

# Undersökning av deponerat ferrokromstoft

- Utvärdering av ny behandlingsmetod

Investigation of disposed ferrochromium dust

- Evaluation of new treatment method

---

Elisabeth Nejdmo

## REFERAT

*Elisabeth Nejdmo*

Vid produktionen av ferrolegeringar på Vargön Alloys AB bildas ferrokromstoff som en oönskad biprodukt, vilken innehåller hälsofarligt sexvärt krom. Sedan sommaren 2005 behandlas stoftet med järnsulfatlösning för att reducera Cr(VI) till mindre hälsofarliga Cr(III). Ett år senare förbättrades tekniken och deponering sker sedan dess i iordningställda celler på deponin. Cellerna rymmer cirka 300 m<sup>3</sup> och har kanter av bland annat betongstöd. Provtagning sker på det behandlade stoftet i samband med deponeringen. Analyserna visar mycket låga halter av Cr(VI), vilket tyder på att reduktionen lyckas. Analyser av lakvatten från en småskalig provcell visade däremot att Cr(VI)-halter och pH ökade under de två första månaderna.

Detta arbete har utvärderat den nya behandlingsmetoden. Undersökning huruvida samma förändring har skett i fullskaliga celler har utförts. Utav de 18 prov som inhämtades från det deponerade stoftet visade hälften på höga eller mycket höga Cr(VI)-halter och resterande hade nästan omätbara halter. I det deponerade stoftet var pH genomgående drygt 12. Inget samband mellan Cr(VI)-halt och pH, konduktivitet, ålder eller vatteninnehåll i deponerat stoft erhöles.

Försök utfördes även i liten skala i för att minska antalet påverkande parametrar. Utan tillgång till syre var Cr(VI)-halten cirka 4 mg/kg torrsubstans under hela försöksperioden. Försöken visade att om stoftet har tillgång till syre ökar Cr(VI) från några mg/kg torrsubstans till dryga 20 mg/kg torrsubstans efter bara några dagar. Halten förblev konstant under resten av försökstiden. Ett samband som sågs var att när Cr(VI)-halten har stagnerat är vatteninnehållet i provet under 5 %.

Eftersom nästan allt krom reduceras till Cr(III) vid tillsatsen av järnsulfatlösning har det nyreducerade Cr(VI) återbildats. I nuläget går det inte att följa hur stoftet förändras från obehandlat och vad som händer när det åldras efter att det har behandlats och deponerats. Tillsatsen av järnsulfat doseras efter en medelhalt Cr(VI)-innehåll i stoftet och variationen i Cr(VI)-halt mellan deponeringstillfällena kan vara stor. För att avgöra om ökningen av Cr(VI) beror på felaktig tillsatts av järnsulfatlösning kan en mindre deponeringscell anläggas. Ingående Cr(VI)-halter kan kontrolleras och stoftet kan undersökas medan det åldras på deponin. Visar det sig att dosering behöver förbättras kan tillsatsen optimeras. Det är även viktigt att minska infiltrationen samt påskynda torkningen av slurryn eftersom så länge vattenhalten är hög kan Cr(VI)-halterna öka.

Nyckelord: Krom, stoft, ferrokrom, deponi, Vargön Alloys AB.

## ABSTRACT

The production of ferrochromium alloys at Vargön Alloys AB contributes to formation of unwanted ferrochromium dust, which contains toxic Cr(VI). The dust is since summer 2005 treated with an iron-sulphate solution to reduce Cr(VI) to the non-toxic Cr(III). A year later the treatment technique was improved and disposal occurs in cells on the landfill. The cells can be up to 300 m<sup>3</sup> and the edges can be made out of for example concrete. Tests are conducted on the treated dust when it is disposed. The analyses show low contents of Cr(VI), which indicates that the reduction is successful. Analyses of leakage water from a small scale cell however showed an increasing content of Cr(VI) and pH under the first two months.

This thesis has evaluated the new treatment method. An investigation was conducted to determine if the same changes have occurred in the full scale cells. Half of the 18 collected samples from the disposed dust showed high or very high contents of Cr(VI). The other half had a almost no detectable content. pH was over 12. No correlation between Cr(VI)-content and pH, conductivity, age or water content in the disposed dust could be shown.

An experiment was also performed in small scale to reduce the number of influencing parameters. The results showed that if the dust has access to oxygen the Cr(VI) content increases during the first days from a few mg/kg dry substance to over 20 mg/kg dry substance, a level which was maintained during the rest of the experiment period. The content of Cr(VI) was almost constant at 4 mg/kg dry substance when oxygen was eliminated during the whole experiment period. When the water content was below 5 %, the content of chromium did not increase more.

Since almost all newly created Cr(VI) is reduced to Cr(III) by the addition of ferrous sulphate, recreation of Cr(VI) occurs. Today there is now possibility to follow the changes in the dust from untreated to after disposed. The addition of iron-sulphate is based upon an average Cr(VI) content in the dust and the variation of disposal occasions can be significant. To determine if the increase in Cr(VI) is caused of an incorrect addition of solution a smaller disposal cell can be constructed. The initial content of Cr(VI) can be controlled and the dust can be examined during the time it ages. If the dosage could be improved the addition can be optimized. It is also important to minimize the infiltration and accelerate the drying of the slurry since the Cr(VI) content can increase the as long as the water content is high the Cr(VI) content can increase.

Keywords: Chromium, Ferro-chromium, dust, landfill, Vargön Alloys AB.

Uppsala University, Department of Earth Sciences  
Villavägen 16, 752 36 Uppsala, Sweden  
ISSN 1401-5765

## FÖRORD

Examensarbetet är beställt av Vargön Alloys AB i Vargön. Arbetet är utfört inom ramen för civilingenjörsutbildningen Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet och omfattar 20 poäng.

Ett stort tack riktas till min handledare Evalotta Stolt som är miljö- och kvalitetschef på Vargön Alloys AB. Hon har försett mig med information om allt om företagets produktion och dess deponin.

Jag vill även tacka min ämnesgranskare docent Roger Herbert, forskare vid institutionen för geovetenskaper vid Uppsala universitet.

Ett stort tack riktas likaså till Staffan Rahmn som har hjälpt mig med de laborativa delarna av arbetet samt outtröttligt har svarat på alla mina frågor och funderingar.

Analyserna med ICP-AES var planerade att utföras i mitten av arbetets gång. Företaget köpte ett nytt instrument innan arbetet påbörjades som skulle levereras i början av arbetets gång. Leverans skedde inte förrän endast tre veckor av arbetstiden återstod.

Jag vill också tacka övrig personal på Vargön Alloys AB som har jag kommit i kontakt med som bidragit till att jag lärt mig en hel del om Vargön Alloys AB. Ni har även fått mig att trivas väldigt bra.

*Copyright © Elisabeth Nejdmo och Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet.*

*Tryckt hos Institutionen för geovetenskaper, Geotryckeriet, Uppsala universitet, Uppsala, 2007.*

*UPTEC W07 003, ISSN 1401-5765*



# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

REFERAT .....	i
ABSTRACT .....	ii
FÖRORD .....	iii
INNEHÅLLSFÖRTECKNING .....	v
1 INLEDNING .....	1
1.1 SYFTE .....	1
1.2 HYPOTESER OCH FRÅGOR .....	2
2 BAKGRUND .....	3
2.1 PRODUKTIONSPROCESS .....	3
2.2 OMRÅDESBESKRIVNING .....	4
2.3 DEPONIN .....	4
2.3.1 Deponeringsteknik .....	5
2.3.2 Tidigare undersökningar av det behandlade stoftet .....	6
2.3.3 Planerade åtgärder för deponin .....	7
2.4 LAGSTIFTNING .....	8
3 KROM .....	9
3.1 BESKRIVNING AV KROM .....	9
3.2 HÄLSORISKER .....	10
3.3 ADSORPTION .....	10
3.4 INVERKAN AV REDOXPOTENTIAL .....	11
3.5 STOFTKEMI .....	12
4 METODER .....	14
4.1 LABORATORIEFÖRSÖKET .....	14
4.1.1 Provtagning .....	14
4.1.2 Provberedning .....	14
4.2 DEPONERAT STOFT .....	15
4.2.1 Provtagning .....	15
4.2.2 Provberedning .....	16
4.2.3 PROVÅLDERN .....	16
4.3 ANALYSMETODER .....	17
4.3.1 Temperatur, pH och konduktivitet .....	17
4.3.2 Fotometri .....	17
4.3.3 ICP-AES .....	18
4.3.4 Redoxmätningar .....	18
4.3.5 Röntgenfluorescens .....	19
5 RESULTAT .....	19
5.1 LABORATORIEFÖRSÖKET .....	19
5.2 DEPONERAT BEHANDLAT STOFT .....	21
5.2.1 Observationer av stoftet .....	21
5.2.2 pH och konduktivitet .....	22
5.2.3 Krominnehåll .....	22
5.2.4 Observationer från analyser av grundämnesshalter .....	23
5.2.5 Redoxpotential .....	24
5.3 SAMMANSÄTTNING I DEPONERAT BEHANDLAT STOFT .....	25
6 DISKUSSION .....	25
6.1 PÅVERKAN AV UNDERSÖKTA PARAMETRAR .....	25
6.2 KROM(VI)HALTEN I OBEHANDLAT STOFT .....	26
6.3 INVERKAN AV SLURRYNS STELNANDE .....	27

6.4 PROVTAGNINGS- OCH ANALYSPROBLEM .....	27
6.5 BAKTERIERS INVERKAN PÅ OXIDATION OCH REDUKTION AV KROM .....	27
6.6 JÄMFÖRELSE MED FLYGASKA.....	28
6.7 JÄMFÖRELSER MED GRÄNSVÄRDEN .....	28
7 FÖRESLAGA ÅTGÄRDER.....	28
7.1 FÖRÄNDRING AV DOSERINGSTEKNIKEN .....	29
7.2 FÖRÄNDRING AV DEPONERINGSCELLER .....	29
8 REFERENSER .....	30
8.1 TRYCKTA KÄLLOR .....	30
8.2 INTERNA DOKUMENT.....	31
8.3 LAGAR OCH FÖRORDNINGAR .....	31
8.4 STANDARD .....	31
8.5 DIGITALA KÄLLOR.....	32
8.6 MUNTliga KÄLLOR.....	32
BILAGOR .....	33
INNEHÅLLSFÖRTECKNING BILAGOR.....	33
BILAGA 1 .....	34
BILAGA 2 .....	35
BILAGA 2 .....	35
BILAGA 3 .....	36
BILAGA 4 .....	37
BILAGA 5 .....	38
BILAGA 6 .....	39
BILAGA 7 .....	40
BILAGA 8 .....	41
BILAGA 9 .....	42
BILAGA 10 .....	43
BILAGA 11 .....	44

## 1 INLEDNING

I vardagslivet används många föremål tillverkade av rostfritt stål, vilket används eftersom det är beständigt mot angrepp. Stålintustrin vill ha ett ferrokrommaterial som har en högre halt av krom än krommineral. Kromitmalmen innehåller i medeltal en kromhalt på drygt 40 % ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) medan stålintustrin behöver en produkt innehållandes över 60 % krom som inte är i oxidform för att kunna tillverka rostfritt stål. Vargön Alloys AB (benämns företaget) är en av få industrier som omvandlar malm till den produkt stålintustrin är i behov av. Det finns bara sex stora tillverkare i världen.

Vid produktionen av ferrokrom vid Vargön Alloys AB bildas ett rökgasstoff. Sammansättningen i stoftet påverkas av vad som produceras i ugnen och hur inställningar på ugnen är just för tillfället. Sammansättningen kan alltså förändras ofta. Stoftet innehåller bland annat olika oxider. I detta arbete är det stoftets Cr(VI)-innehåll som är intressant. Stoftet samlas upp i filter och förvaras sedan i silor. Därifrån förs stoftet över till en betongblandarbil där det behandlas med järnsulfat i lösning. Behandling sker dels för att reducera Cr(VI) till det mindre hälsofarliga Cr(III) och dels för att minska damningen när stoftet deponeras. En så kallad slurry bildas av stoftet och vattenlösningen. Slurryn transporteras i betongblandarbilen till företagets intelligande deponi. Ovanpå tidigare deponerat material har deponeringsceller med kanter av antingen slagg eller betongstöd som kanter iordningställts. Denna teknik används sedan sommaren 2006 på allt ferrokromstoff. Eftersom tekniken är ny och det inte finns så många andra industrier som erhåller liknande stoft är kunskapen om tekniken liten. Provtagning på obehandlat stoft skedde kontinuerligt fram till sommaren 2006 varje vecka och den kemiska sammansättningen analyserades med röntgenfluorescens (XRF). Problemen med att analysera stoftet från produktionen är många. Det är exempelvis svårt att ta ut prov på stoftet. Även beredning av proverna för att erhålla resultat av Cr(VI)-halt till doseringen av reduceringsmedel tar relativt lång tid.

I början av 2000-talet kom den nya deponiförordningen ”Förordningen (2001:512) om deponering av avfall” som reglerar hur en deponi ska vara konstruerad samt vilka halter som får släppas ut till en skyddsvärd recipient. Vargön Alloys AB:s deponi är inte konstruerad enligt denna förordning, varför företaget behöver förändra förhållandena på deponin för att efterleva förordningen. Företaget har en tidsplan som ska minska spridningen av föroreningar från deponin där bland annat förändringar av lakvattenssystemet ingår. Detta arbete är en liten del i hur förhållandena på deponin kan förbättras.

### 1.1 SYFTE

Detta arbete ska utvärdera hur väl den nya deponeringstekniken fungerar. En granskning av de förhållanden som råder i det behandlade stoftet som deponerats på deponin ska genomföras. Vilka parametrar, så som pH, syretillgång, återbildning, som påverkar att Cr(VI)halterna ökar när ferrokromstoffet åldras på deponin ska undersökas.

Undersökningar av stoftet ska ske för att se om de resultat som erhöles från provcellen stämmer överrens med förhållandet i stoftet i de storskaliga cellerna. Ett flertal prover från deponin ska inhämtas vid ett tillfälle och analyseras. Det går förhoppningsvis att datera proverna relativt varandra och även ungefärligt datum vid deponeringstillfället. Detta för att se om förändringen är tidsberoende.



Stoftet påverkas av en mängd parametrar som är svåra att kontrollera, varför även ett försök i laborativ skala av det behandlade stoftet ska utföras. Här påverkar till exempel inte nederbörd och slurryn kommer även att stelna snabbare än i verkligheten. Troligtvis sker en stor del förändringarna i samband med att stoftet stelnar. Även syretillgången tros påverka stoftet varför hälften av proverna kommer att förvaras syrefritt.

Utifrån resultaten kan förhoppningsvis förslag på förbättringar i deponeringstekniken utformas. Förbättringarna kan leda till att spridningen av föroreningar, främst sexvärt krom, från deponin kan minskas.

## 1.2 HYPOTESER OCH FRÅGOR

Som beskrivet ovan har företaget gjort en kortare undersökning av det behandlade deponerade stoftet. Där sågs att pH ökar och Cr(VI) återbildas när stoftet ligger på deponin. Detta arbete ska undersöka om pH verkligen har ökat och om halten sexvärt krom ökar med tiden då det ligger deponerat. Arbetet ska även försöka förklara de eventuella förändringar som har skett i stoftet. Några hypoteser som ligger till grund för detta arbete är följande:

- Ett ökat pH ger en ökad risk för spridning av sexvärt krom.
- Ökningen av Cr(VI) kan härröra från återoxidation av nyreducerat Cr(VI).
- Förändringen hos materialet är större vid ytan där det har kontakt med syre, vilket på grund av deponeringstekniken då även innebär att förändringen är större precis när materialet är nydeponerat.
- När slurryn stelnar bildas sprickor. När nästa lager läggs fylls dessa sprickor igen. Alltså finns det inuti en cell begränsad tillgång till syre och då sker inte heller så stora förändringar.
- Halterna krom i stoftet varierar mellan 0,04 och 0,4 % Tillsatsen järnsulfat är beräknad genom molförhållandet mellan Cr(VI) och Fe(II). I de fall när de högsta Cr(VI)halterna uppnås räcker tillsatsen av järnsulfat kanske bara till att reducera den mängd sexvärt krom som finns vid deponeringstillfället. När sedan återbildning sker av kromet till sexvärt finns det inte kvar järnsulfat att reducera det nybildade sexvärda kromet.
- Under första perioden stoft deponerades var nederbörden liten och stoftet hann stelna. Under andra perioden var nederbörden istället väldigt stor och stoftet är fortfarande löst. Har detta påverkat Cr(VI)-halten?

Deponeringstekniken är ny sedan sommaren 2006 och kan antagligen förbättras. Några frågor angående tekniken som bör beaktas är:

- Vad kan ändras med deponeringstekniken för att minska halterna?
- Vad kan ändras med deponeringskemin för att minska halterna?
- Är det viktigt att det blir tätt mellan lagren och cellerna av stoft?
- Ska cellernas utformning ändras?
- Ska mellantäckning ske för att minska infiltration av vatten?

## 2 BAKGRUND

Redan 1874 grundades Wargön AB som efter många namn- och ägarbyten idag är Vargön Alloys AB. Sedan 1977 är huvudsakliga inriktningen tillverkning av olika kvaliteter högkolad ferrokrom. Företaget är en Europas största tillverkare och levererar till ledande tillverkare av specialstål inom Europa (Teknisk beskrivning, 2005). Företaget är beläget i samhället Vargön, några kilometer öster om Vänersborg, där Vänern har sitt södra utlopp i Göta älv (Figur 1).



**Figur 1** Karta över södra Sverige med Vargön markerat. Mellan Vargön och Göteborg är det cirka 100 km.

### 2.1 PRODUKTIONSPROCESS

I fyra elektriska ugnar tillverkas olika sorters legeringar. I ugn 8 används för tillvekning av ferrokisel. Sedan våren 2006 tillverkas inget ferrokisel då produktionen inte lönar sig. Stoft från ferrokisel säljs eller deponeras. I ugn 9,10 och 12 tillverkas ferrokrom, vilket är det intressanta för detta arbete. Det framställs två typer av ferrokrom. Oftast produceras charge-krom i ugn 12 och ferrokrom med högt kolinnehåll (HCFeCr) i ugn 9 och 10. I tabell 1 ses ungefärliga värden för de olika ferrokromprodukterna (Johansson, 2007). Halterna varierar bland annat på grund av råmaterialet och temperatur i ugnen (Diverse anställda på Vargön Alloys AB, personliga meddelande).

**Tabell 1** Ungefärlig sammansättning av produkterna. Totalhalter av varje grundämne. Halterna är i procent (Johansson, 2007)

	C	Si	Cr	Fe	P	Ti	V	Mn	Ni	Cu	S	Slagg
<b>HCFeCr</b>	5,4	0,9	67	25	0,01	0,02	0,13	0,18	0,35	0,01	0,08	0,1*
<b>Charge-Cr</b>	7,8	3	59	29	0,02	0,24	0,16	0,33	0,29	0,02	0,02	0,1*

(\* ) Slagghalterna ligger oftast runt 0,1 % men kan i vissa fall vara betydligt högre.

För tillverkning av ferrokrom används krommalm och som reduktionsmedel används koks. Tillverkningsprocessen går ut på att förädla fram en produkt som innehåller mer krom än mineralet. Produkten används sedan inom bland annat stålindustrin för att tillverka rostfritt stål. Produktionsprocessen ger även upphov till olika slags restprodukter. En del restprodukter återanvänds i produktionen och en del säljs. Rökgasstoffet från ferrokromtillverkningen deponeras på en intilliggande deponi, vilken ägs av företaget. När stoftet deponeras skiljs inte stoft från de ferrokromtillverkande ugnarna åt. Det är oundvikligt att få med slaggen i produktionen av ferrokrom, men en låg slagghalt eftersträvas. Slaggen är en sammansättning av olika oxider (MgO, SiO<sub>2</sub>,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO). I alla produkterna finns det även spårämnen som inte redovisas här, eftersom halterna är så låga.

## 2.2 OMRÅDESBESKRIVNING

SWECO VBB VIAK:s har på uppdrag av företaget gjort en geohydrologisk undersökning av deponin från vilken fakta i områdesbeskrivningen är hämtad om inget annat anges (SWECO, 2002). Vargön Alloys AB:s deponi ligger strax intill industrin, cirka 300 meter öster om Göta Älv. Den är drygt 8 ha stor. Deponering sedan 50-talet har resulterat i att den på vissa ställen är ungefär 20 meter högre än omgivande terräng (SWECO, 2004). Det finns varken botten- eller mellantätningar. Ingen del är ännu sluttäkt. Längs med den östra sidan sträcker sig två lakvattendammar. Närmast runt deponin är det ängsmark, skog och glest med bebyggelse. Till tätbebyggelse i samhället Vargön är det ungefär 300 meter. En karta över deponin finns bilaga 2 (SWECO, 2005c).

Cirka 150 meter väst från utkanten av deponin finns tre fastigheter med tillhörande brunnar som tidigare användes. Sedan 80-talet är de hushållen kopplade till kommunalt vatten. Knappt 100 meter nordost ifrån deponin finns ytterligare en fastighet, vilken inte är kopplad till kommunalt vatten. En sammanställning av analyser av grund- och brunnsvattnet i närheten av deponin har utförts av SWECO (2005a). Analyser av brunnsvattnet visar enligt beskrivningen inga tecken på förhöjda metallhalter. Däremot visar analyserna förhöjt pH, förhöjd konduktivitet samt förhöjda halter av bland annat svavel, natrium, klorid och kalium.

Även analyser på vattnet i de kontrollbrunnar i berg som finns runt deponin har utförts. Även de visar förhöjda halter av ovan nämnda spårämnen, men låga halter Cr(VI). Den recipient som, förutom närliggande brunnar, anses som skyddsvärd är Göta älv som rinner ungefär 300 meter väster om deponin.

## 2.3 DEPONIN

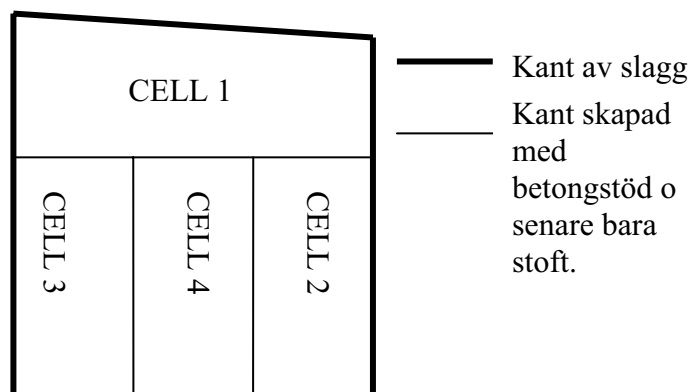
Deponin har använts sedan 1950-talet. I början deponerades bark, då tillhörde även det intilliggande pappersbruket, nuvarande Holmen Paper i Vargön, företaget. En mindre mängd manganstoft har deponerats under 70-talet. Även stoft från ferrokiselproduktion deponeras, men i mindre mängd. Det mesta av detta stoft säljs (SWECO, 2005b).

Sedan 1973 deponeras ferrokromstoft, det vill säga ett kromhaltigt rökgasstoft vilket är det intressanta för detta examensarbete. Den totala mängden deponerat stoft mellan 1972 och 2005 är drygt 350 000 ton. Årligen deponeras mellan 8000 och 10000 ton stoft (SWECO, 2002).

Deponin är inte tätad på något sätt. Det nederbördsvattnet som infiltrerar deponin transporteras antingen till lakvattensystemet eller läcker ut till omgivningarna. Under deponin är det berggrund vilken sluttar mot öster eller nordost. Lakvattendammarna anlades på den sidan av deponin dit det var känt att lakvattnet rann. Det sker alltså ingen aktiv ledning av lakvattnet till lakvattendammarna. Vatten pumpas dock från det västra lakvattendiket till dammen längst norrut. Det finns alltså risk att vatten som rinner söder eller väster från deponin inte hamnar i lakvattensystemet. Undersökningar som SWECO

(2005b) har gjort visar också att breddning kan ske från den nordligaste dammen till referensdiket, vilket mynnar i Göta älv.

Det behandlade stoftet deponeras i celler som är placerade ovanpå äldre deponerat material och i den sydöstra delen. Cellerna är olika stora beroende på omgivningen. En uppskattning av Cell 1 är 20\*90 meter. En schematisk skiss över hur cellerna ser ut och är placerade relativt varandra ses i figur 2. Cellerna är placerade uppe på den södra delen av deponin med Cell 1 längst söder ut. Fler celler kommer att iordningställas ovanpå deponin allt eftersom cellerna fylls.



**Figur 2** Schematisk skiss av färdigställda deponiceller i december 2006. Varje cell är cirka 20\*90 meter.

### 2.3.1 Deponeringsteknik

Deponeringstekniken förändrades i juli 2005 (Stolt, personligt meddelande). Fram till dess transporterades kromstoftet i pulverform upp till deponin. Här tömdes stoftet i grävda celler som vattenfylldes med recirkulerat lakvatten och blandades med järnsulfat. I nuläget finns den inte kvar. Vid deponering kunde stoft avgå till omgivning som damning.

Från och med juli 2005 behandlas stoftet före deponering. Stoft från ugn 12:s filter a och b samlas i en silo och från ugn 9 och 10 samt ugn 12:s filter c i en annan silo. Stoftet förs sedan över till en betongblandarbil där järnsulfat och vatten tillsätts, varvid en slurry bildas. På så sätt kunde damningen minska och järnsulfaten tillsattes stoftet mer homogent, vilket leder till en mer effektiv reduktion av krom. Slurryn hällades i gropar. Från juli 2006 har celler iordningställts ovanpå tidigare deponerat material, i vilka slurryn deponeras. I figur 3 visar deponering av slurry. Till höger i bild syns den första provbassängen ifrån vilken resultaten i figur 1 är analyserade. Slagg från produktionen samt betongstöd bildar kanter på cellerna som är ungefär 1,2 meter höga.

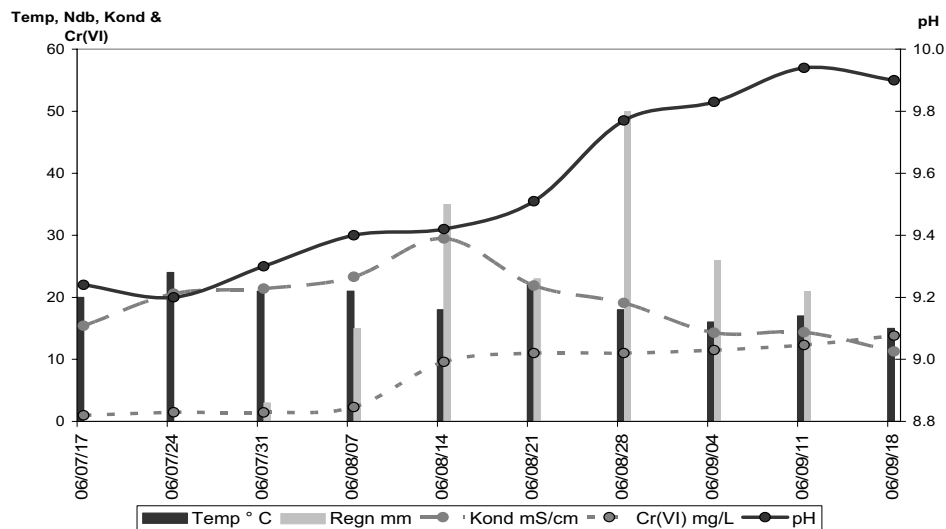


**Figur 3** Deponering av behandlat ferrokromstoft från betongblandarbilen i celler ovanpå deponin. Vargön Alloys AB industribyggnad ses i bakgrunden till höger. Deponering sker på bilden i cell 2, bakom betongblandarbilen är cell 1 belägen. Till höger i förgrunden ses provcellen i vilken torkad slurry syns.

Flera gånger per vecka körs stoft upp med betongblandarbilen. Slurryn töms ut i cellerna och täcker bara en del av ytan. Efter hand täcks hela ytan och nästa lager påbörjas. Vid idealiska förhållanden härdar slurryn snabbt och bildar ett homogent material. När materialet är torrt har det hög hållfasthet. Materialet får en låg hydraulisk konduktivitet. Slurryn är så pass lättflytande vid deponeringen att den tränger ner i sprickorna på föregående lager, vilket ger en tätande effekt.

### **2.3.2 Tidigare undersökningar av det behandlade stoftet**

Det obehandlade stoftet innehåller Cr(VI)-halter upp till 0,4 %. Provtagning sker på det behandlade stoftet vid deponeringstillfället. Analyserna härifrån visar att reduktionen av Cr(VI) till Cr(III) är nästintill fullkomlig vid alla provtagningstillfällen. Från en liten provcell samlades lakvatten upp under två månader i början på sommaren 2006. Resultaten visade att pH hade ökat successivt med tiden till knappt 10 och Cr(VI)-halter från knappt 1 till >10 mg/l (figur 4 och bilaga 1). Tillsammans med resultaten, som visar att Cr(VI)-halten är väldigt låg precis efter tillsatsen av järnsulfatlösning, antyder resultaten att det nybildade Cr(III) återbildas till Cr(VI) på något sätt när stoftet får ligga på deponin. I stoftet finns Cr(III) redan innan tillsatsen av järnsulfat Cr(III) i form av kromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), vilken är tämligen stabil och kommer antagligen inte oxideras till Cr(VI).



**Figur 4** Deponeringsförsök av behandlat ferrokromstoft. Analys av uppsamlat lakvatten. Numeriska värden återfinns i bilaga 1. Krom(VI) är i mg/l, konduktivitet i mS/cm och nederbörd mäts i mm. Analyser utförda av S. Rahmn (2006)

Att sexvärt krom förekommer i lakvatten från deponin är bekymmersamt. Trots att krom är ett essentiellt ämne kan det även vara hälsovådligt. Skillnaden mellan skadligt och hälsosamt ligger i de olika oxidationstalen och föreningarna. Det är främst det sexvärda kromet som är hälsofarligt. Det kan bland annat orsaka cancer. Det finns få påvisade påverkningar på naturen av läckage från kromindustrierna. Istället är det risken för att kromet ska läcka till grundvatten och kontaminera dricksvattenbrunnar som bör övervakas. Källorna för intag av krom hos människor och djur är föda, dricksvatten och inandning. Det senaste berör mest de som arbetar inom kromindustrin.

### 2.3.3 Planerade åtgärder för deponin

Som deponin är utformad idag uppfyller den inte alla krav enligt deponiförordningen (se nedan) och bör avslutas. Ovan nämnda undersökningar av deponin ingår i en ansökan om dispens för fortsatt användning av nuvarande deponi som till största del är utförd av SWECO (2005a). Kortfattat säger beskrivningen att det finns två alternativ. Det ena är att fortsätta deponera på befintlig deponi men att utföra en rad åtgärder för att förbättra den. Det andra är att avsluta den och anlägga nya. I undersökningen kommer SWECO fram till att alternativet att fortsätta använda den nuvarande deponin är mer fördelaktigt. Alternativet innebär att flertalet åtgärder behöver utföras eftersom brister hos den befintliga finns. Bland annat bör lakvattnets uppsamlingsystem effektiviseras så att breddning inte sker till intilliggande ytvattendrag. Avskärande diken bör konstrueras så att nederbördsvattnet kan avledas, vilket medför en minskad vattenmängd att ta hand om i lakvattnetsystemet. I åtgärderna ingår även att rökgasstoffet ska behandlas med järnsulfat och deponeras som en slurry. Tekniken används sedan sommaren 2005, varför en undersökning av det deponerade stoffet bör utföras för att se hur väl tekniken fungerar och hur den kan förbättras.

Den 19 januari 2007 erhöles beslut från miljödomstolen att avsteg från § 22, se avsnitt 2.4, i deponiförordningen beviljats. Företaget får fortsätta deponera på nuvarande deponi. Ärendet är inte avslutat. Överklagan kan ske inom tre veckor efter beslutet.

## 2.4 LAGSTIFTNING

I förordningen om deponering av avfall (Deponiförordningen, 2001) delas avfall upp i inert avfall, farligt samt ickefarligt avfall. Det är inte självklart hur avfallet ska definieras. SWECO (2005a) har i en utredning gett förslag på klassificering av deponerat material från produktionen vid företaget, som även presenterats för tillsynsmyndigheten. Deponeringen av det obehandlade stoftet klassas som farligt avfall medan det behandlade som icke-farligt avfall. Eftersom olika regler gäller för de olika materialen är det viktigt att materialet blir rätt definierat. Definitionen av avfallen som ska deponeras påverkar även kraven på utformningen av deponin. I 19 § deponiförordningen (2001) finns föreskrifter angående hur en deponi ska vara lokaliserad och utformad. Lakvatten som tränger ner i marken ska transporteras genom en geologisk barriär, vilken ska fastlägga och nedbryta föroreningarna innan vattnet når recipienten. I dagsläget finns endast en naturlig barriär. Marken själv agerar som en barriär genom att farliga ämnen såsom Cr(VI) fastläggs eller oskadliggörs genom reaktioner med andra lösta ämnen. Transporttiden genom barriären ska för farligt avfall överstiga 200 år och för icke farligt avfall 50 år. Vissa transportvägar för lakvattnet från deponin vid företaget till skyddsvärd recipient har en kortare transporttid än vad förordningen föreskriver. I deponiförordningen (2001) finns även en paragraf (21 §) som säger att om det finns risk för breddning ska en sidobarriär konstrueras.

Idag är deponin inte heller försedd med bottentätning. Enligt 22 § ska en deponi för farligt avfall vara så konstruerad att mindre än 5 liter lakvatten läcker ut per kvadratmeter och år och för icke-farligt avfall är gränsen 50 liter på m<sup>2</sup> och år. Bottentätning behöver endast finnas under driftfasen av deponin och därför ställs inte lika höga krav på att den ska vara beständig.

I Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering (Naturvårdsverket, 2004) finns gränsvärden för utlakning från deponier av olika slag. Gränsvärdena för icke-farligt avfall och farligt avfall återfinns i tabell 2, vilka är de två klasser som stoftet inräknas i. Gränsvärdena är satta för L/S=10, det vill säga ett förhållande mellan volym vätska och massa fast substans på 10 till 1, varför analyser av halter i denna rapport kommer att utföras vid samma L/S.

**Tabell 2** Gränsvärden för utlakad vätska från laktester på avfall från deponi avsedd för farligt respektive icke-farligt avfall. Halterna är i mg/kg torrsubstans (Naturvårdsverket, 2004).

Beståndsdel	Icke-farligt avfall <sup>1)</sup>	Farligt avfall	Beståndsdel	Icke-farligt avfall	Farligt avfall
Arsenik	2	25	Antimon	0,7	5
Barium	100	300	Selen	0,5	7
Kadmium	1	5	Zink	50	200
Krom total <sup>2)</sup>	10	70	Klorid	15000	25000
Koppar	50	100	Fluorid	150	500
Kvicksilver	0,2	2	Sulfat	20000	50000
Molybden	10	30	DOC <sup>3)</sup>	8000	1000
Nickel	10	40	Torrsubstans		
Bly	10	50	lösta ämnen <sup>4)</sup>	60000	100000

1) Gränsvärden för icke-farligt avfall och farligt avfall som deponeras på deponi för icke-farligt avfall.

2) Gränsvärdet för krom ges som totalhalt, men kan i princip ses ett gränsvärde för sexvärt krom eftersom det är nästintill bara sexvärt som återfinns i lösning.

3) Dissolved organic carbon

4) Värdet för torrsubstans för lösta ämnen kan användas som alternativ till värdena för sulfat och klorid.

## 3 KROM

### 3.1 BESKRIVNING AV KROM

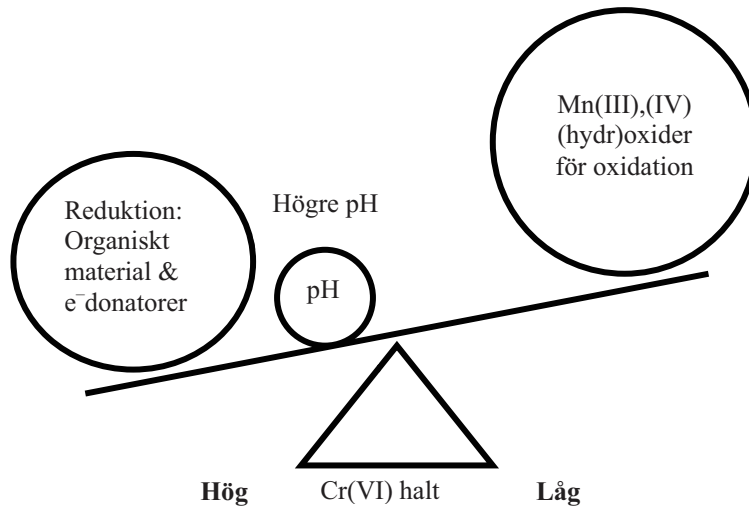
Krom är en grå, skimrande och hård metall. Ämnet är korrosionsbeständigt varför stålindustrin använder det. Andra användningsområden är garvning av läder och som färgpigment. Kromets kemi är komplex eftersom krom finns i metallform (0) och jonform med olika oxidationstal, varav +2, +3 och +6 är vanligast. Naturligt förekommer krom i oxidationstal +3 och +6 och alla andra tenderar att omvandlas till dessa två. Påpekas bör att oxidationstal kan betecknas på flera olika sätt, vanligast är Cr<sup>6+</sup>, Cr(VI) och sexvärt krom.

Trevärt krom bildar föreningar med hydroxid i vattenlösning. Allteftersom pH ökar i lösningen bildas CrOH<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Trevärt krom dominerar vid låga pH. Vid höga pH är Cr(III) ganska olöslig vilket även innebär att ämnet är immobil i jorden eller material. Vattenlösningar med trevärt krom får grön färg.

Sexvärt krom bildar föreningar med syre och väte. Vid pH>6,5 finns kromat, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Vid lägre pH och om totalhalten krom är låg finns vätekromat, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> och om totalhalten är hög finns bikromat Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Vid mycket lågt pH finns divätekromat, även kallad kromsyra, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Lösningar med sexvärda föreningar, där föreningen innehåller en kromatom färgas gula och lösningar med två kromatomer erhåller orange färg.

Förhållandet mellan trevärt och sexvärt krom är komplicerat. En vanligt förekommande illustrerande bild av förhållandet är figur 5 (James m.fl., 1997).





**Figur 5** Illustration av hur pH och olika oxidations- och reduktionsmedel påverkar förhållandet mellan Cr(VI) och Cr(III). Pilen följer med vippbrädan och pekar på hur halten Cr(VI) förändras.

Om jorden eller materialet innehåller mycket organiskt material, järnföreningar, sulfider eller andra reducerande ämnen kommer halten av sexvärt krom minska medan manganhydroxider ökar halten Cr(VI), genom att oxider Cr(III) till Cr(VI). pH agerar som "en rullande vikt" på vippbrädan.

### 3.2 HÄLSORISKER

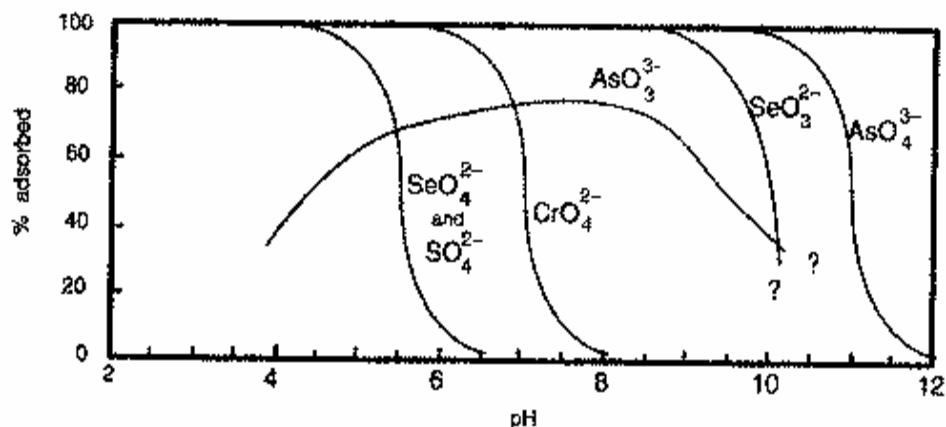
Krom är ett essentiellt ämne för människor. Enligt Livsmedelsverket (www 2005) samverkar krom med insulin för att reglera cellernas upptag av socker. Människor kan få i sig krom genom att andas in det, via föda eller dricka förorenat vatten (Ashley m.fl., 2003). Vissa kromföreningar har visats sig vara cancerogena, dock begränsade till lungorna och näsan. Vid inandning av sexvärt krom kan bland annat rinnande näsa, nysningar, näsblödning, sår och hål i skiljeväggen i näsan erhållas. Vid exponering av höga halter kan sår och irritation på näslemhinnan bildas. Exponering via föda kan leda till njur- och leverskador, magsår och illamående. Vid hudkontakt kan sår eller allergiska reaktioner uppstå (Aitio, 2001).

En annan fara med krom är enligt Keltler (2003) att dess struktur liknar fosfor och på så sätt kan transporteras in i celler. Väl inne i cellen omvandlas kromet från sexvärt till trevärt och kan då förstöra DNA. I princip finns ingen känd påverkan på miljön av krom. Det är istället risken att ämnet ska läcka ut till grundvattnet och sedan kontaminera dricksvatten som anses som hälsofarligt.

### 3.3 ADSORPTION

Föreningar med Cr(VI) är negativt laddade. De kan då adsorberas till positivt laddade ytor i jorden. Ju fler positiva platser på partiklarna i jorden desto mer Cr(VI) kan adsorberas. Järnoxider och hydroxider verkar positivt för adsorption. Organiskt material kan agera elektron-donator vid reduktion av Cr(VI) till Cr(III), men reduktionshastigheten är låg vid normala pH-förhållanden och temperatur i jorden. Bartlett (1991) fann att reduktionen kan ta upp till ett år och att hastigheten ökar med

minskande pH. Liknar jorden mer en lera som innehåller fria järn- och manganoxider fastläggs även Cr(VI) till partiklarna. Om andra negativa joner som till exempel sulfater och fosfater finns lösta konkurrerar de med Cr(VI) om platserna. Allt eftersom pH ökar skapas fler negativa platser på ytorna och Cr(VI) repelleras. Adsorptionen av Cr(VI) minskar alltså med ökat pH. I figur 6 ses att om  $\text{pH} \approx 7$  sker en dramatisk förändring i adsorption av  $\text{CrO}_4^{2-}$  och vid  $\text{pH} > 8$  är nästan 0 % adsorberat.



**Figur 6** Adsorptionsdiagram för  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Drever, 1997).

Flertalet undersökningar av adsorption av Cr(VI) har skett vid pH betydligt lägre än de förhållanden som råder i detta arbete. He och Triana (2005) har däremot undersökt hur Cr(VI):s reduktion och immobilisering påverkas av magnetit under höga pH-förhållanden,  $\text{pH} > 13$ . Enligt Krishna (2000) är sorption det första steget till reduktion av Cr(VI) med magnetit. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) innehåller två stycken  $\text{Fe}^{3+}$  och en  $\text{Fe}^{2+}$ . Vid höga pH borde ytan på magnetit bli negativt laddad och orsaka repulsion av Cr(VI), då även de är negativt laddade.

Resultat av studien var att reduktionen av Cr(VI) är lägre vid höga pH än vid neutrala eller låga pH-värden. Ett lager av bland annat götit ( $\text{FeOOH}$ ), maghemit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) och  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OOH}$  bildas på ytan av magnetit, vilket minskar adsorptionsmöjligheterna för Cr(VI) eftersom Fe(II) konsumerades när götit med flera bildades. Om adsorptionen minskar finns fler lösta Cr(VI) föreningar.

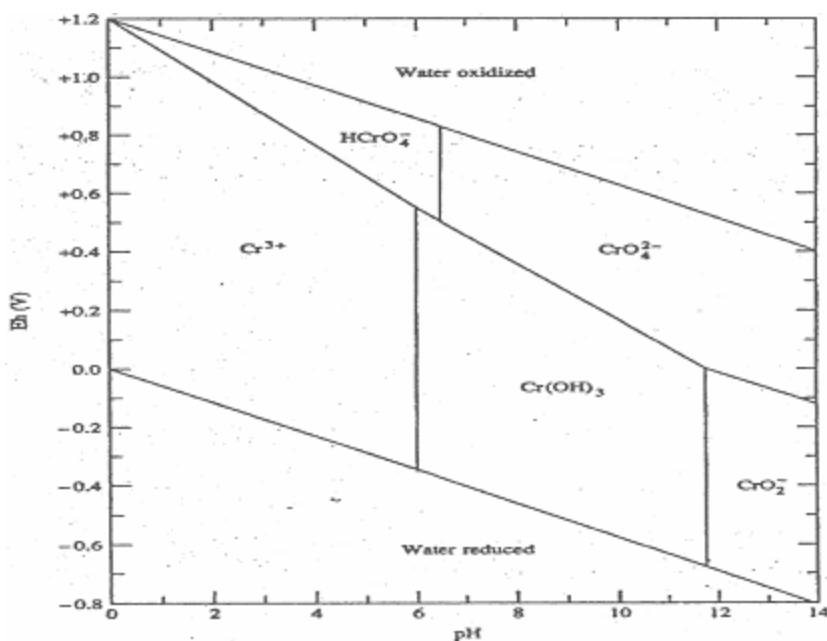
Sammanfattningsvis är adsorptionen av krom-anjoner högre vid lågt pH, en hög halt av positivt laddade partiklar samt en låg halt av konkurrerande anjoner så som fosfater och hydroxider.

### 3.4 INVERKAN AV REDOXPOTENTIAL

Organiskt material och andra föreningar innehållandes joner som kan oxideras kan agera elektrondonator vid reduktion av Cr(VI) till Cr(III). Exempel på oxiderbara joner är  $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ . Reduktion av Cr(VI) till Cr(III) med till exempel järn som elektrondonator sker snabbt. Den omvända oxidationen av krom sker betydligt långsammare. Vid oxidation agerar oxider och hydroxider av bland annat mangan elektronacceptorer. Krom är ett starkt oxidationsmedel i sig varför det är få andra oxider som klarar av att oxidera krom. Mangan är ett och syre är ett annat (Texas Commission, www 2002).

På uppdrag av företaget har Berghult m.fl. (2005) gjort beräkningar på hur reduktion och oxidation spelar in på Cr(VI)-halten. De kom fram till att ju högre redoxpotential desto tidigare i pH-intervallet ökar halten löst Cr(VI). Beräkningarna utfördes vid  $\text{pH} < 12$ .

Även i figur 7 ses att redoxpotentialen påverkar vilka kromföreningar som finns lösta. Skillnaden i redoxpotential mellan  $\text{pH} 10$  och  $\text{pH} 8$  för om det är kromatjoner ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) eller kromhydroxid ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) som finns i lösning är drygt  $100 \text{ mV}$ .



**Figur 7** Kromformer som existerar vid olika pH och redoxpotential i Cr-O-H-systemet vid  $25^\circ\text{C}$  (Krishna m.fl., 2000).

Det förenklade diagrammet i bilaga 3 visar förhållandet mellan reducerade och oxiderande förhållanden för kromsystemet vid olika pH och redoxpotential. För att förhållandena ska vara reducerande vid alkaliska pH måste redoxpotentialen vara under  $500 \text{ mV}$  (EPA 3060a, www 2006). Berghult m.fl. anser att de parametrar som påverkar förhållandet mellan Cr(VI) och Cr(III) är syre och andra oxidationsmedel tillsammans med pH.

Halten löst Cr(VI) påverkas även av åldern på materialet. Under fältförhållanden är oxidation av trevärt krom mindre sannolikt än under ideala förhållanden som råder i ett laboratorium, eftersom ett föråldrat material är mer stabilt och mer inert än ett nybildat (James m.fl., 1997).

### 3.5 STOFTEKEMI

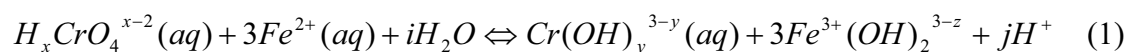
Företaget genomför provtagning av icke behandlat stoff från produktionen en gång per vecka. Veckoproverna slås samman till halvårsprov. En analys av sammanställning för varje ugn utförs av halvårsproverna (tabell 3). Analyserna sker med röntgenfluorescens (XRF), förutom på sexvärt krom som sker fotometriskt. Analyser utförs av A. Papadopoulos.

**Tabell 3** Sammansättning av halvårsprov vilket är sammanslaget från veckoprover av ferrokromstoft första halvåret 2006. Halterna är i procent och uppmätta med röntgenfluorescens (Papadopoulos, 2006).

Ämne	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	CaO
Ugn 12	30,8	15,1	22,8	9,97	11,3	1,86	1,3	1,36
Ugn 10	22,9	16,7	17,0	7,73	6,1	1,66	3,2	0,44
Ugn 9	30,9	22,5	17,0	7,73	6,1	2,49	4,3	0,44
Ämne	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	CuO	Na <sub>2</sub> O	Cr(VI)
Ugn 12	0,18	0,08	0,38	0,015	0,095	0,006	0,6	0,04
Ugn 10	0,13	0,008	0,44	0,006	0,125	0,009	1,2	0,12
Ugn 9	0,10	0,05	0,66	0,004	0,091	0,06	1,7	0,25

För varje ugn kan halterna variera ännu mer. Intressant är att se hur Cr(VI) varierar. De senaste fem halvårsproverna från ugn 12 varierar mellan 0,04 och 0,11 %, ugn 10 mellan 0,12 och 0,39 %. Ugn 9 har inte varit i produktion lika ofta varför bara tre halvårsprover finns. De varierar inte lika mycket, 0,23 till 0,25 %.

För att reducera Cr(VI) till Cr(III) tillsätts som tidigare nämnts järnsulfat. Reaktion 1 visar förhållandena (Fendorf & Li, 1996). Järnet kan antas komma från FeSO<sub>4</sub>.



$$(i = y + 3z \quad j = x + y + 3z)$$

Reaktionen sker på bara några minuter (Eary m.fl., 1988). För att reducera 1 mol Cr(VI) behövs 3 mol Fe(II). Eary m.fl. (1998) har även kommit fram till att vid höga pH behövs ett förhållande Fe(II):Cr(VI) upp mot 6:1.

När järnsulfaten tillsätts till stoftet är inte Cr(VI)-halterna kända. Företaget har baserat tillsatsen av järnsulfat på följande antaganden. Stoft från ugn 12 sägs innehålla 0,2 % och från ugn 9 och 10 0,4 % Cr(VI) för att vara på den säkra sidan. Företaget har använt ett förhållande på 1:5 för att försäkra sig om att fullständig reduktion sker (Andersson, 2007).

För oxidation av Cr(III) i stoftet behövs elektronacceptorer. Som ses i tabell 3 finns en mängd olika oxider som kan agera acceptor, bland annat manganoxid.

I ett tidigare examensarbete (Samuelsson, 2001) vid företaget har en mineralogisk undersökning av det deponerade materialet gjorts. Undersökningen är dock på det äldre materialet som då inte är behandlat innan det deponerats. Möjligheter att genomföra en ny mineralogisk bestämning på det nya stoftet fanns inte. Undersökningen kom fram till att stoftet till största del innehöll forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), brucit (Mg(OH)<sub>2</sub>) och kromit [(Mg,Fe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>].

## 4 METODER

### 4.1 LABORATORIEFÖRSÖKET

Försöket syftar till att i liten skala undersöka förändringar med tiden hos behandlat stoft. Antalet påverkande parametrar begränsas. Företaget har vid analyser av lakvatten från deponerat stoft anledningar till att tro att pH och halten sexvärt krom ökar med tiden (se kapitel 1.1). Ett enkelt och kontrollerat sätt att undersöka om så är fallet är att inhämta stoft från ett deponeringstillfälle och analysera ”med tiden”. Försöket syftar även till att försöka förstå orsakerna till förändringar i stoftet.

#### 4.1.1 Provtagning

Den 6 november 2006 togs cirka tre liter behandlat, inte ännu deponerat, stoft ur betongblandarbilen, vilken innehöll stoft från ugn 12. Varje blandning av stoft och järnsulfatlösning blir lite olika. Invägningen av stoft och lösning är inte exakt och innehållet i stoftet varierar. Däremot kan varje blandningen vid varje deponeringstillfälle anses homogen, varför uttagen provmängd kan anses representativ. Provet delades upp i burkar som rymmer 60 ml. 25 burkar förvarades med lock på, vilket gör att provet förvaras i en nästintill syrefri miljö. 25 burkar förvaras utan lock.

Analysen skedde från dag ett till och med 061204. Tätare analyser skedde direkt efter provtagningstillfället, eftersom materialet tros förändras mest i början, och sedan med en veckas mellanrum.

#### 4.1.2 Provberedning

Vid varje analystillfälle gjordes lakning av provet för att erhålla en vätska som sedan analyserades. Lakning skedde enligt den europeiska standarden EN 12457-3 (2002). Standarden ger L/S-halterna  $L/S=2$  och  $L/S=8$ .  $L$  står för volymen vätska och  $S$  för massa fast substans.  $L/S=2$  och  $L/S=8$  innebär att det är två respektive åtta gånger så mycket vätska som fast material. Gränsvärden satta av myndigheter utgår från  $L/S=10$ . Standarden innehåller formler för hur uppmätta halter omräknas till  $L/S=10$ .

Innan lakning påbörjades måste torrhalt och fukthalt bestämmas. Halterna bestämdes genom att torka ca 1g prov vid  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  i cirka 20 timmar. Formler för att beräkna båda halterna finns i standarden. Standarden anger inte torktid. En omgång prover vägdes efter 20 timmar och därefter varje timma. Proven ändrade inte i vikt efter 20 timmar varför den torktiden ansågs räcka. Torkning skedde endast för att erhålla fukt- och torrhalt.

Vid provtagningstillfället innehöll provet cirka 50 % vatten. Stor förändring i fukthinnehåll skedde de första dagarna, speciellt för de proven med tillgång till syre. Som nämnt ovan tar torkning av den lilla mängd prov som används för fukt- och torrhaltsbestämning 20 timmar och måste utföras innan provet skakas och lakas. Förändringen i fukt samt den långa torktiden innebär att när väl tillsatsen av vatten skulle beräknas hade fukthalten ändrats så att  $L/S$  förhållandet inte stämde längre. En uppskattning av fukt- och torrsubstanshalt utfördes och när sedan skak- och laktetestet påbörjades, startades en ny torkning för att få mer representativ fukt- och

torrsubstanshalt. Efter två veckor hade fukthalten stabiliserats så skillnaden mellan två dagar var försumbar.

Skakning skedde på skakbord, vilket bedömdes ge tillräcklig omblandning av proven då materialet var tämligen homogent samt innehåller små partiklar. Skakning skedde med  $350 \pm 5$  varv/minut, vilket var tillräckligt för att sedimentation inte skulle ske.

Undantag från standarden gjordes efter skakningsmomentet. För att filtreringen skulle gå snabbare överfördes provet från skakflaskan till centrifugrör och centrifugerades i cirka 5 minuter med  $3000 \pm 10$  varv minut innan filtreringen. Vid centrifugering hamnar de fasta partiklarna i botten och en klarfasen överst. All vätska filtrerades sedan som beskrivet i standarden.

För de prov som analyserades från och med 06-11-20 och som förvarades med tillgång till syre var det även nödvändigt att använda mortel för att finfördela proven. Proven hade torkat och hårdnat så att de dels var förstora enligt standarden och dels inte skulle lösa upp sig vid skakningen.

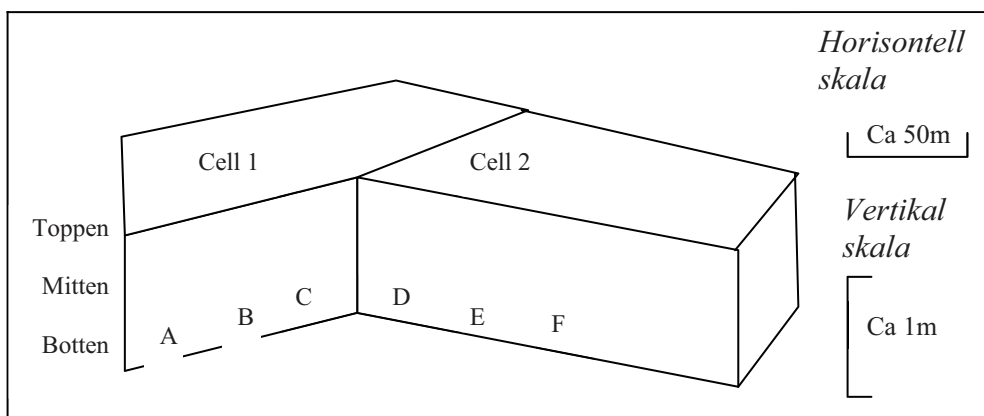
Lakvätskan sparades i plaströr i kylskåp för att minska reaktionshastigheterna. Några rör konserverades genom surgörning med en till två droppar salpetersyra till  $\text{pH} < 2$ . Konservering är nödvändig för analyser med ICP-AES.

## **4.2 DEPONERAT STOFT**

Behandlat rökgasstoff har deponerats i celler ovanpå den befintliga deponin sedan juli 2006. Prov inhämtades från två celler för att undersöka om Cr(VI)-halterna har ökat efter deponering samt om orsaken till ökning kan härledas. Storleken på cellerna varierar på grund av omgivningarna. En uppskattning av den första cellen, i vilken stoft deponerades mellan juli och september är  $90 \times 20$  meter. Nummer två är ungefär  $100 \times 30$  meter, vilken började användas direkt efter den första och fram till slutet av november. Fler celler har tagits i bruk men har inte analyserats i denna studie.

### **4.2.1 Provtagning**

Den 06-12-06 togs totalt 18 prover från behandlat deponerat stoft. Tre provplatser utspridda längs kanterna på vardera på de två första cellerna valdes ut (figur 8). På varje provplats togs tre prov, i botten, mitten och vid ytan. Avståndet mellan provplatserna hölls ungefär lika. En grävmaskin gjorde en ny snittyta på kanterna av stoftet och för hand grävdes proverna ut. Proverna lades i plastpåsar som tillslöts. Mängden togs så att det gott och väl skulle räcka till analysmetoderna.



**Figur 8** Schematisk bild över provplatserna på cell ett och två. Varje cell är cirka 20x90 meter och cirka 1,5 meter höga.

#### 4.2.2 Provberedning

För att erhålla en vätska ut proverna som sedan kan analyseras lakades proverna enligt den europeiska standarden EN 12457-3 (2002) på samma sätt som diskuterats i kapitel 4.2.1. Proverna var sammanhängande klumpar, vissa mycket hårda varför de bankades sönder med slägga för att sedan finfördelas i mortel. Proverna från cell 1 var betydligt hårdare än de från cell 2. Proverna förvarades i tättslutande påsar i kylskåp. Även den utlakade vätskan förvarades i kylskåp innan analys med fotometer. För analyserna med ICP-AES konserverades proverna genom surgöra till  $\text{pH} < 1$  med salpetersyra.

Under hösten har det sammanlagt regnat ungefär 700 mm på det deponerade stoftet, varför vattenhalterna i stoftet i medel var över 60 % (Vänerlövs väder 2007). De höga vattenhalterna medförde att en orimligt liten mängd vätska skulle tillsättas för att erhålla en L/S-halt på 2. Om endast denna mängd vätska skulle ha tillsatts hade inte en homogen blandning erhållits. Istället valdes  $L/S=2,5$  och sedan  $L/S=8$  enligt standarden. Provmängden minskades också från 175 till 100 gram torrt prov. Proverna kan anses tillräckligt homogena för att den valda provmängden ska vara representativ för provplatsen. Undantag gjordes på bottenprovet från provplats C där endast 70 gram torrt prov vägdes in, då  $L/S=2,5$  inte annars hade uppnåtts med en rimlig mängd vått prov. Proverna bereddes inom en vecka från provtagningstillfället.

#### 4.2.3 PROVÅLDERN

Proverna har deponerats i ordning C, B, A, D, E, F. Självklart har botten deponerats före toppen. Cell nummer ett med provplatserna A-C har deponerats mellan juli och september och den andra cellen mellan slutet på september till slutet på november. Bottenproverna från A-C har alltså legat på deponin i nästan fem månader och toppen från samma provplatser är ungefär tre månader. D-E har legat på deponin mellan en och tre månader.

För alla använda metoder och vid alla mättillfällen har kontrollanalyser utförts för att verifiera analysresultaten. Uppställning av försöken har skett i samråd med S. Rahmn.

## 4.3 ANALYSMETODER

### 4.3.1 Temperatur, pH och konduktivitet

Med en Pt-100 givare mättes temperaturen vid alla mättillfällen med pH-, konduktivitet- och redoxmätning. Temperaturen mättes för att försäkra att proven höll ungefär rumstemperatur.

Med en kombinerad glaselektrod mättes pH direkt efter filtrering av proverna både vid L/S=2 och L/S=8

Analysinstrument för temperatur och pH: Metrohm 692 pH/Ion Meter.

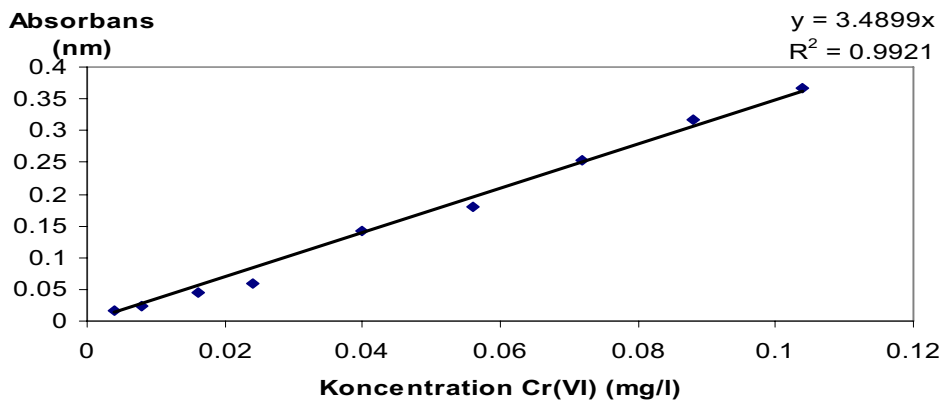
Även konduktivitet mättes direkt efter filtrering för L/S=2 och L/S=8. Konduktivitet anger lösningens elektriska ledningsförmåga, det vill säga hur mycket partiklar det finns i lösningen. Eftersom konduktiviteten är temperaturberoende, bör den mätas vid  $25 \pm 0,5$  °C. Instrumentet som användes har en inbyggd funktion som kompenserar för temperaturen.

Analysinstrument för konduktivitet: WTW Cond 330i.

### 4.3.2 Fotometri

Den vätska som erhålls vid lakningen analyserades för att ta reda på halterna av Cr(VI) vid L/S=2 och L/S=8 med fotometrisk metod. Försöket utfördes enligt ISO-standarden 18412:2006. Principen för metoden är att sexvärt krom oxiderar 1,5-diphenylcarbazide till 1,5-diphenylcarbazone. Då bildas ett lila komplex med krom. Förhållandet mellan absorbansen på komplexet och koncentrationen av sexvärt krom är linjär. En kalibreringskurva konstruerades (figur 9). Vid laktest erhålls koncentrationen i mg/l för L/S=2 och L/S=8. Det är dock mer rättvisande att redovisa koncentrationerna i enheten mg Cr(VI) / kg torrsbstans vid L/S=10. Värdena räknades om som angivet i standarden. Gränsvärden för lakvatten från en deponi anges i denna enhet. Våglängden sattes så som standarden anvisade till 540 nm. Vissa prov låg utanför kalibreringskurvan. Enligt standarden ska proven spädas för att på så sätt ligga inom kalibreringskurvans område. I vissa fall räckte inte detta utan även kyvetter av längd en centimeter och en halv centimeter användes istället för fem. En allt för stor spädning ger troligtvis en större felkälla än om en mindre kyvett används.





**Figur 9** Kalibreringskurva för fotometrisk metod för bestämning av Cr(VI)-halt.

Analysinstrument: Spectronic Unicam Helios  $\delta$ .

#### 4.3.3 ICP-AES

För att analysera vilka grundämnen som finns i det behandlade stoffet användes analysmetoden ICP-AES (induktivt kopplad plasma – atomemissionspektrometri). Metoden kräver att provet är i flytande form. En plasma skapas av gas, ofta argon, när gasen leds genom ett magnetiskt fält varvid ett delvis joniserat tillstånd för gasen skapas. Temperaturer uppemot 10 000 °C erhålls, vilket behövs för att både neutrala atomer och joner ska exciteras. De flesta grundämnen emitterar ljus av våglängder som är karakteristiska för just det ämnet. Proven jämförs med resultaten från prov med kända halter. Principen i metoden är att provet överförs från lösning till aerosol med hjälp av en nebulizer. Ljuset delas med hjälp av ett gitter och ett prisma upp i olika våglängder och detekteras med en spektrometer. Uppdelningen gör metoden effektiv eftersom flera grundämnen kan analyseras samtidigt trots att varje analys endast tar några minuter.

I programmet tillhörande metoden finns redan kalibreringskurvor inlagda. Resultaten erhöles i mg/l och räknades sedan om till mg / kg torrsubstans som angivet i standarden EN 12457-3 (2002). Några resultat låg över kalibreringskurvans område, varför de späddes 25 gånger eller till och med 25\*25=625 gånger.

Analysinstrument: Thermo iCAP 6300, axiell/radiell.

#### 4.3.4 Redoxmätningar

I USA:s environmental protection agency's (EPA) standard 3060A (1992) finns ett diagram (bilaga 3) som visar om krom befinner sig under reducerande eller oxiderande vid olika pH. Diagrammet sträcker sig bara till pH=10. Det vore intressant att mäta redoxpotentialen för att se om det råder oxiderande eller reducerande förhållande i det deponerade stoffet. Försök att mäta redoxpotentialen gjordes med en pH-elektrod och ett platina-bleck, men inget stabilt värde erhöles. Mätning av referensprovet ger snabbt och korrekt värde. Störning kan uppstå om lösningen innehåller mycket syre, varför försök gjordes att avlägsna syret. En metod som provades för att avlägsna syret var att koka bort det. Sedan kylades vätskan med ett tättslutande lock. En annan var att bubbla kvävgas igenom vätskan under tiden som mätning pågick. Ingen av metoderna gav stabila värden. pH i slurryn visade sig vara över 10. Vid så höga pH är det svårt att mäta

redoxpotentialen (Herbert, 2006). Om det hade gått att mäta redoxpotentialen lätt hade detta kanske varit en metod att indirekt se om det finns sexvärt krom i slurryn innan den deponeras. Om så är fallet skulle en mer korrekt mängd järnsulfat kunna tillsättas.

Analysinstrument: Metrohm 692 pH/Ion meter.

#### **4.3.5 Röntgenfluorescens**

Totalhalt av föreningar i fasta prover analyserades med våglängdsdispersibel röntgenfluorescens. För upp Slutning av proverna användes ett instrument som heter Perl X'3 från PanAlytical. Med induktion smälts provet till en glassmälta. Företaget har tagit fram en egen metod för glassmältor. 0,3000 g glödgat pulver av provet, 7,5000 g  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  och 3,000 g  $\text{LiNO}_3$  vägs in i en platinabägare. Innan uppgjutning tillsätts 0,1ml litiumjodid för att smältan ska släppa från uppgjutningsskålen.

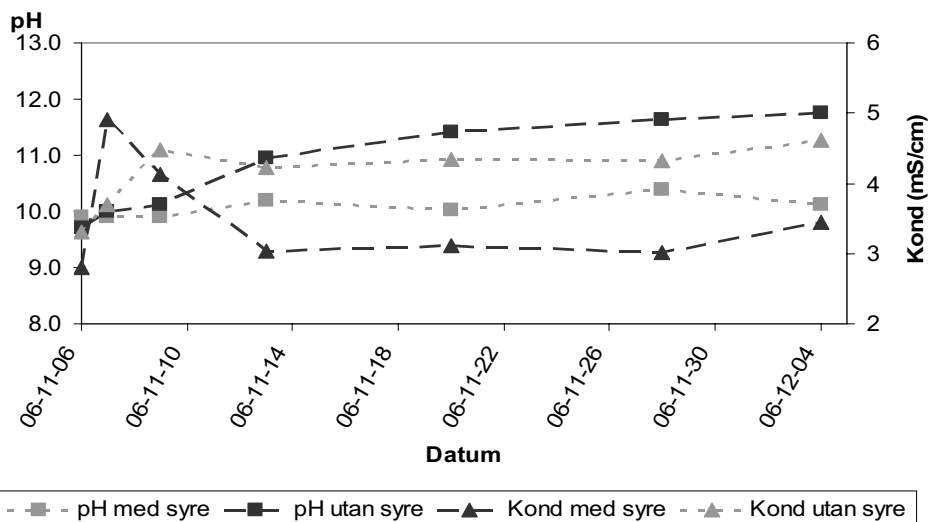
Röntgeninstrument: Philips PW 2400.

## **5 RESULTAT**

### **5.1 LABORATORIEFÖRSÖKET**

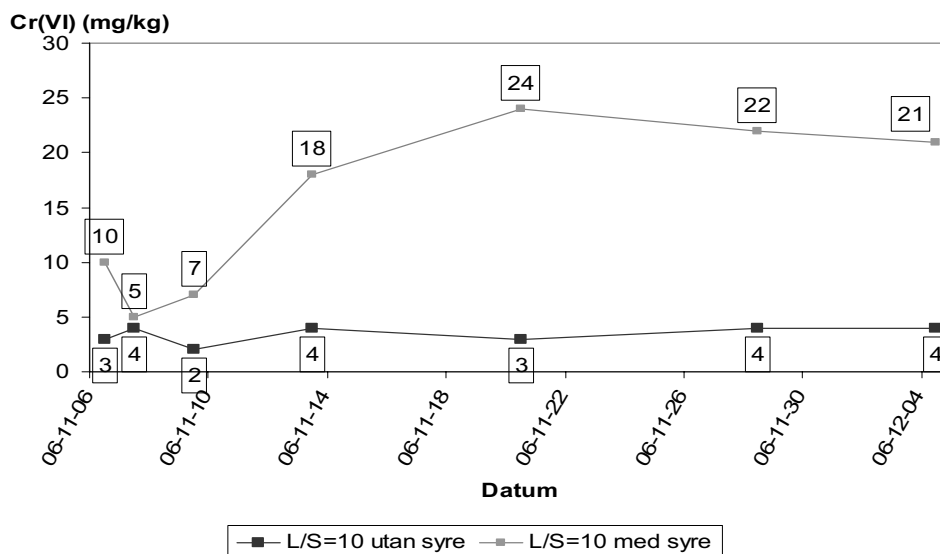
På alla prover mättes temperaturen för att kontrollera att rumstemperatur hölls vid varje provtagningstillfälle. Temperaturen varierade mellan 20 och 25°C, med ett medel på 22,6°C. Proven som förvarades utan syre blev aldrig hårda utan var som en kompakt, lite kladdig men stelare lera. Proven med syretillgång blev hårda och spröda efter drygt en vecka. Ett överflöd av stoft inhämtades vid försökets början. 07-01-19 var stoft som förvarats utan syre fortfarande lite kladdigt.

En tydlig ökande trend i pH med tiden syns i figur 10. När försöket påbörjades hade proverna  $\text{pH}\approx 10$  vid  $L/S=8$ . I de prover som förvarades syrefritt ökade pH mer och efter en månad var  $\text{pH}\approx 12$ . I proven med tillgång till syre var  $\text{pH}\approx 10$  efter en månad. Konduktiviteten var konstant under hela försöksperioden (figur 10). Något lägre värden erhöles från proverna med tillgång till syre än de utan syre. Erhållna värden finns i bilaga 6.



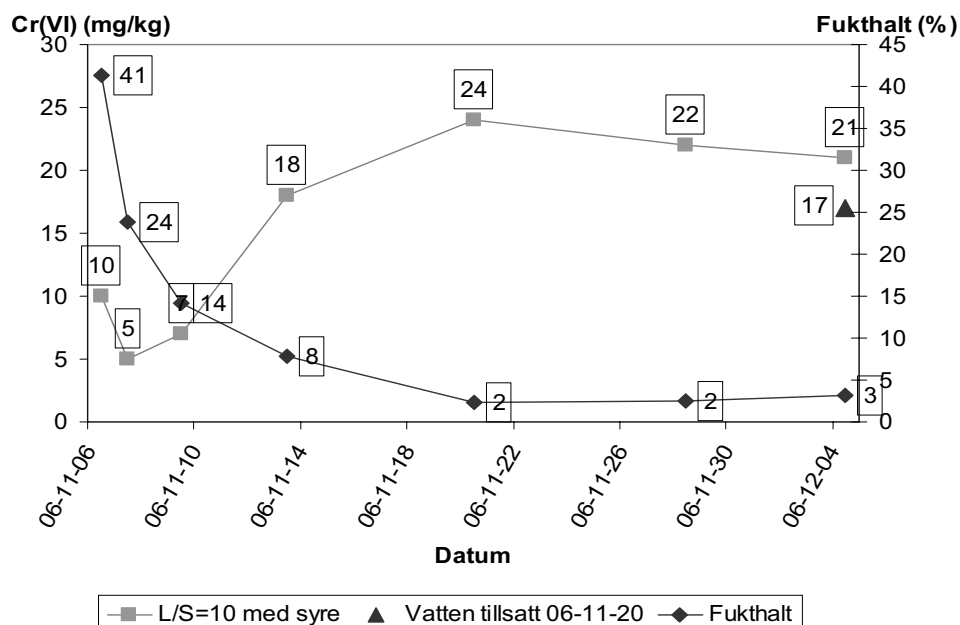
**Figur 10** Konduktivitet och pH i lakväska från behandlat stoft vid L/S=8. Trianglar visar konduktivitet (mS/cm), skalan är på högra y-axeln. Kvadrater visar pH, skalan på vänstra y-axeln. Resultaten är från L/S=8. Ljusgrå representerar prov med syretillgång och svart utan syretillgång.

Kromhalterna i stoftet som förvarats syrefritt är nästintill konstanta (figur 11). De variationer som syns härstammar förmodligen från den osäkerhet spädning skapar. Det stoft som förvarats med tillgång till syre är till en början låga för att efter vecka öka från cirka 5 mg Cr(VI) / kg torrs substans till dryga 20 mg Cr(VI) / kg torrs substans. Den variation som ses i halterna efter en vecka härrör antagligen även de från osäkerheten med spädningen. Vid starten av försöket var halterna mycket låga. Reduktionen av Cr(VI) till Cr(III) lyckades alltså. I proven med tillgång till syre har Cr(VI) ökat. Uppmätta värden samt beräknade värden som lett fram till resultaten i figur 11 återfinns i bilaga 4.



**Figur 11** Cr(VI)-halt vid L/S=10 för behandlat stoft uppmätta fotometriskt på lakväska. Häftan av proverna förvarades under hela försöksperioden utan tillgång till syre och resterande med tillgång till syre.

I samband med att fukthalten i proverna med tillgång till syre sjönk ökade Cr(VI)-halterna. Så länge provet var fuktigt ökade Cr(VI)-halten vid utlakning. När provet torkat nästan helt kunde tydligen inte mer Cr(VI) återbildas, halterna stagnerade (figur 12). Till en provburk som förvarades i syre tillsattes 06-11-20 cirka 20 ml vatten och analyserades med övriga prover 06-12-04. Tillsatsen av vatten var inte tillsäckligt för att krom(VI)halterna skulle öka igen, värdet blev till och med något lägre än i provet förvarat i syre utan tillsatt vatten och som analyserades samma dag.



**Figur 12** Samband mellan Cr(VI)-halt (mg / kg torrsubstans) och fukttinnehåll (%). Cr(VI)-halten är uppmätt fotometriskt på lakvätskan vid L/S=10. Till ett prov som förvarades i syre tillsattes 06-11-20 cirka 20 ml vatten och analyserades med övriga prover 06-12-04.

## 5.2 DEPONERAT BEHANDLAT STOFFT

### 5.2.1 Observationer av stoftet

Proverna från det deponerade stoftet skiljde sig åt vad gäller sprödhet. Troligtvis beror det på nederbörds mängden i samband med deponeringen. Proven från första cellen var överlag hårdare och sprödare än de från andra cellen. Proven från toppen var också mjukare. En sammanställning av observationerna finns i bilaga 7. Från en lokal väderobservatör (Vänerslövs väder, 2007) har värden på nederbörd hämtats (tabell 4).

**Tabell 4** Nederbörd i mm mellan juli och december 2006 från väderobservationer utanför Vänersborg.

Månad	Juli	Aug	Sep	Okt	Nov	Dec	Summa
Nederbörd (mm)	26	141	58	151	85	153	615
Medeltemp. (°C)	20	17	15	10	6	5	

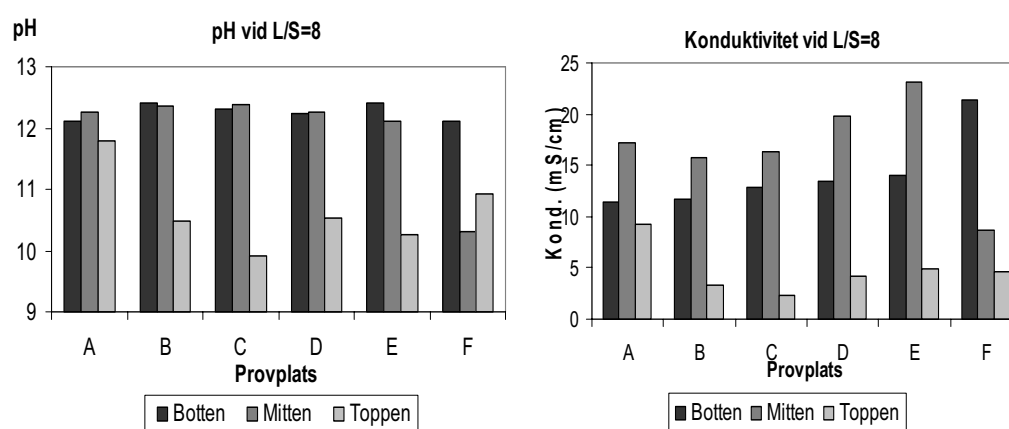
Under två av de tre månader som stoftet deponerades var nederbörden liten och avdunstningen var antagligen stor eftersom medeltemperaturen var hög. Stoftet hann troligtvis därför torka och stelna mer i cell ett än i cell två. Under tiden cell två fylldes regnade det istället över 350 mm och medeltemperaturen var betydligt lägre. Stoftet häri

var genomgående mjukare och våtare. Tiden innan provtagningstillfället var nederbörden stor, vilket förklarar att proverna från toppen överlag var mjukare.

Provet från toppen av provplats E innehöll slagg. Emellanåt behövs betongblandarbilen rengöras. Stoftet fastnar på innerväggarna. Slagg från produktionen används för att få ut stoftet, vilket kan ha påverkat resultaten från just detta prov.

### 5.2.2 pH och konduktivitet

I lakvätskan från det deponerade stoftet har  $\text{pH} > 12$  i mitten och botten på alla provplatser, medan proverna från toppen har något lägre pH. Samma sak gäller för konduktiviteten som varierar mellan 50 mS/cm och drygt 100 mS/cm för de nedersta proverna och under 40 mS/cm för toppproverna (figur 13a och 13b).

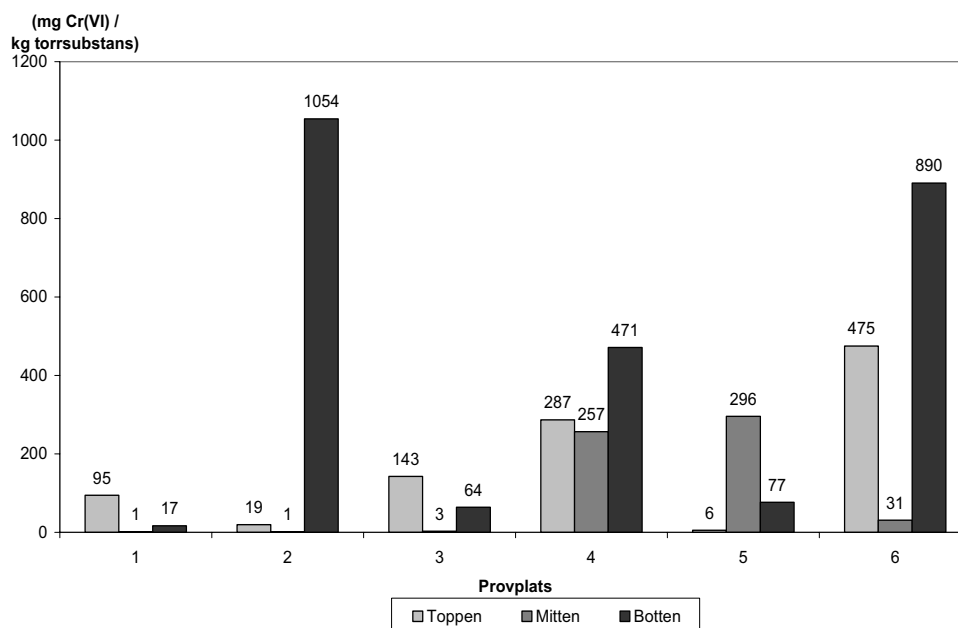


**Figur 13a & 13b** pH (13a) och konduktivitet (13b) på lakvätskan från behandlad deponerat stoft vid L/S=10.

### 5.2.3 Krominnehåll

Om lakvattnet innehåller sexvärt krom färgas proverna gula. Det är mer troligt att det är just krom som ger färgen och inte järn eller humus. Järn skulle kunna ge gulaktig färg men det är liten mängd järn i lösning vid så höga pH att de skulle orsaka stark färgning. Den järnförening som ger gul färg är troligtvis inte heller representerad i proverna. Det finns inte heller tillräckligt med humus i stoftet för att ge vätskan en gulaktig färg. Hälften av proverna var gulaktiga och hälften var nästintill vita. De som är gula innehåller sexvärt krom över gränsvärdet 80 mg/kg (Naturvårdsverket, 2004). Ju starkare gul färg provet har desto mer Cr(VI) innehåller det.

Cr(VI) mättes fotometriskt, resultaten åskådliggörs i figur 14. Erhållna mätvärden som lett fram till figuren redovisas i bilaga 5. Ingen trend i Cr(VI)-halt i proverna syns mellan provplatserna A-F, ingen trend syns heller mellan botten, mitten och toppen. Inte heller går någon trend att påvisa mellan de båda provcellerna. De högsta halterna Cr(VI) uppmäts i prover från botten. Likaledes går det inte att finna någon trend mellan Cr(VI)-halt och pH respektive konduktivitet.



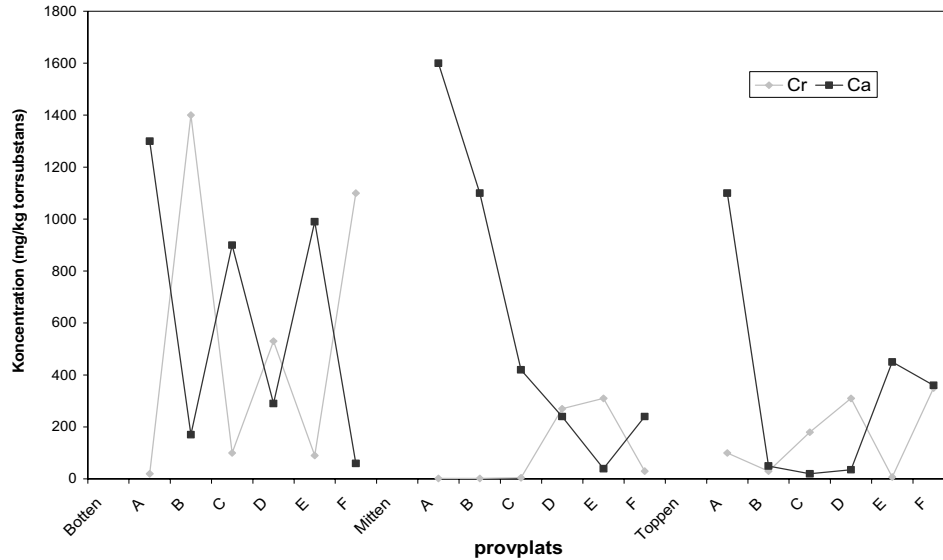
**Figur 14** Cr(VI)-halter i behandlat stoft från de olika provplatserna. Lakvätska från proverna har analyserats fotometriskt vid L/S=10,5.

En sammanställning av halterna krom, uppmätta både fotometriskt (Cr(VI)) och ICP-AES (totalhalt Cr), tillsammans med pH, konduktivitet, från vilken provplats och cell proven härrör återfinns i bilaga 7.

#### 5.2.4 Observationer från analyser av grundämneshalter

Med ICP-AES erhålls koncentrationen av totalhalten i lakvatten för varje grundämne. Metoden ger resultat i mg/l, vilka räknas om till mg/kg torrsubstans. Resultaten redovisas i tabellform i bilaga 8. Mest intressant är att se om det finns ett samband mellan krom och magnesium, kalcium, mangan eller järn. Som ses i bilagan spretar värdena ganska mycket för vissa ämnen.

I de prov Cr(VI)-halterna är låga är Ca-halterna höga (figur 15). Sambandet stämmer för 15 av 18 prover. Endast provplatserna Mitten D samt Toppen B och F överensstämmer inte. Ett korrelationsdiagram för sambandet mellan kalcium och krom(VI) finns i bilaga 11.



**Figur 15** Uppmätta halter av Cr(VI) och Ca. Halterna är baserade på löst kalcium och krom(VI) i lakvattnet och omräknade till mg/kg torrsubstans. Analysen är genomförd med ICP-AES.

Kromhalterna uppmätta med ICP-AES stämmer väl överens med erhållna Cr(VI)-halter med fotometrisk metod (bilaga 7). Det mesta av kromet som är i lösning är Cr(VI). Proverna behövde spädas i de fall kromhalten var hög. Med ICP-AES kunde högre halter mätas än fotometriskt, varför störst spädning utfördes vid den senare metoden. Spädning inför ett mätfel. Störst skillnad mellan fotometriskt och ICP-AES ses i de höga halterna, där även spädningen är störst.

Analyserna visade att svavelhalterna korrelerar med natriumhalterna, men inget samband med krom(VI) ses (bilaga 8).

I proven från toppen och provet från Mitten F är magnesiumhalterna fler tiopotenser högre än i mitten och botten (bilaga 8). Mg-halterna och har ett samband med pH och konduktivitet. I proven från toppen och från Mitten F är pH och konduktivitet lägre jämfört med övriga. Sambandet mellan Mg-halt och konduktivitet ses i bilaga 9 och med pH i bilaga 10. Observationen har dock inget samband med Cr(VI)-halterna.

### 5.2.5 Redoxpotential

Som beskrivet i mätmetoder (4.3.4) har flertalet försök at mäta redoxpotential gjorts, utan att erhålla några resultat. I samma stycke finns även problematiken beskriven. Under försöket med att bubbla kvävgas igenom vätskan erhöles vid två tillfällen stabila värden. I ett prov med hög halt Cr(VI) erhöles cirka 800 mV. I ett prov med låg Cr(VI)-halt var potentialen cirka 700 mV. Oxiderande förhållande skulle då råda i båda proven. Förväntat var att reducerande förhållanden skulle råda i provet med låg Cr(VI)-halt. Vid pH $\approx$ 12, som proverna höll, ska potentialen vara nästan 0 mV för att förhållandena ska vara reducerande. Till de båda proverna tillsattes lösning av Cr(III). Proven skakades i ungefär ett dygn, vilket borde räcka för att reaktionen skulle ha hunnit ske. Ingen skillnad i Cr(VI) halt erhöles. Om oxiderande förhållande hade rått i proven hade antagligen det nytillsatta Cr(III) oxiderats till Cr(VI).

### 5.3 SAMMANSÄTTNING I DEPONERAT BEHANDLAT STOFT

Sammanställningen i två av proverna analyserades med röntgenfluorescens. Erhållet resultat redovisas i tabell 5. Cr(VI) kan inte analyseras med denna metod. Resultaten från fotometrisk metod visade att provet från botten vid provplats A innehåller 20 mg Cr(VI) / kg torrsubstans, medan provet från provplats B innehåller 980 mg/kg.

**Tabell 5** Sammansättning i proverna från botten A och B. Värdena är totalhalter och anges i procent. Halterna är uppmätta med röntgenfluorescens.

Ämne	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	MnO
Botten A	34,81	18,95	17,20	9,64	9,26	3,30	2,09	1,56	1,48	0,509
Botten B	35,34	19,40	15,37	9,08	7,46	3,30	3,14	1,14	1,15	0,540
Ämne	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CoO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	CuO	SrO	ZrO <sub>2</sub>	Glöd förlust	
Botten A	0,133	0,055	0,012	0,020	0,012	0,008	0,003	0,002	2,87	
Botten B	0,119	0,038	0,011	0,016	0,081	0,007	0,002	0,000	2,83	

Hälften av proverna från det deponerade stoftet innehöll höga halter Cr(VI) och hälften låga. För att undersöka om det fanns samband i halt och vilken ugn stoftet härstammade från jämfördes värden från tabell 5 och tabell 3. Som beskrivet tidigare hämtas stoft från två olika silor. Den ena innehåller bara stoft från ugn 12 (charge-krom) och den andra en blandning av alla tre ugnar. Den andra innehåller alltså en blandning av stoft från tillverkningen av både charge-krom och HCFeCr. Det stoft som har hämtats från den andra silon har ibland inte vägts in varför doseringen av järnsulfatlösning kanske inte alltid har följt angivna proportioner. Tydliga skillnader mellan stoft från de olika tillverkningarna ses på till exempel CaO. Stoft från ugn 12 har cirka 1,3 % CaO, medan ugn 9 och 10 bara har cirka 0,4 %. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> halten är lägre vid ugn 9 och 10, <0,01 %, medan ugn 12 har halter runt 0,02 %. Proven från botten vid provplats A och B tycks således komma från ugn 12.

## 6 DISKUSSION

### 6.1 PÅVERKAN AV UNDERSÖKTA PARAMETRAR

Teorin om att ett ökat pH skulle ge en ökad halt Cr(VI) går inte helt klart att fastställa. I laboratorieförsöket är pH lägre i de proverna som förvarades med tillgång till syre, men här är halterna Cr(VI) högre. pH i laboratorieförsöket har inte kommit upp i så höga nivåer som det över lag var i det deponerade stoftet. Det kan vara så att den gräns som syns i figur 6 (kapitel 3.3) i pH-skalan, vid vilken Cr(VI) inte längre adsorberas vid rådande förhållanden, inte har nåtts i laboratorieförsöket. Drever (1997) visar att adsorptionen är nästintill obefintlig vid pH>8. Motstridande är de resultat som hämtats från topp av deponin. Här var pH<11 i alla fall utom ett och Cr(VI)-halterna är över de halter som erhöles i laboratorieförsöket. Inte heller övriga prov från deponin visar något samband mellan pH och Cr(VI)-halt. En undersökning av hur pH påverkar adsorption i stoftet har inte utförts. Det ansågs svårt att undvika att påverka andra parametrar som styr kromreaktioner, varför inga tillförlitliga resultat skulle ha erhållits. Sänks pH är mycket är det risk att Cr(VI) ombildas till Cr(III) och omvänt.

Försöket som hölls i laboratoriet visar att syre påverkar halten Cr(VI). Syre behövs för att oxidera Cr(III) till Cr(VI), men oxidationen kan ske genom en katalyserande yta. Återoxidation verkar i alla fall vara den troligaste orsaken till att Cr(VI)-halten ökar igen allt eftersom stoftet åldras.



Ett omvänt samband mellan krom(VI) och kalcium erhöles för lakväsikan från proverna på det behandlade deponerade stoftet. När kalciumhalterna är höga erhöles låga Cr(VI)-halter. Kalciumföreningar är katjoner medan krom(VI)-föreningar är anjoner. Förhållandet beror därför inte på att de är konkurrenter om platser att adsorberas på. Krom(VI) är inte känt för att bilda komplex, utan i så fall är det kalcium som har bildat något komplex som då är negativt laddat. Krom och kalcium kan konkurrera om sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) men då är det krom i form av Cr(III). Ett långsökt, inte troligt, scenario är att Cr(III) och Ca(II) konkurrerar om  $\text{SO}_4^{2-}$ . När Ca(II) konkurrerar ut Cr(III) omvandlas Cr(III) till Cr(VI). Anledningen till att scenariot inte är troligt är dels att Cr(III) binder hårdare än Ca(II), dels att det finns så pass mycket svavel att krom och kalcium inte behöver konkurrera samt att det knappt finns Cr(III) i lösning. Krom och kalcium bildar inga kända föreningar.

Den lakbara magnesiumhalten var betydligt högre vid ytan, i proven från toppen och i provet från Mitten F. I dessa prov var även pH och konduktivitet betydligt lägre än i övriga. Den lägre konduktivitet skulle kunna bero på att det har regnat bort ämnen som annars skulle ha bidragit till ökad konduktivitet, men det finns ingen liknande trend i exempelvis kalium eller natrium.

För att reducera kromet från Cr(VI) till Cr(III) används järn som då istället oxideras från Fe(II) till Fe(III). En teori var att järnet bara räckte till att reducera det Cr(VI) som fanns i stoftet från början och inte det som har nybildats när stoftet åldrats. Det finns inte så mycket järn i lösning vid så höga pH som råder i stoftet.

## 6.2 KROM(VI)HALTEN I OBEHANDLAT STOFT

He m.fl. (2005) visar att reduktionen av krom sker snabbt vid  $\text{pH} \approx 1$ , långsammare vid neutralt pH och långsammast vid  $\text{pH} \approx 13$ . Här användes magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), vilken innehåller två  $\text{Fe}^{3+}$  och en  $\text{Fe}^{2+}$ , som reduceringsmedel och pH reglerades med NaOH och  $\text{NaNO}_3$ . Företaget använder järnsulfat som reduceringsmedel, vilket innehåller  $\text{Fe}^{2+}$ . Författarna förklarar den långsammare reduktionen med att allt eftersom pH ökar så bildas fler positiva joner så som maghemit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), götit ( $\text{FeOOH}$ ) och  $\text{Fe,CrOOH}$  som då förhindrar det sexvärda kromet från att adsorberas till magnetiten. Det samma kan antas ske i stoftet. De analyser som företaget utför på stoftet vid deponeringstillfället visar att reduktionen i princip alla fall lyckas. Alla prover från det deponerade stoftet var kraftigt basiska men bara hälften har höga halter Cr(VI). Alltså har återbildning skett i hälften av fallen. Den parameter som är sämst kontrollerad i processen är halten Cr(VI) i stoftet innan det behandlas, vilken kan variera mycket. Det kan vara så, att i de fallen där Cr(VI)-halten var hög från början räckte järnsulfaten till att reducera Cr(VI) som fanns i stoftet från början. När sedan återbildning skedde från trevärt till sexvärt fanns det inte tillräckligt järnsulfat att reducera det nybildade kromet. Det här är en trolig anledning till att det återfinns höga halter av krom i vissa prov utan det kan härledas till någon av de uppmätta parametrarna i detta arbete.

Sambandet mellan Cr(VI)-halten och Ca-halten i proverna från det behandlade deponerade stoftet har troligtvis inte påverkats av halterna i det obehandlade stoftet. Skillnaden mellan proverna från det behandlade stoftet är flera tio-potenser. Cr(VI)-halten i det obehandlade skiljer maximalt en tiopotens. Skillnaden i Ca-halt i det obehandlade stoftet är inte ens en tiopotens.

### **6.3 INVERKAN AV SLURRYNS STELNANDE**

Det behandlade stoftet från cell 1 var överlag betydligt hårdare än stoftet från cell 2, vilket antagligen beror på att nederbörden var låg och avdunstningen stor när stoftet i cell 1 var nydeponerat och hann stelna. Hårdheten verkar inte ha någon betydelse för halterna Cr(VI) eftersom det är lika många prov med höga halter Cr(VI) i proverna från cell 1 som cell 2. Inte heller pH eller konduktivitet verkar ha påverkats av att materialet var olika hårt i de båda cellerna. Materialet kan hålla en stor andel vatten, medelhalten i alla prover från det behandlade stoftet är över 60 %.

I laboratorieförsöket förändrades inte Cr(VI) i proven utan tillgång till syre. I proven med tillgång till syre var förändringen i pH och Cr(VI)-halt störst de första dagarna. Under de första dagarna förändrades även konsistensen för proven med syretillgång som mest genom att proverna gick från slurry till ett fast och sprött material. Här sågs även att när provet har torkat ökar inte längre Cr(VI)-halten. Det verkar ju då som att det är viktigt att proven torkar snabbt för att mindre Cr(VI) ska återbildas, med tanke på att Cr(VI) hade återbildats i stoftet som deponerats. Att det har kunnat återbildas beror antagligen på att nederbörd har infiltrerat stoftet. Resultaten från det deponerade stoftet tyder ju även på att det inte heller spelar roll när stoftet återfuktas för hur stor återbildningen ska bli. Ingen skillnad sågs i Cr(VI)-halt mellan de två deponeringscellerna som har fått torka olika fort och legat olika länge innan nederbörd har tillkommit.

De prover som hade höga halter Cr(VI) kunde inte härledas till stoft som hämtats från den andra silon där stoft från alla tre ugnarna blandas. Invägningen av stoft vid den andra silon har emellanåt inte fungerat vilket skulle ha kunnat orsaka att en felaktig mängd järnsulfat tillsattes.

### **6.4 PROVTAGNINGS- OCH ANALYSPROBLEM**

Varje lakning tog sammanlagt två dygn innan all erhållen vätska kunde analyseras. Även analyseringen tar lång i vissa fall lång tid. Exempelvis tar uppgjutning till glassmälta drygt två timmar och analys i röntgenfluorescens tar ca 20 minuter. Det faktum att det tar så lång tid och att andra personer arbetar på laboratoriet har begränsat antalet prov. Att analyserna är så tidskrävande är också ett problem för fortsatta undersökningar. Som processen ser ut vid behandlingen av stoftet är möjligheten för provtagning begränsad. Även att erhålla analyser tillräckligt snabbt för att doseringen av järnsulfat ska kunna anpassas till mängd Cr(VI) är problematiskt.

### **6.5 BAKTERIERS INVERKAN PÅ OXIDATION OCH REDUKTION AV KROM**

Något som inte är undersökt i detta är arbete är bakteriers inverkan på reaktionshastigheter. Murray m.fl. (2007) har undersökt hur en viss bakterie (*Bacillus* sp. Strain SG-1) påverkar reaktionshastigheten när Cr(III) oxideras av Mn-oxider i havsvatten. De kom fram till att bakterierna påskyndade reaktionen. Företaget använder en annan typ av bakterie, som redan existerade på deponin, för att reducera Cr(VI) till Cr(III). Metoden används emellanåt för att rena lakvattnet. Det är osannolikt att just de bakterierna som Murray m.fl. har använt återfinns på deponin vid Vargön Alloys AB.

Bakterier anpassar sig väl efter sin omgivning, undersökningen var anpassad till havsvatten. Att det finns bakterier som reducerar krom talar för att det även kan finnas bakterier som hjälper till att oxidera krom. Vad som emellertid talar emot att det är bakterier som orsakar en ökad återoxidation är den slumpmässighet som erhålls i Cr(VI)-halter från det deponerade stoftet. Vatten rinner genom stoftet genom porer och sprickor. Bakterierna sprids med vattnet och sannolikheten att bakterierna ska ha missat till exempel mitten på provplats F men kommit till botten och toppen känns liten.

## **6.6 JÄMFÖRELSE MED FLYGASKA**

Trots att det bara finns omkring sex andra industrier i världen som producerar ferrokrom så finns det andra typer av industrier som genererar liknande stoft. Vid exempelvis förbränningsanläggningar erhålls flygaska som i flera avseenden liknar stoftet vid Vargön Alloys AB, men skillnaderna är även stora. Önskvärt vore att även biprodukterna vid produktionen hade användningsområden. Stoftet från företaget kan användas i cementblandningar men eftersom Cr(VI)-halterna är höga är det inte lämpligt. Svensson m.fl. (2005) har undersökt om metaller däribland krom kan fastläggas i flygaskan som bildas vid förbränning av hushållsavfall vid karbonatstabilisering. Fastläggning är nödvändig om användningsmöjligheterna för askan ska kunna ökas eftersom askan i vissa fall överskrider de gränsvärden för grundämnen som Naturvårdverket (2004) anger för olika avfall (se avsnitt 2.4). Den största skillnaden mellan askan och stoftet är ursprunget. Askan härstammar från förbränning av papper, trä och plast, medan stoftet genereras av bland annat malm och koks. För att neutralisera flygaskan tillsätts kalk, jämfört med stoftet som redan är basiskt. Stoftet och askan liknar varandra i avseendet på halter av ämnen så som kalium, kalcium, natrium och svavel. Askan innehåller även krom, men inte i närheten av samma storleksordning som det obehandlade stoftet.

## **6.7 JÄMFÖRELSER MED GRÄNSVÄRDEN**

Påpekas bör, att inga gränsvärden för vad själva slurryn får innehålla finns utan gränsvärden är endast satta för lakvatten från deponin. Metoden att behandla stoftet med järnsulfatlösning har både minskat damningen till omgivningen och reducerat i alla fall hälften av det deponerade stoftet till en Cr(VI)-halt som nästan är obefintlig. Metoden är en klar förbättring jämfört med tidigare. Oroväckande är om Cr(VI)-halterna stiger mer ju äldre stoftet blir. Laboratorieförsöket tyder dock på att halterna ökar mest den första veckan för att sedan stabilisera sig. I hälften av fallen understigs Naturvårdsverkets (2004) gränsvärde på 80 mg Cr(VI) / kg torrsbstans vid utlakning.

## **7 FÖRESLAGA ÅTGÄRDER**

Företaget behöver skaffa sig en bättre bild över förfarandet vid deponeringen och provtagningen av stoftet. Klara riktlinjer för när och hur provtagning av det behandlade stoftet ska ske bör sättas upp.

En parameter som kanske innehåller svaret på varför vissa prov erhåller höga Cr(VI)-halter när de åldras på deponin är ingående Cr(VI)-halt i stoftet. Det problem som uppstod under detta arbete vara att ingående Cr(VI)-halter inte kunde erhållas eftersom det är omöjligt att spåra varje veckoproov efter att det har behandlats och deponerats.

Om en ny provcell anläggs, kan förmodligen frågan om halten Cr(VI) ökar på grund av för lågt förhållande mellan Cr(VI) och tillsatt Fe(II) besvaras. Om förhållande är för lågt räcker inte järnet till att reducera Cr(VI) som har återbildats.

Om ingående halter kan övervakas kan möjligen även det omvända sambandet mellan Cr(VI) och kalcium förklaras.

## **7.1 FÖRÄNDRING AV DOSERINGSTEKNIKEN**

Om det visar sig att doseringen är felaktig bör tekniken vid tillsättningen av järnsulfatlösning förändras. Som förutsättningarna är nu förvaras stoftet i två silor. Provtagning av stoftet bör utföras så att tillsatsen av järnsulfat kan beräknas och doseras utifrån Cr(VI)-innehållet i stoftet. Ett sätt är att stoftet förvaras i behållare som rymmer lika mycket som betongblandarbilen. Analyser sker på varje behållare och tillsatsen järnsulfat beräknas och kan då optimeras. Detta kräver dock att även doseringsanordningen förändras. I dagsläget trycks det på en knapp och en förinställd mängd järnsulfatlösning tillsätts i betongblandarbilen. Det borde kunna ordnas så att Cr(VI)-halten knappas in och rätt mängd lösningen tillsätts utifrån den halten. Förändringen innebär inte bara kontroll av mängden tillsatt järnsulfatlösning utan kan även bidra till att hålla sulfathalterna nere om det visar sig att tillsatsen är för stor.

## **7.2 FÖRÄNDRING AV DEPONERINGSCELLER**

Syre tillsammans med vatteninnehåll var de enda parametrarna som konkret sågs påverka återbildandet av Cr(VI) efter behandling. För att minska tiden som slurryn är exponerad i luften kan mindre celler upprättas. På så sätt kommer slurryn snabbare att bli täckt av nästa lager. Mindre deponeringsceller ger tyvärr mer arbete med att flytta betongstöden. Planering så att tidigare cellkanter av förhårdnad slurry i möjligaste mån används som kant för nästa cell förenklar arbetet.

Det verkar även vara viktigt att slurryn stelnar snabbt. Vattenhalten i järnsulfatlösningen bör minimeras, men ändå vara tillräckligt hög för att en homogen blandning ska genereras samt att den inte hinner stelna inne i betongblandarbilen. Infiltrationen av nederbörd bör även minimeras då vatteninnehållet verkar påverka att Cr(VI) kan återbildas. Inverkan av infiltration av nederbörd skulle även kunna undersökas om ny provcell anlades. Två parallella försök skulle kunna utföras där den ena cellen täcks för att undvika infiltration av nederbörd. För att minska infiltration av nederbörd är det vanligt att täcka med exempelvis plast- eller gummiduk. Om slurryn täcks innebär det även en minskad mängd förorenat lakvatten att ta hand om. Framtida planer för deponin innehåller förbättring av lakvattensystemet där rent regnvatten ska ledas förbi lakvattendammarna. I dessa planer bör även lakvattenbildning från den nya deponeringstekniken tas med.

## 8 REFERENSER

### 8.1 TRYCKTA KÄLLOR

Aitio, A. (2001). Health effects of occupational exposures in chromium plating. The Chromium file nr. 7.

Ashley, K., Howe, A. M., Demange, M., Nygren, O. (2003). Sampling and analysis for determination of hexavalent chromium in workplace air. *Journal Environmental Monitoring*. 5, 707-716.

Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspective*. 92,17-24.

Drever, J.I. (1997). The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments. Third edition. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, 436 s.

Eary, L. E., Rai, D. (1988). Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous ion. *Environmental Science Technology*. 22, 972-977.

Fendorf, S.E., Li, G. (1996). Kinetics of chromate reduction by ferrous Iron. *Environmental Science Technology*. 30, 1614-1617.

He, Y. T., Traina, S. J. (2005). Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science Technology*. 39, 4499-4504.

James, B. R., Petura, J. C., Vitale, R. J., Mossuline, G. R. (1997). Oxidation-Reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of Chromate-Contamination Soils. *Journal of soil contamination*, 6(6), 569-580.

Keltler, Mossberg K. (2003). Reduktion av sexvärt krom från neolytbetning med tvåvärt järn från Swedish Pickling Betningsprocess. Examensarbete vid institutionen för kemiteknik, KTH, Stockholm.

Krishna, B. S., Murty, D. S. R., jai Prakash, B. S. (2000). Thermodynamics of Chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite Clay. *Journal of Colloid and interface science*. 229, 230-236.

Murray, K. J., tebo B. M. (2007). Cr(III) is indirectly oxidized by the Mn(II)-oxidizing bacterium *Bacillus* sp. Strain SG-1. *Environmental Science Technology*. 41, 528-533.

Samuelson, S. (2001) Characterisation of waste material from production of Ferrochrome at an ageing depository. Projektarbete vid institutionen för geovetenskap vid Göteborgs universitet.

Svensson, M., Sjöblom, R., Herrmann, I., Ecke, H. (2005). Selektiv mobilisering av kritiska ämnen hos energiaskor. Värmeforsk Stockholm.

## **8.2 INTERNA DOKUMENT**

Berghult, B., Elfström Broo, A. (2005). Kromförekomst i lakvatten från mjölkbergets stoftdeponi.

Papadopoulos, A. (2006). Analys av ferrokromstoft, halvårsprov. Värden i tabell 3.

Rahmn, S. (2006). XL-1680, Deponering av behandlat rökgasstoft, analys av uppsamlat lakvatten. Figur1 och bilaga 1.

Följande dokument är utförda på uppdrag av Vargön Alloys AB och ingår i undersökningar som ligger till grund för ansökan om dispens för deponin.

SWECO VBB VIAK Vänersborg (2002). Geohydrologisk undersökning med bedömning av deponins miljöstatus, 02-05-17.

SWECO VIAK AB Vänersborg (2005a). Komplettering till teknisk beskrivning för dispensansökan om avsteg från deponeringsförordningen. 05-12-16.

SWECO VBB AB Göteborg (2004). Stoftdeponin Mjölksberget, Geoteknisk utredning. 04-08-24.

SWECO VIAK AB Vänersborg (2005b). Teknisk beskrivning och analys av miljökonsekvenser med nuvarande driftsförhållanden. 05-05-27.

SWECO VIAK AB Vänersborg (2005c). Teknisk beskrivning till grund för dispensansökan om avsteg från deponeringsförordningen. 05-05-27.

## **8.3 LAGAR OCH FÖRORDNINGAR**

Naturvårdsverkets författningssamling 2004:10 (04-07-20). Naturvårdsverkets föreskrifter om deponering, kriterier och förfaranden för mottagning av avfall vid anläggningar för deponering av avfall.

Förordningen (2001:512) om deponering av avfall (01-06-07).

## **8.4 STANDARD**

EN 12457-3 (2002)

Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 3: Two stage batch test at a liquid ratio of 2l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and particle size below 4 mm (without or with size reduction).

SS-EN ISO 18412:2006

Vattenundersökningar – Bestämning av krom (VI) – Fotometrisk metod för låga koncentrationer (ISO 18412:2005)

## **8.5 DIGITALA KÄLLOR**

Livsmedelsverkets hemsida om näringsämnen. Uppdaterad 2005-10-31  
[http://www.slv.se/templates/SLV\\_Page.aspx?id=5203](http://www.slv.se/templates/SLV_Page.aspx?id=5203) (06-09-30)

Texas Commission on environmental quality (2002).  
<http://www.tceq.state.tx.us/assets/public/remediation/trrp/chromium.pdf> (07-01-18)

U. S. Environmental protecting agency. EPA-metod 3060a, Alkaline digestion for hexavalent chromium. 1992.  
[www.epa.gov/sw-846/pdfs/3060a.pdf](http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3060a.pdf) (06-12-01)

Vänerlövs väder  
[www.kristdemokraterna.se/ingemarvanerlov/vanerlovsvader.aspx](http://www.kristdemokraterna.se/ingemarvanerlov/vanerlovsvader.aspx) (07-01-22)

## **8.6 MUNTliga KÄLLOR**

Anderson, Uno. Vargön Alloys AB. Tillsatsen av järnsulfatlösning till stoftet. Personlig kommunikation. 07-01-09.

Herbert, Roger. Docent, institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet. Personlig kommunikation angående problem med redoxmätning. 2006-12.

Johansson, Stefan. Vargön Alloys AB. Ungefärlig sammansättning av produkter. Personlig kommunikation. 07-01-16.

Rahmn, Staffan. Vargön Alloys AB. Uppställning av och hjälp vid försöken. Information om analysmetoden ICP-AES. Personlig kommunikation under hela tiden arbetet pågick.

Stolt, Evalotta. Vargön Alloys AB. Produktionen vid Vargön Alloys AB samt stoftdeponin. Personlig kommunikation under hela tiden arbetet pågick.

## BILAGOR

### INNEHÅLLSFÖRTECKNING BILAGOR

Bilaga 1: Värden från uppsamlat lakvatten från provcell.....	34
Bilaga 2: Karta över deponin.....	35
Bilaga 3: pH-redoxpotential diagram för $\text{HCr(VI)O}_4^-$ och $\text{Cr(III)(OH)}_3$ .....	36
Bilaga 4: Uppmätta och beräknade värden laborationsförsöket.....	37
Bilaga 5: Uppmätta och beräknade värden deponerat stoft.....	38
Bilaga 6: pH och konduktivitetvärden för deponerat stoft.....	39
Bilaga 7: Observationer och analysresultat för deponerat stoft.....	40
Bilaga 8: Resultat från analys av deponerat stoft med ICP-AES.....	41
Bilaga 9: Samband mellan Mg-halt och konduktivitet.....	42
Bilaga 10: Samband mellan Mg-halt och pH.....	43
Bilaga 11: Korrelationsdiagram mellan Cr och Ca.....	44



## BILAGA 1

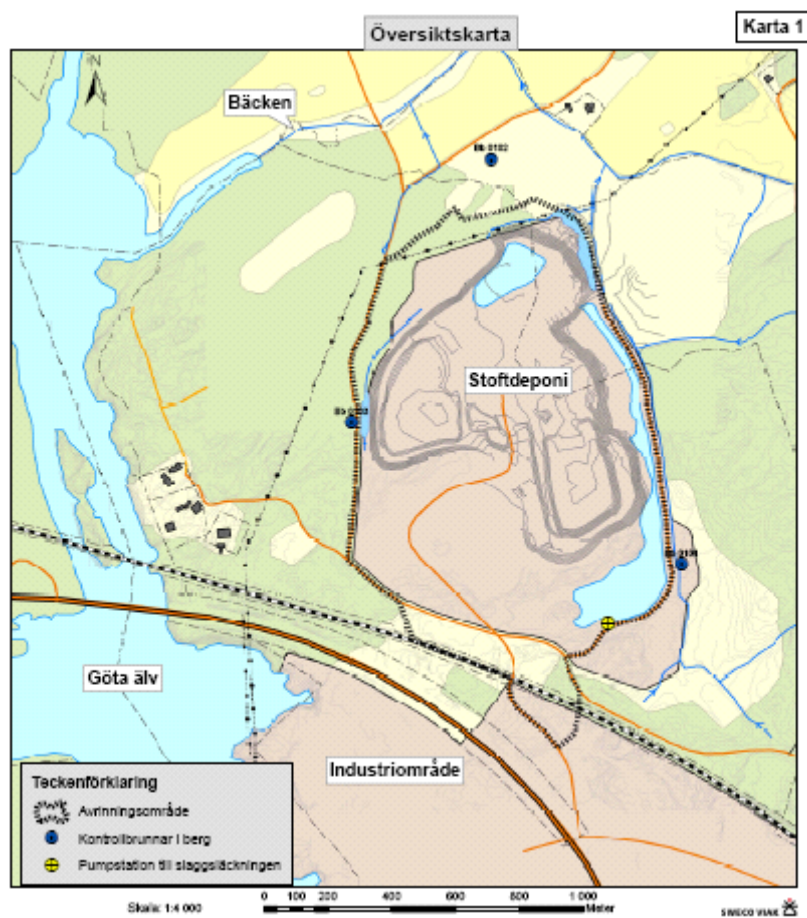
Uppmätta värden från uppsamlat lakvatten från provcell på deponi.

Värden finns även figur 1. Analyser utförda av S. Rahmn (2006). Krom(VI) är uppmätt fotometriskt.

	Temp	Regn	pH	Kond	Cr(VI)
	° C	mm		mS/cm	mg/L
06-07-17	20	0	9,2	15,4	0,98
06-07-24	24		9,2	20,6	1,47
06-07-31	21	3	9,3	21,4	1,44
06-08-07	21	15	9,4	23,3	2,29
06-08-14	18	35	9,4	29,5	9,6
06-08-21	22	23	9,5	21,9	11
06-08-28	18	50	9,8	19,1	11
06-09-04	16	26	9,8	14,3	11,5
06-09-11	17	21	9,9	14,4	12,3
06-09-18	15	0	9,9	11,3	13,8
"Diket"					
06-08-10			9,6	12,6	15,4

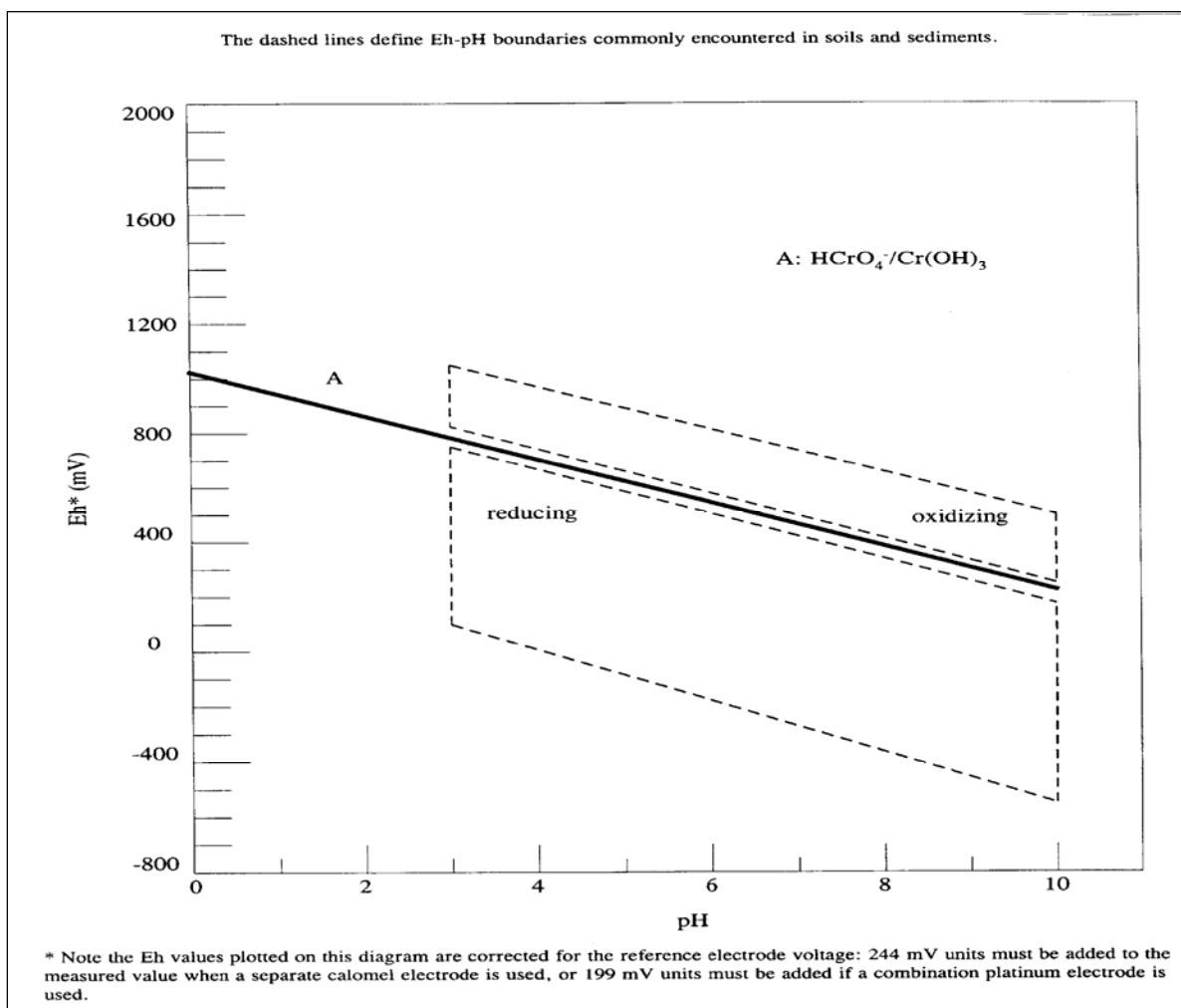
## BILAGA 2

Karta över deponin vid Vargön Alloys (SWECO, 2005c).



### BILAGA 3

pH-redoxpotential diagram för  $\text{HCr(VI)O}_4^-$  och  $\text{Cr(III)(OH)}_3$ .



## BILAGA 4

Uppmätta och beräknade värden för lakning och fotometrisk metod på proverna från laborationsförsöket. Uppmätta värden är utförda på lakvätska från behandlat stoft. Cr(VI) (mg/l) är uppmätt fotometriskt.

### Beteckningar

L/S Liquid/solid, förhållande mellan vätska och fast material.

L2 Använd volym lakvätska vid L/S=2.

Md Invägd mängd torrt prov.

MC Fuktinnehåll på torr bas.

L8 Använd volym lakvätska vid L/S=8.

VE1 Erhållen volym efter lakning vid L/S=2.

L2, Md, L8 och VE1 är uppmätta värden.

Konc (CrVI) (mg/l) är beräknat enligt standard 18412:2006 utifrån uppmätt absorbans med fotometri.

MC och Konc (Cr(VI)) (mg (Cr(VI) / kg torrsubstans) är beräknade enligt formler i EN 12457-3:2002.

För L/S=2:

$$\text{Konc}(\text{mg} / \text{kg}) = \text{Konc}((\text{mg} / \text{l}) * (\text{L2} / \text{Md}) + (\text{MC} / 100)) \quad (3)$$

För L/S=10

$$\text{Konc}(\text{mg} / \text{kg}) = \text{Konc}(\text{mg} / \text{l} : \text{L} / \text{S} = 2) * (\text{VE1} / \text{Md}) + \text{Konc}(\text{mg} / \text{l} : \text{L} / \text{S} = 8) * ((\text{L2} + \text{L8} - \text{VE1}) / \text{Md} + (\text{MC} / 100)) \quad (4)$$

Försök				L/S=2				L/S=8	L/S=10
	L2	Md	MC	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)	L8	VE1	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)
Utan syre	(l)	(kg)	(%)	(mg/l)	(mg/kg)	(l)	(l)	(mg/l)	(mg/kg)
06-11-06	0,064	0,057	50,7	0,78	1,3	0,455	0,064	0,19	2,5
06-11-07	0,070	0,041	69,7	1,43	3,4	0,330	0,057	0,22	3,9
06-11-09	0,066	0,056	52,8	0,82	1,4	0,446	0,058	0,14	2,1
06-11-13	0,068	0,058	45,0	0,68	1,1	0,463	0,056	0,39	4,0
06-11-20	0,067	0,051	67,3	0,86	1,7	0,407	0,057	0,25	3,2
06-11-28	0,069	0,050	62,1	0,74	1,5	0,400	0,058	0,35	4,0
06-12-04	0,068	0,050	64,0	0,6	1,2	0,400	0,058	0,33	3,6

Försök				L/S=2				L/S=8	L/S=10
	L2	Md	MC	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)	L8	VE1	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)
Med syre	(l)	(kg)	(%)	(mg/l)	(mg/kg)	(l)	(l)	(mg/l)	(mg/kg)
06-11-06	0,068	0,048	70,4	5,71	12,2	0,380	0,074	0,18	10,4
06-11-07	0,051	0,053	31,4	2,36	3,0	0,426	0,057	0,25	4,6
06-11-09	0,091	0,056	16,5	4,19	7,5	0,447	0,066	0,21	6,8
06-11-13	0,113	0,056	8,6	6,28	13,2	0,447	0,081	1,04	18,1
06-11-20	0,100	0,051	2,5	6,10	12,2	0,406	0,072	1,75	23,7
06-11-28	0,107	0,051	2,5	6,60	14,0	0,406	0,079	1,47	22,8
06-12-04	0,099	0,050	3,2	5,00	10,0	0,403	0,070	1,49	19,8

## BILAGA 5

Uppmätta och beräknade värden för lakning och fotometrisk metod på proverna från det behandlade deponerade stoftet. Observera att L/S förhållandet är ändrat gentemot angivet i standarden 18412:2006, förklaring finns under deponerat stoft. Koncentrationen Cr(VI) mg/l är uppmätt med fotometri.

Samma beteckningar som i bilaga 3 gäller även här.

Provplats	L/S=2,5						L8	VE1	L/S=8	L/S=10,5
	L2	Md	MC	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)	Konc Cr(VI)				
Toppen	(l)	(kg)	(%)	(mg/l)	(mg/kg)	(l)	(l)	(mg/l)	(mg/kg)	
<b>A</b>	0,08	0,1000	170,5	42	105	0,8	0,0465	7,5	95	
<b>B</b>	0,0799	0,1000	172,1	10,1	25	0,8	0,043	1,5	19	
<b>C</b>	0,0918	0,1000	158,9	59,1	148	0,8	0,065	10,6	143	
<b>D</b>	0,1035	0,1000	146,5	150	375	0,8	0,08	17,2	287	
<b>E</b>	0,1203	0,1000	129,7	2,1	5	0,8	0,098	0,4	6	
<b>F</b>	0,0946	0,1000	155,4	220,4	551	0,8	0,078	31,2	475	
<b>Mitten</b>										
<b>A</b>	0,058	0,1000	193,6	0,1	0	0,8	0,0265	0,1	1	
<b>B</b>	0,2500	0,1000	193,1	0,1	0	0,8	0,024	0,1	1	
<b>C</b>	0,0693	0,1000	181,1	0,1	0	0,8	0,044	0,3	3	
<b>D</b>	0,0622	0,1000	187,8	138,2	345	0,8	0,015	22,8	257	
<b>E</b>	0,0848	0,1000	165,4	102,6	257	0,8	0,058	23,8	296	
<b>F</b>	0,1256	0,1000	155,4	15,1	42	0,8	0,056	2,2	31	
<b>Botten</b>										
<b>A</b>	0,0674	0,1000	182,8	7,2	18	0,8	0,0395	1,4	17	
<b>B</b>	0,1392	0,1000	110,8	396,6	991	0,8	0,1015	68,7	1054	
<b>C</b>	0,0747	0,1000	293,4	38,5	142	0,8	0,04	4,3	64	
<b>D</b>	0,0842	0,1000	165,8	226,0	565	0,8	0,038	38,1	471	
<b>E</b>	0,0611	0,1000	188,9	31,2	78	0,8	0,03	6,6	77	
<b>F</b>	0,0821	0,1000	168,0	437,8	1095	0,8	0,0355	72,4	890	

## BILAGA 6

Uppmätta pH och konduktivitetvärden vid L/S=8 på lakvätska från det behandlade stoftet som användes i laboratorieförsöket. Värden visas även i figur 13a och 13b. Konduktiviteten är mätt i mS/cm.

Datum	Utan syre		Med syre	
	pH	Kond	pH	Kond
06-11-06	9,7	3	9,9	3
06-11-07	10,0	4	9,9	5
06-11-09	10,1	4	9,9	4
06-11-13	11,0	4	10,2	3
06-11-20	11,4	4	10,0	3
06-11-28	11,6	4	10,4	3
06-12-04	11,8	5	10,1	3

## BILAGA 7

Observationer och analysresultat lakvätska erhållen från prov från behandlat deponerat stoft. Värdering av färg och konsistens på slurryn samt mätning av pH och konduktivitet är för L/S=8. Koncentrationen av Cr(VI) är uppmätt vid L/S=10,5.

Provplats	Cell	Konsistens	Fukthalt	Färg <sup>1)</sup>	pH	Konduktivitet	Cr(VI) <sup>2)</sup>	Cr <sup>3)</sup>
Botten			%			(mS/cm)	(mg/kg)	(mg/kg)
A	1	sprött	64,6	V	12,1	11,4	20	20
B	1	sprött	52,6	OG	12,4	11,6	1050	1400
C	1	sprött	74,6	V	12,3	12,8	60	100
D	2	sprött	62,4	OG	12,2	13,5	470	530
E	2	sprött	65,4	V	12,4	14,1	80	90
F	2	sprött	62,7	OG	12,1	21,4	890	1100
Mitten								
A	1	sprött	65,9	V	12,3	17,2	0	2
B	1	sprött	65,9	V	12,4	15,8	0	2
C	1	sprött	64,4	V	12,4	16,4	0	4
D	2	sprött	65,3	G	12,3	19,8	260	270
E	2	mjukt	62,3	G	12,1	23,1	300	310
F	2	mjukt	55,4	V	10,3	8,7	30	30
Toppen								
A	1	sprött	63,0	LG	11,8	9,3	100	100
B	1	sprött	65,9	V	10,5	3,3	20	30
C	1	mjukt	64,4	LG	9,9	2,3	140	180
D	2	sprött	65,3	G	10,5	4,2	290	310
E	2	mjukt	62,3	V	10,3	4,9	6	7
F	2	mjukt	55,4	G	10,9	4,6	480	350

1)V = vit, LG = ljusgul, G = gul, OG = orange-gul

2) Analyser utförda fotometriskt. Värden visar halten Cr(VI)

3) Analyser utförda med ICP-AES. Värdena visar totalhalten krom.

## BILAGA 8

Analysresultat från mätning på det behandlade deponerade stoftet med ICP-AES. Samma omräkning från mg/l till mg/kg torrsbstans som i bilaga 4 har gjorts. Halterna är totalhalt av varje grundämne som kunde uppmätas från erhållen lakvåtska från prover tagna på det behandlade deponerade stoftet.

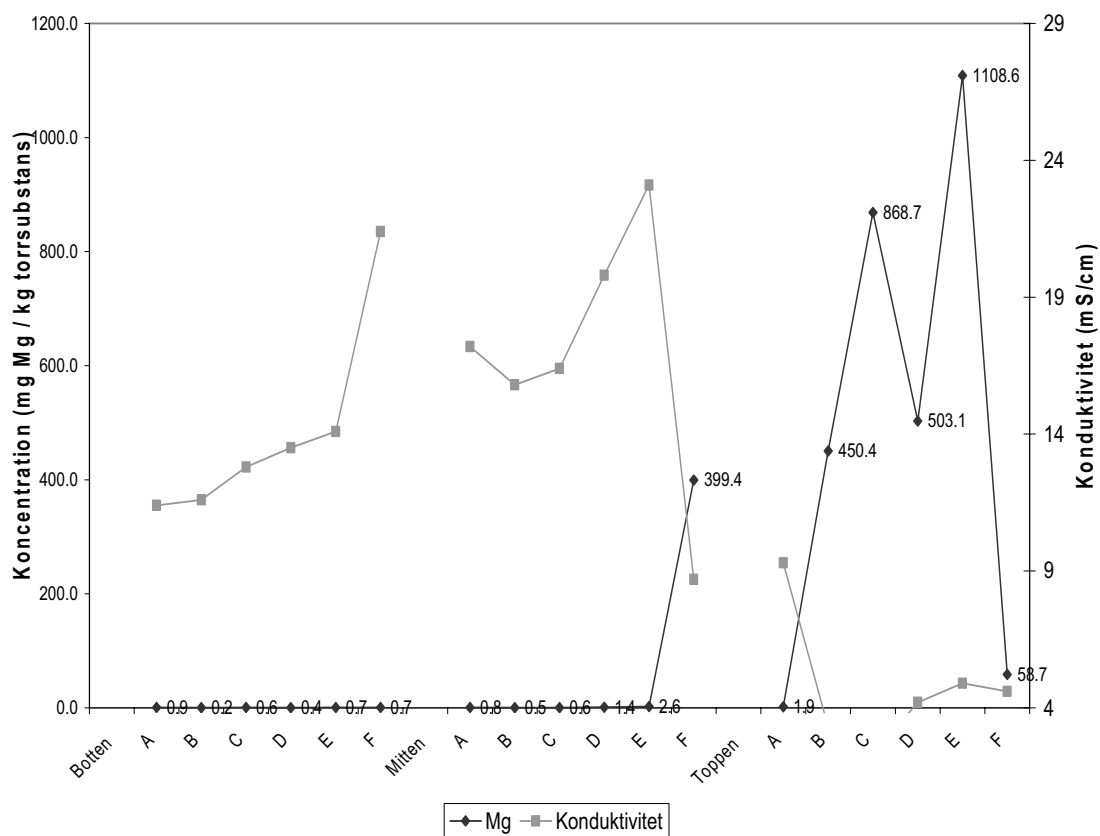
Provplats	Cr	Ca	Fe	Mg	Al	Ba	Cd	Co	K	Mn	Na	Ni	S	Sr	V	Zn
Botten	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
A	20	1300	0,03	0,9	<d.g.	1	<d.g.	<d.g.	26000	0,01	8400	0,01	16000	1	<d.g.	1
B	1400	170	0,02	0,2	<d.g.	<d.g.	<d.g.	0,05	20000	<d.g.	9500	0,00	11000	2	1	2
C	100	900	0,06	0,6	<d.g.	1	<d.g.	0,01	28000	0,02	11000	0,00	14000	11	<d.g.	2
D	530	290	0,02	0,4	<d.g.	1	<d.g.	0,11	26000	<d.g.	8700	0,00	13000	4	1	<d.g.
E	90	990	0,02	0,7	<d.g.	1	<d.g.	0,02	5000	<d.g.	11000	0,01	18000	12	<d.g.	2
F	1100	60	0,09	0,7	1	<d.g.	<d.g.	0,27	2900	0,01	17000	0,00	24000	1	1	<d.g.
<b>Mitten</b>																
A	2	1600	0,04	0,8	<d.g.	1	<d.g.	<d.g.	4200	<d.g.	13000	0,01	21000	18	<d.g.	1
B	2	1100	0,04	0,5	<d.g.	1	<d.g.	<d.g.	5500	<d.g.	13000	0,01	22000	14	<d.g.	2
C	4	420	0,26	0,6	<d.g.	1	<d.g.	<d.g.	4200	0,01	12000	0,01	19000	9	<d.g.	1
D	270	240	0,14	1,4	<d.g.	1	<d.g.	0,05	2700	0,02	14000	0,00	19000	6	<d.g.	1
E	310	40	0,04	2,6	1	<d.g.	<d.g.	0,04	2500	<d.g.	15000	0,04	23000	<d.g.	1	<d.g.
F	30	240	0,07	399,4	<d.g.	<d.g.	<d.g.	<d.g.	21000	0,01	7400	0,01	15000	1	<d.g.	<d.g.
<b>Toppen</b>																
A	100	1100	0,05	1,9	<d.g.	1	<d.g.	0,02	20000	<d.g.	7400	0,00	13000	11	<d.g.	<d.g.
B	30	50	0,04	450,4	<d.g.	<d.g.	<d.g.	0,01	6900	<d.g.	2700	0,00	4700	<d.g.	<d.g.	<d.g.
C	180	20	0,04	868,7	<d.g.	<d.g.	<d.g.	0,04	6000	<d.g.	1300	0,00	1700	<d.g.	<d.g.	<d.g.
D	310	35	0,07	503,1	<d.g.	<d.g.	<d.g.	0,05	10000	<d.g.	3200	0,00	6000	<d.g.	<d.g.	<d.g.
E	7	450	0,04	1108,6	<d.g.	1	<d.g.	<d.g.	11000	0,01	5100	0,00	11000	2	<d.g.	<d.g.
F	350	360	0,05	58,7	<d.g.	1	<d.g.	0,06	11000	<d.g.	3900	0,00	7200	3	<d.g.	<d.g.

<d.g. = under detektions gränsen.



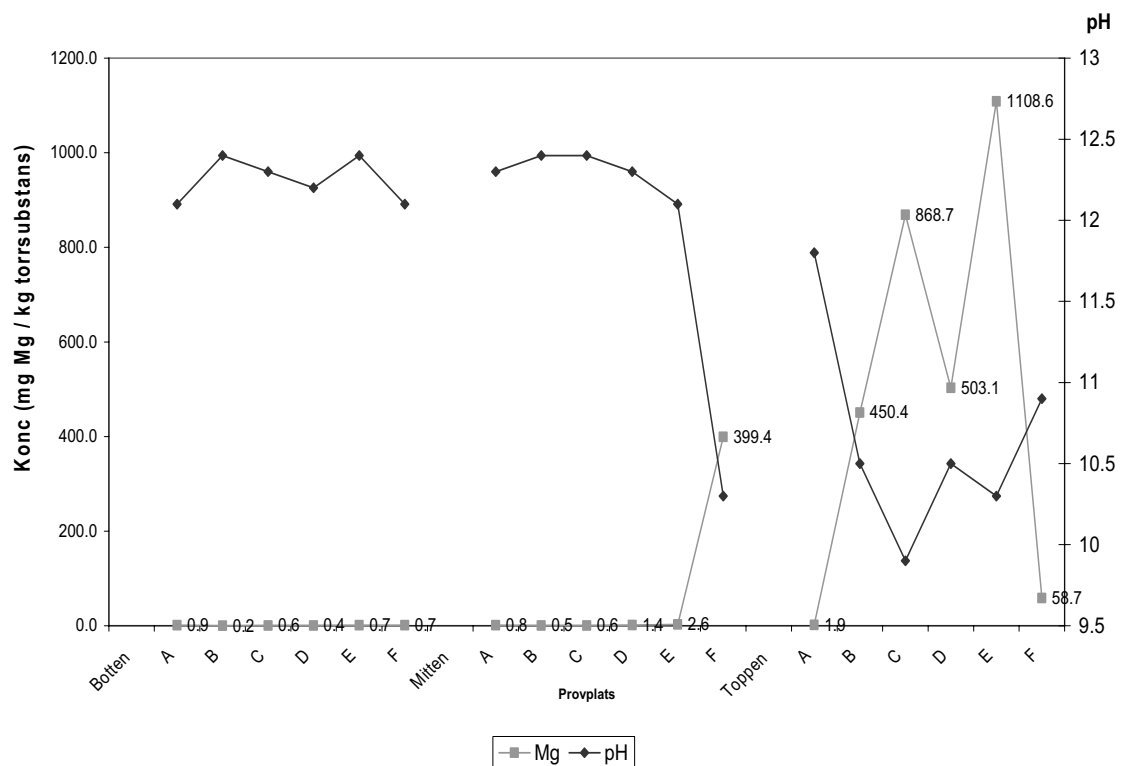
## BILAGA 9

Sambandet mellan totalhalten av magnesium, uppmätt med ICP-AES, och konduktivitet (mS/cm). Värden är mätta på lakvätska från det behandlade deponerade stoftet vid L/S 10,5 respektive 8. Värdena erhöles i mg/l och omräknade enligt ekvation 3 och 4 i bilaga 4.



## BILAGA 10

Samband mellan totalhalt magnesium uppmätt med ICP-AES och pH vid L/S 10,5 respektive 8. Värden är uppmätta på lakvätska som erhöles från det behandlade deponerade stoffet. Mg-halten visas i mg/kg torrsbstans och är beräknad utifrån uppmätta halter, vilka erhöles i mg/l, enligt ekvation 3 och 4 i bilaga 4.



## BILAGA 11

Korrelationsdiagram för krom och kalcium. Halterna är totalhalter uppmätta med ICP-AES. Enheten är mg / kg torrsubstans.

