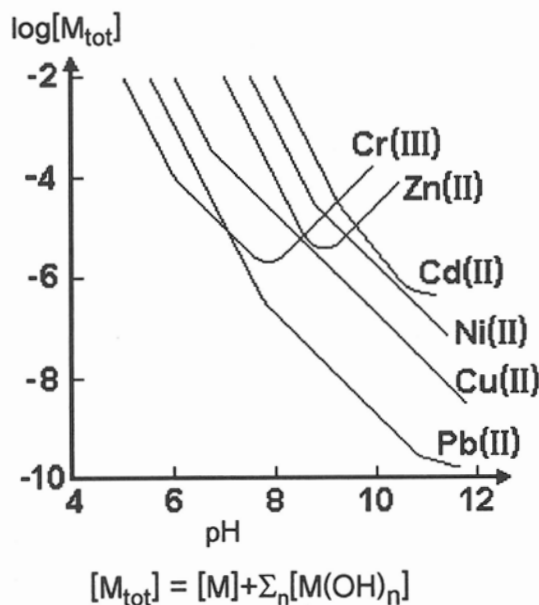
Teknik för att avlägsna metaller från slam illustreras av figur 3 (Ziemann 1994). Tungmetaller i avloppsvatten frigörs från slammet t ex genom surgörning eller komplexbildning. Det tungmetallfattiga slammet kan sedan användas till jordbruk under förutsättning att slammet inte innehåller andra skadliga ämnen. Det metallrika filtratet behandlas sedan med olika metoder som utfällning, elektrolys eller adsorption så att ett filtrat erhålles med en låg halt av tungmetaller. Ett metallkoncentrat måste sedan vidarebehandlas eller deponeras på ett kontrollerat sätt. Om metaller frigörs från slammet samtidigt som att fosfor frigörs är det av intresse att utvinna en fosforhaltig produkt med låg tungmetallhalt och ett metallkoncentrat med hjälp av olika separationsmetoder (jfr Scott och Horlings 1975).



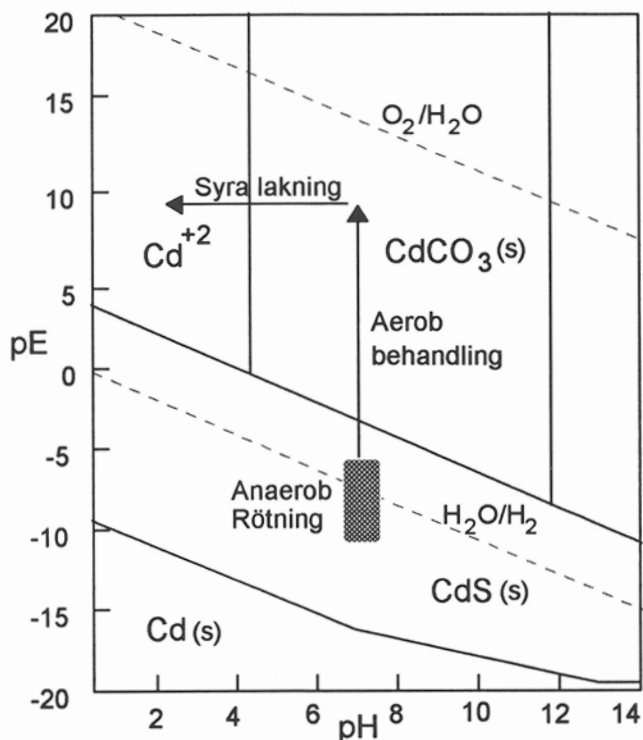
Figur 3. Schematisk figur som illustrerar teknik för att avlägsna tungmetaller från slam (Ziemann 1994).

3.3 Metallupplösning med syra

Metallupplösningen kan utföras genom att slammet tillförs syra och försuras till pH <2, så att metallerna blir lösliga. Figur 4 (Nilsson 1971) visar lösligheten för olika metallhydroxider mot pH. Figur 5 (Hayes m fl 1980) visar ett potential–pH diagram för kadmium med stabilitetsområdena för de fasta föreningarna. Figuren visar att metallerna löses upp om pH sänks. Figur 4 visar även att slammet dessutom måste hållas aerobt (syrerikt) för att erhålla upplösning av kadmium, som annars binds till slammet i form av kadmiumsulfid. Detsamma gäller för koppar, nickel, bly och zink, som i anaerobt tillstånd (frånvaro av syre) bildar sulfider. Krom däremot bildar krom(III)–joner både i anaerobt och aerobt tillstånd. Hayes m fl rekommenderar därför att anaerobt slam före syrabehandlingen genomgår aerob behandling, vilket enligt pilen i figuren höjer redoxpotentialen till +350 mV. Olver m fl (1975) konstaterar att utlösningen av metaller blir mindre från ett anaerobt slam då detta har ett högre pH samt då metallerna troligen finns mer i form av sulfider.



Figur 4. Löslighet för rena metallhydroxider som en funktion av pH (Nilsson 1971).



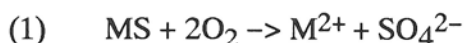
Figur 5. Stabilitetsområden för kadmiumföreningar i ett diagram med pE mot pH. Ju högre värde för pE desto mer oxiderande är miljön (Hayes m fl 1980).

pH-sänkning av slammet kan ske genom tillsats av syra, som svavelsyra och saltsyra. Saltsyra har använts av Logan och Feltz (1985), Müller och Riehtmayer (1982) och Wozniak och Huang (1982). Olver m fl (1975) har studerat kombinationen svavelsyra och salpetersyra, jämfört med saltsyra och salpetersyra, varvid den senare gav det bästa resultatet. De har även gjort försök där slammet oxiderades med klorgas, som därvid omvandlades till saltsyra och sänkte pH-värdet. Svavelsyra har använts av bl a Jenkins m fl (1981). Bloomfield och Pruden (1975) och Jenkins m fl (1981) har genomfört försök med EDTA, etylendiamintetraättiksyra, som genom komplexbindning kan öka metallernas löslighet. Enligt Jenkins m fl (1981) gav EDTA större utlösning av koppar och bly än svavelsyra. För kadmium och nickel blev utlösningen lika stor, medan den blev mindre för krom och zink.

Att upplösningen av metallerna underlättas om redoxpotentialen höjs har uppmärksamats av Jewell (1990) som studerar en process där anaerobt slam genomgår aerob behandling innan metallerna lakas ut med syra. Den frigjorda energin vid den aeroba behandlingen (3,5 kilokalorier per gram COD) höjer temperaturen i slammet till över 60 °C, vilket även steriliserar slammet från virus och patogena bakterier. Därefter surgjordes slammet med svavelsyra till pH 1,5. Syraåtgången varierade mellan 5 till 10 kg per ton behandlat slam.

3.4 Mikrobiell metallupplösning

Kostnaderna för tillsats av syra som behövs vid kemisk metallupplösning, kan reduceras genom användning av svaveloxiderande bakterier. Dessa bakterier, Thiobacillus, får energi av att bli oxidera svavel till sulfat, och är autotrofa vilket innebär att de kan liksom de gröna växterna syntetisera organiskt material ur koldioxid och vatten (Doelle 1975). Tabell 16 (Calmano 1989) redovisar ett antal arter svaveloxiderande bakterier, pH-intervallet där de kan överleva samt de ämnen som de kan oxidera. Då metallupplösningen kräver låga pH-värden, kan de arter som kan leva i sur miljö användas för detta. Då svavelbakterier är aeroba och förbrukar syre måste slammet luftas. Wong och Henry (1984) och Henry m fl (1990) studerade utlösning med tillsats av Thiobacillus ferrooxidans till ett anaerobt slam. Initialt sänktes pH till 4 genom tillsats av svavelsyra, varefter bakterierna löste upp metallerna genom oxidation av metallsulfiderna till lösliga sulfater.



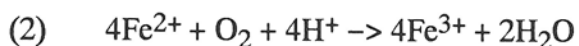
Tabell 16. Svaveloxiderande bakterier (Calmano 1989).

Art	pH	Elektron donor (energikälla)	Autotrof
Thiobacillus thiooxidans	2 – 5	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	obligat
Thiobacillus ferrooxidans	2 – 6	Fe ²⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	fakultativt
Thiobacillus thioparus	6 – 8	CNS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	obligat
Thiobacillus denitrificans	6 – 8	CNS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	obligat
Thiobacillus intermedius	2 – 6	S ₂ O ₃ ²⁻ , S, Glutamat	fakultativt
Thiobacillus novellus	6 – 8	S ₂ O ₃ ²⁻ , S, Glutamat	fakultativt
Thiobacillus pelophila	6 – 8	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S	obligat
Sulfolobus acidocaldarius	2 – 3	S, Glutamat, Pepton	fakultativt

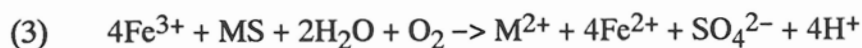
Goda resultat erhöles för upplösning av kadmium, koppar, nickel och zink, medan bly förblev olösligt. Genom att använda bakterier för att bilda syra kan ett lägre pH-värde och en bättre upplösning av metaller erhållas. De två alternativ att bilda syra som därvid har studerats är dels mikrobiell oxidation av tillsatt tvåvärt järn, dels mikrobiell oxidation av tillsatt svavel.

3.4.1 Mikrobiell järnoxidation

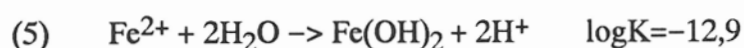
Utlösning av metaller från slam genom mikrobiell järnoxidation med Thiobacillus ferrooxidans har studerats av Couillard och Mercier (1990 och 1991), Couillard och Chartier (1991) samt Tyagi och Couillard (1987). Bakteriell järnoxidation kräver en tillsats av järn(II)sulfat till slammet samt att slammet genom tillsats av svavelsyra försuras till pH 4. Bakterierna oxiderar därvid tvåvärt järn till trevärt.



De trevärda järnet oxiderar metallsulfiderna till lösliga sulfater, varvid järnet åter blir tvåvärt och kan oxideras igen av bakterierna.



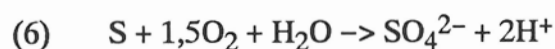
Vid dessa försök har pH-värdet sjunkit till 2,8. Någon förurning som kan ge upplösning av metaller erhålls dock inte av reaktionerna 2 och 3. Produktionen av vätejoner i reaktion 3 är lika stor som förbrukningen av vätejoner i reaktion 2. Förurningen orsakas av att trevärt järn bildar svårslösliga oxider och fälls ut som järnoxidhydroxid, medan tvåvärt järn bildar lättlösliga föreningar (Levlin 1991).



Slammets pH-värde kommer att bestämmas av reaktion 4, som anger att trevärt järn bildar vätejoner när pH är högre än 2,8. För att tvåvärt järn skall bilda vätejoner krävs att slammets pH är större än 12,9.

3.4.2 Mikrobiell svaveloxidation

Vid mikrobiell svaveloxidation behövs en tillsats av svavel till slammet, som därvid oxideras till svavelsyra.



Det pH-värde som därvid uppkommer bestäms av bakteriernas överlevnadsförmåga, vars lägsta gräns enligt tabell 16 ligger vid pH 2. Ett lägre pH-värde kan därvid erhållas vid mikrobiell svaveloxidation än vid mikrobiell järnoxidation, vilket medför en större upplösningen av metaller. Förutom *Thiobacillus ferrooxidans* kan även andra svaveloxiderande bakterier som *Th. thiooxidans* eller *Th. acidophilus* användas. Utlösning av metaller genom mikrobiell svaveloxidation med tillsats av elementärt svavel har studerats av Blais m fl (1992b). Möjligheten att använda pyrit FeS_2 som svavelkälla har studerats av Couillard och Zhu (1992).

3.5 Separering av upplöst metall

3.5.1 Metoder för separering

Efter det att metallerna lösts upp, kan den sura metallhaltiga lösningen separeras från slammet genom centrifugering, varefter syran neutraliseras med kalk och metallerna fälls ut (figur 6, kapitel 3.6.2). Metallerna fälls därvid ut som hydroxider, vilket kan ske genom tillsats av kalciumkarbonat, kalciumoxid eller kalciumhydroxid. I en slamreningsmetod för mudderslam utvecklad av Müller och Riehtmayer (1982) höjs pH till 10 genom pH-styrd dosering med 20 % kalkmjölk. För att eliminera de sista spåren av kadmium följs hydroxidfällningen av ett karbonatiseringssteg. Vid karbonatiseringen sänks pH-värdet till 9 genom pH-styrd dosering med koldioxid. Den kolsyra som användes producerades när slammet i första steget

behandlades med saltsyra. Zou (1995) diskuterar selektiva metoder för att avlägsna metaller med användning av jonbyte, extraktion och vätskemembran.

3.5.2 Elektrisk separering

Elektricitet kan användas vid rening av jordar med låg permeabilitet för vatten. Två elektroder sätts därvid ner i marken och en elektrisk ström leds mellan elektroderna. Reningen sker antingen elektrokinetiskt eller genom elektroosmos. Elektrokinetisk rening erhålls om föroreningarna är i jonform, varvid anjonerna vandrar med den elektriska strömmen mot anoden och katjonerna mot katoden. Tungmetaller som är katjoner kan t ex avlägsnas elektrokinetiskt. Om man låter en ström passera genom slammet kommer de positiva metalljonerna att vandra med strömmen mot katoden. Metallerna måste dock bringas i lösning innan de kan avlägsnas med elektricitet (Rulkens m fl 1988). Jord kan trots det renas från tungmetaller genom elektrolys (Alshawabkeh och Acar 1992). Elektrolys av vatten vid elektroderna medför att pH-värdet vid anoden sjunker till 2, medan pH-värdet vid katoden ökar till 12. Vid anoden bildas därmed en syrafront som vandrar mot katoden och vid katoden en basfront som vandrar mot anoden, tills syra och basfronten möts. Den pH-sänkning som erhålls vid anoden bringar metallerna i lösning, varefter de upplösta metalljonerna vandrar med den elektriska strömmen mot katoden. Innanför syrafronten erhålls därmed ett område som är renat från tungmetaller.

En metod för rening av inkommande avloppsvatten från metaller har patentsökts av Rijkhof och Tholen (Chemical Abstract 116:10782j), där metallerna elektrokinetiskt separeras från ett utfällt hydroxidslam. Slammet, där metallerna har lösts upp, placeras i en elektrolytisk cell. Elektroderna skiljes från slammet med membran, varvid metallerna vandrar med strömmen genom membranet mot katoden.

Om föroreningarna är vattenlösliga men elektriskt neutrala kan reningen ske genom elektroosmos (Bruell 1992). Metoden bygger på att när en elektrisk ström passerar genom jorden erhålls en vattentransport mot katoden, varvid lösliga föroreningar följer med vattnet. Att vattnet transporteras mot katoden beror på att katjonerna omges av ett skal av dipolärt bundna vattenmolekyler, varvid vattnet följer med katjonerna mot katoden. Anjonerna som har en större jonradie saknar dipolärt bundna vattenmolekyler. Elektrisk rening av avloppsslam torde inte vara aktuellt då elektrisk rening främst används vid "in situ"-behandling.

3.5.3 Extraktion med magnetisk jonbytare

Avloppsslam kan även renas från metaller med jonbytare. Problemet är dock hur jonbytaren därefter skall separeras från slammet. I en process av Swinton m fl (1989) används en magnetisk jonbytarmassa, som separeras från slammet med hjälp av en magnetisk trumma, av liknande slag som används för att skilja magnetiska malmer från gråberg. Först blandas slammet med jonbytarmassa och en dos med klorgas i 30 till 60 minuter. Klorgasen omvandlas till saltsyra, varvid ett pH-värde på 2,5 till 3 erhålls och metallerna löses upp och går över till jonbytarmassan. Jonbytarmassan separeras därefter från slammet varefter jonbytarmassan regenereras med utspädd svavelsyra och kan återanvändas. Metallerna fälls sedan ur syran med kalk och bildar ett metallhydroxidslam.

Användning av jonbytarmassa medför att metalljonkoncentrationen i lösningen hålls låg, varför pH-värdet inte behöver vara lika lågt som vid lakning med syra. Utan jonbytarmassa er-

fordras pH-värde 1 för att få lika stor frigörelse av metaller. Försök genomfördes med några olika jonbytare, dels Doulite 255 som är en starksyrajonbytare baserad på sulfonsyra, dels två kelatbildare, Amberlite IRC 718 och Dowex A 1, som båda har en aktiv grupp av iminidiättiksyra. Syraförbrukningen består i huvudsak av den syra som åtgår för att regenerera jonbytaren. Initialt behövs syra för att surgöra slammet, men vid en kontinuerlig process räcker vätejoninnehållet i den regenererade jonbytarmassan för att surgöra slammet. Starksyrajonbytaren krävde mer syra vid regenereringen än kelatbildarna, vilket gav en större kemikalieförbrukning. Förbrukningen per ton för aktivt slam var med starksyrajonbytaren 150 kg svavelsyra och 50 kg kalk jämfört med 110 kg svavelsyra och 20 kg kalk vid användning av kelatbildare. Användning av kelatbildare bedömdes därför som mest lovande för en slamreningsanläggning.

3.6 Utvärdering

3.6.1 Jämförande studie

En jämförande undersökning av lakning med hjälp av olika metoder på 23 olika avloppsslam har genomförts av Blais m fl (1992a). Tre alternativ jämfördes:

- Lakning med svavelsyra vid pH 1,5.
- Mikrobiell lakning med tillsats av svavel.
- Mikrobiell lakning med tillsats av järnsulfat, varvid initialt pH-värde justerades till 4 med svavelsyra.

Tabell 17 visar pH, redoxpotential samt den procentuella andelen upplöst metall för de tre alternativen. Mikrobiell lakning med tillsats av svavel gav den största upplösningen av metaller från slammet, även om pH-nivån var 0,5 pH-enheter högre än vid kemisk lakning med svavelsyra. Orsaken kan vara att bakterierna frigör de metaller som är bundna som sulfider. pH-nivån vid mikrobiell lakning med tillsats av järnsulfat var en pH-enhet högre, vilket ger ett lägre utbyte än vid tillsats av svavel.

Tabell 17. Metallupplösning i procent i en jämförande studie av kemisk och bakteriell lakning (Blais m fl 1992a).

Lakningsmetod		Kemisk	Mikrobiell	Mikrobiell
Tillsats		Svavelsyra	Svavel	Järnsulfat
pH-värde efter lakn.		1,49 ± 0,03	1,90 ± 0,38	2,92 ± 0,55
ORP (mV) efter lakn.		392 ± 56	371 ± 49	503 ± 96
Aluminium	Al	26	30	11
Kadmium	Cd	59	82	74
Krom	Cr	27	31	7
Koppar	Cu	41	75	60
Mangan	Mn	83	92	89
Nickel	Ni	68	79	63
Bly	Pb	22	27	9
Zink	Zn	66	85	82

Syrabehovet vid kemisk metallupplösning har av Jenkins m fl (1981) beräknats till 500 kg svavelsyra per ton slam. Tyagi och Couillard (1987) räknar med ett större behov av svavelsyra, från 500 kg upp till 890 kg. Till detta skall läggas kostnaderna för kalciumhydroxid, som behövs för att neutralisera kvarvarande syra i slammet och för att fälla ut metallerna efter det att metallerna har separerats från slammet. Enligt Jenkins m fl (1981) är behovet 500 kg per ton slam, d v s lika stort som åtgången av syra. Vid mikrobiell lakning utgår kostnaden för svavelsyra, vilket ersätts av kostnaden för svavel. Då svavel är en råvara för produktion av svavelsyra, är kostnaden för svavel lägre än för svavelsyra. Kostnaden för kalciumhydroxid som behövs för att efter lakningen neutralisera bildad syra kvarstår dock. Att pH-nivån vid mikrobiell lakning med svaveltillsats är 0,5 pH-enheter högre medför dock att det totala kemikaliebehovet reduceras till 31%. Rulkens m fl (1989) har genomfört en jämförande studie av mikrobiell lakning med lakning med saltsyra. Vid lakning med saltsyra var kemikaliekostnaden 80% av totalkostnaden. Förbrukningen av saltsyra var 500 kg per ton slam, medan åtgången av svavel vid mikrobiell lakning endast var 133 kg. Vid den mikrobiella lakningen tillfördes dock luft motsvarande 200 kg syre per ton slam. Detta gav en stor energikostnad vilket motsvarade 60% av totalkostnaden och ökade kapitalkostnaden till 30%. Totalt blev metallrening genom mikrobiell lakning 10 till 15% billigare än lakning med saltsyra. Syrabehovet vid extraktion med magnetisk jonbytare (Swinton m fl, 1989) är 30 % av behovet vid lakning med syra. Kemikaliebehovet är därvid av samma storleksordning som behovet vid mikrobiell lakning, varför användning av magnetisk jonbytare kan vara billigare än mikrobiell lakning. En jämförande undersökning behövs dock för att avgöra om användning av magnetisk jonbytare är ett bättre alternativ än mikrobiell lakning.

Sreekrishnan och Tyagi (1994) har utvecklat en kostnadsalgoritm för att bestämma kostnader för tre olika metoder för att avlägsna metaller från slam (syratillsats, svaveloxidation och oxidation med hjälp av jämbakterier). För halter i slammet över 2% medförde de tre metoderna relativt lika kostnader. Kostnaderna per ton behandlat slam minskar betydligt med ökande anläggningsstorlek.

3.6.2 Slambehandling med termisk syrahydrolys

Rening av avloppsslam från tungmetaller kan kombineras med slambehandling som genomförs för att förbättra slammets avvattningssegenskaper, ge möjligheten att återvinna fosfat och fällningskemikalier och att kunna använda slammet som kolkälla vid denitrifikation.

För att förbättra slammets avvattningssegenskaper kan slammet syrabehandlas. Cellstrukturerna bryts ned (celler lyserar), vilket förutom att slammet hygieniseras medför att avvattningen kan drivas längre. Cellmembranen hydrolyseras, cellvätskan släpps ut och det organiska materialet bryts ned till kortare molekyler. Vid försök med slamkonditionering med termisk syra- och basbehandling erhöles en reduktion av kadmium med 73% och zink med 49% (Alsop och Conway 1982). För att öka andelen exocellulära polymerer, vilket ger bättre konditionering vid syrabehandlingen, behandlades slammet först med bas vid pH 10.5. Syrabehandlingen genomfördes sedan vid pH 3.5 och temperaturen 90 °C. pH-värdet var valt för att erhålla optimala avvattningssegenskaper. Om ett lägre pH-värde hade valts torde en större metallreduktion erhållits, men avvattningssegenskaperna hade blivit något sämre.

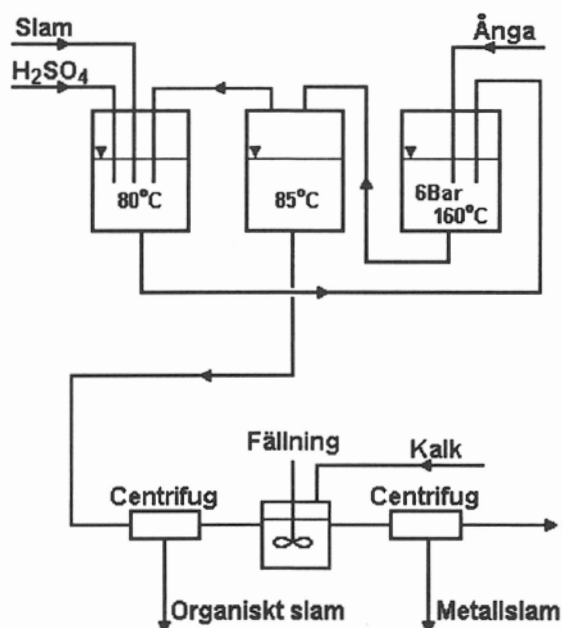
En process för behandling av slam med syra kallad kemolys har utvecklats av Dow stade GmbH i Tyskland (Reincke 1989). Avsikten är att genom syrahydrolys reducera mängden torrsustans och öka torrhalten för överskottsslammet från det biologiska reningssteget i

reningsverket. Processen har även provats på kommunalt slam. Slammet som innehåller 1,5 – 2,5 % torrsubstans (TS) blandas med 10%-ig saltsyra varvid pH-värdet sjunker till ca ett. Det sura slammet behandlas därefter i en trycksatt (5 – 6 bar) plugg-flödesreaktor i vilken uppehållstiden är ca 2 timmar och temperaturen 150 – 160 °C. Efter hydrolysen neutraliseras slammet med kaustiksoda och avvattnas till ca 50% TS. Filtratet och klarvätskan från förtjockaren som nu innehåller en stor del organiskt material återförs till reningsverket. En fullskaleanläggning som behandlar 300 m³ slam (6 ton TS) per dygn togs i bruk 1987. Produkten är filterkakor med 50 % TS motsvarande ca ett ton TS per dygn d v s reduktionen av mängden fast material är ca 80%.

Figur 6 visar ett annat exempel på slambehandling med termisk syrahydrolys som använts i Tammerfors, Finland (Karlsson och Göransson, 1992). I processen tillsätts svavelsyra, varefter slammet värms upp med ånga till ca 160 °C. pH-värdet ligger strax under 2. Behandlingen genomförs för att få ett slam som kan användas som kolkälla vid denitrifikation i reningsverket och ger som bieffekt en nästan total rening av tungmetaller från slammet.

En reaktor för termisk syrabehandling byggs 1995 i Helsingborg (Johansson 1995), där hydrolysen skall ske i en reaktor vid 160 °C, pH 2 och 6 bars tryck. Efter hydrolysen neutraliseras det sura substratet, varvid ett oorganiskt metallslam erhålls. I ett senare steg kommer fosfor och fällningskemikalier att separeras från det oorganiska metallslammet. Det renade organiska slammet kan användas till jordförbättringsmedel, energiutvinning eller för tillverkning av aktivt kol.

Återvinning av fosfor kan erhållas genom att fosfat vid den kemiska fällningen övergår till slammet. Genom separering av metaller och fosfat från slam med syra, erhålls en metall- och fosfathaltig lösning, som kan fraktioneras genom selektiv utfällning inom pH-intervallet 2,5 till 7,5 (Scott och Horlings 1975). Genom succesiv fällning vid olika pH-värden bildas olika fällningar av blandade fosfat- och metallhydroxider. Försöken utfördes dels med en lösning från ett okonditionerat anaerobt rötslam extraherat vid pH 1,5. Mellan pH 2 och 3 fälldes aluminiumfosfat ut och när pH-värdet hade höjts till 4,5 hade hälften av fosfaterna och nästan alla tungmetaller fällts ut. Vid pH-värdet 7,5 erhöles en närmast total fällning av fosfat och tungmetaller. Bättre fraktionering erhöles med en lösning extraherad vid pH 0,7 efter konditionering av slammet genom tillsatts av kalk och järnklorid. När pH-värdet ökades till 3 bildades därvid en fällning av nästan allt tvåvärt järn, allt aluminium och 90% av fosfatinnehållet medan tungmetallerna återfanns i lösningen och vid pH 5 hade nästan alla tungmetallerna avlägsnats. Skillnaden mellan de extraherade lösningarna var att extraktet från okonditionerat slam hade ett lägre järninnehåll och saknade tvåvärt järn.



Figur 6. Slambehandling med termisk hydrolys. (Karlsson och Göransson 1992)

4. Bedömning av möjligheter att rena avloppsslam

4.1 Olika sidoeffekter av reningsmetoder för avloppsslam

Rening av slam från tungmetaller och organiska miljöfarliga ämnen bör bedömas med hänsyn till total effekt av olika åtgärder. Den mest studerade tekniken för att avlägsna metaller är att surgöra slammet med tillsats av syra eller mikrobiell produktion av syra. Syratillsats medför att slammet konditioneras, dvs att det lätt kan avvattnas och därmed erfordras inte tillsatser av polyelektrolyter (se t ex Alsop och Conway 1982, och Wale 1993). Konditionering av slam kan även ske med hjälp av termiska metoder och med tillsats av oxiderande ämnen som väteperoxid, ozon och permanganat (Alsop och Conway 1982, EPA 1979, Hultman 1982, Jørgensen m fl 1995, Nordisk industrifond 1993 och Wale 1993). Vid dessa metoder kommer en viss del av det organiska materialet att oxideras till koldioxid och vatten och en viss del överförs till löst och biologiskt nedbrytbart organiskt material. Termiska metoder och tillsats av oxidationsmedel leder även till att delar av organiska miljögifter kommer att avlägsnas och att slammängden minskar. Syratillsats och termisk behandling innebär att metallfosfater och att fosfor bundet till biologiskt slam löses upp. Detta är ett viktigt delsteg för att återvinna fosfor från slam (Göransson och Karlsson 1994). Termisk behandling av slam överför partikulärt organiskt material till löst organiskt material och detta material kan utnyttjas för att förbättra processer med denitrifikation och biologisk fosforreduktion. Ozon som slamkonditioneringsmedel används i staden West New York i New Jersey (Rice, 1993) och oxidationsförloppen beskrivs bl a av Farooq och Akhlaque (1982). En viktig effekt av termiska, oxiderande och sura eller basiska konditioneringsmetoder är att slammet samtidigt hygieniseras.

En kombinerad anaerob och aerob process kan ge en högre nedbrytning av organiska miljögifter och Zitomer och Speece (1993) diskuterar möjligheter av att system med biologisk fosforreduktion (varvid en anaerob zon ingår) och biologisk kvävereduktion med anoxisk och aerob zon kan öka den biologiska nedbrytningen av organiska miljögifter jämfört med en traditionell aktivslamprocess. Det är även möjligt att återföring av rötslam till aktivslamprocessen kan öka nedbrytningen av organiska miljögifter. Med en sådan process kan slammets sedimenteringsegenskaper förbättras (Kraus 1945) och den biologiska nedbrytningen av organiskt material ökas betydligt, d v s slamproduktionen minskar (Torpey 1991 och Holmström 1984).

Den ovanstående beskrivningen visar att en bedömning av möjligheter till att rena slam från tungmetaller och organiska miljöfarliga ämnen inte kan isoleras från andra effekter av slamhanteringen inkl konditioneringseffekter på slammet, förbättrad avvattning, möjligheter att undvika polyelektrolyttillsats, minskad slamproduktion, möjligheter att erhålla organiskt material i koncentrerad form för användning vid biologisk kväve- och fosforreduktion samt som delsteg för återanvändning av fosfor i avloppsvatten. Det finns därför starka skäl till bedömningen att kostnader för åtgärder för att förbättra ett slams kvalitet med avseende på halt tungmetaller och miljöfarliga organiska ämnen till betydande delar kan täckas av andra effekter vid avloppsverket som leder till kostnadsbesparingar och eventuella intäkter för återvunnet fosfor.

4.2 Utveckling av nya system för slambehandling

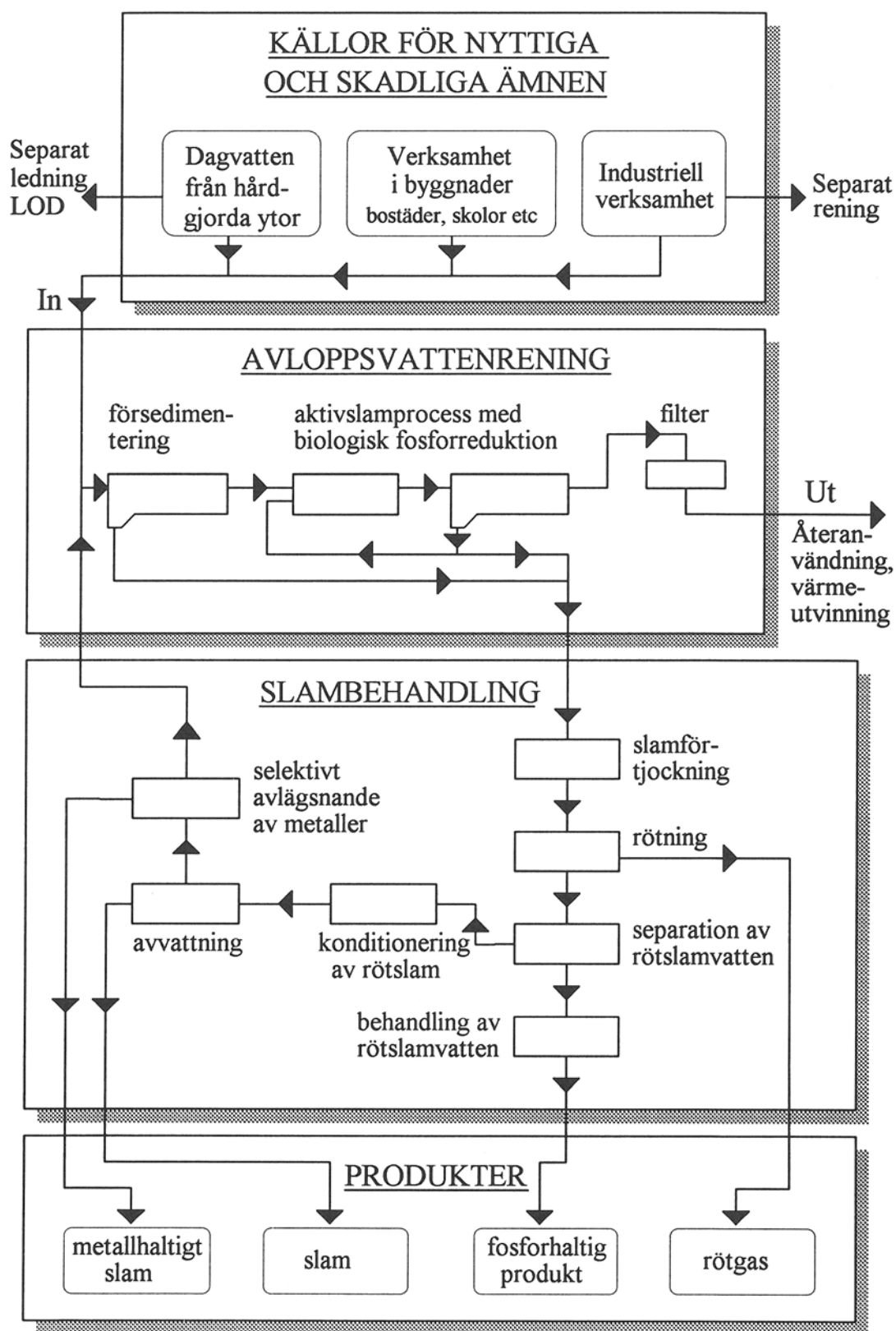
Studierna av möjligheter att rena slam från tungmetaller och organiska miljögifter har visat att metaller kan avlägsnas selektivt. Däremot är det inte möjligt att selektivt avlägsna organiska miljögifter utan att samtidigt avlägsna annat organiskt material. Vissa undantag finns som nedbrytning av vissa organiska klorföreningar med kombinationen anaerob och aerob teknik och att bryta ned speciella organiska miljögifter med tillsats av adapterade mikroorganismer. Kostnader för att avlägsna metaller och öka nedbrytningen av organiska miljögifter bör så långt som möjligt kompenseras av att slammet samtidigt konditioneras och möjligheter till utvinning av t ex fosfor. En ökad slamhalt och en minskad slammängd bidrar till att minska slamhanteringskostnaderna.

Det system som utvecklats av Kemira m fl (se figur 6) är i linje med det ovanstående. Ett liknande system illustreras i figur 7. Dagvatten från hårdgjorda ytor, verksamheter i byggnader och industriell verksamhet tillför avloppsverket såväl resurser i form av närsalter och organiskt material och föroreningar i form av miljögifter och ämnen som kan skada recipienten. Problemet är att resurserna är blandade med miljögifterna och teknik bör därför införas för att separera avloppsvattnets nyttiga innehåll från dess skadliga innehåll.

I figur 7 illustreras hur detta kan utföras genom att:

- (1) Partikelbundna organiska fosfor- och kväveföreningar överförs till löst fosfat och ammonium vid behandling i rötkammaren. Med hjälp av biologisk fosforering i aktiv-slamprocessen har slammet tidigare tagit upp en hög halt fosfor, som senare lätt frigörs vid syrefria betingelser. I rötkammaren är tungmetaller och organiska miljögifter fortfarande bundna till slammet. Med olika behandlingsmetoder för rötslamvattnet kan fosfor- och kvävehaltiga produkter utvinnas och med en låg halt av miljöföroreningar.
- (2) Tungmetaller frigörs från slammet vid speciella konditioneringsmetoder för slammet som surgörning eventuellt i kombination med termisk behandling. Även oxiderande konditioneringsmetoder kan frigöra metaller. Med termiska och/eller oxiderande konditioneringsmetoder kan organiska miljögifter spaltas och göras biologiskt nedbrytbara.
- (3) Rejektvatten från avvattningssteget innehåller lösta metallsalter, fosfat från metallbundna fosforföreningar vid avloppsvattenreningen och löst biologiskt nedbrytbart organiskt material. Tungmetaller kan avlägsnas selektivt med olika metoder som utfällning, jonbyte eller adsorption. Det biologiskt nedbrytbara organiska materialet kan t ex utnyttjas för att underlätta biologisk fosforreduktion eller för produktion av metangas.

Det föreslagna processhemat i figur 7 ger därför möjligheter till två nya funktioner vid avloppsvattenrening nämligen att selektivt ta ut närsalter och att öka nedbrytningen av organiska miljögifter och att selektivt ta ut en koncentrerad delström av tungmetaller. Denna delström måste sedan vidarebehandlas för återvinning av vissa metaller eller deponeras på ett välkontrollerat sätt. Möjligheter finns således att i storskaliga system selektivt utvinna produkter och att hindra att tillförda miljögifter återförs till miljön. Det bör dock observeras att man ändå så långt som möjligt skall undvika att miljögifter tillförs avloppsledningsnätet.



Figur 7. Exempel på processteknik för selektiv utvinning av produkter och metallhaltigt slam samt ökad nedbrytning av organiskt material.

Många olika processvarianter är möjliga för processschemat enligt figur 7 och några exempel skall ges nedan:

- Ett nitrifikationssteg före syrakonditionering av rötslammet skulle något minska behovet av syratillsats eftersom nitrifikationsbakterier producerar vätejoner (jfr Mossakowska 1994).
- En alternativ användning av rötgasen kan vara som energikälla vid värmekonditionering av slam
- Bakterier överför lätt sulfat till svavelväte i närvaro av organiskt material (t ex primärslam) och vid syrefria förhållanden. Bildat svavelväte kan sedan avdrivas och utnyttjas för produktion av svavelsyra (jfr Rippl m fl 1988). Om en sådan teknik skulle utnyttjas måste stor uppmärksamhet läggas vid arbetarskydd, luktproblem och korrosionsrisker.
- Om kalkfällning skulle utnyttjas för behandling av rötslamvattnet och kvävet omhändertas i samband med ammoniakavdrivning erhålles ett basiskt slam med kalciumfosfat och kalciumkarbonat (Thorgensen 1992). Detta slam skulle kunna användas för att neutralisera det surgjorda rötslammet som befriats från olika tungmetaller. Därmed skulle en värdefull produkt erhållas för användning inom jordbruket.

5. Slutsatser

- Avloppsslammets innehåll av tungmetaller utgör ett större problem än innehållet av organiska miljögifter.
- Riskerna vid användning av slam som jordförbättringsmedel orsakat av innehållet av organiska gifter bedöms som relativt små.
- Användning av slam som jordförbättringsmedel ger bra förutsättningar för ett naturligt oskadliggörande av organiska gifter.
- Avloppsslam kan renas från tungmetaller genom att slammet surgörs till $\text{pH} < 2$, varvid metaller blir lösliga.
- Mikrobiell lakning med tillsats av svavel reducerar syrakostnaden samt ger större upplösning av metaller från slammet än vid tillsats av tvåvärt järnsulfat.
- Extraktion av metaller med magnetisk jonbytare är ett intressant alternativ.
- Temisk syrahydrolys ger förutom rening från metaller även sterilisering av slammet, positiva effekter på slammets avvattningsegenskaper samt möjlighet att återvinna fosfat och att använda slammet som kolkälla vid denitrifikation eller vid biologisk fosforreduktion.

6. Referenser

- Alberti, J., Plöger, E. och Poppe, A. (1987),
Organische Schadstoffe in Klärschlämmen. Wasser + Boden Nr. 8, sid. 392–393.
- Alshawabkeh, A. N. och Acar, Y. B. (1992),
Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise.
J. Environmental Science and Health, Vol. A27, Nr. 7, sid. 1835–1861.
- Alsop, G. M. och Conway, R. A. (1982),
Improved thermal sludge conditioning by treatment with acids and bases.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 54, Nr. 2, sid. 146–152.
- Angelidis, M. och Gibbs, R. J. (1989),
Chemistry of metals in anaerobically treated sludges.
Water Resources, Vol. 23, Nr. 1, sid. 29–33.
- Balmér, P. (1985),
Slam på odlad mark, Hot eller resurs, Referat av seminarium på Chalmers 4 dec,
Inst. för vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola,
ISSN 0280–4026, publikation 2:86.
- Barth, E.F., English, J.N., Salotto, B.V., Jackson, B.N. och Ettinger, M.B. (1965),
Field survey of four municipal wastewater treatment plants receiving metallic wastes.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 37, Nr. 8, sid. 1101–1121.
- Bayes, C. D., Vigerust, E. och Paulsrud, B. (1989),
Alternative uses of sludge other than agricultural.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1–85166–418–1, sid. 85–101.
- de Bekker, P. H. A. M. J. och van den Berg, J. J. (1989),
Wet oxidation as the alternative for sewage sludge treatment.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1–85166–418–1, sid. 407 – 421.
- Berg, C. (1985),
Metaller i kommunalt avloppsvatten. Statens Naturvårdsverk, SNV PM 1942
- Bever, J., Krause, S. och Peschen, N. (1995),
Langzeitverhalten von deponierten Klärschlämmen,
gwf Abwasser Special II, Vol. 136, Nr. 15, sid. 9–14
- Blais, J.F., Tyagi, R.D. och Auclair, J.C. (1993),
Bioleaching of metals from sewage sludge. Water Research, Vol. 27, Nr. 1,
sid. 101–110 och sid. 111–120.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C. och Huang, C.P. (1992a),
Comparision of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge.
Water Science Technology, Vol. 26, Nr. 1–2, sid. 197–206.

- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C. och Lavoie, M.C. (1992b),
Indicator bacteria reduction in sewage sludge by a metal bioleaching process.
Water Research, Vol. 26, Nr. 4, sid. 487–495.
- Bloomfield, C. och Pruden, G. (1975),
The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in
digested sewage sludge. Environmental Pollution, Vol. 8, sid. 217–232.
- Borchardt, J. A., Redman, W. J., Jones, G. E. och Sprageu, R. T. (1981),
Sludge and its ultimate disposal. Ann Arbor Science Publishers, Inc.
- Bridle, T. R., Hammerton, I. och Hertle, C. K. (1990),
Control of heavy metals and organochlorines using oil from sludge process.
Water Science Technology, Vol. 22, Nr. 12, sid. 249–258.
- Brown, M.J. och Lester, J.N. (1979),
Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers.
Water Research, Vol. 13, sid. 817–837.
- Bruell, C. J., Segall, B. A. och Walsh, M. T. (1992),
Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay.
Journ. Environmental Engineering, Vol. 118, Nr. 1, sid. 68–83.
- Bryan, E. H. och Asce, M. (1990),
The national science foundation's support of research on uses of ionizing radiation in treatment
of water and wastes. Environmental Engineering Speciality Conf. 1990,
Proceedings sid. 47–54.
- Burnham, J. C., Donovan, J. F., Forste, J., Gschwind, J., Logan, T. J. och Zenz, D. (1992),
Kap. 11 i Lue-Hing, C., Zenz, D.R. och Kuchenrither, R.: Municipal sewage sludge
management. Processing, utilization and disposal. Technomic publishing comp.,
ISBN 87762–930–7, sid. 479–529.
- Calmano, W. (1989),
Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. Chemische Reaktionen, Bewertung der
Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen.
Verlag TÜV Rheinland, Köln, ISBN 3–88585–664–6.
- Calmano, W. och Ahlf, W. (1988),
Bakterielle Laugung von Schwermetallen aus Baggerschlamm – Optimierung des Verfahrens
in Labormaßstab, Wasser + Boden Nr. 1, sid. 30–32.
- Carlson, A. (1992),
Metal speciation and toxicity in a sewage sludge. Inst. för Vattenförsörjnings- och
avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola, Licentiatavhandling, ISSN 0280–4034
- Campbell, H. W. (1989),
A status report on environment Canada's oil from sludge technology.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental
effects. Elsevier science publ. ISBN 1–85166–418–1, sid. 281–290.

- Cline, S. R. och Reed, B.E. (1995),
Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques.
J. Environmental Engineering, Vol. 121, Nr. 10, sid. 700–705.
- Cook, A. M., Scholtz, R. och Leisinger, T. (1988),
Mikrobieller Abbau von halogenierten aliphatischen Verbindungen. Biologischer Abbau persistenter Substanzen? Oldenbourg Verlag, München, ISBN 3–486–26290–4, sid. 7–15.
- Couillard, D., Chartier, M. och Mercier, G. (1991),
Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge.
Bioresource Technology, Vol. 36, Nr. 3, sid. 293–302.
- Couillard, D. och Chartier, M. (1991),
Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors.
J. Biotechnology, Vol. 20, sid. 163–180.
- Couillard, D. och Mercier, G. (1993),
Removal of metals and fate of N and P in the bacterial leaching of aerobically digested sewage sludge. Water Research, Vol. 27, Nr. 7, sid. 1227–1235.
- Couillard, D. och Mercier, G. (1991),
Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. Water Research, Vol. 25, Nr. 2, sid. 211–218.
- Couillard, D. och Mercier, G. (1990),
Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge
– Bioreactors comparison. Environmental Pollution, Vol. 66, sid. 237–252.
- Couillard, D. och Zhu, S. (1992a),
Alternative energy substrates for bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge.
Canadian Journ. Civil Engineering, Vol. 19, sid. 359–360.
- Couillard, D. och Zhu, S. (1992b),
Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge for agricultural application.
Water, Air and Soil Pollution, Vol. 63, sid. 67–80.
- Diercxens, P. och Tarradellas, J. (1982),
Presentation of the analytical and sampling methods and results on organo-chlorines in soils improved with sewage sludges and compost.
Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge,
Proceedings of a workshop held at Stevenage, Maj 25–26, ISBN 90–277–1586–6, sid. 59–68,
- Doelle, H.W. (1975),
Bacterial Metabolism, 2nd edition, Academic Press. ISBN 0–12–219352–0.
- Ekedahl, G. (1985),
Specifika föroreningar vid kommunal avloppsvattenrening.
Statens Naturvårdsverk, SNV PM 1964.

- Ekvall, A. (1995),
Metal speciation and toxicity in a sewage sludge. Doktorsavhandling, Inst. för
Vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola, ISSN 0280-4581
- EPA, United States Environmental Protection Agency (1979),
Process design manual. Sludge treatment and disposal.
Ch. 8, Conditioning. EPA 625/1-79-011, 8-1 - 8-49.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (1982),
Project Summary. Engineering assessment of hot-acid treatment of municipal sludge for
heavy metals removal. EPA-600/S2-82-014.
- Farooq, S. och Akhlaque, S. (1982),
Oxidation of biological sludges with ozone. J. Environmental Science and Health,
Vol. 5, sid. 609-637.
- Goosmann, G. (1989),
Advances in sludge treatment and disposal. World Water '89, sid. 181-185.
- Govind, R., Lai, L. och Dobbs, R. (1991),
Intergrated model for predicting the fate of organics in wastewater treatment plants.
Environmental Progress, Vol. 10, Nr. 1, sid. 13-23.
- Grady, C. P. L. (1990),
Biodegradation of toxic organics: status and potential.
J. Environmental Engineering, Vol. 116, Nr. 5, sid. 805-828.
- Gschwind, J., Harper, D. W., Kelada, N. P., Lordi, D. T., Richardson, G. R., Soszynski, S. och
Sustich, R. C. (1992), Chemical constituents present in municipal sewage sludge. Kap. 3 i
Lue-Hing, C., Zenz, D. R. och Kuchenrither, R.: Municipal sewage sludge management.
Processing, utilization and disposal. Technomic publishing comp.,
ISBN 87762-930-7, sid. 69-137.
- Göransson, J. och Karlsson, I. (1994),
Beneficial use of sludge from sewage plants and water works. In Chemical Water and
Wastewater Treatment, H.H. Hahn and R. Klute (eds), Springer, sid. 341-352.
- Hackman, E. E. (1978),
Toxic organic chemicals, Destruction and waste treatment.
Pollution Technology Review No 40, Noyes Data Corp. Park Ridge, New Jersey, USA.
- Hall, D. W., Sandrin, J. A. och McBride, R. E. (1990),
An overview of solvent extraction treatment technologies.
Environmental Progress, Vol 9, Nr. 2, sid. 98-105.
- Hall, J. E. (1989),
Methods of applying sewage sludge to land, a review of recent developments.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental
effects, Elsevier science publ. ISBN 1-85166-418-1, sid. 65-84.

- Hayes, T.D., Jewell, W.J. och Kabrick, R.M. (1980),
Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment.
34th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette Indiana USA,
sid. 529–543.
- Henry, J.G., Prasad, D. och Lohaza, W.B. (1991),
Fate of indicator organisms in sludge during bacterial leaching of metals.
Canadian Journ. Civil Engineering, Vol. 18, sid. 237–243.
- Holmström, H. (1984),
Förbättrad slamhantering. Optimering och reglering av driften vid VA-verk.
Sv. Vatten och Avloppsverksför. Meddelande VAV M43, sid. 78–84.
- Holmström, H. (1989a),
Metoder för behandling och avyttring av slam. Teknik – Ekonomi – Miljökonsekvenser –
Framtidsutsikter. Sv. Vatten och Avloppsverksför. Meddelande VAV M66.
- Holmström, H. (1989b),
Organiska föroreningar i kommunalt avloppsvatten och slam.
Sv. Vatten och Avloppsverksför. Meddelande VAV M68.
- Hopke, P. K., Piwa, M. J. Stapleton, P. L. och Weaver, D. L. (1984),
Comparison of the mutagenicity of sewage sludges.
Environmental Science and Technology, Vol. 18, Nr. 12, sid. 909–916.
- Hultman, B. (1982),
Elimination of organic micropollutants. Water Science Technology, Vol. 14, sid. 73–85.
- Hultman, B. (1987a),
Behaviour of organic micropollutants in biological wastewater treatment – technical and
scientific overview. Commission of the European Communities. Water Pollution Research
Report, Report EUR 11356, sid. 5–10.
- Hultman, B. (1987b),
Removal of specific pollutants in biological wastewater treatment. Commission of the
European Communities. Water Pollution Research Report, Report EUR 11356, sid. 11–22.
- Jacobsen, B. N. (1995),
A method for quantification of rhodococcus chlorophenolicus in activated sludge by
immunofluorescence microscopy. Water Research, Vol. 29, Nr. 1, sid. 279–283.
- Jain, D. K. och Tyagi, R. D. (1993),
Factors affecting toxic metals removal from digested sewage sludge by enriched sulphur-
oxidizing microorganisms. Bioresource Technology, Vol. 45, Nr. 1, sid. 33–41.
- Jenkins, R.L., Scheybeler, B.J., Smith, M.L., Baird, R., Lo, M.P. och Haug, R.T. (1981),
Metals removal and recovery from municipal sludge.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 53, Nr. 1, sid. 25–32.

- Jewell, W. J. (1990),
Detoxification of sludges: Autoheated aerobic digestion of raw and anaerobically digested sludges. Volume 3 biological processes, Innovative hazardous waste treatment technology series, sid. 79–90
- Johansson, B. (1995),
Slammets fosfor på säck – något för framtidens bonde? VAV-nytt, Nr. 2, sid. 26–27.
- Jørgensen, R. T. och Henze, M. (1995),
The effect of a pH-adjustment combined with thermal pre-treatment on the dewatering of sewage sludge. Vatten, Vol. 51, sid. 135–139.
- Kampe, W. (1989),
Organic substances in soil and plants after intensive applications of sewage sludge. Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects, Elsevier science publ. ISBN 1-85166-418-1, sid. 180–185.
- Karlsson, I. och Göransson, J. (1992a),
Thermal sludge treatment, Internat. Conf. Sewage into 2000.
Part 2: Wastewater Treatment, Amsterdam Nederländerna, sid. 279–287.
- Karlsson, I. och Göransson, J. (1992b),
Användning av termiskt behandlat primärslam som kolkälla vid Tammerfors reningsverk. Nordisk Konferens om Kvælstoffjernelse i Kommunale Renseanlæg, Köpenhamn Danmark,
- Kraus, L. S. (1945),
The use of digested sludge and digester overflow to control bulking activated sludge. Sewage Works J., Vol. 17, sid. 1177–1190.
- Kruger, P. (1990),
Report on radiation energy treatment of water, wastewater, and sludge. Environmental Engineering Speciality Conf. 1990, Proceedings sid. 39–46.
- Lee, M. D., Thomas, J. M., Borden, R. C. Bedient, P. B., Ward, C. H. och Wilson, J. T. (1988),
Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds. Critical Reviews in Environmental Control, Vol. 18, sid. 29–89.
- Legret, M. (1993),
Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 51, sid. 161–165.
- Levlin, E. (1991),
Corrosion of cast-iron in soil – Discussion of two theories, especially with respect to the H_2S/Fe^{2+} -ratio. Avd. för Vattenvårdsteknik, Kgl. Tekniska Högskolan, TRITA-VAT-4912.
- Lindsay, D. G. (1982),
Effects arising from the presence of persistent organic compounds in sludge. Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge. Proceedings of a workshop held at Stevenage, Maj 25–26, ISBN 90-277-1586-6, sid. 19–26,

- Logan, T.J. och Feltz, R. E. (1985),
Effect of aeration, cadmium concentration, and solids content on acid extraction of cadmium from a municipal wastewater sludge. *J. Water Pollution Contr. Fed.*, Vol. 57, Nr. 5, sid. 406–412.
- Lue–Hing, C., Zenz, D.R., Sawyer, B., Guth, E. och Whitebloom, S. (1980),
Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 52, Nr. 10, sid. 2538–2551.
- Mani, S. V., Connell, D. W. och Braddock, R. D. (1991),
Structure activity relationships for the prediction of biodegradability of environmental pollutants. *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 21, sid. 217–236.
- Martin, E. J., Oppelt, E. T. och Smith, B. P. (1987),
Chemical, physical, and biological treatment of hazardous waste, Kapitel 3 Hazardous waste management engineering, Van Nostrand Reinhold Comp. ISBN 0–442–24439–8, sid. 81–226.
- Modell, M., Larson, J. och Sobczynski, S. F. (1992),
Supercritical water oxidation of pulp mill sludges. *Tappi J.*, juni, sid. 195–202.
- Mossakowska, A. (1994),
Nitrifiering av rejektivatten med SBR–teknik på Bromma reningsverk. Licentiatavhandling, Avd. för Vattenvårdsteknik, Kgl. Tekniska Högskolan, TRITA–VAT–1942.
- Müller, R. och Lingens, F. (1988),
Der mikrobielle Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Biologischer Abbau persistenter Substanzen? Oldenbourg Verlag, München, ISBN 3–486–26290–4, sid. 1–6.
- von Müller, G. och Richtmayer, S. (1982),
Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung Schwermetall–belasteter Baggerschlämme.
Chemiker–Zeitung, Vol. 106, Nr. 7/8, sid. 289–292.
- Nilsson, R. (1971),
Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water.
Water Research, Vol. 5, sid. 51–60.
- Nordisk industrifond (1993),
Dewatering of sludges: Role of biopolymers in water binding capacities of sludges. Nordisk industrifond, Nedre Vollgt. 8, N–0158 Oslo, ISBN 82–91374–19–8.
- Noyes R. (1991),
Handbook of pollution control processes, Noyes Publications, New Jersey.
- OECD (1982),
Control policies for specific water pollutants. OECD, Paris.
- Oliver, B.G. och Carey, J.H. (1976),
Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery.
Water Research, Vol. 10, sid. 1077–1081.

- Olver, J.W., Kreye, W.C. och King, P.H. (1975),
Heavy metal release by chlorine oxidation of sludges.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 47, Nr. 10, oktober, sid. 2490–2497.
- Park, K. S., Sims, R. C. och Dupont, R. R. (1990),
Transformation of PAHs in soil systems. J. Environmental Engineering,
Vol. 116, Nr. 3, sid. 632–640.
- Parker, W. J., Monteith, H. D. och Melcer, H. (1994),
Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge
digestion. Water Research, Vol. 28, Nr. 8, sid. 1779–1789.
- Parkin, G. F. och Calabria, C. R. (1986),
Principles of bioreclamation of contaminated ground water leachates,
Hazardous and industrial solid waste testing and disposal: 6th Volume, ASTM STP 933,
American Society for Testing and Materials, Philadelphia, sid. 151–173.
- Perkins, P. S., Komisar, S. J., Puhakka, J. A. och Ferguson, J. F. (1994),
Effects of electron donors and inhibitors on reductive dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol.
Water Research, Vol. 28, Nr. 10, sid. 2101–2107.
- Ray, C. och Ramsey, R. H. (1987),
Removal of heavy metals in wastewater in a clay soil matrix using electro-osmosis.
Environmental Progress, Vol. 6, Nr. 3, sid. 145–149.
- Reincke, H. (1989),
Sludge reduction possibilities as demonstrated by the chemolysis process Dow Stade GMBH.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental
effects; Elsevier science publ. ISBN 1–85166–418–1, sid. 53– 59.
- Rice, R. G. (1993),
Current status of ozone for municipal wastewater treatment.
IAWQ Yearbook 1993–1994, sid. 32–39
- Ring, H. (1993),
Rötkammares förmåga att bryta ned organiska föreningar i slam.
VAV VA–Forsk, Rapport Nr. 1993–16, ISSN 1102–5638, ISBN 91–88392–68–6.
- Ripl, W., Stammert, B., Wiesmann, U. och Karimnia, M. (1988),
Rückgewinnung von Phosphor und Fällungsmitteln (Eisen) aus Nachfällschlamm. Vom
Wasser, 70, sid. 179–185.
- Rulkens, W.H., van Voorneburg, F. och Joziase, J. (1989),
Removal of heavy metals from sewage sludges.
Sewage sludge treatment and use: New developments, technological aspects and
environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1–85166–418–1, sid. 145–159.
- Röber, H.–M., och Höllwarth, M. (1981),
Untersuchungen zur Herkunft der Schwermetalle in kommunalen Abwässern, Haustechnik –
Bauphysik – Umwelttechnik – Gesundheits-Ingenieur Vol. 102, Nr. 3, sid. 148–151.

- Schoberth, S. M., Brunner, M. och Sahm, H. (1988),
Anaerober Abbau von halogenaromaten. Biologischer Abbau persistenter Substanzen?
Oldenbourg Verlag, München, ISBN 3-486-26290-4, sid. 32-36.
- Schönborn, W. och Hartmann, H. (1979),
Entfernung von Schwermetallen aus Klärschlämmen durch bakterielle Laugung.
gwf-wasser/abwasser, Vol. 120, sid. 329-335.
- Scott, D.S. och Horlings, H. (1975),
Removal of phosphates and metals from sewage sludges.
Environmental Science and Technology, Vol. 9, Nr. 9, sid. 849-855.
- Segall, B. A. och Bruell, C. J. (1992),
Electroosmotic contaminant-removal processes.
J. Environmental Engineering, Vol. 118, Nr. 1, sid. 84-100.
- Siegrist, H., Alder, A., Brunner, P. H. och Giger, W. (1989),
Pathway analysis of selected organic chemicals from sewage to agricultural soil.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1-85166-418-1, sid. 133-144.
- Sims, R. C. (1990),
Soil remediation techniques at uncontrolled hazardous waste sites: a critical review.
J. Air & Waste Management Assoc. Vol. 40, Nr. 5, sid. 704-732.
- Springer, W. och Rast, H. G. (1988),
Biologischer Abbau mehrfach halogenerter mono- und polyzyklischer Aromaten.
Biologischer Abbau persistenter Substanzen? Oldenbourg Verlag, München,
ISBN 3-486-26290-4, sid. 16-20.
- Sreekrishnan, T. R. och Tyagi, R. D. (1994),
Heavy metal leaching from sewage sludges: A techno-economic evaluation of the process options. Environmental Technology, Vol. 15, sid. 531-543.
- Sreekrishnan, T. R., Tyagi, R. D., Blais, J. F. och Campbell, P. G. C. (1993),
Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I. Effects of process parameters.
Water Research, Vol. 27, Nr. 11, sid. 1641-1651.
- Stephenson, T. och Lester, J.N. (1987),
Heavy metal behaviour during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal. The Science of the Total Environment, Vol. 63, sid. 199 - 214.
- Statens Naturvårdsverk, VAV och Lantbrukarnas Riksförbund (1995),
Användning av avloppsslam i jordbruket, Naturvårdsverkets rapport 4418.
ISBN 91-620-4418-4, ISSN 0282-7298.
- Statens Naturvårdsverk (1989a),
Sludge application to land for disposal. Naturvårdsverkets rapport 3621.
- Statens Naturvårdsverk (1989b),
Slam. Hantering och miljöproblem. Naturvårdsverkets rapport 3632.

- Statens Naturvårdsverk (1990),
Slam från kommunala avloppsreningsverk, Allmänna råd 90:13.
- Statens Naturvårdsverk (1992),
Slam, Innehåll av organiska miljöfarliga ämnen, Sammanställning och utvärdering av analysresultat, Naturvårdsverkets rapport 4085, ISBN 91-620-4085-5, ISSN 0282-7298.
- Statens Naturvårdsverk (1993a),
Renare slam. Åtgärder för kommunala avloppsreningsverk, Naturvårdsverkets rapport 4251.
- Statens Naturvårdsverk (1993b),
Miljö 93: Vatten, avlopp och miljö, Naturvårdsverkets rapport 4207.
- Statens Naturvårdsverk (1994),
Kungörelse med föreskrift om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket. SNFS 1994: 2 MS:72, ISSN 0347-5301.
- Stockholm Vatten (1993),
106 36 Stockholm.
- Sun, B., Nirmalakhandan, N., Hall, E., Wang, X. H., Prakash, J. och Maynes, R. (1994),
Estimating toxicity of organic chemicals to activated-sludge microorganisms.
J. Environmental Engineering, Vol. 120, Nr. 6, sid. 1459-1469.
- Swinton, E. A., Eldridge, R. J. och Becker, N. S. C. (1989),
Extraction of heavy metals from sludges and muds by magnetic ion-exchange.
Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1-85166-418-1, sid. 394-404.
- Theis, T. L. och Hayes, T. D. (1978),
Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion, Kapitel 23 i Chemistry of wastewater technology. Ann Arbor science publ. ISBN 0-250-40185-1, sid. 403-419.
- Thorgesen, T. (1992),
Utbygning – bl a ved rensning av rejektivandet – af Fredrikshavn kommunes centralrenseanlæg. Vatten, Vol. 48, Nr. 3, sid. 237-245.
- Thorman, A. (1980),
Schadstoffe in Klärschlamm. Abwasser, Vol. 27, Nr. 2, sid. 105-110.
- Tiernan, T. C., Wagel, D. J., Garrett, J. H., VanNess, G. F. Solch, J. G. Harden, L.A. och Rogers, C. (1989), Laboratory and field tests to demonstrate the efficacy of KPEG reagent for detoxification of hazardous wastes containing polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) and soils contaminated with such chemical wastes.
Chemosphere, Vol. 18, Nr. 1-6, sid. 835-841.
- Torpey, W. N. (1981)
Effects of multiple digestion on sludge. 54th Annual Water Pollution Contr. Fed. Conference.
- Torstensson, O. (1995),
Biological removal of copper from wastewater in Sweden and China. Examensarbete 1995:5, Inst. för Vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola.

Tyagi, R.D. och Couillard, D. (1987),
Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge.
Process Biochemistry, Vol. 22, augusti, sid. 114–117.

Tyagi, R. D., Sreekrishnan, T. R., Campbell, P. G. C. och Blais, J. F. (1993),
Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge–II. Mathematical model.
Water Research, Vol. 27, Nr. 11, sid. 1653–1661.

United Nations Environmental Program (1987),
Microbial technologies to overcome environmental problems of persistent pollutants.
Nairobi, Kenya.

Waite, T. D., Cooper, W. J., Kurucz, C. N. och Nickelson, M. (1990),
Wastewater treatment utilizing electron beam technology: Water quality changes and toxin
destruction. Environmental Engineering Speciality Conf. 1990, Proceedings sid. 55–64.

Wale, M. (1993),
Kemiska och termiska metoder för slamkonditionering. Examensarbete,
Avd. för Vattenvårdsteknik, Kgl. Tekniska Högskolan, TRITA–VAT–2993.

Vater, C. (1992),
Untersuchungen zum Einsatz von chelatbildenden Ionenaustauschern für die selektive
Abscheidung von Schwermetallionen aus Abwässern von Müllverbrennungsanlagen.
Dissertation, Vom Fachbereich Umwelttechnik der Technischen Universität Berlin.

Water Pollution Control Federation (1982),
An analysis of research needs concerning the treatment, utilization, and disposal of wastewater
treatment plant sludges. 2626 Pennsylvania avenue, N.W. Washington, D.C. 20037.

Viera e Silva, J. M., Domingues, H. och Mesquita, M. A. (1993),
Sequential extraction of copper and zinc from sewage sludges. Use of organic solvents.
International J. of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 51, sid. 109–112.

Wild, S. R. och Jones, K. C. (1989),
The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludge.
Chemosphere, Vol. 19, Nr. 10/11, sid. 1765–1777.

Wild, S. R., McGrath, S. P. och Jones, K. C. (1990),
The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of archived sewage sludges.
Chemosphere, Vol. 20, Nr. 6, sid. 703–716.

Wilson, S. C., Burnett, V., Waterhouse, K. S. och Jones, K. C. (1994),
Volatile organic compounds in digested United Kingdom sewage sludges.
Environmental Science and Technology, Vol. 28, Nr. 2, sid. 259–266.

Wong, L. och Henry, J.G. (1984),
Biological removal and chemical recovery of metals from sludges.
39th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette Ind. USA, sid. 515–520.

Wozniak, D.J. och Huang, J.Y.C. (1982),
Variables affecting metal removal from sludge.
J. Water Pollution Contr. Fed., Vol. 54, Nr. 12, sid. 1574–1580.

Ziemann, A. (1994),
Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Abwasserschlämmen,
Forum Städte-Hygiene Vol. 45, Juli/aug. sid. 214–217.

Zimmerman, F. J. (1958),
New waste disposal process. Chemical Engineering, Vol. 67, augusti, sid. 117–120.

Zitko, V. (1991),
Prediction of biodegradability of organic chemicals by an artificial neural network.
Chemosphere, Vol. 23, Nr. 3, sid. 305–312.

Zitomer, D. H. och Speece, R. E. (1993),
Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants.
Environmental Science and Technology, Vol. 27, Nr. 2, sid. 227–244.

Zuo, G. (1995),
Thiourea-based reagents for selective separation using solvent extraction, ion exchange
and liquid membranes. Doktorsavhandling, Inst. för Oorganisk Kemi, Kgl. Tekniska
Högskolan, TRITA-OOK-1041, ISSN 0348-0825X.

Rapporter utgivna i VA-FORSK-serien

- 1992-01 Hydraulisk analys av vattenledningsnät, *Lennart Andersson*
- 1992-02 Samverkan mellan avloppsnät och reningsverk, *Claes Hernebring*
- 1992-03 Lukt- och smakstörningar i dricksvatten, *Kjell Kihlberg, Roger Sävenhed*
- 1992-04 Artificial Groundwater Recharge – State of the Art, *Cristina Frycklund*
- 1992-05 Analysmetod för kloridioxid, klorit och klorat, *Mats Lindgren, Einar Pontén*
- 1992-06 Undersökning av förfiler för järn- och manganreduktion vid dricksvattenrening, *Tibor Nemeth, Åke Elgemark*
- 1992-07 Inventering av datorbaserade system för övervakning och styrning inom kommunal teknik, *Bengt Zagerholm*
- 1992-08 Bräddning – Problemets omfattning i svenska tätorter, *Mats Andreasson, Johan Larsson*
- 1992-09 Lokal dagvattenhantering — Erfarenheter från några anläggningar i drift, *Eva Jansson, Bo Lind, Björn Malbert*
- 1992-10 PRISEK Prioritering Samhällskonsekvenser Ekonomi – Ekonomisk modell och systematisk effektrevisning för värdering och prioritering av va-åtgärder, *Bertil Gustafsson, Gilbert Svensson*
- 1992-11 Konditionsstabilitet hos avloppsledningar av betong, *Viveka Lidström*
- 1992-12 Skadefall på nylagda betongledningar, *Ann-Christin Sundahl*
- 1992-13 Konstgjord grundvattenbildning, *Bertil Sundlöf, Lars Kronqvist*
- 1992-14 Trädrötter och ledningar, *Örjan Ståhl*
- 1992-15 Naturliga system för avloppsrening och resursutnyttjande i tempererat klimat, *HB Wittgren, Kenth Hasselgren*
- 1992-16 Vattenboken – En bok för mellanstadiet om vårt svenska vatten, *Accurat Information AB, VAV*
- 1992-17 Vattenboken – Lärarboken, *Accurat Information AB, VAV*
- 1992-18 Utvärdering av VA-FORSK, *Björn Svedinger*
- 1992-19 Hårdgöring av dricksvatten med krita-kolsyra – ett alternativ till kalk-kolsyra, *Dan Göthe, Bertil Israelsson*
- 1993-01 Alternativ va-teknik – Exempelsamling, *Per-Arne Malmqvist, Agneta Samuelsson*
- 1993-02 Luft- och sedimentansamlingar i tryckledningar – Inledande studie, *Lennart Jönsson*
- 1993-03 Algtoxiner i dricksvatten – en undersökning vid två svenska vattenverk samt litteraturstudie, *Heléne Annadotter*
- 1993-04 Simulering av hydrologin inom urbana områden. Metodikmanual – MouseNAM, *Lars-Göran Gustafsson*
- 1993-05 Användning av kloridioxid — Reaktorstudier och halter i distributionssystemet vid nio vattenverk, *Mats Lindgren, Einar Pontén*
- 1993-06 Slamspridning på åkermark, *Per-Göran Andersson, Peter Nilsson*
- 1993-07 Analys av tillförselgrad till avloppsverk — svårigheter och möjligheter. Tillämpning på tillrinningen till Tivoliverket i Sundsvall, *Claes Hernebring*
- 1993-08 Indirekt nederbördspåverkan i spillvattensystem, *Hans Bäckman, Björn Marklund, Rune Olsson, Bengt-Lennart Peterson, Tore Wästlin*
- 1993-09 Franska va-driftentreprenader, *Lise-Lotte Nilsson*
- 1993-10 Generell kravspecifikation för styr- och övervakningssystem, *Bengt Zagerholm*
- 1993-11 Va på entreprenad, *Gösta Fredriksson, Bo Lannblad, Bengt Larsson, Åke Mattsson*
- 1993-12 Renovering av avloppsledningar. Riktlinjer för dokumentering och kvalitetskontroll, *Björn Borstad, Inge Faldager, Thomas Johansson*
- 1993-13 Simulering av vattenledningsnät med Piccolo — en utvärdering, *Krister Törneke*
- 1993-14 Drömmen om att allt ska förbli som det var — några reflexioner om konkurrens och strategier för förändring inom va-branschen, *Lennart Hansson, Ola Mattsson*
- 1993-15 Kostnader för drift av avloppsreningsverk, *Peter Balmér, Bengt Mattsson*
- 1993-16 Röt-kammarens förmåga att bryta ned organiska föreningar i slam, *Hans Ring*
- 1994-01 Va-ledningars kondition, *Peter Stahre, Ann-Christin Sundahl, Viveka Lidström*
- 1994-02 Tillämpning av kvicksilverfri COD-analys inom va-tekniken, *Evy Axén, Gregory M Morrison*
- 1994-03 Drifterfarenheter med biologisk kvävereduktion, *Magnus Emanuelsson*
- 1994-04 Bestämning av nitrat i kommunalt avloppsvatten — en metod lämpad för automatiserad övervakning och kontroll, *Christer Björklund, Bo Karlberg, Maikael Karlsson*
- 1994-05 Vattenförbrukningens dygnsvariation, *Lars Nikell*
- 1994-06 Dagvattnets sammansättning, recipientpåverkan och behandling, *Thomas Larm*
- 1994-07 Svavelväteproblem i avloppsledningar — praktiska drifterfarenheter och tillämpbara anvisningar, *Anders Ledskog, Sven-Gunnar Larsson, Bo Göran Lindqvist*
- 1994-08 Konstgjord grundvattenbildning — Processtudier vid inducerad infiltration och bassänginfiltration, *Cristina Frycklund, Gunnar Jacks, Per-Olof Johansson, Kerstin Lekander*
- 1994-09 Desinfektion/oxidation som förbehandling av ytvatten, *Mats Engdahl*
- 1994-10 Kontroll av bräddavlopp, *Bertil Forsberg*
- 1994-11 Dagvattnets sammansättning, *Per-Arne Malmqvist, Gilbert Svensson, Caroline Fjellström*
- 1994-12 Kortbedömning av TV-inspekterade avloppsledningar, *Olle Nilsson, Peter Stahre*
- 1994-13 Utjämningsmagasin. Erfarenheter i svenska avloppsnät, *Rolf Mansfeldt, Mats Andréasson, Bertil Svensson*
- 1994-14 MIKE SHE I Urban Miljö, Tillämpningsexempel Vittskövle, *Stefan Winberg, Lars-Göran Gustafsson, Lars Bengtsson*
- 1994-15 Avskiljare för lätta vätskor och fett, *Fred Nyberg*
- 1994-16 Datorstödd simulering av aktivslamprocessen — Försök vid 5 svenska reningsverk, *Jes la Cour Jansen, Dines Thornberg, Anders Finnson*

Rapporter utgivna i VA-FORSK-serien

- 1995-01 Ringar på vattnet – VA-verken och Agenda 21, *Anna Helmrot, Gunnel Jonsson, Örjan Eriksson*
- 1995-02 Transport av föroreningar i avloppssystem. Beräkningsmöjligheter med MouseTRAP, *Claes Hemebring, Cecilia Appelgren*
- 1995-03 Alternativa avloppssystem i Bergsjön och Hamburgsund. Delrapport från ECO-GUIDE-projektet, *Per-Arne Malmqvist, Hans Björkman, Majlis Stenberg, Ann-Carin Andersson, Anne-Marie Tillman, Erik Kärrman*
- 1995-04 Utvärdering av biologisk fosforavskiljning vid Öresundsverket i Helsingborg – Processtekniska och mikrobiologiska aspekter, *Magnus Christensson, Karin Jönsson, Natuschka Lee, Ewa Lie, Per Johansson, Thomas Welanders, Kjetill Østgaard*
- 1995-05 Internkontroll vid VA-verk. Arbetsbok för upprättande och genomförande av internkontrollprogram för arbetsmiljön vid va-verk, *Ingvar Borgström, Anders Karlsson*
- 1995-06 Regional VA-samverkan – Potential och principer, *Lennart Hansson, Ola Mattsson*
- 1995-07 Hårdhetshöjning av dricksvatten med krita-kolsyra, ett alternativ till kalk-kolsyra – Fullskaleförsök vid Öxsjöverket Lerum, *Dan Göthe, Bertil Israelsson*
- 1995-08 Våtmarksrening vid Landsbro ARV, *Leif Lorentzon, Göran Nilsson, Yvonne Gunnevik, Carl Odelberg, Thomas Svensson*
- 1995-09 Tvättmedel – Effekter på reningsverk och miljö, *Cajsa Wahlberg*
- 1995-10 Utvärdering av VAVs läckagestatistik, *Ann-Christin Sundahl, Åse Hasselkvist*
- 1995-11 Trädrötter och avloppsledningar. En fördjupad undersökning av rotproblem i nya avloppsledningar, *Örjan Stål, Jörgen Rosenlöf*
- 1995-12 Renovering av vattenledningar. Riktlinjer för metodval, dimensionering och utförande, *Thomas Johansson, Per Romdal, Øistein Torgersen*
- 1995-13 Nya kemikalier – En utmaning för kommunala reningsverk. Förstudie, *Björn Frostell, Bengt Hultman, Jonas Röttorp, Peter Solyom*
- 1995-14 CD-ROM inom VA, *Leif W Linde, Gunnar Petersson*
- 1995-15 Kvalitetssäkerhet och leveranssäkerhet i distributionssystem för dricksvatten, *Bengt Zagerholm, Rolf Bergström*
- 1995-16 Försöksrapport från biologisk fosforavskiljning vid Jämshögs reningsverk, Olofströms kommun, *Carl-Johan Legeth*
- 1996-01 Organiskt avfall som växtnärsresurs. Potential och förslag till forsknings- och utvecklingsinsatser, *H B Wittgren*
- 1996-02 Rotinfrängning i avloppsledningar. En undersökning av omfattning och kostnader i Sveriges kommuner, *Örjan Stål*
- 1996-03 Källsorterad humanurin i kretslopp – Förstudie i tre delar, *Håkan Jönsson, Anna Olsson, Thor Axel Stenström, Gunnel Dalhammar*
- 1996-04 VA sett på nytt sätt – Driftentreprenader i några kommuner, *Gösta Fredriksson, Bo Lannblad, Bengt Larsson, Åke Mattsson*
- 1996-05 Avrinningsområdesbaserade organisationer som aktiva planeringsaktörer, *Jan-Erik Gustafsson*
- 1996-06 Bedömningsgrunder för ovidkommande vatten i avloppsnät. Metodikmanual, *Ann-Marie Gustafsson, Gilbert Svensson*
- 1996-07 Snösmältningspåverkan på avloppssystem inom urbana områden, *Claes Hemebring*
- 1996-08 Rening av avloppsslam från tungmetaller och organiska miljöfarliga ämnen, *Erik Levlin, Lars Westlund, Bengt Hultman*