

NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-81111
Undernummer:
Løpenummer: 1560
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: UNDERSØKELSE VEDRØRENDE UTVASKING AV TUNGMETALLER FRA IMPREGNERINGSSLAM	Dato: 18.11.1983
	Prosjektnummer: 0-81111
Forfatter(e): Lasse Berglind	Faggruppe:
	Geografisk område: Generelt
	Antall sider (inkl. bilag): 10

Oppdragsgiver: Norsk Treteknisk Institutt	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt:
Det er utført forsøk for å klarlegge i hvilken grad vann kan løse ut arsen, kobber og krom fra slam som dannes ved trykkimpregnering av trevirke. Arsen og kobber ble langsomt løst ut, men ikke krom. Ut fra forsøkene er det beregnet at fra 1 kg slam vil 14,1 g arsen og 4 g kobber kunne lutes ut, og dette utgjør henholdsvis 45 og 57 % av de respektive metallene i slammet. Innstøping av slam i en blanding av sand, Portlandsement og kalk reduserte utlutingen i meget stor grad.

4 emneord, norske:
1. Treimpregnering
2. Slam
3. Utluting
4. Tungmetaller

4 emneord, engelske:
1. Wood preserving
2. Sludge
3. Extraction
4. Heavy metals

Prosjektleder:

Lasse Berglind

Divisjonssjef:

Rolf S. Larsen

For administrasjonen:

[Signature]

ISBN 82-577-0709-0

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Oslo

0-81111

UNDERSØKELSE VEDRØRENDE UTVASKING AV TUNGMETALLER
FRA IMPREGNERINGSSLAM.

Oslo, 18. november 1983

Saksbehandler: Lasse Berglind

For administra-

sjonen : J.E. Sandal

Lars N. Overrein

I N N H O L D

	Side
1. SAMMENDRAG	3
2. INNLEDNING	3
3. PROBLEMSTILLING	3
4. METODIKK	4
5. RESULTATER	6
5.1 Utlutningsfase nr. 1	6
5.2 Utlutningsforsøk nr. 2	7
6. DISKUSJON	8

T A B E L L E R

Tabell 1. Analyseresultater for utlutningsforsøk 1	6
Tabell 2. Analyseresultater for utlutningsforsøk 2	7

F I G U R E R

Figur 1. pH i utlutingsvann ved utlutningsforsøk 2	9
--	---

1. SAMMENDRAG

Slam som dannes ved trykkimpregnering av trevirke inneholder betydelige mengder av tungmetaller. I tørrstoffet (14,6 vektprosent) i det undersøkte slam ble det funnet 20,4 % arsen, 4,8 % kobber og 1,9 % krom.

Forsøk med utluting av slammet med saltfattig, svakt surt springvann viste at arsen og kobber ble løst langsomt ut ved kontinuerlig vasking, men derimot ikke krom. Metallkonsentrasjonene var maksimalt 164 mg arsen/l og 49,2 mg kobber/l i utlutingsvannet. Med springvann vil det la seg gjøre å løse ut ca. 45 % av arsenet og ca. 57 % av kobberet i slammet ved utluting over lang tid.

Springvann som ble surgjort til pH 4,0 ga ikke noen økt utluting av arsen og krom, men derimot i en viss grad for kobber.

Innstøping av slam i en blanding av sand, Portlandsement og kalsiumhydroksyd førte til at det praktisk talt ikke foregikk noen utluting av metaller ved utvaskingsforsøk med springvann over lang tid.

2. INNLEDNING

Denne rapport redegjør for resultatene fra et forsøk som ble utført for å klarlegge i hvilken grad man kan vente at nedbør vasker ut tungmetaller fra deponert slam som stammer fra treimpregnering.

Koordinator for prosjektet har vært Norsk Treteknisk Institutt mens NIVA har stått for den praktiske gjennomføring. De kjemiske analyser er utført av Sentralinstitutt for industriell forskning.

3. PROBLEMSTILLING

Ved trykkimpregnering av trevirke benyttes en løsning hvor salter av arsen, kobber og krom inngår som aktive komponenter (saltimpregnering). Ved prosessen dannes et slam som bl.a. inneholder ovennevnte metallsalter. Det er meningen at slammet skal vaskes ved impregneringsverkene før det deponeres. Derved regner man med å kunne gjenvinne noe av metallsaltene samt å redusere andelen som kan lekke ut etter deponering.

De tungmetallene det er tale om anses som typiske miljøgifter. Skadegrensene for f.eks. laksefisk regnet over et lengre tidsrom er for kobber antydningssvis ca. 0,015 mg/l, for krom ca. 0,025 mg/l og for arsen ca. 0,05 mg/l. Dette gjelder for bløtt ferskvann, men giftigheten er sterkt avhengig av vannkvaliteten. Således er metallene vanligvis mindre giftige når innholdet av salter og løste organiske stoffer øker.

4. METODIKK

Forsøksopplegget har i hovedsak fulgt programforslaget fra NTI datert 21. oktober 1981. Prosjektet ble forsinket fordi det først benyttede slam var av feil type og forsøket måtte startes opp igjen med riktig type slam. Forsøksopplegget måtte derfor avkortes noe.

Det var en forutsetning at det tilsendte slam, som ble mottatt i september 1982, skulle ha vært vasket ved impregneringsverket. Et vannuttrekk av slammet hadde imidlertid en mørk gul-grønn farge, og det ble derfor vasket flere ganger med ialt 10 bed-volumes^{*)} med springvann. Siste vaskevann hadde da en lys gul-grønn farge. Dette slammet er i det etterfølgende kalt forvasket slam. Vannet som ble benyttet ved utvaskingsforsøkene var springvann som kommer fra Maridalsvannet ved Oslo. pH er 6,4 dvs. svakt surt. Elektrisk ledningsevne er $30 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ hvilket betyr at innholdet av oppløste salter er lavt. KMnO_4 -tallet er 2,2 mg O/l, dvs. at innholdet av organisk stoff er forholdsvis lavt.

Utlutningen foregikk i 2 faser med en mellomliggende henstandsperiode. Begge utlutings-fasene var planlagt utført ved å la vann passere sakte gjennom slammet som var plassert i en kolonne. Etter første fase viste det seg imidlertid at denne utlutningen gikk altfor langsomt. I annen fase ble prøvene derfor ekstrahert batch-vis med vannvolumer som var relativt store i forhold til slammengdene.

Ved utlutingsfase 1 ble 3,7 l forvasket slam med vekt 4,92 kg helt opp i en Varab 125 mm plexiglass-kolonne med sintreert bunnplate. Opprinnelig var det meningen å la vann perkolere gjennom kolonnen, men dette viste seg umulig å gjennomføre da sinteret tettet seg momentant.

*) Bedvolume er volumet av slammet.

Springvann ble derfor pumpet gjennom kolonnen nedenfra og oppover ved hjelp av en peristatisk pumpe. Vannmengden var 1 l/døgn tilsvarende en belastning på 0,34 cm/time. Denne belastning var såvidt lav at partikulært materiale ikke ble hvirvlet opp. En glassvattplugg ble lagt i utløpsrøret for å fange opp mindre svevepartikler. Utlutningen av slammet startet 16. september 1982 og pågikk kontinuerlig frem til 24. november 1982 da vannet var blitt nærmest fargeløst. Ialt 53,7 l vann tilsvarende 14,5 bedvolumes var da pumpet gjennom.

Tre porsjoner à 200 ml av det utlutede slam fra fase 1 ble tatt ut og gitt følgende behandling:

- Prøve 1: Overført til 3 l begerglass
- Prøve 2: Slammet ble tilsatt 400 ml sandjord samt 400 ml oppkuttet granbark og blandet i 3 l begerglass
- Prøve 3: Slammet ble tilsatt 200 ml sand, 200 ml Portlandsement og 100 ml kalsiumhydroksyd. Blandingen ble omrørt i en avkuttet 2 l plastflaske og fikk stivne i denne. Blokken ble deretter tatt ut og overført til 3 l begerglass.

Prøvene fikk deretter stå 3 måneder på laboratoriet tildekket mot støv.

Under denne periode tørket prøvene inn.

Ved utlutfningsfase 2 ble prøvene tilsatt 2 l springvann som ble sakte omrørt over prøvematerialet i 15 timer. Etter henstand i ca. 4 timer ble prøver av det klarede vannet forsiktig tatt ut med hevert for analyse. Det ble foretatt ialt 19 slike utlutinger fra 22. februar 1983 til 22. mars 1983 med ialt 38 l vann pr. prøve som tilsvarer ialt 190 bedvolumes regnet på slammet. Fargen på utlutingsvannet var følgende:

Prøve	Farge	
	Ved start	Ved avslutning
1	Gråaktig	Klart
2	Sterkt gulbrun	Svakt gulbrunt
3	Svakt grågrønn	Klar

Som avslutning på forsøket ble det foretatt ytterligere 4 utlutninger som ovenfor, men med springvann hvor pH var justert til 4,0.

5. RESULTATER

5.1 Utlutningsfase nr. 1

Analyseresultatene for den innledende utlutingen i kolonnen er samlet i følgende tabell:

Tabell 1. Analyseresultater for utlutningsforsøk 1

Prøve	As		Cu		Cr		pH	Tørr-*) stoff	Glødetap %
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%			
Slam	20,4		4,8		1,9		-	14,6	16,6
Forvasket slam før utluting i kolonne	22,6		5,1		3,0		-	14,0	19,2
Slam etter utluting i kolonne	21,7		5,2		2,2		-	13,1	8,86
Første 1,5 l vann gjennom kolonne	94		14		<0,005		3.54		
Siste ----- " -----	106		21		<0,005		3.49		
Springvann							6,4-6,5		

*) Vektprosent

Anm. Tungmetallanalysene for slam er utført på tørket materiale.

Ovennevnte tabell viser at arsen i en konsentrasjon av 20,4 % er den dominerende metallkomponenten i tørket slam. Kobberinnholdet var 4,8 % mens krominnholdet var 1,9 %. Glødetapet på 16,6 % i ubehandlet slam indikerer at innholdet av organisk stoff var relativt lavt. Utlutingen førte ikke til lavere metallinnhold i slammet, heller en svak prosentvis økning.

Tabell 1 viser at utlutingsvannet hadde høy konsentrasjon av arsen og noe lavere innhold av kobber, mens krom ikke ble løst ut. Metallinnholdet i utlutingsvannet viste ingen nedadgående tendens til tross for avtakende farge på vannet; tvert i mot økte konsentrasjonene noe for arsen og kobbers vedkommende mot slutten av forsøket. Dette ble også påvist flere ganger ved kobberanalyser utført på NIVA. Likevel var det nødvendig å avbryte utlutingen fordi forsøket trakk ut i tid uten noen merkbare nedgang i metallinnholdet.

pH-verdiene for springvann og utlutingsvann var henholdsvis ca. 6,4 og 3,5 og varierte lite.

5.2 Utlutingsforsøk nr. 2

Metodikken er beskrevet i kapittel 3.

Metallinnholdet i de første og siste 2 l av uttrekkene med ubehandlet og surgjort springvann er vist i følgende tabell.

Tabell 2. Analyseresultater for utlutingsforsøk 2

Prøve	Metallinnhold mg/l											
	As				Cu				Cr			
	Springvann		Springvann pH 4		Springvann		Springvann pH 4		Springvann		Springvann pH 4	
	Første 2 l	Siste 2 l	Første 2 l	Siste 2 l	Første 2 l	Siste 2 l	Første 2 l	Siste 2 l	Første 2 l	Siste 2 l	Første 2 l	Siste 2 l
1. Slam	164	15,3	14,0	14,0	49,2	3,2	5,3	5,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
2. Slam + sand + bark	51	7,0	5,7	5,2	3,2	0,1	0,1	0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
3. Slam + sand + Portlandsement + kalk	0,07	0,07	0,11	0,11	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,6	<0,2	<0,2	<0,2

Det fremgår av tabellen at første vannuttrekk av slam i prøve 1 hadde høyt innhold av tungmetaller idet arseninnholdet var 164 mg/l og kobberinnholdet 49,2 mg/l, dvs. ennå høyere verdier enn for tilsvarende prøve i utlutingsforsøk 1. Krominnholdet var imidlertid meget lavt som tidligere. Siste uttrekk av slam viste imidlertid et klart lavere metallinnhold med 15,3 mg As/l og 3,2 mg Cu/l.

Tilsats av sand og bark til slammet reduserte metallutlutingen betydelig idet metallinnholdet i første vannuttrekk var henholdsvis 51 mg As/l og 3,2 mg Cu/l, mens i siste uttrekk var innholdet nede i 7,0 mg As/l og 0,1 mg Cu/l. Krominnholdet var meget lavt også for denne prøvens vedkommende.

Innstøping av slam sammen med Portlandsement, sand og kalk, reduserte innholdet av arsen og kobber i utlutingsvannet i meget betydelig grad idet det bare ble funnet 0,07 mg As/l og kobberinnholdet lå under deteksjonsgrensen. Litt krom (0,6 mg Cr/l) ble funnet i det første utlutingsvannet, men da krom ikke ble funnet i noen av de andre prøvene, er det rimelig å anta at det stammet fra sementen eller kalken.

Videre utvasking av slam med springvann surgjort til pH 4,0 ga ikke noen økt utvasking av arsen og krom fra de tre prøvene, men derimot en liten økning for kobbers vedkommende i prøve 1 (tabell 2).

Figur 1 viser pH-verdiene i prøvene 1, 2 og 3 samt springvann under utlutingsforsøk 2. De høye verdiene for prøve 3 skyldes innblandet kalk i prøven.

6. DISKUSJON

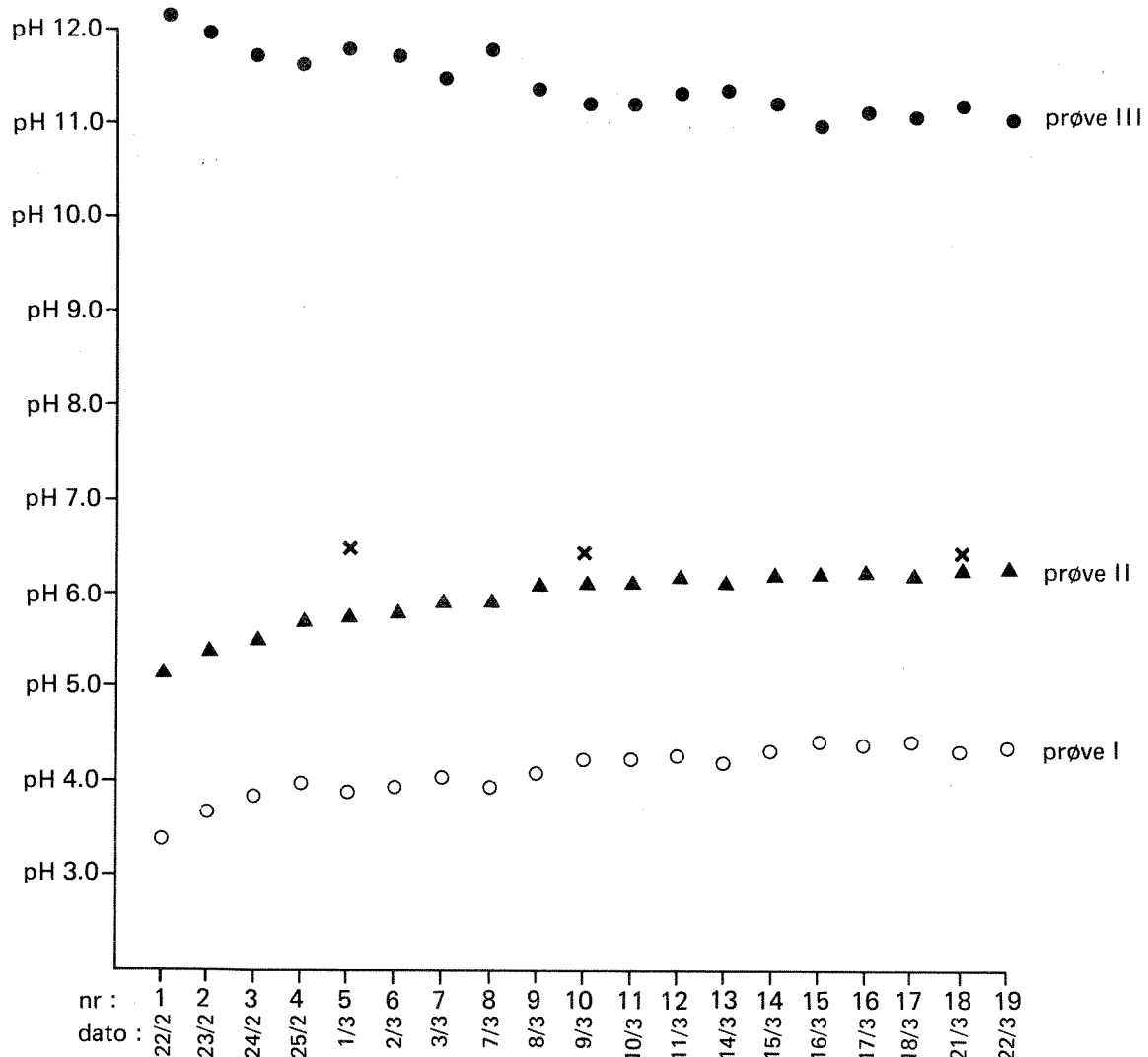
Analysene av ubehandlet slam viste at ca. 25 % av det tørkede slammet besto av de tre tungmetallene arsen, kobber og krom hvorav arsen var den dominerende komponenten. Gjentatte forvaskinger av slammet før den etterfølgende kolonneutlutningen reduserte ikke metallinnholdet selv om fargen på vaskevannet ble redusert. Dette tyder på at vasking av slam ved impregneringsverk neppe vil redusere tungmetallinnhold i påviselig grad uten intensiv behandling med mye vann. At metallinnholdet i slammet heller ikke ble redusert under utlutingsforsøk 1 synes også å bekrefte dette.

Ved utlutingsforsøk 2 ble konsentrasjonene av arsen og kobber tydelig redusert i prøve 1. Dette må ha sammenheng med at vannmengden som ble benyttet pr. volumenhet slam var relativt større enn ved fase 1. Om henstandstiden på 3 måneder mellom de to forsøkene har hatt noen innvirkning på utvaskingsforløpet er vanskelig å si fordi fremgangsmåten ved de to forsøkene ikke var like.

Utlutbart As og Cu er beregnet ut fra de vannmengder som skal til for å bringe konsentrasjonene til null. Disse volumene ble funnet ved å ekstrapolere konsentrasjonskurvene til null. Utlutbart As og Cu ble funnet ved å multiplisere vannvolumene med middelkonsentrasjonene for As og Cu, og disse mengdene er ført opp i følgende tabell:

Tungmetall	Utlutbar mengde i g fra 1 kg forvasket slam			Tungmetall i g pr. kg forvasket slam	Utvaskbar andel av tungmetall i %
	Forsøk 1	Forsøk 2	Sum g		
As	1,09	13,0	14,09	31,64	45
Cu	0,19	3,85	4,04	7,14	57

Fig. 1 pH i utlutingsvann ved utlutingsforsøk 2



- prøve I utlutet slam x)
- ▲ prøve II 200 ml utlutet slam x)
400 ml bark
400 ml sandjord
- prøve III 200 ml utlutet slam x)
200 ml sand
200 ml sement
100 ml hydratkalk

x) Slam fra utlutingsforsøk 1

x springvann

Ovennevnte tabell viser at anslagsvis 45 % av arsenet og 57 % av kobberet i slammet vil kunne ekstraheres ved utluting med springvann etter den metode som er beskrevet. Krom derimot lot seg tilsynelatende ikke utlute ifølge tabell 1 og 2.

Tabell 2 viser at innblanding av sandjord og bark i slammet reduserte utluting av arsen og særlig kobber i forhold til slam uten innblanding. Det kan imidlertid tenkes at utlutingen vil kunne øke når barken omdannes ved deponering. Det synes dog klart at innblanding med sandjord og bark vil føre til lavere konsentrasjoner av arsen og kobber i utlutingsvann.

Den store reduksjonen av tungmetall-utluting som ble oppnådd ved innstøping av slam i sement, sand og kalk skyldes dels at slammet i stor grad var skjermet i den lite vanngjennomtrengelige blokken, dels at kalken binder metallene som lite løselige hydroksyder (figur 1). Ettersom betong nedbrytes svært sakte ved normal påvirkning kan slik innstøping synes gunstig mht. deponering. Hvis slike blokker skal deponeres på kommunale fyllinger, bør de ikke komme i kontakt med surt sigevann under pH 5,5 - 6,0 idet betongen da nedbrytes raskere.