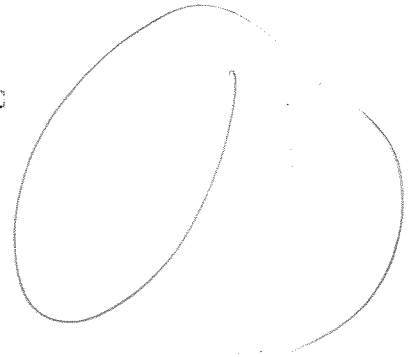


607

607

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern



0 - 55/74

UTLØSNING AV METALLER FRA METALLHYDROKSYDSLAM

VED DEPONERING I KALKBRUDD AV MJØSKALK

Saksbehandler: Cand.real. Torstein Dale

Medarbeider: Cand.real. Rolf T. Arnesen

Rapporten avsluttet: 4. september 1974

UTLØSNING AV METALLER FRA METALLHYDROKSYDSLAM VED DEPONERING I KALKBRUDD AV MJØSKALK

1. INNLEDNING

Raufoss ammunisjonfabrikker (RA) ved siv.ing. Styrmo har i en henvendelse til NIVA bedt om en vurdering av mulighetene for en kjemisk utløsning av metaller fra et metallholdig slam ved deponering i et kalkbrudd av mjøskalk.

Det aktuelle slammet vil framkomme ved rensing av avløpsvann fra RAs anlegg for kjemisk overflatebehandling. Før deponering vil slammet avvannes i filterpresse slik at tørrstoffinnholdet blir ca. 30%.

Slammets sammensetning er av bedriften beregnet til i % av tørrstoffinnholdet:

Aluminiumhydroksyd	$\text{Al}(\text{OH})_3$	75,0%
Aluminiumfosfat	AlPO_4	3,9%
Tungmetallhydroksyder		1,8%
Kalsiumhydroksyd, gips, sand		19,3%

Tungmetallhydroksydene utgjøres av hydroksyder av kobber $\text{Cu}(\text{OH})_2$, krom $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sink $\text{Zn}(\text{OH})_2$ og nikkel $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2. MEKANISMER FOR LEKKASJE AV LØSTE METALLER FRA METALLHOLDIG SLAM

Det er to mekanismer som kan resultere i lekkasje av løste metaller fra deponert slam; fortrenging av slammets vannfase (hvis den er metallholdig) og utløsning av den faste fasens metallinnhold.

Fortrenging skjer når vann fra omgivelsene trenger inn i slammet og driver ut slammets opprinnelige vannfase. For dette aktuelle slammet er det ikke rimelig å tro at en slik mekanisme vil være av stor betydning. Dette beror på at slam som er avvannet i filterpresser har en stor motstandsevne mot inntrenging av vann.

Utløsning av metaller fra den faste fasen skjer ved at slammet kommer i kontakt med vann som har evne til å bringe et eller flere av de utfelte metallene i løsning. En slik utløsning vil selvfølgelig bero både på slammets kjemiske karakter, dvs. i hvilken form de forskjellige metaller foreligger i, og på vannets kjemiske egenskaper.

3. LØSELIGHETSFORHOLD FOR HYDROKSYDER AV ALUMINIUM, KOBBER, KROM, NIKKEL OG SINK

For metallhydroksyder generelt gjelder at de er løselige i tilstrekkelig sure løsninger og i løsninger som inneholder stoffer som kan danne løselige kompleksforbindelser med metallene. En del hydroksyder, de som har amfotære egenskaper, kan også løses i alkaliske løsninger. Av de aktuelle metallene har hydroksyder av aluminium, krom og sink amfotære egenskaper. Også kobberhydroksyd har en svak amfotær karakter. For å løse kobberhydroksyd i alkalisk miljø kreves imidlertid så ekstreme betingelser (konsentrert alkalilut) at en i praksis ikke vil få løst kobber i et naturlig alkalisk miljø.

Et friskt felt metallhydroksyd foreligger gjerne som amorft oxohydrat. Ved henstand har hydroksydene en tendens til å omvandles til krystallinske hydroksyder eller oksyder. Dette benevnes ofte aldring. I regelen er hydroksydene etter en slik aldringsprosess vesentlig tyngre løselig enn i frisk felt tilstand. Hastigheten som slike aldringsprosesser foregår med, varierer for de ulike metallhydroksyder og er bl.a. avhengig av temperatur og det kjemiske miljøet hydroksydene er omgitt av.

Fellingsbetingelsene, bl.a. den pH fellingen foregår med, sammensetningen av den løsningen fellingen skjer i og valg av fellingskjemikalium (f.eks. natronlut eller hydratkalk) kan også ha en vesentlig betydning for løselig-

heten av metallhydroksydene. Som eksempel kan nevnes at sink og krom ved felling med kalk ikke vil løses i alkalisk miljø på grunn av dannelse av tungtløselige kalsiumforbindelser.

Av betydning er også at ved utfelling i en løsning som inneholder flere metaller vil det i noen grad dannes blandede hydroksyder. I regelen er blandede hydroksyder tyngre løselig enn de tilsvarende "rene" hydroksyder.

På grunn av de forhold som er nevnt ovenfor, kan løseligheten av metallhydroksyder i et metallslam i praksis ikke beregnes ut fra løselighetsproduktet eller likevektskonstanter for aktuelle løselighetsreaksjoner som er oppgitt i kjemisk litteratur.

Iden litteraturen som er tilgjengelig, er det rapportert noen få undersøkelser som tjener til å belyse løselighetsforholdene for de aktuelle tungmetallhydroksydene. I det følgende skal noen resultater fra disse undersøkelsene gjengis.

I en tysk undersøkelse (1) er løseligheten av bl.a. aluminium-, kopper-, krom-, nikkel-, og sinkhydroksyd undersøkt med natronlut, kalk og soda som fellingsmidler. Resultatene er gjengitt i fig. 1-5. Figurene viser metallkonsentrasjonen 2 timer etter fellingen.

Det skal bemerkes at forsøket egentlig illustrerer utfellbarheten av de ulike metallene. Et løselighetsforsøk der en startet med de tilsvarende utfelte metallhydroksydene vil ventelig gi som resultat mindre løseligheter enn det som fremgår av fig. 1-5.

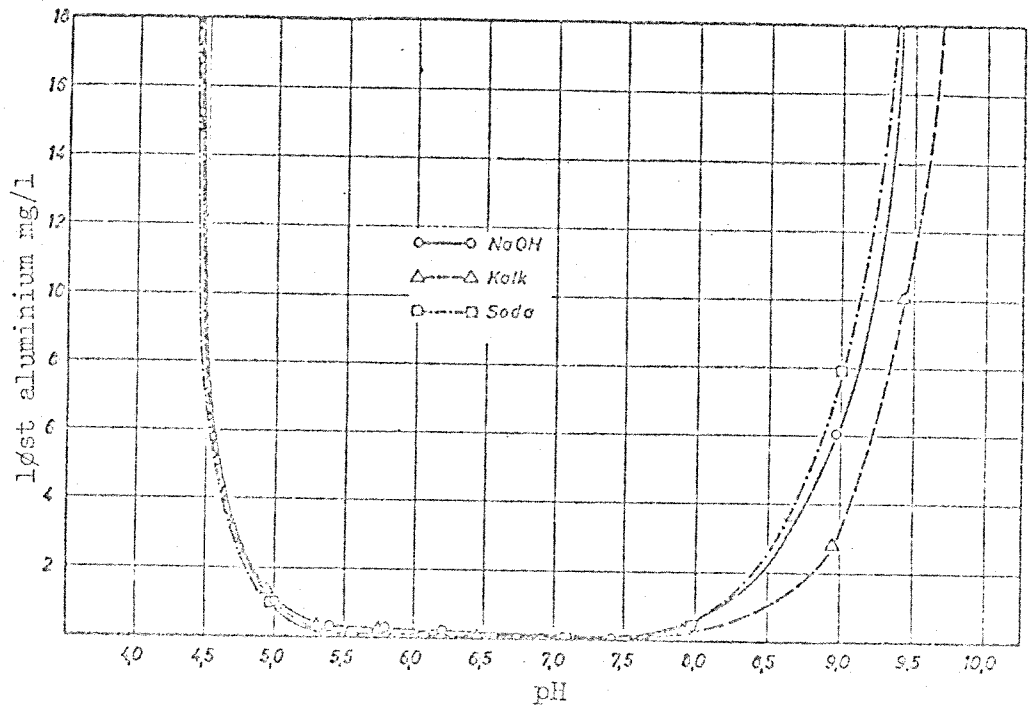


Fig. 1. Løselighet av aluminium ved ulike pH-verdier etter felling med natronlut, kalk og soda.

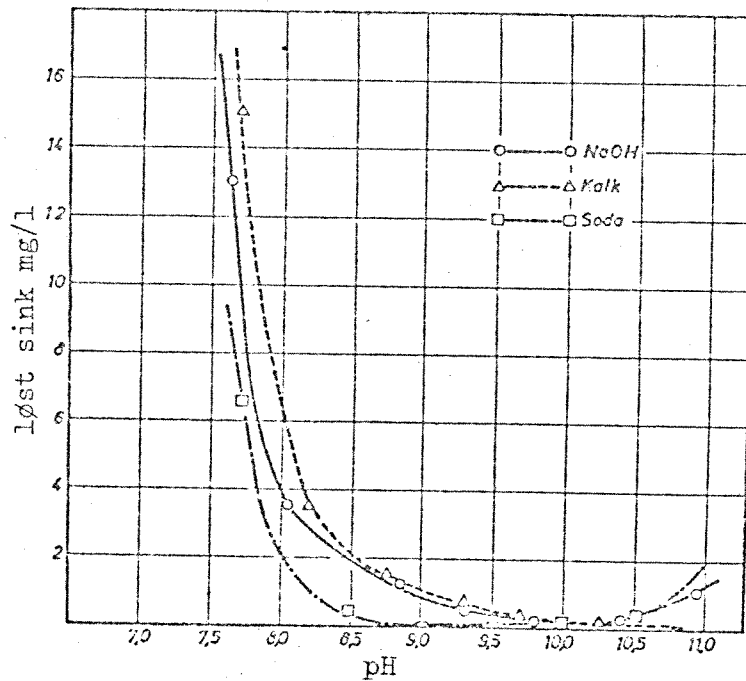


Fig. 2. Løselighet av sink ved ulike pH-verdier etter felling med natronlut, kalk og soda.

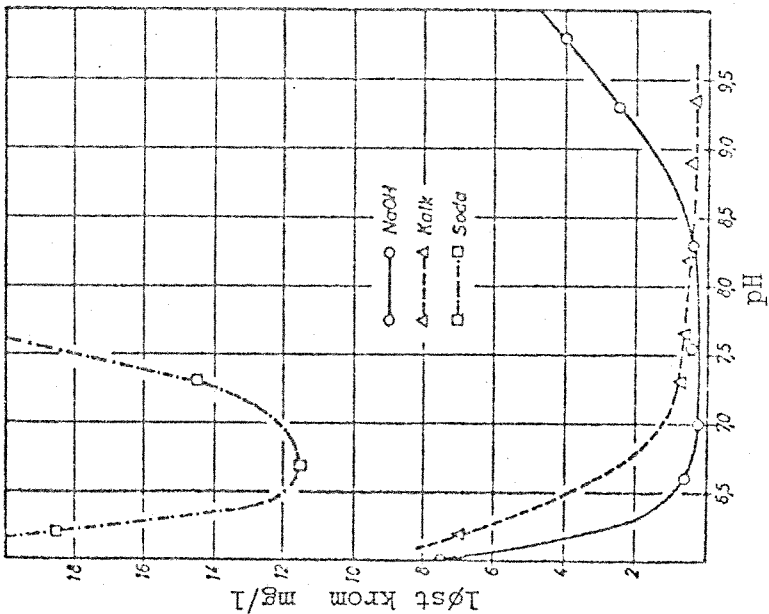


Fig. 3. Løselighet av krom ved ulike pH-verdier etter felling med natronlut, kalk og soda.

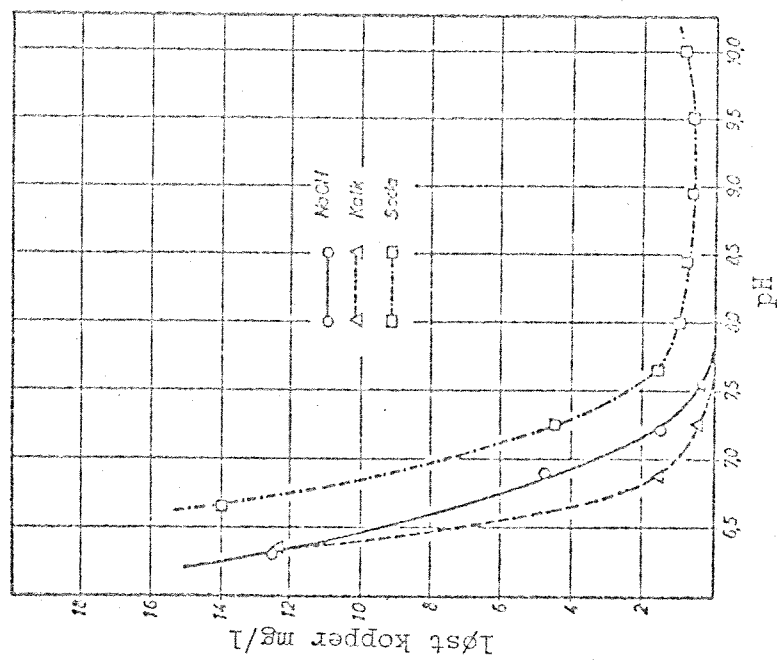


Fig. 4. Løselighet av koppar ved ulike pH-verdier etter felling med natronlut, kalk og soda.

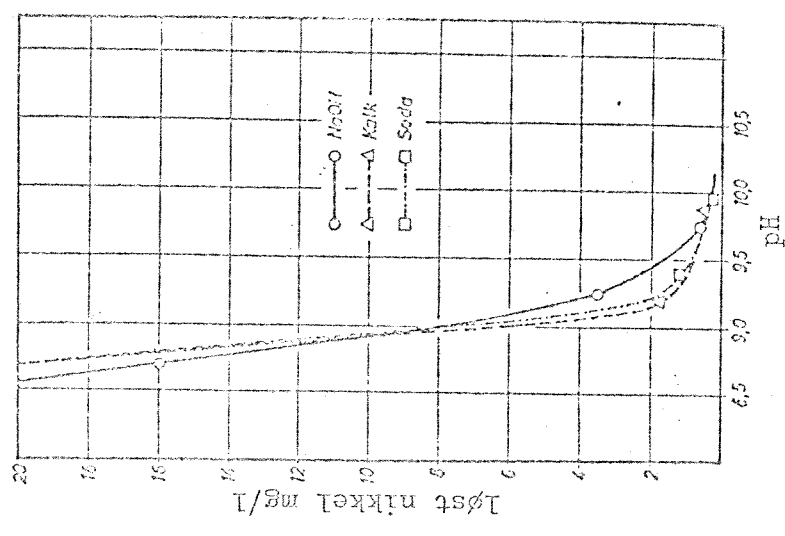


Fig. 5. Løselighet av nikkel ved ulike pH-verdier etter felling med natronlut, kalk og soda.

I en svensk publikasjon (2) er det referert til en annen tysk undersøkelse (3) der oppløseligheten av metaller fra metallhydroksydslam er undersøkt. Slammet var felt med kalk og avvannet i filterpresse. Til 500 ml vann ble tilsatt 50 g slam, og løsningen ble plassert på risteverk i 15 timer. Deretter ble suspensjonen filtrert og filtratet analysert. Forsøket ble gjentatt 5 ganger. Resultatet for aluminium, kobber, krom, nikkel og sink er gjengitt i tabell 1. Det er ikke gitt opplysninger om alderen på slammet eller pH-verdien i løsningene.

Tabell 1.

Metall	Forsøk nr. mg/l					% metall i slammet
	1	2	3	4	5	
Al	x	x	x	x	x	0,2
Cu	0,4	0,2	x	x	x	3,0
Cr	3,2	1,2	0,5	x	x	10,8
Ni	x	x	x	x	x	4,7
Zn	0,7	0,8	0,2	xx	x	6,3

x = ikke påvist. Deteksjonsgrense ikke oppgitt.

I et annet forsøk (2) utført i Sverige ble oppløseligheten av metall fra metallhydroksydslam fra 4 ulike kjemiske overflatebehandlingsindustrier undersøkt. Hensikten med dette forsøket var å studere i hvilken grad forurenset (sur) nedbør kunne løse ut metaller fra slammet, og forsøket ble derfor utført med destillert vann tilsatt svoveldioksyd til pH 4. For å unngå innvirkning av slammets vannfase ble vannet før forsøket vasket og tørret på filter.

De ulike slamtypers metallinnhold og tørrstoff er vist i tabell 2. Det er ikke opplyst noe om hvilke fellingsmidler som er benyttet eller slammets alder.

Tabell 2.

Slam	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn	TS %	
							"vasket	Vasket
mg/g TS								
A	-	43,6	11,3	36,8	14,9	35,0	21,0	25,0
B	-	19,5	0,4	168,0	0,3	60,5	0,8	13,0
C	-	150,0	162,0	19,6	0,07	58,8	5,5	16,0
D	2,3	7,4	8,7	33,5	44,6	56,7	2,0	8,3

En blanding av 2 g vasket slam og 50 ml destillert vann surgjort med svoveldioksyd til pH 4, ble plassert på ristevækt i 2 timer, hvoretter vannfasen ble analysert på metaller (det er anført at andre forsøk viste at 2 timers reaksjonstid var tilstrekkelig til å oppnå likevekt). Resultatene av forsøket er gjengitt i tabell 3.

Tabell 3.

Metall	Metallinnhold ved likevekt mg/l		Antall forsøk
	Middelverdi	Variasjonsbredde	
Cd	0,04	0,04 - 0,04	2
Cr	<0,05	<0,05 - 1,29	8
Cu	0,11	<0,05 - 0,39	8
Fe	<0,05	<0,05 - 0,05	8
Ni	0,05	<0,05 - 0,06	6
Zn	0,10	0,04 - 0,48	8
pH	7,1	6,7 - 7,8	

I en rapport fra Miljøverndepartementet, østlandsfylkene og Oslo kommune om disponering av metallholdig slam (4) er det gjengitt noen analyseverdier for avløpsvann fra deponier av metallhydroksydsлам i Vest-Tyskland. Ett av disse deponiene, som ligger ved Iserlohn, består av slam som er avvannet i filterpresse og analyseresultatene av avrenningsvannet fra dette depotet er gjengitt i tabell 4. Prøvene er tatt samme dag, (27/1-70) med 5. min. mellomrom.

Tabell 4.

Prøve nr.	Metallkonsentrasjon mg/l				Prøvens pH
	Cu	Zn	Cr	Ni	
1	0,2	<0,1	0,1	1,8	7,5
2	0,08	<0,1	<0,1	1,6	6,7
3	0,03	<0,1	0,1	0,5	8,5

Analysetallene for metallene er oppgitt som totalverdier. Prøvene inneholdt partikulært materiale. Det er oppgitt at mengden av avsettbare stoffer etter 2 timers henstand for prøve 2 og 3 var 0,1 ml/l og for prøve 1; \leq 0,1 ml/l. Det er derfor grunn til å tro at innholdet av løste metaller var mindre enn det som er oppgitt.

På grunn av den forholdsvis store variasjon både i pH og enkelte av metallene, særlig kopper, innenfor et så snevert tidsrom som 5 minutter kan det stilles et spørsmålsteget ved om de oppgitte metallinnhold er representative for avløpsvannet fra deponiet.

Grunnvannskvaliteten i områder med Mjøskalk

Ved Norges landbrukshøgskole, institutt for geologi har det i flere år pågått et arbeide med bl.a. å kartlegge grunnvannets kjemiske sammensetning i områder med Mjøskalk. Analysene er utført av vann fra borebrønner, og en del av disse analyseresultatene er gjengitt i tabell 5.

Grunnvannsbrønnen C25 og C26 ligger i området ved Hedmarktoppen, mens C27 ligger mellom Solbergåsen og Skredshol. Alle disse brønnene ligger i områder med Mjøskalk og Furuberg formasjon. Furuberg formasjon består av sandholdig kalkstein og skifer.

Brønn nr. C28 ligger på Helgøya i område med ren Mjøskalk.

Brønn nr. C29 og C30 ligger ved Veldre i et område med Mjøskalk og Bruflat formasjon. Bruflat formasjon består i hovedsak av sandstein og skifer.

Taell 5. Vannanalyser.

Komponent	Brønn nr. C 27									
	21/9-71	8/11-71	8/2-72	10/5-72	4/9-72	10/12-72	27/2-73	4/5-73	26/7-73	
Dato										
Temperatur °C.			3,5	3,3	5,5	4,8	3,4	3,8	6,7	
pH	7,8	7,3	7,6	7,6	7,1	7,9	7,9	7,2	7,1	
Spes.el.ledd.evne 20°C µS/cm	525	520	510	414	575	690	440	400	580	
Hårdhet, Bikarbonat, CaO/l	134	128	117	119		122	136	112	110	
" Total	106	159	127	96	147	98	101	140	130	
Klorid, mg Cl/l	7	16	12	3	15	9	11	11	15	
Fluor, mg F/l	0,20	0,05	0,10	0,15	0,08	0,19	0,17	<0,10	<0,10	
Sulfat, mg SO ₄ /l						48	50	25	26	
Total fosfor, mg P/l	<0,003	0,004	0,007	0,005	<0,001	0,003	0,003	0,001	<0,001	
Ammonium, mg N/l	<0,04	<0,04	0,018	0,178	<0,005	0,017	0,036	<0,005	0,030	
Nitritt, mg N/l						<0,005	0,005	<0,005	<0,005	
Nitrat, mg N/l						1,2	1,2	4,4	8,9	
Total nitrogen, mg N/l						1,3	1,2	4,7	9,0	
Natrium, mg Na/l	61,0	7,5	26,0	14	5,55	50,0	53,6	7,5	7,5	
Kalium, mg K/l	2,50	3,0	2,30	5,50	3,19	2,41	2,75	2,50	4,40	
Bor, mg B/l	0,29	0,19	0,18	0,22	0,12	0,28	0,25	0,10	0,16	
Aluminium, mg Al/l	0,020	0,024	0,038	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	
Bly, mg Pb/l	0,004	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	
Jern, mg Fe/l	<0,04	0,010	0,02	0,06	0,04	0,06	0,09	0,03	<0,02	
Mangan, mg Mn/l	<0,01	0,005	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	
Kobber, mg Cu/l	0,016	0,012	0,010	<0,002	0,040	0,015	0,018	0,028	0,038	
Zink, mg Zn/l	0,020	0,045	0,020	0,010	0,065	0,025	0,045	0,015	0,045	
Kvikksølv, mg Hg/l			<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	
Kalsium, mg Ca/l	38,3					48,0	42,0	83,0	140,0	
Magnesium, mg mg/l	17,2					14,5	19,0	7,8	8,5	
Silisium, mg SiO ₂ /l								7,9	12	

forts.

Tabell nr. 5. forts...

Komponent	Bryggn nr. C 29					Bryggn nr. C 30								
	21/9-71	8/2-72	10/5-72	4/9-72	4/9-72	21/9-71	8/11-71	8/2-72	10/5-72	4/9-72	10/12-72	27/2-73	4/5-73	26/7-73
Temperatur °C		3,5	3,8	4,8				4,9	3,6	6,0	5,6		6,8	6,1
pH	7,4	7,5	7,5	7,5		7,4	7,5	7,5	7,6	7,5	7,5	7,6	7,3	7,2
Spec. el. ledn. vme 20°C µS/cm	431	422	421	481		440	425	431	206	455	518	382	440	510
Hårdhet, Bikarbonat, CaO/l	120	112	114	120		108	108	105	68	115	107	107	111	115
" Total	123	134	122	120		119	116	117	63	115	124	115	86	146
Klorid, mg Cl/l	1	5	6	6		1	4	1	3	4	2	3	14	11
Fluor, mg F/l	0,19	0,14	0,09	0,19		0,14	0,15	0,13	0,05	0,13	0,13	0,11	<0,10	<0,10
Sulfat, mg SO ₄ /l											45	50	24	27
Total fosfor, mg P/l	0,005	0,001	<0,001	<0,001		<0,003	<0,003	0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,004	0,002	0,001
Ammonium, mg N/l	0,16	0,120	<0,005	0,146		<0,04	<0,04	0,003	<0,005	<0,005	<0,005	0,008	<0,005	<0,005
Nitritt, mg N/l											<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Nitrat, mg N/l											0,27	0,02	10,4	6,8
Total nitrogen, mg N/l											0,29	<0,005	11,0	6,9
Natrium, mg Na/l	12,9	12,4	14	16,80		16,1	16,8	17,0	3,0	21,20	14,4	19,4	5,0	10,5
Kalium, mg K/l	4,40	3,50	1,95	4,64		1,90	1,8	1,85	0,95	2,01	1,72	2,05	1,00	1,30
Bor, mg B/l	0,17	0,19	0,19	0,22		0,11	0,19	0,19	0,07	0,13	0,15	0,16	0,15	0,19
Aluminium, mg Al/l	0,026	0,078	<0,05	<0,05		0,020	0,010	0,036	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02
Bly, mg Pb/l	0,001	0,002	0,005	<0,001		0,003	0,003	0,001	0,002	<0,001	0,003	0,001	<0,001	<0,001
Jern, mg Fe/l	0,06	0,10	0,04	0,12		<0,04	<0,010	0,02	0,04	<0,02	0,07	<0,02	<0,02	0,18
Mangan, mg Mn/l	0,01	0,01	<0,01	<0,01		<0,01	<0,005	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,02
Kobber, mg Cu/l	0,010	0,014	0,006	0,008		0,012	0,008	0,012	0,034	0,035	0,030	0,025	0,030	0,026
Zink, mg Zn/l	0,005	0,020	0,500	0,015		0,195	0,410	0,480	0,320	0,300	0,210	0,250	0,540	0,550
Kviksilver, mg Hg/l		<0,00005	<0,00005	<0,00005				<0,00005	0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,00005
Natrium, mg Ca/l	50,2					58,3					63,0	55,0	100,0	120,0
Magnesium, mg Mg/l	19,5					14,4					14,0	15,0	4,6	11,0
Silicium, mg SiO ₂ /l													7	12

forts.

5. SAMMENFATTENDE DISKUSJON

Dersom slammet deponeres slik at det sikres mot tilrenning av overflatevann, vil det bare kunne komme i kontakt med nedbør og grunnvann.

Tabell 5 viser at pH-verdien i grunnvann fra områder med mjøskalk ligger i området pH 7-8. Av fig. 1-5 fremgår det at løseligheten av sink- og nikkelhydroksyd er betydelig i dette pH-området. For aluminiumhydroksyd er løseligheten minimal mens den maksimale løseligheten av kalkfelte hydroksyder av krom og kopper er ca. 1 mg/l. Som det er bemerket tidligere er det grunn til å anta at løseligheten av metallhydroksydene vil være mindre enn det som fremgår av fig. 1-5.

Resultatet av undersøkelsen som er gjengitt i tabell 1, som gjelder kalkfelt metallhydroksydslam avvannet i filterpresse, viser at det bare er krom som løses i så vidt store mengder at konsentrasjonen overstiger 1 mg/l. Også resultatet av undersøkelsen som er gjengitt i tabell 3, som omfatter fire forskjellige metallhydroksydslamtyper viser at oppløseligheten av de aktuelle metallhydroksyder er beskjedne. Løsningenes pH etter reaksjon med slammet ligger nær eller i det pH-området en må vente å finne i grunnvann fra områder med mjøskalk.

Det skal bemerkes at innholdet av de aktuelle tungmetaller i de undersøkte slamtyper gjennomgående er vesentlig høyere enn i slammet fra Raufoss Ammunisjonsfabrikker.

Analysene av avrenningsvannet fra slamdeponiet ved Iserlohn indikerer også at oppløseligheten av de aktuelle metallhydroksydene er liten innenfor det aktuelle pH området.

Sett under ett indikerer de refererte undersøkelsene at utløsning av aluminium, krom, kopper, nikkel og sink fra hydroksydslam i vann med pH som grunnvann fra områder med mjøskalk vil være beskjedne. Da slammet fra RA har et vesentlig mindre innhold av krom, kopper, nikkel og sink enn de undersøkte slamtyper, er det naturlig å anta at en utløsning av disse metallene vil være mindre enn det som fremkommer i tabell 1 og 3.

Aluminiumhydroksyd er praktisk talt uløselig i vann i pH-området 7-8 og løseligheten avtar betydelig etter som hydroksydet eldes og går over til oksyd. Aluminiumhydroksyd utgjør den dominerende mengde av slammets tørrstoffinnhold. Da slammets ikke er gjennomtrengelig for vann vil en utløsning bare finne sted fra slammets overflate. Etterhvert som de øvrige metallene løses ut fra overflaten er det rimelig å anta at overflatelaget av aluminiumhydroksyd vil hindre en videre utløsning av krom, koppar, nikkel og sink.

Nedbør som ikke er påvirket av luftforurensninger vil normalt ha en pH som ligger i området pH 5-6. Ikke sjelden er nedbør som faller over Sør-Norge påvirket av luftforurensninger. I slike tilfelle kan nedbøren ha et betydelig innhold av syre og pH-verdier ned mot pH 4,0 er målt (5). Ved kontakt med såvidt surt vann kan det tenkes at flere av metallhydroksydene vil kunne løses. Undersøkelsen som er referert i tabell 3 viser at nedbøren vil kunne nøytraliseres av overskudd av alkali i slammets og at utløsningen av metaller er minimalt. Siden slammets kontakt med nedbøren antagelig bare vil være på overflaten er det bare overflatelagets overskudd av alkalier som er tilgjengelig for nøytralisering av nedbøren. Med tiden er det rimelig å anta disse alkaliene vil vaskes ut og man kan da ikke utelukke at nedbøren vil ha en større utløsende effekt på slammets. Det må derfor antas å være en fordel at slammets deponeres i et område med kalkrik berggrunn.

6. KONKLUSJON

Sammenliknet med andre undersøkelser er det neppe grunn til å tro at grunnvann i områder med mjøskalk vil ha noen utløsende effekt på slammets.

Det kan ikke utelukkes at forurenset "sur nedbør" etter en tid vil kunne bevirke en viss utløsning av metaller fra slammets. Det må derfor antas å være en fordel å deponere slammets i et område med kalkrik berggrunn. Da bl.a. fellingsprosessen og det kjemiske miljøet fellingen foregår i kan ha betydning for oppløseligheten av metallene i slammets, kan det ikke trekkes sikre konklusjoner av løselighetsundersøkelser fra et slam til et annet. Vi vil derfor anbefale at løselighetsforholdene for det aktuelle slammets undersøkes.

7: LITTERATUR

1. HARTINGER, L. : Die Metalle im Abwasser - Ihre Toxikologie und die Chemie ihrer ausfällung.
JWL - Forum 1966, no. V.
2. MOBERG, P.O.: Utløsning av metaller och innverkan av kalktilsats vid deponering av metallhydroxidslam från ytbehandlingsindustri.
IVL publikasjon B 175, juni 1974.
3. HARTINGER, L.: Probleme der Abwasser-schlämme.
Galvanotechnik 64 (1973) 7.
4. MILJØVERNDEPARTEMENTET, ØSTLANDSFYKENE, OSLO KOMMUNE:
Avfall; disponering av metallholdig slam.
5. DALE, T.;
HENRIKSEN, H.,
JØRANGER, E.,
KROG, S.:
Teknisk notat
Prosjektet Sur Nedbørs Virkning på Skog og Fisk.
Oslo - Ås, april 1974