

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
BLINDERN

O-134/77

VURDERING AV TILTAK VEDRØRENDE DEPONERING AV
RØYKSTØVPELLETS FRA FeSi-VERK

7. mars 1978

Saksbehandler : Øivind Tryland
Medarbeider : Rolf T. Arnesen
Lasse Berglind

Instituttssjef : Kjell Baalsrud
ISBN 82-577-0037-1

INNHOLDSFORTEGNELSE

| | Side |
|--|------|
| 1. INNLEDNING | 4 |
| 2. BAKGRUNNSUNDERSØKELSER OG VURDERINGER | 4 |
| 2.1 Analyser av silikastøv og jordprøver | 4 |
| 2.1.1 Metaller | 4 |
| 2.1.2 PAH og fenoler | 7 |
| 2.2 Løselighet av silikastøv. Undersøkelser ved Universitetet i Bergen | 9 |
| 2.3 Deponeringsundersøkelser ved Elkem-Spigerverket A/S, Kristiansand | 13 |
| 2.4 Analyser av PAH i vann | 20 |
| 2.4.1 PAH i vann fra deponeringsundersøkelser | 20 |
| 2.4.2 PAH i vann oppstrøms og nedstrøms støvpellets-fylling | 21 |
| 2.4.3 Bakgrunnsanalyser av PAH i norske vanntyper | 21 |
| 3. KRAV TIL DEPONERING AV RØYKSTØV | 23 |
| 4. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER | 25 |
| REFERANSER | 27 |

TABELLFORTEGNELSE

| | Side |
|--|------|
| 1. Analyser av røykstøv fra produksjon av Si-metall og 75% FeSi. | 5 |
| 2. Konsentrasjon av elementer i jord. | 6 |
| 3. PAH-analyser av filterstøv fra ferrosilisiumindustri. | 8 |
| 4. Analyser av vannfase etter utvasking av silikastøv med destillert vann. | 10 |
| 5. Analyser av vannfase etter behandling av silikastøv med 0,1 N HCl. | 11 |
| 6. Analyser av vannfase etter rysting av silikastøv med vann ved pH 4,5-5. | 12 |
| 7. Analyser av vannprøve fra pellets deponert i bingje. | 16 |
| 8. Analyser av vannprøver fra overløp i kasser med lagret pellets. | 17 |
| 9. Analyser fra vannprøver uttatt i pelletlaget. | 18 |
| 10. Analyser av vannfase etter rysting av knust pellets i vann i 2 døgn. | 19 |
| 11. PAH-analyser i vann fra deponeringsforsøk. | 20 |
| 12. Analyser av PAH oppstrøms og nedstrøms støvpellettfylling ved Salten Verk. | 21 |
| 13. Bakgrunnsanalyser av PAH i norske vanntyper. | 22 |

1. INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn (SFT) har i brev av 9. desember 1977 anmodet om en uttalelse vedrørende vannforurensninger i forbindelse med deponering av røykstøvpellets fra ferrosilisiumverk. SFT ønsket å få klarlagt hvilke krav som bør stilles til deponering av røykstøvpellets for å unngå påvirkninger av drikkevannskilder og sårbare resipienter.

I denne forbindelse er det innsamlet litteratur vedrørende deponering av silikastøv. Det er også fortsatt en befaring ved Elkem-Spigerverket A/S, Forskningscenteret ved Kristiansand. De foreliggende opplysninger er vurdert med sikte på å besvare spørsmålene som stilles i henvendelsen fra SFT.

2. BAKGRUNNSUNDERSØKELSER OG VURDERINGER

2.1 Analyser av silikastøv og jordprøver

2.1.1 Metaller

I tabell 1 er det vist eksempler på sammensetning til røykstøv fra produksjon av Si-metall og 75 % FeSi. Disse analyseresultatene ble oppgitt av Elkem-Spigerverket A/S, Fiskå Verk til SFT i brev datert 9.2.1976.

Tabell 1. Analysen av røykstøv fra produksjon av Si-metall og 75 % FeSi.

| Parameter | Støv fra Si-metall- produksjon | Støv fra 75 % FeSi- produksjon |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| SiO ₂ % | 94-98 | 86-90 |
| SiC % | 0,2-1,0 | 0,1-0,4 |
| C(tot) % | 0,2-1,3 | 0,8-2,3 |
| Fe ₂ O ₃ % | 0,02-0,15 | 0,3-1,0 |
| Al ₂ O ₃ % | 0,1-0,4 | 0,2-0,6 |
| CaO % | 0,08-0,3 | 0,2-0,6 |
| MgO % | 0,3-0,9 | 1,0-3,5 |
| Na ₂ O % | 0,1-0,4 | 0,8-1,8 |
| K ₂ O % | 0,2-0,7 | 1,5-3,5 |
| P % | 0,03-0,06 | 0,03-0,04 |
| S % | 0,1-0,3 | 0,2-0,4 |
| TiO ₂ % | 0,001-0,02 | 0,02-0,06 |
| Mn % | 0,004-0,05 | 0,1-0,2 |
| Ni % | 0,001-0,002 | 0,02-0,04 |
| Co % | 0,001-0,002 | 0,05-0,06 |
| Cd % | < 0,0001 | < 0,0001 |
| Pb % | 0,001-0,002 | 0,005-0,006 |
| Cu % | 0,002-0,01 | 0,01-0,03 |
| Zn % | 0,006-0,015 | 0,006-0,015 |
| Mo % | < 0,005 | < 0,005 |
| B % | 0,001-0,003 | 0,005-0,007 |
| Glødetap% | 0,8-1,5 | 2,0-4,0 |

For å kunne vurdere hvilken forurensningsmessig betydning metallinnhold i silikastøv har i forbindelse med deponering på land, er det nedenfor gitt noen analyseresultater for jordprøver. Disse opplysningene er hentet fra utenlandske undersøkelser. Hvorvidt verdiene er typiske for norske forhold, er ikke vurdert her. Tallene i tabell 2 er hentet fra en dansk rapport (Vandkvalitetsinstituttet, 1977). Jordanalysene i denne rapporten stammer fra andre publikasjoner (Bowen, 1966) og (Tjell og Hovmand).

Tabell 2. Konsentrasjon av elementer i jord (Bowen, 1966), (Tjell og Hovmand).

| Element | Bowen 1966 | | | | Tjell og Hovmand | |
|---------|------------|-------------------|--------|-------------|--------------------|-------------|
| | Min. | mg/kg TS Maks. | Middel | % Middel | mg/kg TS Middel | % Middel |
| B | 2 | 100 | 10 | 0,001 | - | - |
| Ca | 1 | 40 | 8 | 0,0008 | 3470 | 0,347 |
| Cd | - | - | - | - | 0,26 | 0,000026 |
| Co | - | - | - | - | 2,3 | 0,00023 |
| Cr | 5 | 3000 | 100 | 0,01 | 15 | 0,0015 |
| Cu | 2 | 100 | 20 | 0,002 | 12 | 0,0012 |
| Fe | - | - | - | - | 9250 | 0,925 |
| Mg | - | - | - | - | 1420 | 0,142 |
| Mn | 100 | 4000 | 850 | 0,085 | 279 | 0,0279 |
| Ni | 10 | 1000 | 40 | 0,004 | 7,4 | 0,00074 |
| Pb | 2 | 200 | 10 | 0,001 | 24 | 0,0024 |
| Zn | 10 | 300 | 50 | 0,005 | 31 | 0,0031 |

- mangler tall.

Av elementene som er angitt både i tabell 1 og 2 er følgende elementer til stede i større konsentrasjoner i silikastøv enn i jord (når middelverdier sammenlignes):

- Bør (ubetydelig større)
- Kobolt (betydelig større)
- Kobber (betydelig større)
- Mangan (betydelig større for 75 % FeSi-støv)
- Nikkel (betydelig større for 75 % FeSi-støv)
- Bly (litt større for 75 % FeSi-støv)
- Sink (litt større)

2.1.2 PAH og fenoler

I forbindelse med undersøkelser for A/S FESIL & CO er det foretatt analyser av organiske forbindelser i prøver av filterstøv fra smelteverk. Innholdet av polisykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og fenoler i fem prøver av silikastøv er undersøkt, jfr. tabell 3. Analysene er foretatt ved NIVA, og det vises til analyserapport O-5/76 oversendt A/S FESIL & CO, Oslo, i brev datert 9. september 1976.

Tabell 3. PAH-analyser av filterstøv fra ferrosilisiumindustri.

| PAH | Prøve nr. | Konsentrasjoner, mg/kg tørt materiale | | | | |
|------------------------------|-----------|---------------------------------------|-------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Fluoren | | - | 5,3 | - | - | - |
| Fenantren | | - | - | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| Antracen | | - | - | 0,1 | 0,3 | - |
| Metylfenantren/metylantracen | | 14,2 | 18,9 | 10,7 | 7,1 | 9,9 |
| Fluoranten | | 9,1 | 14,0 | 1,8 | 1,4 | 5,6 |
| Pyren | | 6,4 | 6,3 | 1,4 | 0,7 | 3,6 |
| Metylpyrener | | 1,9 | | 3,0 | 0,8 | 1,9 |
| Benz (a) antracen | | 0,4 | 32,2 | 1,0 | 0,5 | 0,7 |
| Trifenylen/Chrysen | | 3,4 | 46,3 | 1,5 | 1,0 | 3,9 |
| Benzo (k,b) flouranten | | 2,6 | 104,0 | 2,9 | 0,3 | 5,6 |
| Benzo (e) pyren | | 1,3 | 39,0 | 1,5 | 0,3 | 2,4 |
| Benzo (a) pyren | | 0,4 | 16,8 | 0,5 | 0,1 | 0,7 |
| SUM | | 39,7 | 282,8 | 24,5 | 12,8 | 34,7 |

- Ikke registrert

- Prøve nr. 1. A/S Ila Lilleby Smelteverker, 75 % FeSi-produksjon, ovn 5, 21/1-1976.
- " " 2. Tinfos Jernverk A/S, 19/1-1976.
- " " 3. Elkem Spigerverket A/S, Fiskå Verk, ovn 10 (Si met) 24.-26/3-1976.
- " " 4. Elkem Spigerverket A/S, Fiskå Verk, ovn 9 90 % FeSi 29/4-1976.
- " " 5. Elkem Spigerverket A/S, Fiskå Verk, ovn 10 Si-met Silo I. Gjennomsnittsprøve for dagsproduksjonen 18/2-1976.

Innholdet av fenolisk organisk stoff i silikastøv var meget lite i prøvene angitt i tabell 3. Bare i prøve 2 ble det påvist fenoler, og sum av fenol, o-kresol, m-kresol og p-kresol var ca. 1 mg pr. kg tørt silikastøv.

PAH-innholdet er også undersøkt i to prøver filterstøv fra Si- og FeSi-produksjon ved Fiskå Verk. Prøvene ble mottatt 10. november 1975. Totalt PAH-innhold var 16,2 mg/kg for Si-støv og 17,9 mg/kg for FeSi-støv.

PAH-forbindelser har fått økt oppmerksomhet i de senere år på grunn av kreftfremkallende virkninger til noen PAH-forbindelser, f.eks. benzo(a)pyren. Stoffene er forholdsvis stabile, lite vannløselige og nedbrytes langsomt i naturen.

Bakgrunnsverdier for PAH for jord varierer med lokalitetene. Hellmann (1974) har funnet 4-20 µg benzo(a)pyren pr. kg jord. I upåvirkede områder i Sovjetunionen er det funnet 0,1-10 µg benzo(a)pyren pr. kg tørt jord. Disse data er hentet fra rapporten 0-5/76, NIVA, 2.2.1977. Forøvrig gir denne rapporten en oversikt over problematikken omkring PAH som forurensningskomponent.

I Sveits er det nylig gjort undersøkelser av PAH i jord. Nær en motorvei var det 300 mg PAH/kg tørt jord, mens det i de omkringliggende alper var 4-8 mg PAH/kg (Blumer, M. et al. 1977).

Analysene tyder på at PAH-innholdet i silikastøv er noe høyere enn i upåvirket jord.

2.2 Løselighet av silikastøv. Undersøkelser ved Universitetet i Bergen

Løseligheten til fire typer silikastøv fra Fiskå Verk er undersøkt ved Universitetet i Bergen. Det vises til rapporter av professor Per Nissen og cand.mag. Helge Sjursen, datert 30. september 1975 og 24. november 1975.

Undersøkelsene omfattet følgende typer silikastøv:

1. 75 % FeSi-støv
2. 75 % FeSi-støv-pelletisert
3. Si-metallstøv
4. Si-metallstøv-pelletisert

Løseligheten av støvprøvene ble undersøkt i destillert vann og i fortynnet saltsyre (0,1 N HCl). Det ble brukt 200 g støv eller pellets pr. liter løsning. Prøvene med støv ble sentrifugert og filtrert før analysene av vannfase, mens prøvene med pellets bare ble filtrert.

Prøvene med destillert vann ble gitt tre ulike typer behandlinger:

- a) Rysting ved 20 °C
- b) Henstand ved 20 °C
- c) Henstand ved 5 °C

Behandlingstiden var 5 måneder. Det var ingen signifikante forskjeller i analyseresultatene (tabell 4) for de tre behandlingsmetoder.

Tabell 4. Analysen av vannfase etter utvasking av silikastøv med destillert vann (Nissen, P. og Sjursen, H., 30.9.75).

| Parameter | 75% FeSi støv | 75% FeSi pellets | Si-støv | Si-pellets |
|----------------|---------------|------------------|---------|------------|
| Sink ppm | < 0,1 | ca. 0,01 | ca. 0,1 | < 0,01 |
| Kadmium " | < 0,06 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| Mangan " | ca. 1 | - | < 0,1 | - |
| Kobber " | < 0,2 | < 0,1 | < 0,2 | < 0,1 |
| Krom " | - | ca. 1 | < 0,1 | ca. 1 |
| Jern " | ca. 0,2 | ca. 0,1 | ca. 0,3 | < 0,1 |
| Nikkel " | < 0,2 | - | < 0,2 | < 0,2 |
| Bly " | < 0,3 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Natrium " | 660 | 566 | 135 | 127 |
| Kalium " | 261 | 160 | 140 | 112 |
| Surhetsgrad pH | ca. 8,4 | ca.10,0 | ca. 8,0 | ca.10,0 |

- ikke påvist

Disse analysene tyder på at meget små mengder tungmetaller utløses av støv og pellets ved kontakt med vann. Det er ingen markerte forskjeller mellom støv og pellets. Prøvene med pellets gav noe høyere pH enn prøvene med støv. Dette skyldes antagelig at pelletisert støv er tilsatt 6 % sement som bindemiddel. Når det gjelder krom er mengdene fra pellets noe høyere enn fra støv. Dette kan muligens skyldes at noe krom er tilført under pelletiseringsprosessen.

Resultatene fra behandlingen av støv og pellets med 0,1 N HCl (rysting i 24 timer ved 20 °C) er vist i tabell 5. Analysene viser at metallene i støvprøvene er mer løselige enn metallene i de pelletiserte prøvene. Dette skyldes antagelig at de pelletiserte prøvene har størst evne til å nøytralisere syren.

Tabell 5. Analysen av vannfase etter behandling av silikastøv med 0,1 N HCl (Nissen, P. og Sjursen, H., 30.9.75).

| Parameter | 75% FeSi støv | 75% FeSi pellets | Si-støv | Si-pellets |
|----------------|---------------|------------------|---------|------------|
| Sink ppm | 4,5 | 1,6 | 3,6 | 1,2 |
| Kadmium " | < 0,06 | < 0,03 | < 0,02 | < 0,03 |
| Mangan " | 28,0 | 15,6 | 3,7 | 1,9 |
| Kobber " | 7,9 | 1,5 | 2,4 | 0,4 |
| Krom " | 1,2 | 0,4 | 1,2 | 0,3 |
| Jern " | 109,6 | 11,3 | 18,6 | 1,7 |
| Nikkel " | 0,2 | < 0,5 | - | < 0,4 |
| Bly " | 4,3 | 0,6 | 2,3 | 0,7 |
| Natrium " | 403 | 139 | 104 | 91 |
| Kalium " | 626 | 379 | 180 | 209 |
| Surhetsgrad pH | ca. 1,2 | ca. 3,6 | ca. 1,2 | ca. 3,5 |

- ikke påvist

I rapport I fra Universitetet i Bergen nevnes videre at det forventes at metallinnholdet i silikastøv skulle være "relativt ufarlig overfor plantevekst".

Løseligheten til silikastøv er også undersøkt ved pH 4,5-5,0 (P. Nissen og H. Sjursen, 24.11.1975). Undersøkelsene omfattet de samme fire typer silikastøv.

Prøver av støv tilsatt vann og saltsyre ble rystet i 8 døgn ved 20 °C. Støvkonsentrasjon var 200 g/l. Prøvenes pH ble justert til pH 4,5-5,0 med 1 N HCl. Det ble brukt 5 paralleller av hver støvtype. Middelværdier av analyseresultatene er vist i tabell 6.

Tabell 6. Analyser av vannfase etter rysting av silikastøv med vann ved pH 4,5-5 (Nissen, P. og Sjursen, H. 24.11.75).

| Parameter | 75% FeSi støv | 75% FeSi pellets | Si-støv | Si-pellets | Vannprøve fra deponeringsforsøk |
|-------------------------------|---------------|------------------|---------|------------|---------------------------------|
| Sink ppm | 2,4 | 0,08 | 3,0 | 0,04 | 0,04 |
| Kadmium " | 0,06 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | < 0,02 |
| Mangan " | 22 | 0,1 | 1,7 | 0,05 | < 0,08 |
| Kobber " | 1,3 | 0,02 | 0,7 | - | 0,1 |
| Krom " | - | 0,5 | 0,005 | 0,7 | 0,4 |
| Jern " | 0,6 | 0,03 | 3,0 | 0,02 | - |
| Nikkel " | 0,05 | - | 0,09 | - | - |
| Bly " | - | - | 0,05 | - | - |
| Natrium " | 316 | 270 | 144 | 145 | 29 |
| Kalium " | 339 | 208 | 153 | 138 | 68 |
| Kalsium " | 79 | 454 | 34 | 419 | < 0,6 |
| Magnesium " | 107 | 1,8 | 118 | 1,2 | 64 |
| Aluminium " | 5 | 2,5 | 6,3 | 2,2 | - |
| Silisium ppm SiO ₂ | 142 | 140 | 127 | 154 | 71 |
| Surhetsgrad pH | 4,9 | 4,5 | 4,7 | 4,5 | 8,0 |

- ikke påvist

Undersøkelsene tyder på at noe sink, mangan, jern, aluminium og kobber utvaskes fra støvprøvene. Mindre mengder av disse metallene ekstraheres fra de pelletiserte prøvene. Konsentrasjonene av kadmium, krom, nikkel og bly er på et forholdsvis lavt nivå sammenlignet med de generelle kravene til metallholdig prosessavløp fra industri.

Analysene vist i tabell 6 av en vannprøve fra deponeringsforsøk ved Fiskå Verk hadde betydelig lavere metallinnhold enn de ekstraherte støvprøvene. Vannprøven kom fra bingje med støvpellets uten bindemiddel. Bingen var 4,85 x 3,0 m, og det var lagret 10 tonn pellets i den. Samlet nedbør inntil prøven ble tatt var 2000 mm.

Forskerne ved Universitetet i Bergen konkluderer med at "metallinnholdet i sigevann fra silikastøv skulle ikke bety noen nevneverdig fare for plantevekst".

2.3 Deponeringsundersøkelser ved Elkem-Spigerverket, A/S, Kristiansand

I forbindelse med deponering av røykstøv fra smelteverk, er det utført en rekke undersøkelser av Elkem-Spigerverket A/S, Fiskå Verk og Forsknings-senteret ved Kristiansand. Nedenfor er det gjengitt noen av resultatene. Opplysningene er hentet fra Elkem-Spigerverkets rapporter F/FV 82/74, F/FV 123/74 og notat datert 20. oktober 1975.

Deponeringsforsøkene er utført med sementbundne pellets av silikastøv og pellets av silikastøv uten bindemiddel. Pellets er deponert i friluft og i vann:

a) Binger for lagring i friluft.

Bingenes (2 stk.) mål var 3,0 x 4,85 m og pelletshøyden var 0.90 m. Pellets volum var 12 m^3 . Nedbør ble oppsamlet etter at det hadde trengt gjennom bingene med pellets (type P0 og P6).

b) Kasser for lagring av pellets under ferskvann.

Tre kasser inneholdene pellets (typene P0 og P6) ble plassert slik at man fikk jevn gjennomstrømming av 12,5 l/h med ferskvann.

Vannet ble tilsatt gjennom et rør som munnet ut ca. 10 cm over pelletlaget. Overløpet var plassert 28 cm høyere enn pelletlaget, slik at hele pelletlaget var dekket med vann. Vannprøver ble tatt fra overløp og noen prøver ble også suget ut fra bunnen av pelletlaget.

c) Hauger for lagring i friluft.

Ett billass av hver type pellets ble lagret i hauger i friluft for visuell inspeksjon. Bakken var upreparert utmarksbunn med gress og småkratt.

d) Totaluttrekk av pellets.

På laboratoriet ble det også gjort utvaskingsforsøk (totaluttrekk) med pellets (type P0, P3 og P6). Pellets ble knust og holdt i suspensjon i 2 døgn. Konsentrasjonen var 50 g pellets i 1 l vann. Vannfase ble analysert.

e) Kasse med pellets lagret i sjøvann.

En kasse med pellets (uten bindemiddel, P0) ble senket i sjøen. I kassen var det boret huller slik at vannet kunne strømme gjennom. Kassen ble hengt utfor bryggekannten ved Fiskå Verk, ca. 1 m under overflaten.

Følgende tre typer pellets ble undersøke:

- Pellets uten bindemiddel, P0
- " med 3 % sement, P3
- " " 6 % " , P6

Resultatene fra forsøkene nevnt i punktene a-e er vist nedenfor. Alle tallverdiene er hentet fra Elkem-Spigerverkets rapporter.

a) Pellets i binger

Analysene av vannprøver tatt fra avløpet til bingen med pellets tilsatt bindemiddel (P6) er vist i tabell 7. Det ble uttatt 10 prøver i løpet av 1974 og 1975. Akkumulert nedbør i perioden 4.3.1974-1.10.1975 var 1965 mm. Den akkumulerte nedbørmengde i bingen med pellets var 28492 l.

I bingen med pellets uten bindemiddel ble all nedbør i perioden mars-mai 1974 sugd opp av pelletene. Det foreligger derfor ingen analyseresultater for vannprøver fra denne bingen.

Analyseresultatene i tabell 7 viser at det første vannet var alkalisk (pH 11.1). Etter tre uker var pH nær nøytral, deretter økte pH noe og var i pH-området 7,9-8,7 i hele perioden. Ledningsevnen avtok fra 9850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ etter 5 måneder til 1640 $\mu\text{S}/\text{cm}$ etter 19 måneder. Tørrstoff- og sulfatinholdet viste en tilsvarende variasjon. Disse analysene viser at det utvaskes en del salter fra pelletene i bingen.

Undersøkelsene tyder også på at noe organisk stoff utvaskes. Ved start av forsøkene er det også påvist cyanider. Det framgår ikke av analysene om det er fri eller bundet cyanid. Antagelig vil det være meget små mengder fri cyanid. Fenol er påvist i de tre første prøvene. I notatet fra Elkem-Spigerverket A/S, 20.10.75, nevnes at det i oktober 1975 var en viss misfarging av vannet, og lukten og smaken var ikke god. Etter en fortykning i forholdet 1 til 10 kunne man ikke kjenne noen vond lukt av vannet.

b) Pellets i kasser med ferskvann

Prøver ble uttatt i overløp ved forsøkets start, etter 1 uke og etter 1 måned. Ferskvann er undersøkt som referanse.

Tabell 7. Analyser av vannprøver fra pellets deponert i binge.
Pellets med 6 % bindemiddel.

| Prøvetakings- | 1974 | | | | | | | | | | 1975 | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|--|--|
| | 4/3 | 27/3 | 25/5 | 13/8 | 4/9 | 9/9 | 2/12 | 9/5 | 4/9 | 1/10 | | | |
| Akk. nedbør, mm | 10 | 51 | 63 | 210 | 290 | 380 | 910 | 1540 | 1780 | 1965 | | | |
| Akk. nedbør i binge, l | 145 | 742 | 916 | 3055 | 4219 | 5529 | 13240 | 22330 | 25810 | 28492 | | | |
| Surhetsgrad, pH | 11,1 | 6,7 | | 8,8 | 8,0 | 8,3 | 7,9 | 8,7 | 8,8 | 8,7 | | | |
| Konduktivitet, µS/cm | | | | 9850 | 7900 | 6360 | 3670 | | | 1650 | | | |
| Turbiditet, JTU | 6,9 | 16,0 | | | | | 4,4 | | | 1,1 | | | |
| Susp. materiale, mg/l | | | | 555 | | | | | | | | | |
| Susp. gløderest, " | | | | 312 | | | | | | | | | |
| Tørrstoff, " | | | | 8300 | 7550 | 5550 | 2970 | 7266 | 4758 | 1523 | | | |
| Gløderest, " | | | | 7900 | 7100 | 5250 | 2820 | 6570 | 4280 | 1416 | | | |
| Permanganattall, mg O/l | 185 | 126 | | 317 | 430 | 310 | 133 | | 215 | 73 | | | |
| Sulfat, mg/l | 3070 | 2960 | | 2200 | 2235 | 1830 | 1090 | 1100 | 1975 | 572 | | | |
| Klorid, " | | | | | | | 815 | | | | | | |
| Cyanid, " | 0,68 | 0,18 | | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | | | |
| Fenol, " | 1,0 | 1,0 | 1,5 | <0,1 | <0,1 | | | | | | | | |
| Dikromattall, mg O/l | | | | 329 | | 180 | | | | | | | |
| Kalsium, mg/l | | | | 420 | 440 | 380 | 152 | | | 62 | | | |
| Magnesium, " | | | | 4,9 | 3,8 | 2,7 | 4,4 | | | 1,4 | | | |

Tabell 8. Analyser av vannprøver fra overløp i kasser med lagret pellets.

| Parameter | P0 | | P3 | | P6 | | Ferskvann | | | | |
|-------------------------------|-------|--------------|-------|------------------|-------|--------------|-----------|--------------|-----|-----|-----|
| | Start | 1 uke 1 mnd. | Start | 1 uke 1 mnd. | Start | 1 uke 1 mnd. | Start | 1 uke 1 mnd. | | | |
| Surhetsgrad, pH | 7,0 | 6,8 | 6,3 | - | 9,1 | 8,8 | 8,7 | 7,1 | 5,5 | 5,6 | 5,8 |
| Magnesium, mg Mg/l | 12 | 4 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Kalsium, mg Ca/l | 2 | 4 | 9 | 10 ^x | 12 | 6 | 13 | 9 | 2 | 4 | 5 |
| Susp. stoff, mg/l | 22 | 1 | - | 7 | 2 | - | 1 | - | 1 | 5 | - |
| Turbiditet, JTU | 28 | 2 | 2 | - | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 5 |
| Spes. el. ledn. evne µS/cm | 430 | 120 | 82 | 350 ^x | 140 | 127 | 170 | 78 | 50 | 50 | 83 |
| Permanganattall mg O/l | 10,1 | 2,8 | 2,5 | 8,6 ^x | 3,6 | 3,2 | 3,8 | 4,0 | 7,8 | 1,8 | 3,2 |

x) noe usikre tall

- ikke målt

Analysene i tabell 8 viser at vannet blir svakt alkalisk for pellets med bindemiddel. Forsøket tyder på at små stoffmengder utvaskes fra pelletene. Vannets oppholdstid i kassen vil antagelig ha betydning for mengden stoffer som utvaskes.

I tabell 9 er det vist analyser av vann utpippetert i pelletlaget. Vann som står mellom pelletene skulle man forvente hadde høyere konsentrasjoner av oppløst materiale.

Tabell 9. Analyser fra vannprøver uttatt i pelletlaget.

| Parameter | P0 | | P3 | | P6 | |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Etter 10 dg | Etter 50 dg | Etter 10 dg | Etter 50 dg | Etter 10 dg | Etter 50 dg |
| Surhetsgrad, pH | 7,4 | 7,8 | 10,0 | 10,2 | 10,1 | 9,9 |
| Magnesium, mg Mg/l | - | 53 | - | 0,4 | - | 0,3 |
| Kalsium, mg Ca/l | - | 7,9 | - | 135 | - | 440 |
| Spes. el. ledn.evne µS/cm | 400 | 329 | 280 | 340 | 480 | 680 |
| Permanganattall mg O/l | 24 | 27 | 22 | 26 | 57 | 58 |

- ikke målt

Målingene i tabell 9 viser også at pelletprøvene tilsatt bindemiddel gir alkalisk reaksjon. Utvasking i 50 dager synes ikke å ha ført til noen pH senkning. Sammenlignes ledningsevne etter 10 og 50 dagers utvasking, tyder analyseresultatene på at det ikke er noen vesentlig minsking i stoffmengden som løses ut i vannet. Analysene av organisk stoff er også omtrent sammenfallende ved de to prøvetakingstidspunkt.

Innholdet av tungmetaller av vannprøvene er ikke undersøkt. Det er derfor vanskelig å avgjøre hvilke virkninger deponering av pellets kan ha i en resipient/nedslagsfelt på grunnlag av undersøkelsene. Målingene viser imidlertid at pellets med bindemiddel avgir alkalier til det omgivende vann. Løseligheten av tungmetallene er generelt liten i alkalisk løsning og det er derfor grunn til å tro at konsentrasjonene vil være små i vannfasen.

c) Pellethauger på bakken

Det er ikke rapportert noen analyseresultater for vannprøver i forbindelse med deponering av pellets i hauger på bakken. I rapport F/FV 82/74 nevnes imidlertid at avløpsvann fra en pellethaug vil inneholde oppløste salter og være gulfarget av oppløst organisk materiale. Mengdene som utløses vil være små. Det rapporteres også at regnvann fra haugen ikke syntes å skade vegetasjonen i nærheten.

d) Totaluttrekk av pellets.

Analysene av forsøket beskrevet i punkt d) ovenfor er vist i tabell 10.

Tabell 10. Analyser av vannfase etter rysting av knust pellets i vann i 2 døgn.

| Parameter | Pelletprøve P0 | Pelletprøve P3 | Pelletprøve P6 |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Surhetsgrad, pH | - | 9,9 | 9,7 |
| Spes. el.ledn.evne μS/cm | - | 680 | 660 |
| Permanganattall, mg O/1 | 24,7 | 15,4 | 15,6 |
| Sulfat, mg SO ₄ /1 | 140 | 146 | 176,5 |
| Cyanid, mg CN/1 | - | 1,3 | 0,4 |
| Fenol, mg/1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |

- ikke målt

Verdiene i tabell 10 er gjennomgående lavere enn i tabell 7 (unntatt for cyanider), noe som tyder på at kontakttiden har betydning for mengden stoffer som utvaskes.

e) Pellets i sjøvann

Kassen med pellets uten bindemiddel ble tatt opp av sjøen etter ca. 9 måneder. Den var begrodd med blåskjell, sjøpølser og grønske. Det ble ikke gjort noen kvantitative målinger. Pelletene i kassen var uskadde da de ble tatt opp.

2.4 Analyser av PAH i vann

2.4.1 PAH i vann fra deponeringsundersøkelser

I forbindelse med deponeringsforsøkene ved Fiskå Verk mottok NIVA en prøve 3. oktober 1975. Prøven var tatt etter at regnvann hadde perkolert pelletisert filterstøv i binger, jfr. pkt. 2.3 Analyseresultatene av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) for denne prøven er vist i tabell 11. Ved analysene ble PAH i suspendert stoff og PAH i filtrat bestemt hver for seg.

Tabell 11. PAH-analyser i vann fra deponeringsforsøk.

| Forbindelse | µg PAH/l vann | | |
|------------------------------------|---------------|--------------------------|-------|
| | Filtrat | Susp.stoff ^{x)} | Total |
| Fluoren | | 0,2 | 0,2 |
| 9-metylfluoren | | | |
| Fenantren/Antracen | | 0,1 | 0,1 |
| Metylfenantren | 1,6 | 1,5 | 3,1 |
| Dihydrofluoranten | | | |
| Fluoranten | 1,5 | 0,7 | 2,2 |
| Dihydrobenzfluoren | | | |
| Pyren | 1,8 | 0,7 | 2,5 |
| 3-metylpyren | 38,6 | | 38,6 |
| Benzo(c)fenantren | 2,4 | 0,1 | 2,5 |
| Trifenylen/chrysen/benz(a)antracen | 2,3 | 0,1 | 2,4 |
| 4-metylbenzo(a)antracen | 43,0 | 0,1 | 43,1 |
| Benzo(k)fluoranten | 0,6 | | 0,6 |
| Benzo(a)pyren/Benzo(e)pyren | 1,5 | | 1,5 |
| Perylen | | | |
| Sum identifisert PAH | 93,3 | 3,5 | 96,8 |

x) innholdet av suspendert stoff var 3,2 mg/l

Det totale PAH var høyt for denne prøven. Det foreligger imidlertid ingen PAH-analyser av vannet før det har vært i kontakt med pellets. Prøvetakings-tidspunktet er noe usikkert, men om prøven ble tatt i sept./okt. 1975 skulle dette være nær slutten av forsøkene.

2.4.2 PAH i vann oppstrøms og nedstrøms støvpellettfylling

Det er også foretatt analyser av PAH i vannprøver tatt i bekk oppstrøms og nedstrøms for støvpellettfylling ved Elkem-Spigerverket A/S, Salten Verk. Prøvene ble tatt 21.-23. juni 1977. Konsentrasjonene gitt i tabell 12 angir sum av PAH-forbindelser i oppløst og partikulært materiale.

Tabell 12. Analyser av PAH oppstrøms og nedstrøms støvpellettfylling ved Salten Verk.

| Forbindelse | Konsentrasjoner i µg/l | |
|----------------------|------------------------------|------------------------|
| | Referanseprøve ¹⁾ | Sigevann ²⁾ |
| Fenantren | 0,01 | 0,12 |
| Fluoranten | 0,02 | 0,08 |
| Pyren | 0,08 | 0,09 |
| Benz(a)antracen | | 0,03 |
| Trifenylene/Chrysen | 0,03 | 0,12 |
| Benzofluorantener | 0,02 | 0,02 |
| Benz(a)pyren | | 0,005 |
| Benz(a)pyren | | 0,005 |
| Sum identifisert PAH | 0,16 | 0,47 |

1) Tatt i bekk oppstrøms for støvpellettfylling

2) " " " nedstrøms " "

PAH-innholdet i referanseprøven, 0,16 µg/l, er av samme størrelsesorden som for upåvirket overflatevann. En viss økning av PAH er registrert nedstrøms støvpellettfyllingen.

2.4.3 Bakgrunnsanalyser av PAH i norske vanntyper

I forbindelse med deponering av silikastøv er det utført bakgrunnsundersøkelser av PAH i noen norske vanntyper. Resultatene av disse undersøkelsene er vist i tabell 13. Det vises til NIVA-rapport 0-5/76, 21.12.1977 for disse resultatene.

Tabell 13. Bakgrunnsanalyser av PAH i norske vanntyper.

| Forbindelse \ Prøve nr. | Konsentrasjoner i µg/l | | | | |
|-------------------------|------------------------|---------------------|--------|-------------------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Fenantren | 0,018 | 0,008 ^{x)} | 0,44 | 1,8 ^{x)} | 0,004 |
| Antracen | - | | 0,22 | | 0,004 |
| Fluoranten | 0,015 | 0,02 | 0,38 | 2,1 | 0,053 |
| Pyren | 0,013 | 0,08 | 0,44 | 1,7 | 0,006 |
| Benzo(c)fenantren | - | - | 0,06 | 0,08 | 0,002 |
| Benzo(a)antracen | - | - | 0,10 | 0,34 | 0,009 |
| Trifenylen/chrysen | 0,006 | 0,003 | 0,46 | 0,52 | 0,008 |
| Benzofluorantener | 0,003 | 0,02 | 0,14 | | - |
| Benzo(e)pyren | 0,003 | 0,008 | < 0,04 | 0,14 | 0,01 |
| Benzo(a)pyren | - | 0,005 | 0,04 | 0,07 | 0,03 |
| Sum identifisert PAH | 0,058 | 0,144 | 2,28 | 7,1 | 0,126 |

- ikke registrert

x) sum av fenantren og antracen

- Prøve nr. 1 : Råvann fra Oset vannverk, Maridalsvatn, august 1977.
 " " 2 : Bekk i Nordland fylke, tatt 21. juni 1977, 5 km fra smelteverk.
 " " 3 : Akerselva i Oslo ved Foss mølle, tatt 14. januar 1977.
 " " 4 : Havnebasseng i Oslo, 0,2 m dyp, tatt 19. januar 1977.
 " " 5 : Oslofjorden mellom Filtvedt og Drøbak, 0,2 m dyp, 19. januar 1977.

3. KRAV TIL DEPONERING AV RØYKSTØV

Spørsmålene som stilles i henvendelsen fra SFT vedrørende deponering av røykstøvpelletts er:

- A. Krav til maksimal mengde deponert på hvert sted.
- B. Krav til minimumsavstand fra drikkevannskilde/sårbar resipient.
- C. Krav til deponeringsmåte.

De enkelte av disse punktene kan vanskelig besvares eksakt uten at det foreligger konkrete lokaliseringalternativer og bestemte mengder støv som skal vurderes. Svarene må derfor få en generell karakter. Vi har heller ikke funnet anledning til å vurdere hvilke støvmengder det vil dreie seg om, og om det bør stilles krav til utforming av deponier.

Silikastøv består hovedsakelig av inerte Si-forbindelser. Hovedmengden av støvet vil derfor ikke kunne utløses i vann, selv etter meget lang kontakttid. Pelletisert støv som er tilsatt bindemiddel vil gi noe alkalisk reaksjon i vann. Dette forhindrer at tungmetaller i støvet utløses i vann. Ved deponering i friluft vil alkalier etter hvert utvaskes og tungmetaller vil muligens utvaskes i større grad fra et "gammelt" deponi enn fra et "nytt" deponi. Mengden tungmetaller som maksimalt kan utløses er imidlertid liten, sett i forhold til den totale stoffmengden. Utløsning av metaller fra deponier kan forhindres eller reduseres ved tildekking av deponi med jord og beplantning.

Når det gjelder innholdet av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i røykstøv og utvasking av slike forbindelser, er det funnet forholdsvis høy PAH-konsentrasjoner i vann som har vært i kontakt med røykstøv. For drikkevann har Verdens Helseorganisasjon (WHO, 1971) satt en grense på 0,2 µg/l regnet som sum av 6 PAH-forbindelser:

- Fluoranten
- 3,4-benzfluoranten = benzo(b)fluorantene
- 11,12-benzfluoranten = benzo(k)fluoranten
- 3,4-benzpyren = benzo(a)pyren
- 1,12-benzpenylen = benzo(g,h,i)perylen
- Indeno (1,2,3-cd)pyren

Analyseresultatene av prøven fra bekk nedstrøms støvpelletsfylling (tabell 12) viser at kravet på 0,2 µg/l overskrides ikke for de seks nevnte forbindelser. Denne verdien blir imidlertid overskredet for prøven fra deponeringsforsøkene ved Fiskå Verk. I dette tilfellet var råvannets PAH-innhold ukjent.

I forbindelse med spørsmålene stilt ovenfor er det forsøkt å gi generelle svar:

- A. Sentrale deponi for røykstøvpellets er å foretrekke framfor deponering av mindre mengder på flere lokaliteter. Forurensningene kan lettest kontrolleres og undersøkes når ett deponeringssted brukes over flere års drift ved smelteverkene. Deponiet bør ha tilstrekkelig plass for deponering av pellets over en periode på flere år. Maksimal mengde som kan deponeres på hvert sted avhenger av de enkelte lokaliteters utstrekning, beliggenhet og drift.
- B. Generelt bør ikke røykstøvpellets deponeres i nedslagsfeltet til drikkevannskilder. For smelteverkene som er lokalisert nær kysten byr dette antagelig ikke på spesielle problemer sammenlignet med verk som ligger i innlandet. Ved planlegging av deponier i innlandet må det tas hensyn til at avstanden fra nærmeste drikkevannskilde bør være så stor som mulig. Deponiet bør også være slik plassert at minst mulig vann kommer i kontakt med massene. Det kan f.eks. være uheldig å deponere massene i en trang dal hvor sigevannet drenerer til en bekk.

For å redusere kontakten mellom nedbør og massene, bør støvpelletsdeponier tildekkes med jord og beplantes så snart som mulig. Dette bør på sikt gjøres for alle deponier uansett lokalisering. Eventuelle støvproblemer vil også reduseres ved beplantning på deponier.

C. Når det gjelder deponeringsmåte vil deponering av pellets tilsatt bindemiddel være å foretrekke framfor deponering av pellets uten bindemiddel. Deponering av silikastøv uten pelletisering av støvet vil være den dårligste løsning, vesentlig på grunn av støvproblemer. Deponering av røykstøv i vann bør unngås. Det er her ikke funnet anledning til ytterligere å vurdere hvilke krav som bør stilles.

Det foreligger lite praktiske erfaringer å bygge på når det gjelder å vurdere forurensningsproblemer ved større deponier for støv fra ferrosilisiumindustrien. Det tenkes da på deponering av støv på land. NIVA kan eventuelt foreta nærmere undersøkelser i samarbeid med noen utvalgte smelteverk, og kan i så fall foreslå et program for slike undersøkelser.

4. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

Det er foretatt en gjennomgåelse av foreliggende litteratur med sikte på å vurdere hvilke krav som bør stilles ved deponering av silikastøv.

Silikastøv fra ferrosilisiumindustrien inneholder hovedsakelig silisiumdioksyd (86-98 %) samt meget små mengder tungmetaller. Sammenlignet med jord har støvet et noe høyere innhold for elementene mangan, kobolt, nikkel, kobber og sink. For kadmium og bly er det små differenser mellom jord- og støvanalyser.

Støvet inneholder en del polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Det er imidlertid publisert tilsvarende konsentrasjoner i jordprøver som er tatt nær en sterkt trafikkert motorvei (i Sveits).

Silikastøvet er lite løselig i destillert vann og i vann tilsatt saltsyre (pH 4,5-5). Utvaskinger tyder på at noe sink, mangan, jern, aluminium og kobber utvaskes fra støvprøver. Mindre mengder av disse metallene ekstraheres fra pelletiserte prøver som var tilsatt bindemiddel. Innholdet av kadmium og bly var lavt (< 0,1 mg/l).

Regnvann som har vært i kontakt over lengre tid med pellets ble gulfarget. Det er påvist økning av PAH-innhold etter at upåvirket vann har vært i kontakt med pellets.

Silikastøv bør deponeres i form av pellets tilsatt bindemiddel. Generelt bør ikke pellets deponeres i vann eller i nedslagsfelt til drikkevannskilder. Deponier bør tildekkes med jord og beplantes.

TRY/ALA
21.2.78

REFERANSER

- Blumer, M. et al.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of a Mountain Valley: Correlation with Highway Traffic and Cancer Incidence. Environmental Science & Technology, Vol.11. pp.1082-1084, November 1977.
- Bowen, H.J.M.: Trace elements in biochemistry. Academic Press, London & New York, 1966.
- Elkem-Spigerverket A/S, R. & D. Center. "Forsøk med deponering av pelletisert silicastøv". Rapport No. F/FV 82/74. 11. juni 1974.
- Elkem-Spigerverket A/S, R. & D. Center. "Undersøkelser av utslipp ved deponering av silicastøv som sementbundne pellet". Rapport No. F/FV 123/74. 28. juni 1974.
- Elkem-Spigerverket A/S, R. & D. Center. "Undersøkelser av utslipp ved deponering av silikastøv som pellets". Notat, ED/EMA, 20. oktober 1975.
- Fjell, I.C. og Hovmand, M.F.: "Trace metal concentration in Danish arable soils". Acta Agriculturae Scandinavica (under trykking - juli 1977).
- NIVA, O-5/76. Undersøkelser av PAH som forurensingskomponent ved deponering av silikastøv. Analyserapport oversendt A/S Fesil & Co., Oslo, 9. september 1976.
- NIVA, O-5/76. Undersøkelse av PAH fra Ferrosilisiumindustri. Litteraturstudium. 2. februar 1977. Saksbehandler: J. Knutzen.
- NIVA, O-5/76. Undersøkelser av PAH som forurensingskomponent ved deponering av silikastøv. 27. desember 1977. Saksbehandler: L. Berglind.
- Nissen, P. og Sjursen, H.: Rapport I. Undersøkelser - Silikastøv. Bergen, 30. september 1975.
- Nissen, P. og Sjursen, H.: Rapport II. Undersøkelser - Silikastøv. 24. november 1975.
- Vandkvalitetsinstituttet 1977. Sluttdisponering af slagger og aske fra kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg. Delrapport 4.
- World Health Organization 1971. International Standards for Drinking Water. 3rd ed. Geneva.