



Tungmetaller i lakvatten - avskiljning med mineraliska filtermaterial

Veronica Hjelm

Referat

Tungmetaller i lakvatten - avskiljning med mineraliska filtermaterial

Veronica Hjelm

I detta examensarbete har fyra olika reaktiva filtermaterials kapaciteter att ur deponilakvatten avskilja tungmetallerna bly, kadmium, koppar, kvicksilver, krom, nickel och zink testats. Deponilakvatten är ett avloppsvatten med höga halter organiskt material (DOC), högt pH och en hög buffertkapacitet. Dess sammansättning ställer stora krav på ett filter och närvaron av ligander påverkar sorptionprocesserna. Filtren som ingått i studien är kalciumoxiddopad masugnsslagg, järnoxidtäckt sand, olivin och nefelin.

Försöken utfördes i två delar, med inledande skakförsök och därefter kolonnförsök. I båda försöken användes lakvatten med en extra tillsats av tungmetaller. I skakförsöken användes även natriumnitrat; ett referensvatten utan organiska ligander, även det spikat med tungmetaller. I skakförsöken studerades avskiljningens pH-beroende för de olika filtren, med ett pH-intervall på ca 5 – 10. Därefter modellerades resultaten i jämviktsprogrammet VisualMinteq för att fastställa vilka processer som styr avskiljningen. Skakförsöken och kolonnförsöken utfördes båda i klimatrums vid 8 °C, för att efterlikna markens naturliga temperatur.

Resultaten från skakförsöken visade att masugnsslagg och järnoxidsand gav bäst avskiljning för de flesta tungmetaller. Olivin och nefelin var sämre metallsorbenter, där olivin uppvisade något bättre resultat än nefelin. Inget tydligt pH-beroende för lakvattnet kunde utläsas, men för natriumnitratlösningen gav en pH-höjning en ökad sorption för vissa metaller. Den kemiska jämviktsmodelleringen visade att den dominerande processen i filtermaterialen var sorption på filterytorna. De två filtermaterialen som visade bäst resultat i skakförsöken (slag och järnoxid) studerades vidare i kolonnförsök, där ett bestämt lakvattenflöde pumpades genom kolonner packade med materialen. Två olika flödes hastigheter testades (0,12 m/dygn och 0,62 m/dygn) och sorptionen av metaller analyserades. Slaggen uppvisade högst avskiljningskapacitet av de studerade filtren. De metaller som sorberades bäst var bly, kadmium och zink (över 60 % avskiljning), där den högsta sorptionen erhöles för bly. Gemensamt för både skak- och kolonnförsöken var att sorptionen försvårades då halten organiskt material (DOC) ökade, vilket beror på att DOC konkurrerar med de reaktiva ytorna på filtren om att binda den fria metalljonen. Ingen minskande avskiljningseffekt av en flödesökning kunde utläsas.

Nyckelord: reaktiva filter, lakvatten, sorption, tungmetaller, masugnsslagg, olivin, nefelin

Abstract

Sorption of heavy metals from a municipal waste deposit leachate by mineral filters

Veronica Hjelm

Four different kinds of filter-materials with reactive surfaces have been studied concerning their capacity to absorb heavy metals in leachate from a municipal waste deposit. The heavy metals studied were: lead, cadmium, copper, mercury, chromium, nickel and zinc. The leachate contains high levels of dissolved organic carbon (DOC) and has a high pH-value along with a high buffer capacity. These characteristics of the leachate make it difficult to remove pollutants and require efficient filters. The filters that were examined in the report are blast-furnace slag with CaO, sand covered with iron oxides, olivine and nepheline. The experiment was carried out in two sets, starting with batch experiments followed by a column study. The objective of the batch experiments was to find out how variations in pH affected the sorption capacity of the materials. The interval used during the test was from pH 5 to pH 10. The computer program VisualMinteq was used to evaluate the dominating sorption processes when the materials interacted with the solutions. Two different kinds of solutions were used in the batch experiment. One of them was the leachate, to which known concentrations of heavy metals were added (about 1 μM) and the other consisted of sodium nitrate, a solution without organic compounds, which was used as a reference. The sodium nitrate solution was also spiked with the same concentration of heavy metals as the leachate.

The results from the batch experiment showed that the sorption of heavy metals was lowered if the DOC level was high. No relation between pH and sorption ability could be found for the leachate, but for some metals in the sodium solution a higher pH improved the removal of heavy metals. The two materials that showed best results in the batch experiment were the blast-furnace slag and the sand with iron oxides. These materials were used in the column study. The olivine material was somewhat better than the nepheline in the batch experiment.

Four columns were used in the column study, two for each material. Leachate with heavy metals was pumped into the columns with a specific flow rate; at first a low flow rate was used and when half the experiment time had passed the flow rate was increased. The flow rates used were 0.12 m/24 h and 0.62 m/24 h. The outcome of the column experiment showed that the slag had the highest ability to adsorb metals. The metal sorption was over 60 percent for lead, cadmium and zinc, where the highest sorption was obtained for lead. No affects were noticed when the flow rate was increased.

Keyword: reactive filters, leachate, sorption, heavy metals, blast-furnace slag, olivine, nepheline

Department of Soil Sciences, SLU,

Box 7014, 750 07 Uppsala

ISSN 1401-5765

FÖRORD

Handledare: Dan Berggren Kleja, Institutionen för markvetenskap, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala

Ämnesgranskare: Magnus Simonsson, Institutionen för markvetenskap, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala

Det här examensarbetet har utförts under hösten och vintern 2004/2005 vid Institutionen för markvetenskap vid SLU, Uppsala och ingår som ett delprojekt i MinBaS-projektet ”Filtermaterial för vattenbehandling”. MinBaS står för Mineral Ballast Sten och är ett utvecklingsprogram för den mineralbaserade industrin, finansierat av företag inom mineralindustrin och SGU. Projektet startades våren 2003 och beräknas pågå till juni 2005. Författarens bakgrund är civilingenjörsutbildningen i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet.

Jag vill tacka alla som har medverkat till detta examensarbete, speciellt Dan Berggren Kleja och Jon Petter Gustafsson. Ett stort tack även till Staffan Ågren på Ragn-Sells i Högbytorp som hjälpte mig med lakvatteninsamling och visade runt på området. Tack till personalen på labbet för råd, hjälp med beställningar samt analyser. Lovisa Stjernman Forsberg gav stor hjälp vid montering av kolonner. Tack till Charlotte Hjelm för osvikligt stöd och hjälp med rapporten. Slutligen tackar jag North Cape Minerals som tillhandahöll olivinet och nefelinet, SSAB Merox som stod för slaggen och NCC som levererade järnoxidsanden.

Karlstad den 26 mars 2005

Veronica Hjelm

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING OCH SYFTE	7
2. BAKGRUND	8
2.2. DEPONILAKVATTEN	8
2.2.1. Allmänt	8
2.2.2. Avfallsdeponin och dess faser.....	8
2.2.3. Tekniker för lakvattenrening.....	9
2.2.4. Högbytorp avfallsanläggning.....	11
2.3. TUNGMETALLER.....	12
2.3.1. Allmänt	12
2.3.2. Nickel (Ni)	13
2.3.3. Koppar (Cu).....	13
2.3.4. Zink (Zn)	14
2.3.5. Kadmium (Cd)	14
2.3.6. Bly (Pb).....	14
2.3.7. Kvicksilver (Hg).....	15
2.3.8. Krom (Cr)	15
2.4. FILTERRENING	16
2.4.1. Allmänt	16
2.4.2. Påverkan av DOC.....	16
2.4.3. Reaktiva filter	17
2.4.4. Processer	17
2.4.5. Mineralbaserade filtermaterial i denna studie	18
3. MATERIAL OCH METODER	21
3.1. KARAKTERISERING AV LAKVATTEN	21
3.1.1. Provtagning	21
3.1.2. Filtrering och centrifugering.....	21
3.1.3. Analyser.....	21
3.2. FILTERMATERIAL	22
3.2.1. Masugnsslagg.....	22
3.2.2. Järnoxidtäckt natursand	22
3.2.3. Olivin	22
3.2.4. Nefelin	23
3.3. KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN	23
3.3.1. Bestämning av materialens pH.....	23
3.3.2. Röntgendiffraktion	23
3.3.3. Extraktioner av järnoxidsandsanden	23
3.4. BUFFERTKURVOR.....	24
3.4.1. Lakvatten	24
3.4.2. Natriumnitrat.....	24
3.5. SKAKFÖRSÖK	24
3.5.1. Beredning av tungmetallösning	24
3.5.2. Skakningen.....	24
3.5.3. Analyser.....	25
3.6. KOLONNFÖRSÖK	25
3.6.1. Försöksuppställningen.....	25
3.6.2. Genomförande	27
3.6.3. Provtagning och analyser.....	27
3.6.4. Porvolymbestämningar	28
3.7. KEMISKA JÄMVIKTSMODELLERINGAR I VISUAL MINTEQ.....	28
4. RESULTAT OCH DISKUSSION	28
4.1. KARAKTERISERING AV LAKVATTEN	28
4.1.1. Metaller, anjoner, pH och DOC.....	28
4.1.2. Alkalinitet	30
4.2. KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN	30
4.2.1. pH.....	30

4.2.2. Röntgendiffraktion	30
4.2.3. Extraktioner av järnoxidsanden	31
4.3. BUFFERTKURVOR.....	31
4.3.1. Natriumnitrat.....	31
4.3.2. Lakvatten	32
4.4. SKAKFÖRSÖK	32
4.4.1. Spikat vatten	32
4.4.2. Metallernas förekomstformer i lakvattnet och natriumnitratlösningen	33
4.4.3. DOC i skakförsöken.....	34
4.4.4. Metallavskiljning med slagg.....	34
4.4.5. Metallavskiljning med järnoxidtäckt natursand	36
4.4.6. Metallavskiljning med olivin.....	37
4.4.7. Metallavskiljning med nefelin.....	39
4.4.8. Jämförelse av filtren och studerade tungmetaller	40
4.4.9. Val av filtermaterial till kolonnförsök	43
4.5. KEMISKA JÄMVIKTSMODELLERINGAR I VISUAL MINTEQ.....	44
4.5.1. Specieringar för slaggen	44
4.5.2. Bidrar hydroxid- och karbonatutfällningar till metallavskiljningen?	44
4.6. KOLONNFÖRSÖK	45
4.6.1. Allmänt	45
4.6.2. pH, DOC och ammonium	46
4.6.3. Porvolymsbestämningar	47
4.6.4. Metallavskiljning i slaggkolonnerna	47
4.6.5. Metallavskiljning i järnoxidkolonnerna.....	48
4.6.6. Praktisk applikation - överslagsberäkningar.....	49
5. SLUTSATSER.....	50
6. REFERENSER.....	52
7. BILAGOR.....	55
BILAGA 1 TABELLER	55
BILAGA 2 FIGURER.....	56
BILAGA 3 ANALYSRESULTAT	57

1. INLEDNING OCH SYFTE

Med den avfallshantering vi har i dagens moderna samhälle har vi kommit tämligen långt från det kretsloppstänkande som karakteriserade våra förfäders naturliga levnadssätt. I takt med urbaniseringen och den industriella utvecklingen förändrades produktionen, konsumtionen och därmed omsättningen och omhändertagandet av avfallet. Istället för att leva nära naturen och återföra näringsämnen i avfallet direkt till skogarna och åkrarna lokalt, anlades stora soptippar där avfallet helt enkelt deponerades. De växande städernas behov av råvaror och snabba omsättning gjorde det inte längre möjligt att föra ett slutet kretslopp med avseende på våra naturresurser. Dagens avfallsanläggningar arbetar hela tiden mot nya miljökrav (från bl.a. nya EU-direktiv) att återvinna så mycket som möjligt, men ännu är vi långt ifrån en fullständig återvinning.

Naturen och dess ekosystem är känsliga för föroreningar, vilka avfallsupplagen är en källa till. Det är därför viktigt att hela tiden utveckla nya metoder inom avfallshanteringen.

Deponilakvatten bildas genom att regn och snö infiltrerar deponin och reagerar med de olika komponenterna i avfallet och rinner slutligen ut med en helt annan sammansättning än den ursprungliga. Om detta deponilakvatten går ut direkt i recipienten (sjö, vattendrag eller grundvatten) utan att renas kan det på sikt ge allvarliga konsekvenser för livet i det drabbade ekosystemet. Lakvatten från soptippar innehåller ämnen som vid för hög koncentration är toxiska för miljön. Tungmetaller i lakvatten är idag inte ett stort problem för avfallsanläggningar (www.rss-fukia.se) men ingen kan förutsäga utvecklingen. Det som inte är ett problem idag kan lätt utvecklas till ett i framtiden. I tidigare studier med lakvatten har det påvisats att vissa metaller förekommer i högre koncentration i lakvatten än det vatten som lämnar reningsverken (Öman, 2000). Många tungmetaller, t.ex. kvicksilver, är toxiska för levande organismer redan i mycket små koncentrationer.

Ett flertal studier av rening av tungmetaller med reaktiva filter har utförts (Gustafsson, 2001; Åberg, 2001; Bockgård, 1999; Dimitrova, 1996 och 2002; Dimitrova et al., 1998 och 2000) och speciellt masugnsslagg har studerats väl. Att använda restprodukter från industrin som filtermaterial, där masugnsslagg från stålindustrin är ett bra exempel, stämmer väl överens med de krav på återvinning och hushållning av resurser som finns idag.

Detta examensarbete syftar till att undersöka fyra olika mineraliska filters kapacitet att avskilja tungmetaller från lakvatten. Materialen är kalciumoxiddopad masugnsslagg, järnoxidtäckt sand, olivin och nefelin och de tungmetaller som studeras är kvicksilver (Hg), kadmium (Cd), koppar (Cu), krom (Cr), nickel (Ni), bly (Pb) och zink (Zn). Filtermaterialens förmåga att adsorbera metaller undersöks genom skakförsök, där vikten läggs på hur sorptionen påverkas av pH, samt närvaro av anjoner och löst organiskt material (DOC). Skakförsöken ligger också till grund för att fastställa vilka avskiljningsmekanismer som är verksamma hos de olika materialen. Resultaten tolkas med hjälp av den kemiska jämviktsmodellen VisualMinteq.

En annan målsättning är att undersöka kapaciteten hos filtermaterialen. Därför väljs två av de fyra filtermaterialen, som visat bäst resultat vid skakförsöken ut, för fortsatta kolonnförsök där lakvatten leds genom kolonner packade med filtermaterialet. Studiens övergripande mål är att ge rekommendationer av vilken typ av filter som är bäst lämpade för metallavskiljning.

2. BAKGRUND

2.2. DEPONILAKVATTEN

2.2.1. Allmänt

Lakvatten är vatten som kommer från regn och smältvatten som filtrerats genom en avfallsdeponi. På sin väg genom deponin tar vattnet upp föroreningar och näringsämnen, bl.a. tungmetaller och kväve. Vattenbalans för en pågående deponi kan uttryckas av (Molander, 2000):

$$\text{Lakvatten} = \text{nederbörd} + \text{ytvattentillskott} + \text{nettogrundvattentillrinning} + \text{vatten tillfört via avfallet} + \text{biologisk nettoproduktion av vatten} - \text{evapotranspiration} - \text{ytvattenavrinning} - \text{vattenavgång i gasfas} - \text{ökning av deponins vatteninnehåll}$$

Då en deponi är avslutad och täckt kan motsvarande vattenbalans beskrivas enligt Molander, (2000):

$$\text{Lakvatten} = \text{nederbörd} + \text{ytvattenavrinning} + \text{nettogrundvattentillrinning} - \text{ytvattenavrinning} - \text{evapotranspiration}$$

Lakvatten från deponier samlas oftast upp i rörledningar och leds till en bassäng, där vattnet antingen skickas direkt till det lokala reningsverket eller renas på plats.

2.2.2. Avfallsdeponin och dess fas

En avfallsdeponi kan ha varierande utseende och karaktär, beroende på position och avfall, men en indelning kan göras i två klasser; den naturliga osäkrade deponin och den ”inbyggda” säkrade deponin. Den första varianten är placerad direkt på marken utan skydd under och avfallets karaktär är inte direkt miljöfarligt. När deponin är full täcks den över, men en del regnvatten tillåts perkolera genom deponin ner till grundvattnet. Naturliga processer i jorden bryter ner de flesta farliga ämnen som existerar i lakvattnet innan det når grundvattnet.

Den andra formen av deponi är mer komplex och därmed mer kostsam, men den är inte lika beroende på val av plats med lämpliga jordegenskaper som den naturliga deponin. Denna typ av deponi hindrar lakvattnet från att nå grundvattnet, oftast genom ett lager lera, t.ex. bentonit, som har en mycket låg genomsläpplighet då den är fuktig. Även plastdukar eller syntetmaterial används som barriär. Deponilakvattnet samlas upp med hjälp av rörledningar och pumpas för att renas på plats eller skickas vidare till reningsverk. Även denna typ av deponi täcks över när den är avslutad, men med ett mer ogenomträngligt lager av lera och sand (Brady, et al., 1999).

I avfallsupplag som innehåller organiskt material pågår processer som hela tiden förändrar avfallet och lakvattnet. T.ex. genererar en deponi i den sura anaeroba fasen ett lakvatten med lågt pH. Den metanogena fasen har störst betydelse för lakvattnets karaktär, därefter följer den acidogena fasen. Halten tungmetaller i lakvatten är beroende av vilken fas deponin befinner sig i men också på vad som deponeras. Nedan följer en beskrivning av en avfallsdeponis olika fas och hur de i sin tur påverkar lakvattnet (Hauer et al., 2004):

Fas 1: Inledande aerob fas

Kortvarig fas med syre- och nitratreducerande reaktioner, p.g.a. att det organiska materialet kräver mycket syre till nedbrytning. Fasen kännetecknas av en hög temperatur och varar i några dagar.

Fas 2: Acidogen fas

I den acidogena fasen bildas flyktiga fettsyror vilket gör att pH sjunker kraftigt. Ett surare pH leder ofta till en ökad rörlighet av metaller, speciellt järn, mangan och zink. Fasen varar från några månader till ett par år och temperaturen ligger mellan 20 – 30 °C. Ur aminosyrorna kan ammoniak eller ammoniumjoner bildas, beroende på pH. Lakvatten springande ur en deponi i denna fas kan alltså innehålla höga halter ammonium. Närvarande sulfat i deponin reduceras till svavelväte.

Fas 3: Inledande metanogen fas

Fettsyrorna bildade i den föregående fasen bildar ättiksyra, vätgas och koldioxid tillsammans med vatten. De sulfatreducerande bakterierna dominerar över de metanogena bakterierna, som är känsliga för låga pH-värden.

Fas 4: Metanogen fas

De acetotrofa bakterierna bildar metan och koldioxid från ättiksyra medan de hydrogenotrofa bakterierna bildar metan och vatten från väte och koldioxid.

Fas 5: Humusfas

Reaktionerna i deponin återgår till aeroba när syre tränger ner i deponins övre lager och genererar oxidation av humusämnen och metallsulfider. I humusfasen finns mer än 99 % av metallerna kvar, bundna antingen till humusämnen eller till sulfider.

2.2.3. Tekniker för lakvattenrening

Det finns ett antal tekniker för lakvattenrening som används i Sverige idag. Olika avfallsanläggningar har varierande form av reningar, ibland kombinerade. Lakvatten innehåller i regel höga koncentrationer ammonium och dess avskiljning är därför en nyckelprocess i reningen. För att tydliggöra teknikerna ges först en inledande bakgrund till nitrifikation och denitrifikation nedan:

Nitrifikation kan delas in i två steg, där första steget är oxidation av ammonium (NH_4^+) till nitrit (NO_2^-), där bakterierna Nitrosomonas är närvarande. Andra steget styrs av bakterierna Nitrobakter, där nitrit (NO_2^-) omvandlas till nitrat (NO_3^-). Nitrifikationen kräver syre. Denitrifikation sker i syrefria miljöer och är även beroende av kolkälla. Här reduceras nitrat (NO_3^-) eller nitrit (NO_2^-) till lustgas (N_2O) eller kvävgas (N_2) (Martin et al., 1977).

De vanligast förekommande reningsteknikerna är (Eriksson, 2005):

- *Luftad damm*

Lakvatten leds till den luftade dammen, som har tät botten och täta sidor. Vattnet kan luftas genom antingen yt- eller bottenluftning och bidrar till omvandling av ammoniumkväve till nitrat genom nitrifikation. Även lättnedbrytbart material (BOD) reduceras samt i viss mån metaller, vars reduktion sker genom samutfällning.

- *SBR-anläggning*
SBR står för Sequencing Batch Reactor eller Satsvis Biologisk Reaktorteknik och syftar till att rena lakvattnet från kväve, suspenderat material, BOD och i viss mån metaller. Lakvattnet renas i två steg, där lakvattnet omblandas och luftas i det första steget för att därefter endast omblandas i det andra steget. Detta innebär att lakvattnet först genomgår nitrifikation och därefter denitrifikation. Steg två fungerar särskilt bra för lakvatten med hög organisk halt eftersom denitrifikation kräver en kolkälla. En nackdel med SBR-rening är att det finns risk för lustgasbildning eftersom nitrifikationen och denitrifikationen sker i samma bassäng. Lustgas bildas under denitrifikationen om syre finns tillgängligt.
- *Filter, markbädd*
Ett filter kan utgöras av en biobädd med en yta där mikroorganismer kan växa på. Lakvatten kan tillföras ovanifrån eller pressas genom filtret underifrån. Vid aerob miljö i bädden sker nitrifikation och vid anaeroba förhållanden sker denitrifikation. Bädden kan även fungera som ett mekaniskt filter, där suspenderad substans avskiljs. I ett filter sker reningen främst av suspenderat material och metaller. Reduktionen för kväve liksom för organiskt material är begränsad. Problem som kan uppstå med filter är främst igensättning på grund av fällning eller fastläggning.
- *Kemisk fällning*
Behandling med kemisk fällning renar lakvattnet från metaller och nedbrytbart material. Principen är att till lakvattnet tillsätta fällningskemikalier så att föroreningar fälls ut och bildar ett slam. Exempel på fällningskemikalier är aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$) och järnklorid ($FeCl_3$). Processen är starkt pH-beroende och kräver ett högt pH för att flockning ska ske. Då pH är högt kan kväve drivas av som ammoniak.
- *Återpumpning till deponin*
Största orsaken till att recirkulera lakvattnet tillbaka till deponin är att påskynda nedbrytningen av avfallet och därmed erhålla en ökad produktion av deponigas. Metaller kan fastläggas i deponin genom sulfidutfällningar (sker endast i metanogena fasen) och kväve avskiljs genom denitrifikation. Då stora mängder lakvatten recirkuleras kan dock en urlakning av föroreningar ske. Genom avdunstning kan mängden lakvatten reduceras. Lakvatten som återpumpas till en deponi i metanogen fas renas inte ytterligare på grund av att föroreningar i vattnet redan brutits ned anaerobt i deponin. Däremot kan det ge resultat att pumpa lakvatten från yngre delar av deponin till äldre, som befinner sig i metanfasen, där anaeroba förhållanden gynnar metallsulfidbildning samt denitrifikation.
- *Bevattning, Mark- växtsystem*
Bevattning av växter reducerar mängden lakvatten genom både avdunstning från marken och växtytor samt genom växternas evapotranspiration. Begränsad reduktion av främst kväve sker genom att växterna använder detta som näringsämne för tillväxt. Även biologisk nedbrytning av organiskt material äger rum, men dock ingen avskiljning av metaller. Bevattning sker under den varma delen av året och den växttyp som det funnits fungera bäst för är energiskog.
- *Våtmark, rotzonssystem*
En våtmark definieras om ett område där vatten under stor del av året finns nära, i, precis under eller över markytan. Lakvattentillförsel kan ske antingen som ytavrinning

eller genom att vattnet perkolerar genom ett rotzonssystem. Genom rotzonssystemet blir marken luftad genom växternas rötter, som även bildar kanaler för vattnet att rinna i. En våtmark kan även anläggas syrefri. En kombination av först landväxter och därefter vattenväxter är fördelaktigt vid reningen. Våtmarken filtrerar bort större partiklar och i ett syresatt system omvandlas ammonium till nitrat. Även metaller kan avskiljas genom utfällning och adsorption. Problem som kan uppkomma är att flyktiga organiska föreningar avgår till luften samt att rotzonen sätts igen.

- *Infiltration*

Infiltration till marken renar lakvattnet från ammonium genom nitrifikation. BOD och järn avskiljs genom fastläggning. Här förlitar man sig på att de naturliga processer som sker i marken ska ta hand om inkommande föroreningar. Denna metod är svår att utvärdera och reningen beror i hög grad på markens sammansättning, temperatur, lakvattnets konduktivitet m.m. Tillsammans med att man inte vet hur mycket grundvatten som inverkar och ej heller känner systemets utsläppspunkt, gör det svårt att bestämma reningskapaciteten.

Reningstekniker som inte är så vanligt förekommande i Sverige är omvänd osmos och biologiskt filter (Eriksson, 2005).

2.2.4. Högbytorp avfallsanläggning

Det lakvatten som användes i denna studie kom från Högbytorps avfallsanläggning, som ägs av Ragn-Sells Avfallsbehandling AB och ligger fyra mil nordväst om Stockholm. Kretsloppsanläggningen tar årligen emot ca 600 000 ton avfall (Högbytorps informationsblad).

Deponin på Högbytorp är en traditionell, blandad MSW (Municipal Solid Waste) -deponi av en typ som inte längre är möjlig för avfallsdeponering i EU, utan är på väg att ersättas av ökad materialåtervinning och förbränning för energiutvinning. Till skillnad från andra typiska kommunala blandade deponier i Sverige har deponin i Högbytorp betydligt mer tyngdpunkt på industri-, bygg- och rivningsavfall. Deponin har zoner i olika stadier av nedbrytning, där den totalt dominerande fasen är den metanogena, en anaerob fas vars rötning (organisk nedbrytning) genererar metangas. Metangas är en stark växthusgas som måste samlas in av miljöskäl (Ågren, S. pers. medd.).

Deponering av blandat avfall kommer att vara förbjudet i hela Europa efter 2008. Med anledning av detta har en ny, EU-godkänd deponi anlagts i Högbytorp, där avfallet inte får blandas som i den äldre deponin. I Sverige är det redan förbjudet att deponera organiskt avfall samt brännbart material. I den nya deponin fångas lakvattnet upp genom en bottenlinje av plast (Ågren, S. pers. medd.).

Under 1976-1999 sändes allt lakvatten till Käppala reningsverk på Lidingö. En lokal vattenbehandling startades år 2000, vilken innebär att lakvattnet behandlas i ett ca 70 000 m³ stort bassängsystem med kraftig luftning, bakteriell nedbrytning och eftersedimentation av partiklar (www.rss-fukia.se). Bottenmaterialet i den gamla deponin består av naturlig eller ditlagd lera av 1 – 2 meters tjocklek (Åberg, S. pers. medd.). Lakvattnet samlas upp genom dräneringsrör i botten av deponin för att sedan ledas till lakvattenbehandlingen genom täckta diken. Det leds först in i en uppsamlingsdamm där lukt elimineras till viss del. Därefter går det ut i en stor utjämningsdamm varifrån det pumpas över till den luftade dammen på 14 500 m³. I den luftade dammen sker nitrifikation och ammoniumkväve omvandlas till nitratkväve.

Efter luftningsdammen leds vattnet till en sedimenteringsbassäng som rymmer 2500 m³. Syftet med denna är att vattnet ska renas från metaller (främst järn och mangan) genom sedimentering (Eriksson, 2005). Reningen fungerar under den varma årstiden (Ragn-Sells, www.rss-fukia.se). En ny lakvattenrening ska anläggas i Högbytorp, där istället för en utjämningsdamm, ska lakvattnet ledas direkt till reningsbassänger för förbättrad kvävebehandling. Då har vattnet ännu sin naturliga värme kvar, vilket gynnar bakterierna som bryter ned föroreningarna (Åberg, S. pers. medd.).

Varje år genererar deponin omkring 100 000 m³ lakvatten. Under maj till september används det behandlade vattnet bl.a. till bevattning av salix, gräs eller skog i området; ett s.k. markväxsystem. Växterna tar upp näringsämnen från det kväverika lakvattnet och dessutom kan organiska föreningar brytas ned i marken (Högbytorp informationsblad).

Från Högbytorps miljörapport från 2003 hämtas medelvärden på lakvattendata över året samt av svenska myndigheter utfärdade riktvärden som gäller för tungmetallerna (tabell 1).

Tabell 1 Medelvärden och riktvärden för tungmetaller i lakvatten från Högbytorp 2003

Metaller	Medelvärde (µg/l)	Myndigheternas riktvärden för Högbytorp
Bly	20	50
Kadmium	0,6	1
Koppar	34	200
Krom	91	50
Kvicksilver	< 0,1	10
Nickel	380	50
Zink	195	500

2.3. TUNGMETALLER

2.3.1. Allmänt

En tungmetall är definierad som en metall eller legering som har en densitet större än 5 g/cm³, vilket innebär att de flesta metalliska grundämnena är tungmetaller. Exempel är krom, mangan, järn, kadmium, nickel, koppar, zink, volfram, guld, silver, kvicksilver och bly. Tungmetaller i miljösammanhang förknippas ofta med giftighet, där främst kvicksilver, bly och kadmium har stora miljöeffekter. Dock är många tungmetaller viktiga för uppbyggnaden av biomolekyler som enzymer och proteiner. Järn och zink är exempel på essentiella tungmetaller för bl.a. människan och även växter behöver vissa tungmetaller för att överleva (www.ne.se).

Naturvårdsverket har utvecklat bedömningsgrunder för vissa metallers effekter på sjöar och vattendrag, utifrån koncentrationer. Dessa visas i tabell 1 i bilaga 1 (Öman, 2000b).

Koncentrationen av en viss metall i naturvatten bestäms ytterst av metallens löslighet av dess hydroxid- och karbonatsalter. För många metaller är dessa salter tillräckligt svårslösliga för att hålla metallkoncentrationerna under 0,1 mg/l, förutsatt att vattnet har pH nära 8. Ett lägre pH (t.ex. orsakat av försurning) kan innebära förhöjda metallkoncentrationer i vattnet (Pagenkopf, 1978).

Med undantag för starkt förorenade jordar så är metallkoncentrationerna lägre än vad man skulle kunna förvänta sig utifrån metallhydroxiderna och metallkarbonaternas löslighet. Detta beror på att metalljonerna framför allt binds till organiskt material och oxidtyper (Berggren Kleja, pers. medd.). Tungmetaller binder starkare till negativa ytor ju högre pH är. Tungmetallers löslighet minskar då oxid-, karbonat- och hydroxidutfällningar bildas då oxiderande till svagt reducerande förhållanden inom neutralt till svagt alkaliskt pH råder. Detta beror på att de bildade mineralerna fungerar som absorbenter eller medfällningsmatriser för tungmetaller. Om tillräckligt med svavel finns tillgängligt kan metallsulfider falla ut under reducerande förhållanden. Allmänt kan sägas att tungmetallers löslighet minskar vid övergång från sura till alkaliska förhållanden. Vid komplexbindningar kan metallen däremot förekomma som negativt laddade joner, vilket leder till en ökning av lösligheten. För att begränsa metallens rörlighet bör man undvika oxiderande miljöer med lågt pH och låga halter organiskt och material och svavel (Flyhammar, 1998).

Kadmium, nickel och zink är de tungmetaller som har störst mobilitet i mark och grundvatten (Christensen et al. 1996).

2.3.2. Nickel (Ni)

Nickel förekommer endast i oxidationsformen +2. Nickel beter sig likt zink, men den bildar starkare komplexer med organiska grupper och kan till viss del jämföras med koppar (Leeper, 1978).

I laboratorietester har nickel uppvisat mycket hög akut toxicitet för vissa akvatiska organismer, däribland alger. Nickels beteende i naturen och dess biotillgänglighet beror bl.a. på pH, redoxpotential, jonstyrka, organisk halt i marken samt vilken typ av nickel som är närvarande (Öman, 2000a). Nickel är en essentiell metall för högre växters enzymfunktion (Brady et al., 1999). Det används inom ytbehandling och som legeringsämne i stål (Öman, 2000a) och förekommer även i batterier och i emissioner vid förbränning av fossila bränslen. Nickel kan orsaka lungcancer hos människa och är giftig för fiskar och växter (Brady et al., 1999).

2.3.3. Koppar (Cu)

Vittring av olika mineral (t.ex. malakit) kan ge låga koncentrationer av koppar i naturvatten. Förhöjda halter koppar beror främst på läckage från växtgödningsmedel, gruvor samt korrosion av ledningar. Kopparjoner förekommer i formen Cu(II) (Pagenkopf, 1978).

Koppar är essentiell för bl.a. växters fotosyntes och respiration (Brady et al., 1999). Koppar är bioackumulerbart i växter, toxiskt för akvatiskt liv och varmblodiga djur. Koppars förekomstform i en vattenlösning avgör toxiciteten och bestäms bl.a. av vattnets hårdhet och salthalt och närvaro av ligander som humus. Enligt Livsmedelsverket är den övre gränsen för hälsorelaterade värden för koppar i vatten ca 2 – 3 mg/dag för vuxna. Medianvärde för koppar i svenskt dricksvatten är 0,6 mg/l. Förhöjda halter kan förekomma, vilket förmodligen beror på korrosion av kopparledningar (www.slv.se).

Koppar binder starkt till organiskt material. I normala fall transporteras koppar i marken komplexbundet till lösta organiska föreningar (framför allt humusföreningar). Sådana koppar-komplex är mycket mindre toxiska än den fria kopparjonen (Leeper, 1978).

Koppar förekommer i varmvattenberedare och som ledningsmaterial i många hus, men även som taktäckningsmaterial. Industriellt används det främst vid kretskortstillverkning och som legeringsämne (Öman, 2000a).

2.3.4. Zink (Zn)

För de flesta organismer är zink en essentiell metall och nödvändig för t.ex. växters fröproduktion (Brady et al., 1999) men den kan vara toxisk i för höga koncentrationer. Akvatiska organismer är speciellt känsliga. Zink bioackumuleras i organismer men bedöms inte som biomagnifierbart. Zink uppvisar en mycket hög toxicitet för akvatiska organismer, men biotillgängligheten och toxiciteten beror på pH, koncentrationen ligander i vattenlösningen etc. Zink har misstänkts kunna orsaka gentoxiska effekter och zinkkromater har troligtvis cancerogena effekter (Öman, 2000a) men det är däremot ovanligt med negativa effekter för zink hos människa, då zink är för oss ett essentiellt näringsämne. Zink är däremot giftigt för fiskar och växter (Brady et al., 1999).

Zink används främst som korrosions skydd på t.ex. lyktstolpar, cykelställ, stuprör och bilkarosser. Man finner därför zink i både dagvatten och avloppsvatten från ytbehandlande industrier (Öman, 2000a).

Zink är en essentiell spårmetall och vars förekomst i naturvatten förklaras av vittring från mineral (t.ex. zinkblände), galvaniserade rör och utsläpp från gruvindustrier (Pagenkopf, 1978).

2.3.5. Kadmium (Cd)

Kadmium är nära besläktat med zink och hittas i naturen där zink finns. Kadmiumjoner förekommer i formen Cd^{2+} . I vatten som inte är förorenade av kadmium, ligger koncentrationen under 1 ppb. Människor exponeras för kadmium via mat, vatten och luft, där mat är den största källan (Friberg et al., 1971).

Kadmium är toxiskt i låga halter. Kemikalieinspektionen har bedömt kadmium som miljöfarligt p.g.a. dess ackumulerbarhet och toxicitet för akvatiskt liv och för varmblodiga djur (Kemikalieinspektionen, 1989). Kadmium kan ge upphov till hjärt- och njursjukdomar samt benskörhet hos människor och är även giftigt för djur, fåglar, fiskar och växter (Brady et al., 1999).

Användningen av kadmium är i stort sett förbjuden idag p.g.a. dess giftighet, men förekommer till viss del i fotografisk film. Avloppsvatten från bilvårdsanläggningar kan innehålla kadmium (Öman, 2000a) och det ingår även i färger och batterier (Brady, et al., 1999).

2.3.6. Bly (Pb)

Bly förekommer i vattenmiljö framför allt som komplexbundet eller adsorberad till partikulärt organisk material och sediment. Även lösta humusföreningar komplexbinder bly starkt. Blyets biotillgänglighet (och därmed toxicitet) beror bland annat på vattnets hårdhet, salthalt samt halten löst humus. Koncentrationen av bly i lakvatten kan öka från den sura fasen till den metanbildande fasen i deponin (Öman, 2000a).

Akut förgiftning av bly kan ge järnbrist hos människa och kan också orsaka fosterskador vid endast måttlig exponering hos gravida kvinnor (Öman, 2000a). Det kan även ge upphov till hjärnskador och kramper hos människa och är giftigt för alla levande organismer utom växter

(Brady et al., 1999). Bly har flera förekomstformer och de organiska formerna bedöms som hälsofarliga och mycket giftiga. Oorganiska blyföreningar bedöms som hälsoskadliga enligt Kemikalieinspektionen (1989). Pb^{2+} i jord blir mer inaktivt ju högre pH är och hålls hårt kvar i jorden (Leeper, 1978).

Bly används idag framför allt i bensen, färg och batterier men även som legeringsämne i stål (Öman, 2000a). Förbränning av fossila bränslen som olja och kol ger upphov till blyutsläpp (Brady et al., 1999).

2.3.7. Kvicksilver (Hg)

Många oorganiska former av Hg(II) är olösliga, medan däremot organiska föreningar såsom metylkvicksilver (CH_3Hg^+) och dimetylkvicksilver är lösliga och stabila i vattenlösning (Pagenkopf, 1978).

Kvicksilverjonen hålls hårt kvar i jord och absorberas inte av växter. Det kvicksilver som cirkulerar i sjösystemen tycks vara adsorberat på partikulärt material (Leeper, 1978). Kvicksilver i naturen förekommer i mycket låga halter. Medianvärdet i grundvatten är 0,001 $\mu\text{g/l}$ och det hälsorelaterade gränsvärdet är enligt Livsmedelsverket 1 $\mu\text{g/l}$. Kvicksilver bioackumuleras i näringspyramiden, men det tycks inte som om det är någon större skillnad mellan känsligheten hos alger, kräftdjur, groddjur eller fisk. Organiskt kvicksilver uppvisar toxicitet vid 10-100 gånger lägre halter än oorganiskt kvicksilver (Öman, 2000a). Kemikalieinspektionen (1989) har bedömt kvicksilver som miljöfarligt p.g.a. dess toxicitet för akvatiska och varmblodiga djur. Kvicksilver kan ge upphov till nervskador hos människa (Brady et al., 1999). Kvicksilvers hälso- och miljöfarlighet beror på om det förekommer i organisk eller oorganisk form. Om kvicksilverhalterna i lakvatten förekommer i organisk form kan det akvatiska livet påverkas negativt, men oorganiskt kvicksilver kan omvandlas till organiskt i recipienten och därefter tas upp av organismer.

Kvicksilver används i termometrar och batterier och ingår även i tandfyllningsmedlet amalgam. Det ingår även i vissa kemiska analyser och finns i kvicksilverströmbrytare. Förbränning av fossila bränslen samt avfallsförbränning och krematorier bidrar till kvicksilverutsläpp till luften (Öman, 2000a).

2.3.8. Krom (Cr)

Krom förekommer naturligt i naturvatten i tre olika oxidationsnivåer; +2, +3 och +6 (Pagenkopf, 1978). De vanligaste förekomstformerna är trevärt krom, Cr(III) och sexvärt krom, Cr(VI). Vilken av dessa former som är vanligast i ett avfallsupplag beror bland annat på syrehalten, där en hög syrehalt gynnar uppkomsten av Cr(VI) som är mer lösligt än Cr(III). Oxidation av Cr(III) till Cr(VI) sker ofta mycket långsamt. En annan faktor som påverkar förekomstformen är pH. Om Cr(III) förekommer som kromhydroxid har den en mycket låg löslighet vid $\text{pH} > 6$. Denna form binds också mycket starkt till organiskt material. Vid närvaro av järn minskar lösligheten ytterligare p.g.a. samfällning med järnhydroxid. Cr(VI) har mycket högre löslighet än Cr(III) i hela pH-området. Reduktion av Cr(VI) till Cr(III) sker vid låg redoxpotential och går snabbt vid låga pH men betydligt långsammare vid neutrala och höga pH (Öman, 2000a).

Vilka koncentrationer av krom som är toxiska beror i hög grad på förekomstformen. Cr(VI) är betydligt giftigare än Cr(III) och det är därför av betydelse att bestämma i vilken form krom föreligger för att eventuellt reducera detta element vid behandling av lakvatten. Krom är enligt Kemikalieinspektionen (1989) bedömt som bioackumulerbart samt toxiskt för akvatiskt

liv och varmblodiga djur. Dessutom är Cr(VI) cancerframkallande (Öman, 2000a). Krom har en mutagen effekt hos människa, men är även ett essentiellt näringsämne. Det är även giftigt för varmblodiga djur och fiskar (Brady et al., 1999).

Krom används på grund av sitt korrosionsskydd inom en rad former av ytbehandling, samt även som legeringsämne i rostfritt stål (Öman, 2000a).

2.4. FILTERRENING

2.4.1. Allmänt

Med filterrening av förorenade vatten, t.ex. lakvatten, menas att man på något sätt samlar ihop vattnet, leder det genom filtret och sedan släpper det vidare antingen till vidare rening eller släpper ut det för att så småningom hamna en recipient. Reningen i filtret sker genom antingen mekanisk, kemisk eller biologisk rening eller en kombination av dessa. I denna studie behandlas processerna i den kemiska reningen. Beroende på kraven man har på reningen eftersträvas olika krav på filtermaterial. Materialet måste finnas i tillräckligt stor mängd till en relativt låg kostnad. Det är en fördel om det finns naturligt eller är en restprodukt från industrier (t.ex. slagg). Innehållet av toxiska ämnen ska vara lågt och det är bra om materialet kan återanvändas eller slutförvaras på ett vettigt sätt (Bengtsson, 2003).

2.4.2. Påverkan av DOC

I det filtrerade lakvattnet består den organiska delen av löst organiskt material, DOC (Dissolved Organic Carbon). Löst organiskt kol brukar definieras som det organiska materialet som passerar genom ett 0,45 µm filter (Berggren Kleja, pers. medd.). Det består bl.a. av humus (som har en hög molekylvikt) och andra kolföreningar och bidrar till vattnets bruna färg. Lösta humusämnen har humussyror samt karboxyl- och hydroxidgrupper som kan binda metaller. DOC spelar också en viktig roll i reduktions- och oxidationsreaktioner.

Grundvatten har oftast en DOC-halt på 1 – 2 mg/l, men i vissa områden kan halten vara mycket högre. Perioder med höga vattenstånd eller mycket regn kan öka halten DOC i grundvattenzonen, speciellt i jordbruksområden eller på våren då den mikrobiella aktiviteten är låg. Grundvatten som är kontaminerat med höga halter löst organiskt material från deponier kan ha DOC-halter på 10 – 100 mg/l (www.science.uottawa.ca).

Organiskt material styr lösligheten av vissa metallkationer i jorden genom att bilda komplex med dem. Dessa komplex har en viss kovalens och den bildade bindningen påverkas starkt av både metallens kemiska egenskaper samt den organiska beståndsdel. Ett högt pH bidrar till att det organiska materialet får en ökad negativ laddning och kan därmed binda fler kationer (McBride, 1994). Vatten med hög jonstyrka och hög koncentration av konkurrerande kationer har en negativ effekt på förmågan för DOC att bilda komplex med metaller. DOC har visat sig kunna bilda komplex med bl.a. koppar, bly, krom, kadmium, nickel och zink.

Komplexbildningen påverkas av metallkoncentrationen i lösningen och minskar med höga halter metaller (i storleksordningen mg/l) men är hög vid låga koncentrationer (i storleksordningen µg/l) (Christensen et al., 1996).

Förutom kväve i olika former innehåller lakvatten i allmänhet höga halter DOC. Jonsson (1999) analyserade lakvatten från Högbys torps avfallsanläggning och fann att halten DOC uppgick till 400 mg/l. Jonsson visade att höga halter DOC i lakvatten ökade den totala lösligheten av tungmetaller (särskilt krom) genom bildandet av lösta organiska komplex.

Närvaron av DOC försvårar därmed avskiljningen av tungmetaller vid filterrening med mineraliska material p.g.a. komplexbildningen konkurrerar med de reaktiva filterytorna.

2.4.3. Reaktiva filter

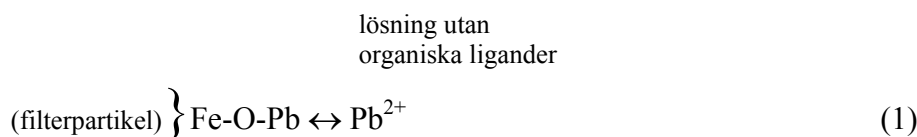
Reaktiva filter har ytor där fastläggning av joner kan ske med olika kemiska processer. För reaktiva filter är viktiga egenskaper bl.a. hög sorptionskapacitet, stor specifik yta, och en lämplig hydraulisk konduktivitet (Bengtsson, 2003).

2.4.4. Processer

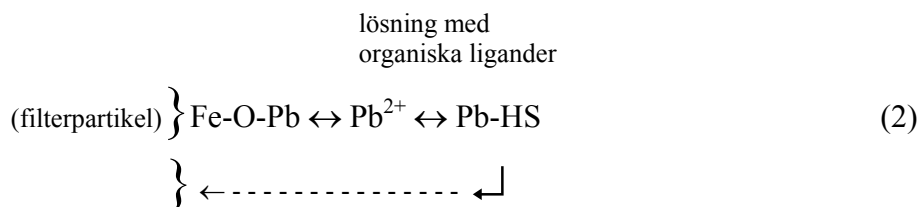
Vid rening av tungmetaller med hjälp av reaktiva filter, som avskiljer lösta former i ett förorenat vatten, finns olika kemiska processer som är aktiva. De viktigaste är jonbyte, kemisorption (ytkomplexbildning) och mineralutfällning. Den totala avskiljningen kan benämnas sorption, det vill säga summan av alla aktiva avskiljningsmekanismer (Bengtsson, 2003). Generellt kan sägas att den process som ger den lägsta lösligheten reglerar koncentrationen av tungmetaller (McBride, 1994).

- **Ytkomplexbindning**

Ytkomplexbildning är den process som troligen reglerar lösligheten för tungmetaller vid rening med reaktiva filter, p.g.a. den ger en låg löslighet i förhållande till jonbytesprocesser (McBride, 1994). En enkel konceptuell modell över ett reaktivt filters sorption av tungmetaller från en lösning utan ligander kan beskrivas enligt reaktion 1.



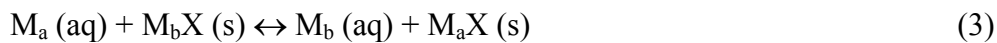
Här exemplifieras jämvikten med bly, där blyjoner i lösning binder till en oxidytta (här järnoxidytta) på filtermaterialet. Om lösningen istället innehåller organiskt material kan blyjonerna i lösningen, förutom att binda till oxidytorna på filtermaterialet, även bilda lösliga komplex med organiska ligander, t.ex. i form av lösta humusämnen (HS) (reaktion 2). Det uppstår alltså en konkurrens mellan bindning till oxidytorna på filtret och komplexbildning med humusämnena, som är negativt laddade makromolekyler. Många tungmetaller bildar starka komplex med organiskt material, däribland bly. Det finns även en möjlighet att humuskomplexen i sin tur kan binda till ytan, vilket illustreras som en streckad pil i jämviktsekvation 2.



- **Jonbyte**

Jonbyte (elektrostatisk bindning) innebär att metaller som är bundna till ytan byts ut mot andra metaller i lösningen, vilket kan ske då lösningens sammansättning ändras. Den elektrostatiska bindningen vid jonbyte ökar med valensen och radien på jonen

men är betydligt svagare än ytkomplexbindningen. Ekvation 3 beskriver jonbytesprocessen där M_a och M_b står för två positivt laddade metalljoner och X representerar en negativt laddad kolloid (McBride, 1994):



- **Utfällning av fasta faser**

Metaller kan fällas ut som metallsalter och bilda fasta faser. Ett metallsalt står i jämvikt med de lösta jonerna enligt reaktion 4 (McBride, 1994). Metalljonen betecknas M^{x+} och anjonen med A^{y-} . Det bildade metallsaltet betecknas M_yA_x . Bokstäverna x och y är heltalskonstanter.



Lösligheten bestäms av metallsaltets löslighetsprodukt, K_{so} , som är jämviktskonstant för reaktionen. K_{so} definieras i ekvation 5 där $\{ \}$ betecknar aktiviteter.

$$K_{so} = \{M^{x+}\}^y \{A^{y-}\}^x \quad (5)$$

Produkten av anjon- och katjonaktiviteten i en specifik lösning kallas för jonaktivitetsprodukt, IAP. För att utröna om en fast fas bildas i en aktuell lösning jämförs IAP med K_{so} . Om kvoten IAP/K_{so} är större än 1 råder övermättnad i lösningen och saltet M_yA_x fälls ut. En kvot mindre än 1 innebär undermättnad av saltet och därmed sker ingen utfällning. Vid höga jonaktiviteter har karbonater, hydroxider och oxider lägst K_{so} för tungmetaller och därmed störst möjlighet att bilda fasta faser. Bildandet av metallsalter kan ske vid lägre metallkoncentrationer ju högre pH är. Detta beror på att koncentrationen av OH^- och CO_3^{2-} ökar med ökande pH (McBride, 1994).

2.4.5. Mineralbaserade filtermaterial i denna studie

Kalciumoxiddopad masugnslag

Slagg är en produkt som uppstår vid olika typer av metallurgiska reaktioner. Slaggen består huvudsakligen av oxider, där silikater är vanligt förekommande. Slagg bildas som en restprodukt vid järnframställning, men används även som råvara för annan industri, bl.a. cementtillverkning och vägfyllnad. Då slaggen innehåller fosfor (från basisk ståltillverkning) används den som gödningsmedel (Nationalencyklopedin).

Eftersom det finns svavel i järnmalm som man inte vill ha med i det rena stålet, hettar man som ett första steg upp malmen i masugnar. Processen sker under reducerande förhållanden. Kalcium tillsätts vid en hög temperatur och binder till sulfiderna, vilket leder till att kalciumsulfid fälls ut och hamnar i slaggen. I rumstemperatur är kalciumsulfid lösligt, vilket innebär att det löses ut i vattnet (Gustafsson, J. P., pers. medd.).

Från masugnslag kan produkterna hyttsand och hyttsten erhållas. Då den smälta masugnslaggen snabbkyls (granuleras) i vatten fås hyttsand, en lätt glasig, amorf sandliknande produkt. Hyttsanden har s.k. latent bindningsegenskaper, vilket innebär att den efter malning och aktivering med t.ex. kalk, stelnar som cement och används även som råvara inom cementindustrin. Hyttsanden är lätt; den har en volymvikt på ca 1,1 ton/m³, vilket tillsammans med dess hållbarhet gör att den brukas som vägmaterial. Om slaggen istället får

svalna i luften utvinns hyttsten, ett material med andra egenskaper än hyttsanden (www.merox.ssab.se).

Snabbkyld masugnsslagg (hyttsand) har i tidigare studier (Dimitrova et. al, 1998) visat sig kunna sorbera bly upp till 98 % av ingående koncentrationer, där pH styr sorptionsprocesserna: ett ökat pH ger en ökad sorption. Åberg (2001) testade hyttstens kapacitet att rena lakvatten rikt på organiskt material från tungmetaller och resultaten visar att höga pH och hög halt organiskt material minskar metallernas sorption till slaggen. Däremot visar Dimitrova (1996) att vid sorptionen för luftkyld slagg (hyttsten) vid skakförsök ökar med pH. Tungmetallerna koppar, zink och bly testades i pH-intervallet 4 – 9 och slaggens kornstorlek var 0,0063 – 0,25 mm.

Den luftkylda slaggens kapacitet att utbyta kalciumjoner, dvs. sorptionseffektiviteten, ökar då slaggen har en kristallin struktur. Sorptionen av metaller beror av lösligheten och hydrolys av kalcium- och aluminiumsilikater i slaggen. Sorptionen påverkas av olika processer, bl.a. jonbyte och utbyte av kalciumjoner i slaggen mot metalljoner i lösning samt bindning till slaggytan med hydrolyserade metaller (Dimitrova et al. 2000).

Slagg innehåller silikatmineral och sulfider. Det dominerande silikatmineralet i slagg är åkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). I tabell 4 visas beståndsdelarna i masugnsslaggen (Bockgård, 1999).

Tabell 4 Slaggens beståndsdelar. Halterna är i procent där inget annat anges.

Ämne	Halt (%)
CaO	34,0
MgO	14,8
SiO ₂	35,9
Al ₂ O ₃	11,3
S	1,2
V	0,042
Fe	0,2
Zn	< 1 ppm
Cu	< 2,2 ppm
Cd	< 0,01 ppm

Dimitrova (1996) har visat att slaggens höga avskiljningskapacitet beror på bildandet av svårslösliga silikater på sorbentens yta.

För slaggen gäller att tre mekanismer är möjliga vid sorption på materialets ytor (Gustafsson, 2001):

- Utfällning av metallhydroxider
- Bindning till aktiva silanolgrupper (Si-OH), på samma sätt som till vanliga oxider. För silanolgrupperna kan elektrostatiskt bindning (katjonbyte) ske redan vid låga pH, eftersom de har negativ ytladdning redan vid pH 3.
- Bildning av svårslösliga sulfider, eftersom oxidation av reducerat svavel i slaggen inte sker på en gång.

Den troligaste avskiljningsmekanismen av de tre ovanstående är den sista; att metallen bildar sulfidutfällningar. Reaktionsformeln kan illustreras enligt reaktion 6.



Förutom sulfidutfällningar kan även bindning till silanolgrupper ske. Reaktionen kan beskrivas enligt ekvation 7. Denna reaktion sker endast vid höga pH-värden eftersom syret i silanolgruppen endast svagt binder metaller (Berggren Kleja, D. pers. medd.).



Järnoxidtäckt natursand

Den järnoxidtäckta sanden innehåller järn och mangan på ytan. Mineralen götit (FeOOH) dominerar sannolikt. De avskiljningsmekanismer som är troliga här är att metalljonerna binder antingen till järnhydroxider eller till manganhydroxider som sitter på materialets yta (se ekvationerna 8 och 9). Även här frigörs vätejoner vid bindningen, vilket betyder att bindningsstyrkan ökar med ökande pH.



Olivin

Oliviner är ösilikater, en grupp bergartsbildande mineraler där magnesium och järn är oktaedriskt koordinerade med syreatomer. Geokemiskt är de viktigaste mineralen i olivingroupen forsterit (Mg_2SiO_4) och fayalite (Fe_2SiO_4), vilka tillsammans bildar en serie mineral som gemensamt kallas olivin, som har sammansättningen $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$, där järn och mangan förekommer i varierande mängd. De Mg-rika olivinerna förekommer mest i basiska bergarter och de Fe-rika i medelsura och sura vulkaniska bergarter. Oliviner är mineral med hög vittringsförmåga som har en stark fysikalisk struktur. De oktaedriska katjonerna på ytan (Mg^+ och Fe^{2+}) har en potentiell mobilitet. Fe^{2+} oxiderar lätt till Fe^{3+} medan Mg^{2+} kan binda till hydroxidgrupper (OH-grupper). När dessa oktaedriska katjoner försvinner från ytan ökar upplösningen av kisel tetraedrar, vilket innebär att ytan exponeras för ytterligare kemiska reaktioner (Huang, 1982). Materialet är alltså ytreaktivt, vilket är skälet till att den ingår i denna studie för reaktiva filter. Vanliga användningsområden för olivinerna är som slaggbildare vid råjärnsframställning och som flussmedel för att sänka viskositeten i ett material vid t.ex. keram- och glasframställning (Nationalencyklopedin, 2002). Olivin har en karakteristisk olivgrön färg.

Den dominerande avskiljningsmekanismen för olivin är sannolikt bindning till silanolgrupper (reaktion 10).



Nefelin

Nefelin är ett bergartsbildande mineral med sammansättningen $(\text{Na, K})\text{AlSiO}_4$ och är en s.k. fackverksilikat. Nefelin tillhör gruppen fältspatersättare. Det förekommer endast i kvartsfria magmatiska bergarter. Nefelin används liksom olivin inom glas- och keramikindustrin, men även för aluminiumframställning. Mineralen förekommer främst på Kolahalvön och Uralbergen, men hittas även i Sverige, bl.a. i Almunge, Uppsala län (Nationalencyklopedin, 2002).

Den dominerande avskiljningsmekanismen är liksom för olivin sannolikt bindning till silanolgrupper (reaktion 10).

3. MATERIAL OCH METODER

3.1. KARAKTERISERING AV LAKVATTEN

3.1.1. Provtagning

Deponilakvatten hämtades i början av september 2004 från Ragn-Sells avfallsbehandling i Högbytorp, där 60 liter vatten togs från en luftad lakvattenbassäng (figur 1). Vattnet förvarades därefter i dunkar av polyeten i kylrum med temperaturen 2 °C.



Figur 1 Luftningsbassängen för lakvatten i Högbytorp.

3.1.2. Filtrering och centrifugering

Allt vatten filtrerades i två omgångar för att avskilja större partiklar och organiskt material som inte var löst. Filtreringen utfördes med hjälp av en pump som skapade undertryck under filtren så att vattnet lättare kunde filtreras. Lakvattnet filtrerades först genom ett grövre filter med porstorleken 00H (Munktell filterpapper), för att separera de största partiklarna. För att underlätta denna filtrering centrifugerades lakvattnet i en centrifug (Sorvall) i 15 minuter med varvtalet 3000 rpm. Ytterligare en filtrering gjordes med ett finare filter som släpper igenom partiklar mindre än 0,45 µm (Schleicher & Schuell membranfilter, diameter 50 mm). De partiklar (metaller, löst organiskt material m.m.) som fanns i vattnet efter de båda filtreringarna ansågs vara i löst form. Den finare filtreringen innebär även att mängden bakterier reducerades i det slutfiltrerade lakvattnet.

3.1.3. Analyser

Efter filtreringen analyserades lakvattnet med avseende på:

- pH
- DOC (löst organiskt kol)
- Tungmetallerna kvicksilver (Hg), kadmium (Cd), koppar (Cu), krom (Cr), nickel (Ni), bly (Pb) och zink (Zn)
- Makrokationerna aluminium (Al), järn (Fe), magnesium (Mg), mangan (Mn), kalcium (Ca), kalium (K), natrium (Na), kisel (Si) och ammonium (NH₄⁺)

- Makroanjonerna sulfat (SO_4^{2-}), klorid (Cl^-) och nitrat (NO_3^-)

Mätningen av pH utfördes med en kombinationselektrod (Radiometer Copenhagen PHM 93, Reference pH meter). DOC mättes med totalkolanalytator (Shimadzu TOC-5000 A). För metallanalyserna användes en ICP-MS (Perkin Elmer Optima 3000 DV), vars lägsta detektionsgräns var 0,02 µg/l. Halten anjoner och ammonium mättes med en jonkromatograf (Dionex 2000i/SP). Proven förvarades i polyetenburkar före analys. De prov som analyserades med avseende på metaller surgjordes med supra-pur salpetersyra (HNO_3) till koncentrationen 1 %. Detta gjordes för att inga metaller skulle fastna på polyetenburkens kanter, utan fortfarande befinna sig i lösning. Vid tolkningen av resultaten justeras metallkoncentrationerna med hänsyn till den tillsatta mängden syra.

Alkalinitet

Lakvattnets alkalinitet analyserades med saltsyratitrering där 0,1 M HCl titrerades ned i 25 ml lakvatten, tills pH 5,4 uppnåddes. Under hela titreringen bubblades kvävgas ned i behållaren som även var under omrörning. Kvävgasen tillsattes för att få bort eventuell koldioxid som bildades. Den åtgångna mängden saltsyra gav ett mått på alkaliniteten, d.v.s. lakvattnets förmåga att motstå försurning. Alkaliniteten beräknas genom att syrans koncentration multipliceras med volym åtgången syra. Det ger ett värde på hur många mol syra som gått åt vid titreringen, vilket divideras med den volym lakvatten syran titrerades ned i. Detta ger alkaliniteten i mmol/l.

3.2. FILTERMATERIAL

De filtermaterial som ingick i studien var förhydratiserad masugnsslagg, även benämnd kalciumoxiddopad masugnsslagg eller hyttsand, järnoxidsand, olivin och nefelin. Materialen siktades därför att möjligheten att utföra repeterbara prov ökar. Det underlättar även vid tolkningen av resultaten då materialen jämförs med varandra.

3.2.1. Masugnsslagg

Slaggen tillhandahölls av SSAB Merox AB och torkades först i rumstemperatur eftersom den var fuktig vid leverans. Eftersom slaggen innehöll en varierande kornstorleksfördelning siktades partiklar större än 2,0 mm i diameter bort i en jordsikt. Slaggen siktades sedan ytterligare en gång för att sortera bort partiklar mindre än 0,25 mm. Den återstående slaggen hade alltså en kornstorlek mellan 0,25 – 2,0 mm. Därefter förvarades den i plastburkar.

3.2.2. Järnoxidtäckt natursand

NCC levererade den brunröda järnoxidsanden med kornstorleksfördelningen 0,2 – 8,0 mm angiven. Även i detta fall siktades sanden på samma sätt som för slaggen, så att den slutliga kornstorleksfördelningen blev 0,25 – 2,0 mm.

3.2.3. Olivin

Olivinmineralet kom från North Cape Minerals och bestod av kornstorlekarna 0,5 – 2,0 mm och låg redan inom det önskade intervallet. Därför behövde olivinet inte siktas före användning.

3.2.4. Nefelin

Även nefelinet levererades av North Cape Minerals med beteckningen nefelinsyenit. Den angivna kornstorleksfördelningen var $> 2,12 \mu\text{m}$. Den fina nefelinsanden kunde alltså inte skiktas utan fick användas som den var.

3.3. KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN

3.3.1. Bestämning av materialens pH

Två parallella metoder för pH-mätning av filtermaterialen utfördes. I båda fallen skakades 5 g av varje material med 25 ml vätska. I det ena försöket användes avjoniserat vatten och i det andra 0,01 M CaCl_2 . Därefter mättes pH med en kombinationselektrod.

3.3.2. Röntgendiffraktion

För att studera materialens uppbyggnad och sammansättning lämnades prover (25 g av varje material) in för röntgendiffraktionsspektroskopianalys (XDR). Resultatet tolkas från röntgendiffraktogram, där olika våglängdstoppar visar vilka ämnen som provet innehåller. Dessa analyser gjordes för att verifiera att de material som ingick i studien verkligen var de materialen som antagits. Röntgendiffraktionen ger toppar för de kristallina faserna i materialet. Om materialet innehåller amorfa (icke-kristallina) faser syns dessa inte i analyserna.

3.3.3. Extraktioner av järnoxidsandsanden

För att bestämma innehållet av Fe och Mn i järnoxidsandsandens ytor gjordes två olika extraktioner. Genom att skaka sanden med extraktionsvätskor löses metaller ut i vätskefasen, som sedan analyseras. Eftersom sanden här används till filter, där de reaktiva ytorna interagerar med lakvattnet, ligger intresset i sandens ytor. Därför maldes inte sanden före extraktionen utan samma kornstorleksfördelning som i skakförsöken användes. Extraktionsmedlen ska vara tillräckligt starka för att kunna lösa ut den fastlagda metallen, men inte så starka att de löser upp filtermaterialet. De extraktionsmedlen som användes var natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) och hydroxylväteaminklorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$).

Extraktion med Dithionit

För att få ett mått på den totala mängden järn- och manganoxid i materialet gjordes extraktion med dithionit ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) som aktivt ämne. Dock kan mindre delar av andra järnformer lösas ut, t.ex. organiskt bundet järn. Ett gram prov vägdes in och därefter tillsattes 1 g av saltet natriumdithionit och 12 g av saltet natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Natriumcitratet tillsätts för att undvika utfällning av sulfider, eftersom citrat bildar kelat med metalljoner vilket gör att de håller sig i löst form. 60 ml avjoniserat vatten tillsattes och blandningen skakades sedan över natten. Därefter centrifugerades provet i 10 minuter, med varvtalet 2500 varv/min. Efter filtrering genom 00H-filter förvarade proverna i plastflaskor före analys av mangan och järn. Ett blankprov utan sand behandlades på motsvarande sätt som proven. Blankvärdet drogs sedan bort från analysresultaten för provextrakten. Metoden beskrivs av Bartels och Sparks (1996).

Extraktion med Hydroxylamin

Hydroxylamin löser främst mangandioxid samt andra manganoxider medan den däremot inte löser mangan samutfällt med järnoxider eller järnhydroxider (Anger, 2002). Till att börja med bereddades hydroxylammoniumklorid som utgör extraktionslösningen, vilken bestod av 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ i 0,01 M HNO_3 . Ett gram sand vägdes in i centrifugrör, till vilket sedan 50 ml extraktionslösning tillsattes. Även här gjordes ett blankprov utan sand som deltog parallellt i

försöket. Proven skakades i 30 minuter och centrifugerades sedan i 10 minuter med varvtalet 3000 rpm. De centrifugerade proven filtrerades ned i 100 ml plastflaskor, genom 00H-filtrer. Extrakten förvarades i kylskåp innan de analyserades med avseende på mangan. Värdena från blankprovet subtraherades från provextraktens analysvärden. Metoden utvecklades av Chao (1972).

3.4. BUFFERTKURVOR

3.4.1. Lakvatten

För att få en uppfattning om materialens egna buffertegenskaper, dvs. förmågan att motstå påverkan av syra eller bas, och för att underlätta pH-justeringen i skakförsöken upprättades buffertkurvor över de fyra olika filtermaterialen. Genom att väga in 1 g av varje material och sedan tillsätta en bestämd mängd syra eller bas erhöles olika pH vid olika tillsats. Mätningen av pH gjordes i centrifugrör, där 1 g material, 30 ml lakvatten samt syra eller bas tillsattes. Syran som användes var koncentrerad salpetersyra, HNO_3 och basen var natriumhydroxid (1 M NaOH). Därefter skakades rören i skakmaskin under två dygn, för att de kemiska processer som kan ske under skakningen skulle hinna jämvikta sig. Efter skakningen mättes pH direkt. Hela försöket utfördes vid 8 °C i klimatrum. Önskat pH-intervall för buffertkurvorna var pH 5 – 10.

3.4.2. Natriumnitrat

Parallellt med försöket ovan upprättades även en buffertkurva över materialets egen buffertkapacitet, utan iblandning av lakvatten. Istället användes en kontrollösning bestående av 10 mM NaNO_3 . I övrigt utfördes försöket på samma sätt som ovan. Alla försök utfördes för samtliga fyra filtermaterial.

3.5. SKAKFÖRSÖK

3.5.1. Beredning av tungmetallösning

En standard med kända koncentrationer av tungmetaller bereddades genom att lösa upp metallsalter i avjoniserat vatten. Samtliga tungmetaller tillsattes i form av nitratsalter. Koncentrationen av varje tungmetall var 1,0 mM. Denna höga koncentration valdes för att lättare kunna få önskad halt tungmetaller vid spikning av lakvattnet, som bör ha koncentrationen ca 1 μM för varje tungmetall. De mängder metaller som vägdes upp till stamlösningen visas i tabell 3 i bilaga 1. Beredningen gjordes i 0,5 l vatten och därefter späddes lösningen 20 gånger så att koncentrationen metaller i standardlösningen slutligen blev 50 μM . Vid spikningen av centrifugrören vid skakförsöken togs sedan 0,6 ml av metallstandarderna och 29,4 ml av antingen lakvatten eller natriumnitrat. Det ger en tungmetallkoncentration av ca 1 μM i rören (exklusive de metallhalter som redan finns i lakvattnet).

3.5.2. Skakningen

För att utreda filtermaterialens kapacitet att rena tungmetaller genom adsorption eller utfällning vid olika pH utfördes skakförsök. Dessa är viktiga vid fastställning av de processer som sker då filtermaterialen avskiljer tungmetaller. I skakförsöken eftersträvades pH-värden inom intervallet 5-10.

Metoden i skakförsöken var i princip densamma som för uppförandet av buffertkurvorna, med skillnaden att här tillsattes (spikades) lösningarna med tungmetaller. Ett gram filtermaterial

vägdes in och tillsattes centrifugrören. Därefter tillsattes 29,4 ml natriumnitrat (NaNO_3) och 0,6 ml av tungmetallstandard. Utöver dessa 30 ml tillsattes även olika mängd syra för att justera pH i rören. För varje material testades fem olika pH, där det högsta pH-värdet motsvarade 0 ml tillsats av syra. Centrifugrören skakades sedan i skakmaskin (Heidolph REAX 2) under två dygn vid 8°C i klimatrums för att så långt som möjligt efterlikna verkliga markförhållanden. Vid låg temperatur är även biologiska nedbrytningsprocesser som kan förekomma på lägre nivåer.

Efter 48 timmar centrifugerades rören i 5 minuter med 6000 rpm (Sorvallcentrifug) Därefter togs ca 20 ml prov ut med en spruta och sprutades genom filter (Acrosodic® PF Syringe Filter with 0,8/0,2 μm Supor® Membrane) ner i en polyetenburk. Från denna togs med pipett 9,9 ml prov ut till en ny polyetenburk, där även 100 μl koncentrerad HNO_3 tillsattes. Det ger en syrakoncentration på 1 %. Polyetenburken utan syratillsats analyserades med avseende på TOC och anjoner och den andra på metaller. Mätningar av pH utfördes direkt i centrifugrören.

3.5.3. Analyser

De analyser som utfördes på proverna efter skakförsöket var:

- pH
- Tungmetaller (Hg, Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn)
- Makrokationer (Fe, Al, Mn, Na, Mg, K, Ca)
- DOC
- Anjoner ($\text{SO}_4\text{-S}$, Cl^- , $\text{NO}_3\text{-N}$)

3.6. KOLONNFÖRSÖK

3.6.1. Försöksuppställningen

De två bästa filtermaterialen användes i kolonnförsöket, två kolonner till varje material. Detta gjordes för att kunna jämföra resultaten mellan två likadana kolonner samt för att ha en säkerhetsmarginal om någon av kolonnerna slutade fungera. Kolonnerna bestod av 14,0 cm långa plexiglasrör med en inre diameter på 3,2 cm, vilket ger en tvärsnittsarea på $8,0\text{ cm}^2$. Kolonnerna monterades med ett keramiskt filter (porositet 4) längst ned i botten och ett membranfilter (Versapor 3 μm) ovanpå det. Membranfiltrets funktion är att skapa och bibehålla det undertryck som senare appliceras i kolonnernas botten. Därefter hölls filtermaterialet försiktigt ned, utan att packas eller skakas samman. Kolonnerna fylldes med ca 7 cm av materialet och vägdes. Ovanpå sanden lades ett pappersfilter för att jämna ut flödet av lakvatten och fördela det jämnt i kolonnen. Varje kolonn med respektive provflaska namngavs från A till D. De mängder filtermaterial som användes till varje kolonn visas i tabell 6.

Tabell 6 Kolonnerna och deras innehåll

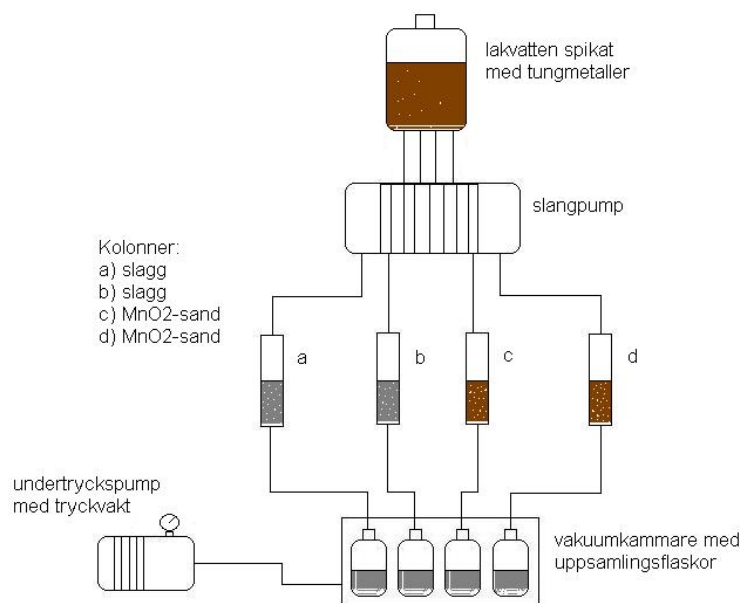
Kolonn	Filtermaterial	Filtrets vikt (g)
A	Slagg	54,07
B	Slagg	55,66
C	FeO	85,86
D	FeO	83,71

Eftersom slaggen har en lägre densitet än den järnoxidsandtäckta sanden, kommer den att väga mindre i kolonnerna för samma uppmätta volym.

Kolonnerna monterades i en ställning och kopplades in till en slangpump (Ismatec IPC-N). Tungmetallspikat lakvatten pumpas upp från plastdunkar genom silikonslangar (2 x 4 mm) till pumpen. De slangar som går genom pumpen är av sorten tygon 1,02 mm med nipplar. Från pumpslangarna av tygon går silikonslangar fram till kolonnerna och även från kolonnerna ner till provflaskorna. Hela försöket utfördes med ett omättat flöde i samtliga kolonner. Därigenom undviks i hög grad att lakvatten rinner utmed kolonnväggarna och inte reagerar med filtermaterialets reaktiva ytor i samma utsträckning som lakvatten som flödar mitt i kolonnen gör. Eftersom tygonslangarna har den minsta diametern bestämmer de flödet genom kolonnerna, tillsammans med pumpinställningarna. Provflaskorna där det genomrunna vattnet samlas upp är av polyeten och står i vakuumbkammare, där luft pumpas ut med en pump som styrs av en tryckvakt som håller trycket på $-0,1$ bar. Provflaskorna och vakuumbkammare visas i figur 2. En schematisk bild av försöksuppställningen med kolonnerna visas i figur 3.



Figur 2 Kolonnförsöket med kolonner (överst), slangpump (mitten) och vakuumbkammare (nederst).



Figur 3 Schematisk bild över kolonnförsöket.

3.6.2. Genomförande

Innan kolonnförsöket startades upp gjordes noggranna testkörningar med enbart pumpen och slangarna i kalibreringssyfte, så att önskat flöde kunde erhållas.

För kolonnerna valdes en försökstid på 30 dagar, där de första 14 dagarna körs med ett lågt flöde: 100 ml/dygn. Resterande 16 dagar ökades flödet till 500 ml/dygn. Med dessa flöden blir ytbelastningen på filtren ca 0,12 m/dygn för det låga flödet och 0,62 m/dygn med det höga flödet. Detta ger en total genomrunnen volym genom kolonner på ca 36 liter lakvatten. Tiden startades från att vattnet runnit genom kolonnerna och de första dropparna hamnat i provtagningsflaskorna. Första provtagningen gjordes efter ett dygn. Sammanlagt togs sex prov ut, tre med det låga flödet och tre med det höga flödet. Alla proven togs på samma tid på dygnet, räknat från dygn 1, enligt följande schema:

- lågt flöde (100 ml/dygn = 0,12 m/dygn): 14 dygn; provtagning dygn 1, 6 och 13
- högt flöde (500 ml/dygn = 0,62 m/dygn): 16 dygn; provtagning dygn 19, 24 och 29

Försöket avslutades efter sista provtagningen. Allt vatten som rann genom kolonnerna vägdes för att kunna beräkna det totala flödet genom kolonnerna. Genomrunnen mängd vatten anges i resultaten som belastning i meter och beräknas genom ekvation 11.

$$Belastning(m) = \frac{Vattenvolym(m^3)}{Area_{kolonn}(m^2)} \quad (11)$$

3.6.3. Provtagning och analyser

Vid de sex provtagningsstillfällena vägdes varje provtagningsflaska för sig, för att därigenom mäta hur mycket vatten som runnit genom kolonnen och bidragit till provet. Direkt vid provtagningsstillfället mättes pH. Cirka 20 ml vattenprov togs ur flaskorna och filtrerades genom samma sorts membranfilter som användes till skakförsöken, ner i en polyetenburk.

Från denna togs i sin tur 9,9 ml prov med en pipett och tillsattes en annan polyetenburk, i vilken även 100 µl koncentrerad HNO₃ tillsattes. Den första polyetenburken analyserades med avseende på anjoner samt TOC och det surgjorda provet på metaller. Proceduren var densamma som beskrivs ovan i skakförsöken, förutom att 500 ml provflaskor användes istället för centrifugrör. De komponenter som analyserades i det av kolonnerna filtrerade vattnet var:

- pH
- Tungmetaller (Hg, Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn)
- Makrokationer (Fe, Al, Mn, Na, Mg, K, Ca, NH₄⁺)
- DOC
- Anjoner (SO₄-S, NO₃-N, Cl⁻)

3.3.4. Porvolymsbestämningar

För slaggen och järnoxidsanden bestämdes den effektiva porvolymsvikten av det vatten som ryms i kolonnerna genom att väga kolonnerna då de fylldes med torrt material och därefter fylla upp en effektiv porvolym vatten. Vattnet dränerades sedan ut med undertryck och kolonnerna vägdes igen. Skillnaden mellan torra kolonner och kolonner efter vattendränning ger ett mått på filtrets vattenhalt, d.v.s. porvolymen vatten.

3.7. KEMISKA JÄMVIKTSMODELLERINGAR I VISUAL MINTEQ

För att studera vilka processer och mekanismer som styr metallavskiljningen i skakförsöken gjordes kemiska jämviktsmodelleringar med hjälp av programmet Visual Minteq 2.30 som är en omarbeting av DOS-programmet MINTEQA2 4.0, gjord av Gustafsson (2000).

Analyserade data över tungmetaller, anjoner, övriga kationer, DOC och pH importerades från Excel in i Visual Minteq. Halten DOC adderas till komponentlistan enligt NICA- Donnan modellen, som är en väl utprövad modell för löst organiskt material. Modellen beskrivs bl.a. av Ge et al. (2005). I beräkningarna antogs att 100 % av DOC var fulvosyror med en kolhalt på 50 %. Före importen justerades metallkoncentrationerna från syran (1 % av volymen) och nitrat- och sulfatkoncentrationerna beräknades utifrån kända värden på nitratkväve och sulfatsvavel. Inga analyser på ammonium gjordes under skakförsöken. Detta grundas på att ammoniumkoncentrationen inte kommer att påverkas av försöket och därmed antas vara lika med ammoniumkoncentrationen i det tillsatta vattnet.

Vid modelleringen undersöks främst följande:

- Metallernas speciering (förekomstformer) i lösningarna (är de organiskt bundna till DOC eller fria?)
- Finns det mineral som reglerar lösligheten (fastläggningen) av någon metall?

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1. KARAKTERISERING AV LAKVATTEN

4.1.1. Metaller, anjoner, pH och DOC

Efter att lakvattnet filtrerats med 0,45 µm filter analyserades olika kemiska parametrar för att bestämma vattnets sammansättning. Resultaten av tungmetallanalyserna visas i tabell 7 och de

övriga an- och katjonerna i tabell 8. Lakvattnets pH-värde vid 8 °C var 8,7. Halten av löst organiskt kol (DOC) var 480 mg/l.

Tabell 7 Koncentrationer av studerade tungmetaller i lakvattnet

	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Cr
(µg/l)	67,6	10,9	42,1	< 0,02	4,1	2,8	89,2
(µM)	1,15	0,17	0,64	0	0,02	0,01	1,72

Av de tungmetaller som analyserades i studien visar tabell 7 att krom förekom i högst koncentration; ca 90 µg/l. Därefter följde nickel på ca 70 µg/l och zink med en koncentration på ca 40 µg/l. Bland de tungmetaller med koncentrationer från 10 µg/l och nedåt fanns koppar, bly, kvicksilver samt kadmium. Kadmium förekom i så låg koncentration att det inte gick att detektera med de metoder som användes.

Tabell 8 Koncentrationer av makrojoner i lakvattnet

Joner	Konc. (mM)
Al	0,007
Ca	2,36
Fe	0,040
K	12,3
Mg	5,05
Mn	0,001
Na	37,4
Cl	27,4
NO₃-N	0,786
NH₄-N	15,7
SO₄-S	1,28

Magnesium förekom i höga koncentrationer (ca 123 mg/l) jämfört med övriga metaller. Bland katjonerna uppträdde natrium och kalium i höga koncentrationer.

De höga koncentrationerna av Na och K balanseras av Cl, som är den dominerande anjonen. Kväve analyserades i två former: nitratkväve och ammoniumkväve, där kväve i förekomstformen ammonium dominerade över nitratformen med en faktor 20. I lakvatten är kväve i form av ammonium den vanligaste förekomstformen, särskilt i lakvatten från den metanogena, anaeroba fasen (Hauer, 2004).

Den inledande bortfiltreringen av partiklar större än 0,45 µm i diameter tog lång tid och filtret fick bytas ofta. Under filtreringsperioden kan lakvattnets egenskaper ha ändrats genom reaktioner i vattnet, där bildning av kolloider är den troligaste förklaringen, eftersom utfällningar kunde observeras i botten på lakvattendunkarna. Detta kunde också till viss del märkas i skillnader på halter DOC då lakvattnet analyserades vid olika tidpunkter; direkt efter filtrering, före skakförsök och före kolonnförsök, se tabell 9. Lakvattnet analyserades dock inför varje experiment och spikningen av lösningarna gjordes alltid samma dag som försöken (för kolonnförsöken gjordes spikningen kontinuerligt då experimentet pågick).

Tabell 9 Tidpunkter och uppmätta halter av DOC vid de olika lakvattenanalyserna före varje försökstillfälle

	Efter filtrering	Före skakförsök	Före kolonnförsök
Datum	2004-09-16	2004-10-10	2004-11-11
DOC (mg/l)	480	330	290

4.1.2. Alkalinitet

Då lakvattnet titrerades med HCl åtgick 10,06 ml syra. Detta ger en alkalinitet på 40,24 mmol/l vilket klassas som ”mycket hög alkalinitet” enligt Naturvårdsverkets klassindelning i bilaga 1, tabell 2. Lakvattnets alkalinitet ligger långt över gränsen för klass 1, som är alkalinitet > 3 mekv/l. Klassningen är dock gjord för naturvatten.

4.2. KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN

4.2.1. pH

Tabell 10 visar att slaggen hade högst pH, både utifrån mätningar med avjoniserat vatten och kalciumklorid. Därefter följer olivin och nefelin medan det lägsta pH-värdet erhöles med järnoxidsand. Extraktionen med CaCl₂ gav något lägre pH än den med vatten, beroende på en kombination av högre jonstyrka (lägre aktivitet) och en större förträngning av utbytbara vätejoner.

Tabell 10 Filtermaterialens pH mätt i avjoniserat vatten och 0,01 M kalciumklorid

Filtermaterial	pH (Avjoniserat H₂O)	pH (CaCl₂)
Slagg	9,9	9,6
Järnoxidsand	8,4	7,8
Olivin	9,7	8,8
Nefelin	9,6	8,4

4.2.2. Röntgendiffraktion

Röntgendiffraktionsspektroskopin för slaggen visade att materialet är amorft och troligtvis innehöll calcit. Toppar av spinel, manganit och karbonat av pyroaurit-sjögrenitgruppen kunde också detekteras, men inte helt verifieras.

För järnoxidsanden fanns en god överensstämmelse med den mineralogiska sammansättningen hos en normal sandig-moig morän, där kvarts är det dominerande mineralet. Sanden innehöll även oligoklas, mikroklin och fältspater. Klorit, muskovit och hornblände ingick också. Hela röntgendiagrammet visade att sandens mineralogiska sammansättning ligger mycket nära Uppsalagraniten, som är en granodiorit eller tonalit.

Olivinprovet kan verifieras med hjälp av röntgendiffraktionsanalysen. Materialet överensstämmer med olivin.

Analysen visade att nefelinprovet innehöll nefelin med den kemiska formeln Na₃KAl₄Si₄O₁₆, men det förekom även andra mineral. Toppen som dominerade röntgendiffraktogrammet kom från en fältspat, troligen mikroklin eller ortoklas. Slutsatsen som kan dras är att materialet

med stor sannolikhet utgjordes av nefelinsyenit med dominans av kalifältspat och i någon mån plagioklas samt nefelin. Troligen hade provet sammansättningen 33 % nefelin och 67 % fältspater.

4.2.3. Extraktioner av järnoxidsanden

Sanden som antagits innehålla järnoxid och järnhydroxid extraherades med dithionit samt med hydroxylamin för att undersöka dess järn- och manganinnehåll. Analyserna visade att sanden innehöll både järn och mangan, med stark dominans för järn. Dithionit är ett betydligt starkare reduktionsmedel än hydroxylamin och extraherade därför avsevärt mer järn. Resultaten visas i tabell 11, där värdena är korrigerade mot blankproverna. För Mn, som reduceras lättare än Fe, var skillnaden mellan de båda extraktionsmedlen betydligt mindre. Utifrån dithionitresultaten beräknades halten Fe och Mn i materialet i procent. Järnhalten var ca 0,30 % och manganhalten ca 0,007 %.

Tabell 11 Resultat av järn- och manganinnehåll av sanden från extraktionerna

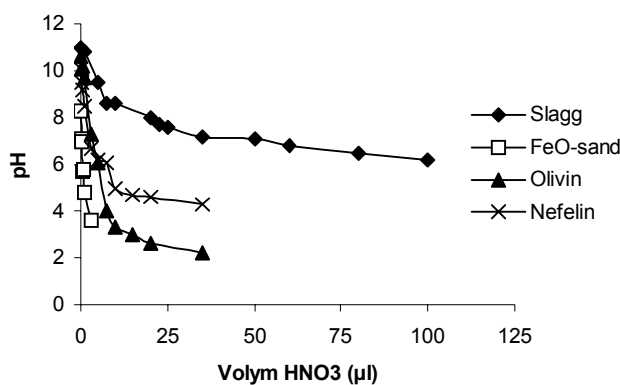
Extraktion	Fe ($\mu\text{g Fe/g filter}$)	Mn ($\mu\text{g Mn/g filter}$)
Hydroxylamin	92,7	49,8
Dithionit	2997,6	66,2

Enligt analyser av sanden med både röntgendiffraktion och extraktioner verkar sanden ha en beläggning av både järn- och manganoxider på ytan, där järnoxiderna dominerar. Därför benämns materialet i denna rapport för järnoxidtäckt sand, eller järnoxidsand.

4.3. BUFFERTKURVOR

4.3.1. Natriumnitrat

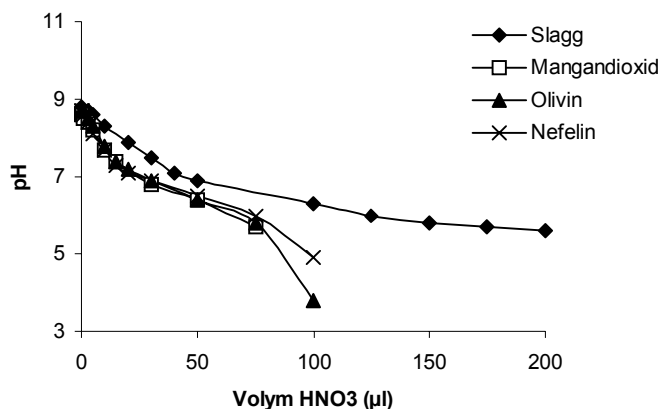
Buffertkurvor för de olika materialen i natriumnitratlösningen visas i figur 4. Samma tillsats av syra gav olika pH-förändringar beroende på material. Slaggen hade den högsta buffertkapaciteten, vilket tydligt syns i figuren på den plana kurvan som ligger högre än de andra. Buffertförmågan för de andra materialen skiljde sig inte mycket från varandra, men nefelin hade något högre buffertkapacitet än olivin. Sämst buffertkapacitet hade järnoxidsanden.



Figur 4 Buffertkurvor för de olika materialen med natriumnitrat med tillsats av koncentrerad HNO_3 .

4.3.2. Lakvatten

För buffertkurvorna med lakvatten ingår förutom materialets egen buffertförmåga, även lakvattnets tillkommande buffertkapacitet (figur 5). Även här hade slaggen högst buffertkapacitet, dock var skillnaden mellan slaggen och de övriga materialen inte lika stor som för natriumnitrat, vilket beror på att lakvattnets egen buffertkapacitet har en utjämnande effekt.



Figur 5 Buffertkurvor för de olika materialen med lakvatten vid tillsats av koncentrerad HNO₃.

Analysresultaten för buffertkurvorna bifogas i bilaga 3.1.

4.4. SKAKFÖRSÖK

4.4.1. Spikat vatten

I de fall där bestämda koncentrationer tungmetaller har tillsats till lakvattnet benämns detta lakvatten som ”spikat”. Från metallanalyser av det spikade lakvattnet erhålls den ursprungliga koncentrationen av varje tungmetall. Även natriumnitratlösningen analyserades med avseende på tungmetaller. Båda lösningarna genomgick samma behandling som alla prov från skakförsöken, förutom att de inte skakades med filtermaterial eller pH-justerades. Tabell 12 visar koncentrationen av tungmetaller och DOC i lakvattnet och natriumnitratlösningen. Som en jämförelse visas även uppmätta koncentrationer för det ospikade lakvattnet, d.v.s. det lakvatten som inte genomgått en extra tillsättning av tungmetaller.

Tabell 12 Uppmätta koncentrationer för det spikade lakvattnet och natriumnitratlösningen i skakförsöken samt det ospikade lakvattnet.

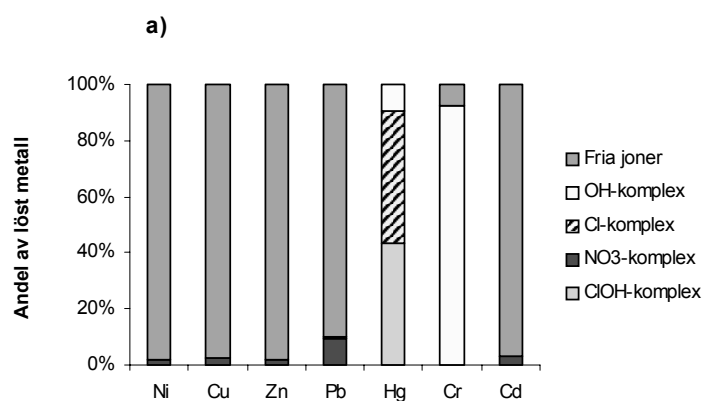
	pH	DOC (mg/l)	Ni (µM)	Cu (µM)	Zn (µM)	Cd (µM)	Pb (µM)	Hg (µM)	Cr (µM)
Natriumnitrat	5,4	1,31	0,91	0,97	1,22	0,95	0,87	0,30	0,83
Lakvatten	8,7	330	2,01	1,20	1,85	0,94	0,88	0,27	2,31
Ospikat lakvatten	8,7	480	1,15	0,17	0,64	0	0,02	0,01	1,72

När metallstandarden tillsattes eftersträvades koncentrationen 1 µM för varje tungmetall. De högre halterna tungmetaller berodde på att även lakvattnet innehåller metaller som adderas till den tillsatta koncentrationen. Därför blev metallkoncentrationerna i lakvatten genomgående högre än för natriumnitratlösningen. Dock var det för några metaller (Hg och Cr) lägre än vad man kunde förvänta sig utifrån summan av ursprungskoncentrationen och den tillsatta

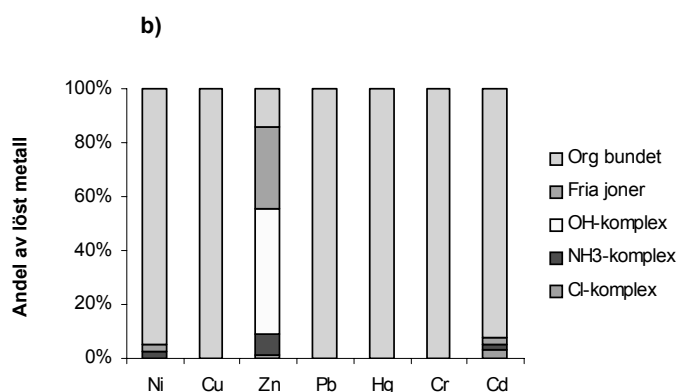
koncentrationen. Skillnaden beror troligtvis på inbindning till väggar i provflaskor eller att en kolloidal fraktion har bildats, som sedan filtrerats bort i membranfiltret (0,2 µm). Eftersom studierna endast berör den lösta fraktionen som avskiljs har detta mindre betydelse för resultaten. De kolloidala formerna är dessutom lättare att avskilja mekaniskt i ett vanligt filter. Alla värden för analyserna i skakförsöken bifogas i bilaga 3.2.

4.4.2. Metallernas förekomstformer i lakvattnet och natriumnitratlösningen

Resultaten från modelleringar av de studerade tungmetallernas specieringar visas för den ingående NaNO₃-lösningen i skakförsöken, där pH ej är justerat, i figur 6a. Figur 6b visar motsvarande speciering för det spikade lakvattnet utan pH-justering. För natriumnitratlösningen förekom nickel, koppar, zink, bly och kadmium nästan helt som fria joner. En liten andel fanns som NO₃-komplex. För krom däremot var största andelen bundet till hydroxidkomplex. Även kvicksilver hade en liten andel bundet som hydroxidkomplex men den största andelen förekom som antingen kloridkomplex eller ClOH-komplex. Att natriumnitratet innehöll klorid beror antagligen på en att det blivit förorenat.



Figur 6a Specieringen av tungmetaller i det spikade natriumnitratet.



Figur 6b Specieringen av tungmetaller i det spikade lakvattnet.

Resultaten i figur 6b visar att av de lösta metallerna i vattnet var andelen organiskt bundet koppar, bly, kvicksilver och krom 100 %. Dessa metaller förekom alltså endast som bundna till organiska ligander. Även för nickel och kadmium var större delen bundet till DOC, men en liten fraktion fria joner och NH₃-komplex förekom också. Endast för zink förekom det

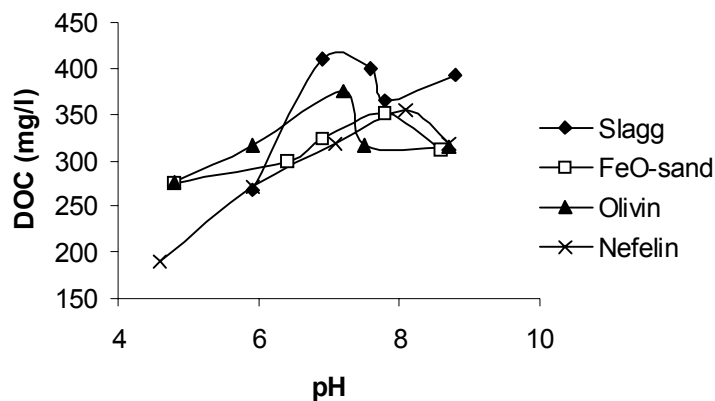
organiskt bundna materialet till en liten del. Här dominerade istället de fria zinkjonerna samt zink bundet till OH-komplex. Det påträffades även en mindre andel som NH₃-komplex.

4.4.3. DOC i skakförsöken

Lakvatten uppvisade en hög halt av organiska ligander, mätt som DOC. Högbytorp har en relativt hög halt DOC jämfört med lakvatten från övriga avfallsdeponier. Öman (2000a) har analyserat vatten från ett flertal avfalldeponier i Sverige och funnit att DOC-halterna varierar mellan 50 och 460 mg/l, där det högsta värdet representerar lakvatten från Högbytorp. Medianen för de analyserade lakvattnen ligger runt 300 mg/l.

Tidigare studier (Jonsson, 1999) på lakvatten från Högbytorp, där en fraktionering av DOC har utförts, visar att fördelningen mellan hydrofob och hydrofil DOC är ca 1:1, vilket gör att lakvattnet liknar sammansättningen för ett sjövattnet. Av den hydrofoba fraktionen dominerar hydrofoba syror (fulvosyror) över hydrofoba neutraler. Även andelen hydrofila syror är större än hydrofila baser och neutraler. DOC-materialet består alltså till stor del av hydrofila och hydrofoba syror, vilket gör att det har många negativa bindningsplaster.

Figur 7 visar att sorptionen av DOC till filtermaterialen i skakförsöken är pH-beroende, med en ökad sorption med ett ökande pH. En förklaring till detta är att vid minskat pH resulterar laddningsneutralisation av lösta humusämnen i att humusämnenas hydrofoba delar kan binda in till materialet i större omfattning. Dessutom blir filterytorna mindre negativa.



Figur 7 Halten DOC i lakvatten som funktion av pH för filtermaterialen i skakförsöken. DOC-halten för det obehandlade lakvattnet (pH 8,7) var 330 mg/l.

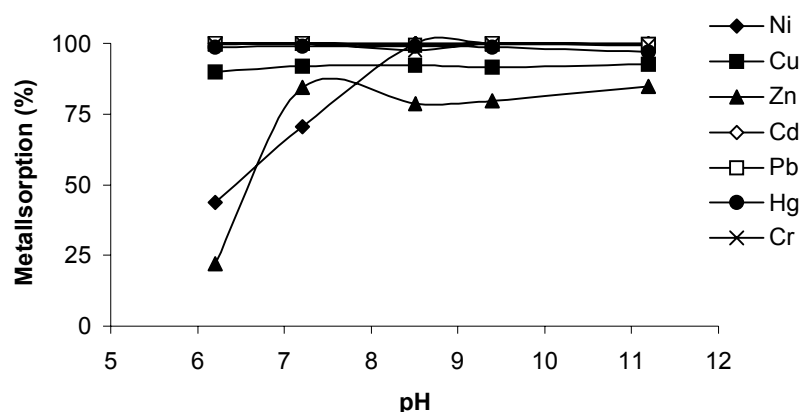
4.4.4. Metallavskiljning med slagg

För natriumnitratförsöket uppvisade slaggen en hög kapacitet att adsorbera bly, krom, kadmium och kvicksilver (fig. 8a). Denna låg runt 100 % för hela pH-intervallet. Även för koppar hade slaggen en jämn sorption, dock en aning lägre (90 %). För tungmetallerna nickel och zink var sorptionen lägre vid låga pH för att snabbt öka och nå upp till 100 % för nickel och 86 % för zink.

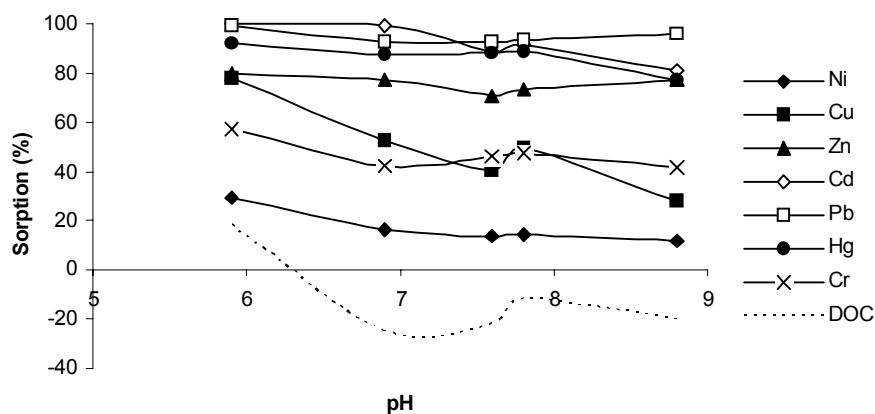
Metallavskiljningen i lakvattnet (fig. 8b) var generellt sett lägre än i natriumnitratlösningen, vilket beror på närvaron av organiska ligander i lakvattnet som konkurrerar med bindningsplatserna till de reaktiva filterytorna (Jonsson, 1999; Åberg, 2001). Konkurrensen med DOC illustreras i reaktionerna 2 och 3 i avsnitt 2.4.4. Vissa metaller påverkades mer än

andra, vilket tydligt kan ses på koppar och krom, som hade en betydligt lägre sorption än för bly och kadmium. Det faktum att koppar band starkare vid låga pH i lakvattnet är svårt att förklara då DOC inte bands nämnvärt till slaggen. Bildningen av metall-humuskomplex (och därmed konkurrensen) minskade generellt med ett minskande pH.

Resultaten från skakförsöken med lakvatten gav en mer varierande sorption för de olika tungmetallerna än för natriumnitratförsöken. Metallavskiljningen varierade från ca 20 % för nickel till uppemot 100 % för bly, med de andra tungmetallerna däremellan. Dock verkade inte pH påverka slaggens sorption nämnvärt. Möjligtvis kunde en viss minskning av kapaciteten uttydas för höga pH-värden.



Figur 8a Sorptionen av tungmetaller för skakförsök med NaNO₃ och slagg.



Figur 8b Sorptionen av tungmetaller och DOC för skakförsök med lakvatten och slagg.

Åberg (2001) visade i liknande skakförsök som i denna studie att höga pH-värden påverkade sorptionen i bl.a. slagg negativt och att ett sänkt pH gav en ökad sorption. Liknande tendenser kunde utläsas för några av de studerade tungmetallerna för slagg även i detta försök, dock var inte pH-beroendet lika tydligt. För järnoxiden gick det inte att utläsa en minskad sorption för ett ökat pH, däremot verkade sambandet gälla för olivin. För nefelin var trenden tvärtom: där

ökade istället sorptionen med ökande pH. Andra studier med slagg har visat att sorptionen för bl.a. bly ökar då pH ökar (Dimitrova et al., 1998). Samma resultat erhöles inte i detta försök, då bly-sorptionen inte verkade vara pH-beroende. En viktig aspekt är dock att pH endast varierade mellan 6 till 9, medan Dimitrovass försök testade pH-intervallet 2 till 9, där den största sorptionsökningen för bly skedde vid pH 4 till 6. Om pH-intervallet i denna studie vidgats ner till pH 2 hade man möjligtvis kunnat utläsa samma fenomen.

Anledningen till att metallavskiljningen var hög för slaggen beror sannolikt på att metallerna bildar sulfidutfällningar (reaktion 6). Bindning till silanolgrupperna (reaktion 7) är inte lika troligt eftersom det är ett svagt ytkomplex (reaktion 7).

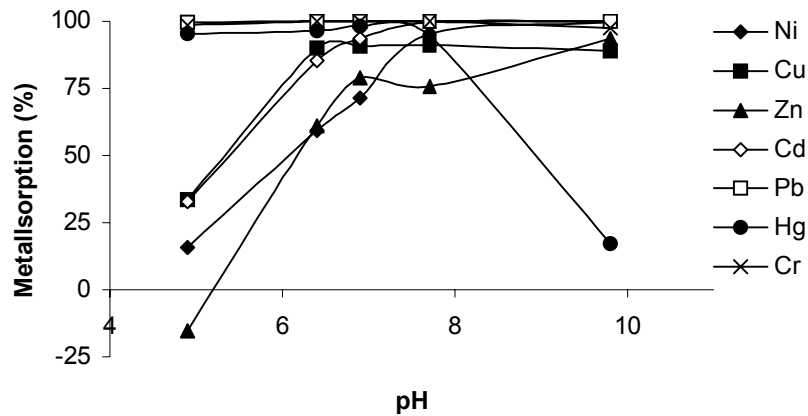
Med ökad halt DOC i lösningen försvårades metallavskiljningen. Studier gjorda för dagvatten (Lindquist, 2005) uppvisade en högre sorption för de studerade tungmetallerna för samma filtermaterial som i denna studie. Detta beror på att dagvattnet innehöll betydligt lägre halter DOC (ca 10 mg/l) än lakvattnet. Metaller binder lättare till organiskt material vid högt pH (McBride, 1994) och kan därmed ha betydelse för sorptionen till filtrens ytor, speciellt för lakvatten som har hög halt DOC. Dessutom innebär en hög halt DOC att lösligheten ökar för tungmetaller, genom att bildandet av organiska komplex ökar (Jonsson, 1999). Däremot kan metaller som bundit till DOC avlägsnas från lakvatten genom ett enkelt mekaniskt filter.

4.4.5. Metallavskiljning med järnoxidtäckt natursand

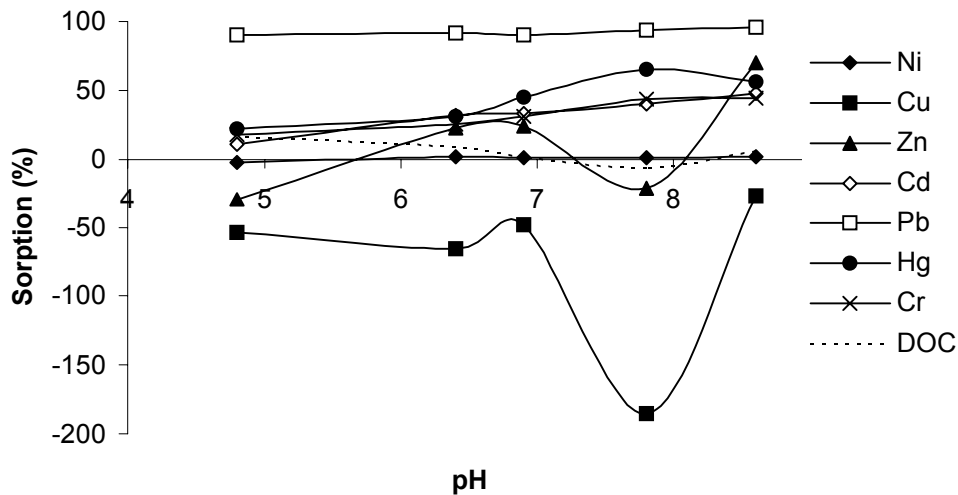
I natriumnitratlösningen var sorptionen av bly och krom i stort sett 100 % över hela det studerade pH-intervallet (fig. 9a) för den järnoxidtäkta natursanden. För de andra tungmetallerna ökade metallavskiljningen med ökat pH, utom för kvicksilver där sorptionen sjönk kraftigt vid $\text{pH} > 9$. Anledningen till att sorptionen ökade med pH kan förklaras av den pH-beroende reaktionen som sker då metalljoner binder till järn- eller manganoxider på materialets yta (reaktion 9) där vätejoner frigörs vid bindningen. Den låga sorptionen av Hg vid $\text{pH} > 9$ kan bero på att andelen av det neutrala komplexet $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ökar med ökande pH jämfört med andra laddade komplex, t.ex. HgOH^+ eller HgNO_3^+ (Lindsay, 1979). Hydroxidkomplexet har en neutral laddning och binder därför inte till negativt laddade ytor.

Vid jämförelse med skakförsök för lakvatten (figur 9b) var mönstret annorlunda. Även här adsorberade sanden i stort sett allt bly, men den största kromsorptionen nådde bara upp till 45 %, till skillnad från 100 % i försöken med natriumnitrat. Detta kan förklaras med konkurrens från organiskt material, som illustreras i reaktion 2 i avsnitt 2.4.4.

Vidare visade skakförsöken att sanden gav ifrån sig vissa metaller, därav den negativa sorptionen i figur 9b. Sanden gav för alla pH-värden ifrån sig mer koppar än som tillsätts, med den största avgivningen vid pH 8. Denna effekt kan förklaras av att de starka komplexbildarna i vattnet för med sig tidigare sorberad metall. För zink, kvicksilver, kadmium och krom låg den maximala sorptionen vid pH 8,6 med sorptioner från 45 % för krom upp till 70 % för zink, som dock hade en negativ sorption för låga och medelhöga pH.



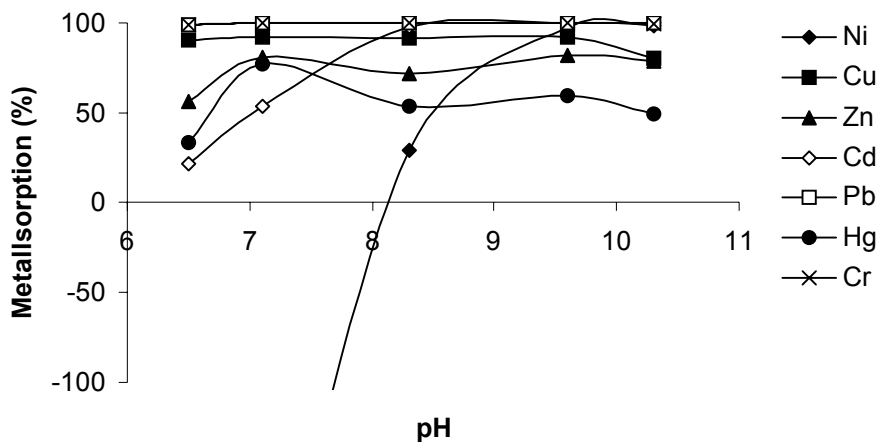
Figur 9a Skakförsök med NaNO₃ och järnoxidsand. Metallsorptionens pH-beroende.



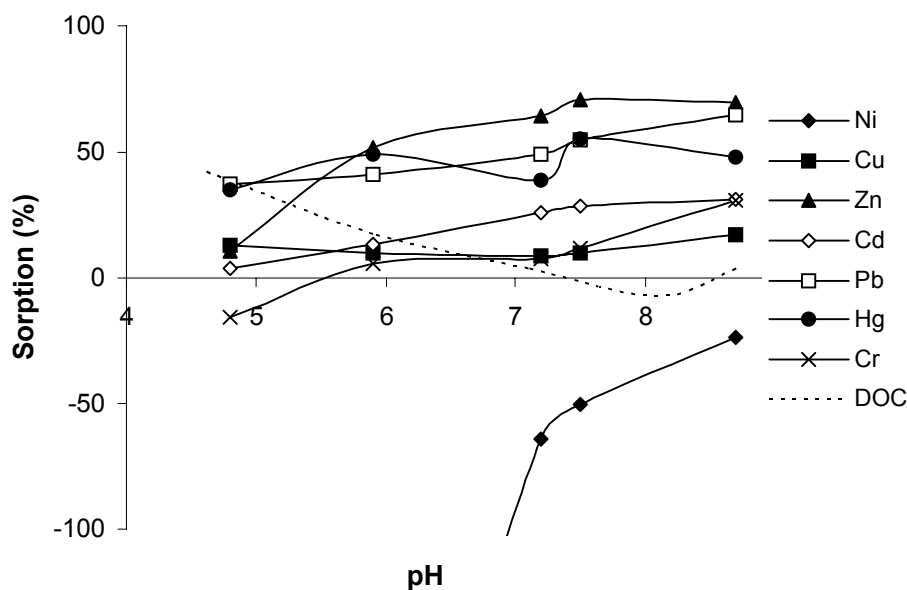
Figur 9b Sorptionen av tungmetaller och DOC för järnoxidsand med lakvatten vid skakförsöken.

4.4.6. Metallavskiljning med olivin

Figur 10a visar att olivin, liksom slagg och järnoxidsand, effektivt avskiljde krom och bly i natriumnitratlösningen till nära 100 %. Olivin släppte ifrån sig mycket nickel vid låga pH-värden, men uppvisade däremot en fullständig sorption av tillsatt nickel vid höga pH. Eftersom olivin är ett silikatbaserat mineral skedde avskiljningen troligen som metallbindning till silanolgrupper (reaktion 10 i avsnitt 2.4.5). Kurvan för koppar hade ett utseende som kan beskrivas genom bindning till silanolgrupper, vilket även till viss del förklarar utseendet för kvicksilver (Lofts et al. 1998).



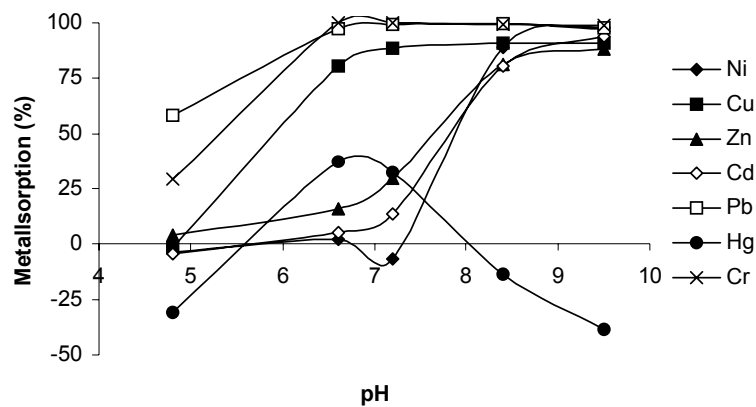
Figur 10a Tungmetallsorptionens pH-beroende vid skakförsök med olivin och NaNO_3 .



Figur 10b Skakförsök med olivin och lakvatten. Den pH-beroende sorptionen av studerade tungmetaller samt DOC visas.

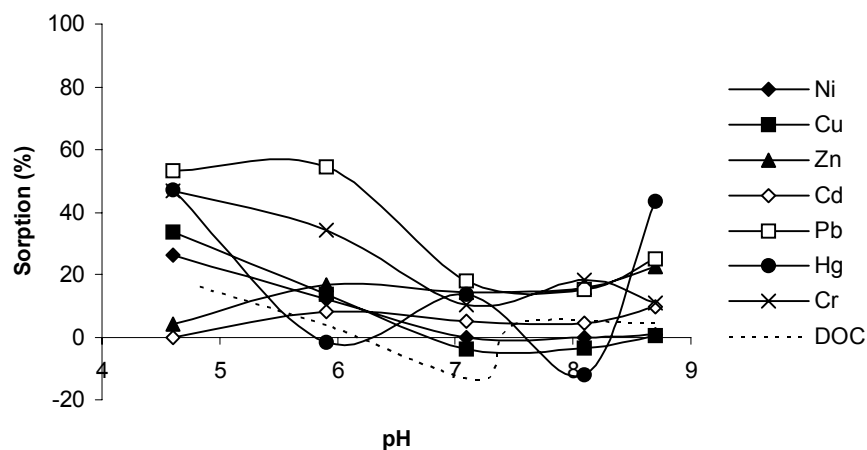
Resultaten för lakvattnet visar att sorptionen ökade då pH ökar. Den maximala sorptionen var dock lägre än för slagg och järnoxidsanden. Koppar har under hela pH-intervallet en desorption, vilket troligen beror på att komplexbildare för med sig tidigare sorberad koppar ut i lösning. Metallerna som sorberas bäst är zink, bly och kvicksilver.

4.4.7. Metallavskiljning med nefelin



Figur 11a Metalladsorptionen som funktion av pH vid skakförsök med nefelin och NaNO₃.

I natriumnitratlösningen uppvisade nefelin, för alla tungmetaller utom kvicksilver, en ökande adsorption med ökande pH. Vid pH > 8,5 var adsorptionen över 80 %. Metallavskiljningen var lägst för låga pH och ökade för bly, krom och koppar vid pH 6,5. Zink, kadmium och nickel hade en lägre adsorption för pH-värden upp till ca 7 som därefter ökade till en nästan 100 %-ig adsorption för pH 9,5.



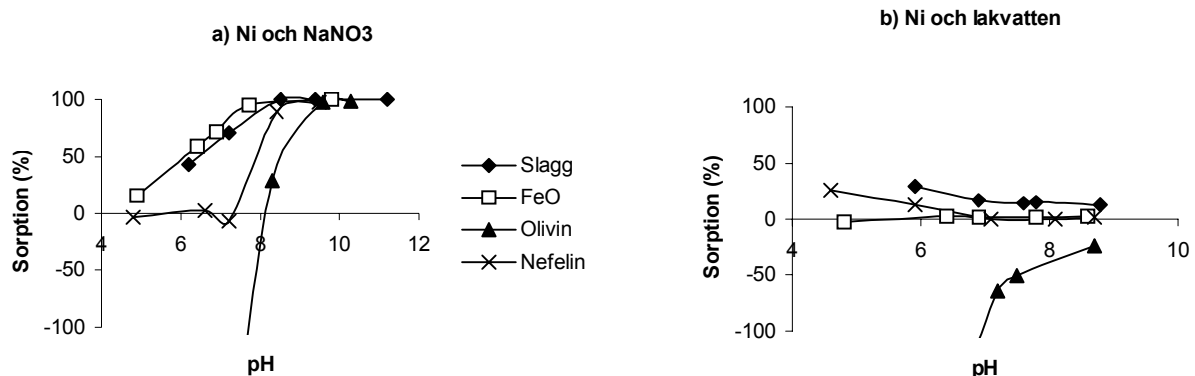
Figur 11b Sorptionen av metaller och DOC för skakförsök med lakvatten och nefelin.

Nefelins sorptionsförmåga för lakvatten var inte alls lika hög som för övriga filtermaterial. Avskiljningsprocesserna som verkar för nefelin är troligen samma som för olivin, eftersom nefelin är ett silikatbaserat mineral. Sorptionen härrörs från bindning till silanolgrupper enligt reaktion 10 i avsnitt 2.4.5. Tungmetallen som adsorberades bäst i filtret var bly (med en maximal adsorption på ca 55 % vid pH 6) och detta skedde vid låga pH. Även för krom, koppar och nickel uppvisade nefelin högst sorption för låga pH. DOC-sorptionen varierade även den med pH och var högst för pH < 6.

4.4.8. Jämförelse av filtren och studerade tungmetaller

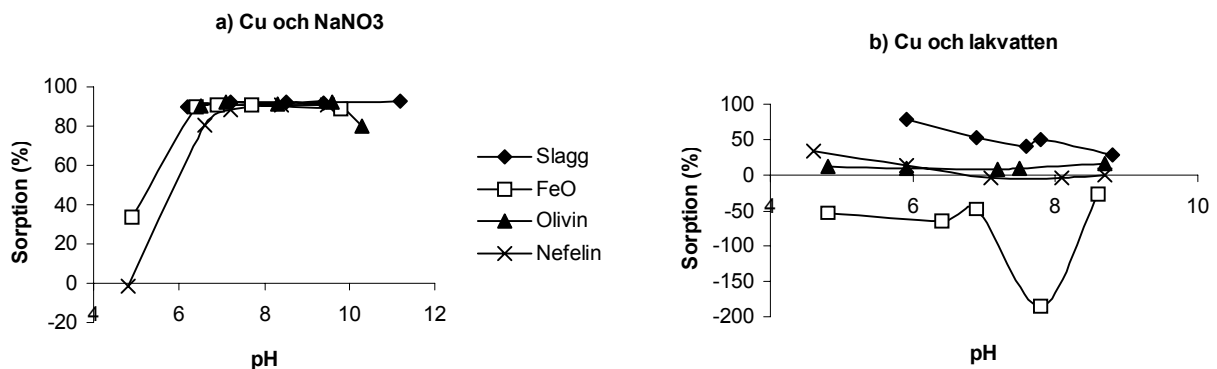
En jämförelse mellan filtrens kapacitet att avskilja en viss tungmetall visas i figurerna 12 till 18 nedan, där varje tungmetall studeras var för sig. På så sätt fås en tydlig bild av vilket filter som har störst sorption av en specifik tungmetall. Detta avsnitt är indelat i grupper av metaller, beroende på om de är svåra, måttligt svåra eller lätta att avskilja.

Metaller svåra att avskilja



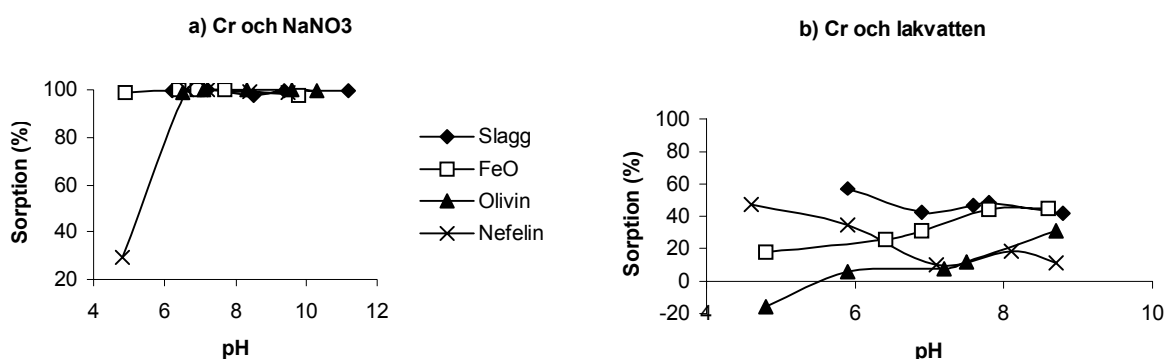
Figur 12a och b Sorptionen för nickel med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

I lösningen utan starka ligander (fig. 12a) ökade sorptionen för alla metaller med pH, en sorption som var i stort sett 100 % för pH > 9. Bindningsprocesserna här kan förklaras genom reaktionerna 8-10 i avsnitt 2.4.5. Eftersom lakvattnet innehöll höga halter organiskt material med stor andel negativt laddade fulvosyror förekom många av metallerna organiskt bundna (enligt avsnitt 4.4.2), vilket i hög grad försvårar avskiljningen. Tungmetallerna Ni, Cu, och Cr förekom nästan enbart som organiskt bundna, vilket gör att de är svåra att avskilja (figur 12 till 14). Anledningen till att krom är svår att avskilja är att den bildar starka komplex med organiskt material (Christensen et al., 1996). Den järnoxidtäckt sanden hade den största avskiljningskapaciteten för nickel med slagg inte långt efter. Olivin hade minst kapacitet. Skakförsöken med lakvatten (fig. 12b) uppvisade ett klart sämre resultat för alla studerade material, där inget material adsorberar nickel bättre än 30 % (slagg vid pH 6). Slaggen var bäst att adsorbera nickel, vilket skiljde sig från natriumnitratförsöken. Materialet som uppvisade minst sorption var olivin, som istället hade en desorption av nickel.



Figur 13a och b Sorptionen för koppar med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

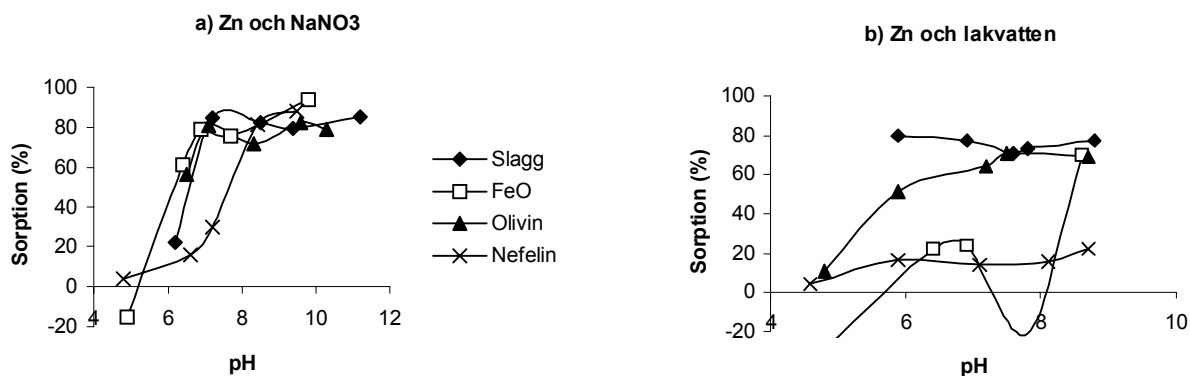
Koppar hade en hög sorption för alla material över pH-intervallet 6 till 10 för natriumnitratlösningen (fig. 13a). Försöken med lakvatten (fig. 13b) har däremot visat att järnoxidsanden hade en kraftig desorption av koppar över hela intervallet. En förklaring till att koppar inte sorberades alls för järnoxidsanden i lakvatten är att andelen koppar bundet till humus ökar i förhållande till oxidbindningar då pH ökar (Lofts et. al, 1998). Bäst avskiljning skedde hos slaggen, vars sorption var störst för låga pH och sjönk då pH ökade. Olivin hade en ganska konstant sorption kring 10 procent.



Figur 14a och b Sorptionen av krom med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

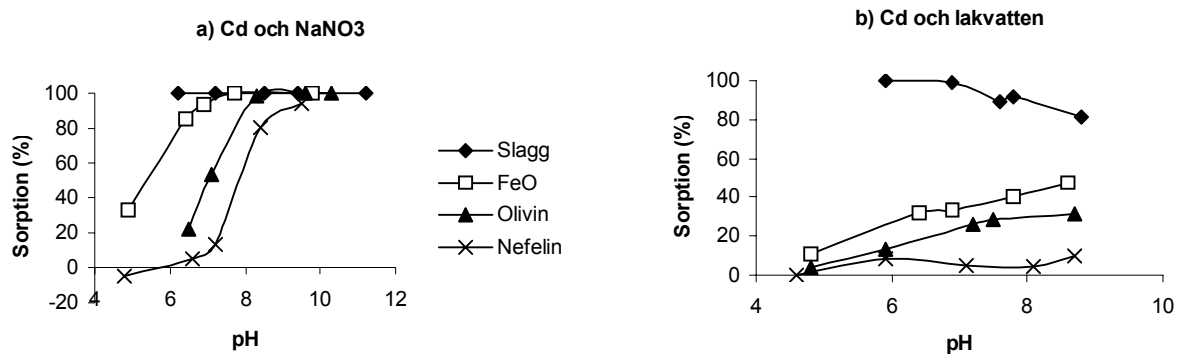
För natriumnitrat (fig. 14a) uppvisade krom liknande sorption som för bly, med en mycket hög kapacitet för alla filtermaterial (utom för nefelin vid låga pH). Försöken med lakvatten (fig. 14b) gav generellt betydligt lägre sorptioner, där slaggen låg högst på ca 60 % för pH 6. Från pH 6,5 och uppåt var slaggen och järnoxiden de bästa materialen för att adsorbera krom.

Metaller som är måttligt svåra att avskilja



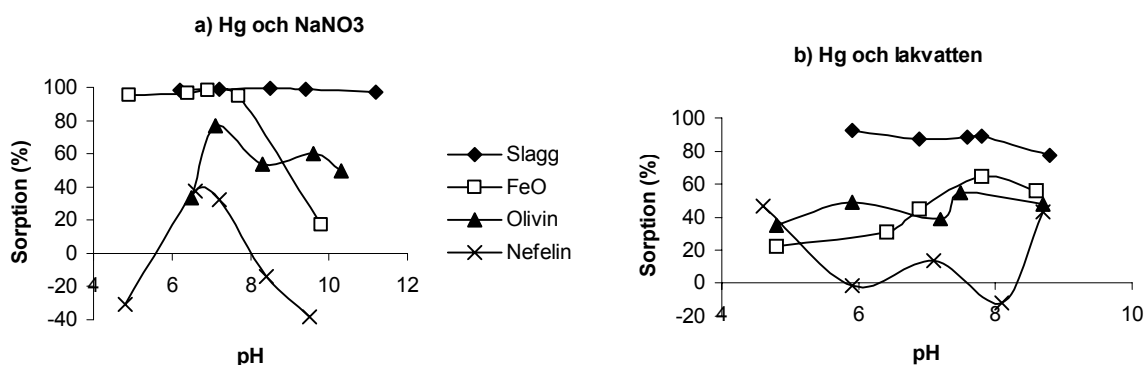
Figur 15a och b Sorptionen för zink med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

För zink var sorptionen i natriumnitratlösningen (fig. 15a) hög för pH över 8. För lägre pH minskade den för alla material. Slaggen är det material som var jämnast och hade en högre sorption över ett större pH-intervall än något annat material. Detta gällde även för skakförsöken med lakvatten (fig. 15b), där högsta sorptionen för zink erhöles med slaggen, följd av olivin. Zink i lakvattenlösningen förekom i stor andel bundet till OH- och NH₃-komplex (se figur 6b), med endast en liten del som fria joner. Det zink som kan binda till filterytorna är därför begränsat, vilket gör att avskiljningen försvåras.



Figur 16a och b Sorptionen för kadmium med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

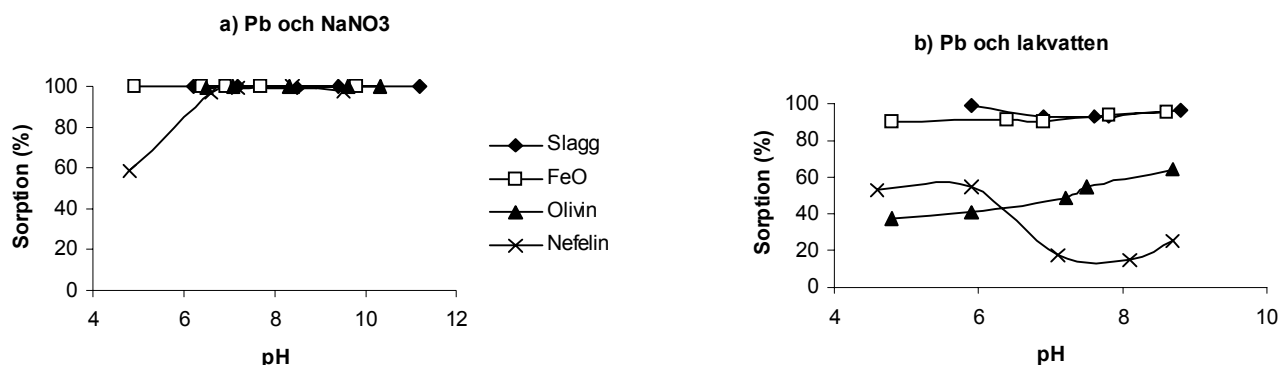
Resultaten för kadmium för skakförsöken med natriumnitrat (fig. 16a) liknade till stor del resultaten för zink. Även här ökade adsorptionen med pH. Slagg hade en adsorption på ca 100 % över hela pH-intervallet, medan järnoxidsanden var näst bäst. I motsvarande lakvattenförsök (fig. 16b) var slaggen överlägsen de andra materialen i kadmiumsorption, med värden mellan 80 till 100 % för alla studerade pH-värden. Bland de övriga materialen, där alla hade en ökande adsorption med ökande pH, var järnoxidsanden bäst medan nefelin var sämst. Svårigheter att avskilja både zink och kadmium kan bero på att dessa binder starkt till organiskt material (Christensen et al., 1996). Enligt specieringsmodellen i figur 6b var kadmium till ca 90 % bundet till organiskt material.



Figur 17a och b Sorptionen av kvicksilver med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

Sorptionens utseende för kvicksilver i natriumnitrat (fig. 17a) skiljde sig väsentligt från övriga studerade tungmetaller. Detta beror på att andelen av Hg(OH)₂ jämfört med andra laddade komplex ökar med pH (Lindsay, 1979), vilket leder till att bindningen till negativa filterytor minskar. För olivin och nefelin ökade sorptionen först med pH, är maximal kring pH 7, för att sedan åter minska. Slaggen hade en hög sorption för hela pH-intervallet, medan järnoxid hade en hög sorptionskapacitet för låga pH och för höga pH var den avtagande. För lakvatten (fig. 17b) sågs inte samma trend. Slaggen hade högst kapacitet att sorbera metaller. Vid lakvattnets naturliga pH var järnoxidsanden näst bäst.

Metaller lätta av avskilja



Figur 18a och b Sorptionen för bly med NaNO₃ och lakvatten i skakförsöken.

Bly i natriumnitrat (fig. 18a) gav en mycket hög adsorption för alla material över hela pH-intervallet. Adsorptionen låg kring 100 %, utom för nefelin vid låga pH. Slagg och järnoxid är de material som visade bäst avskiljningskapacitet för bly vid lakvattenförsöken (fig. 18b), där sorptionen varierade mellan 90 och 100 %. Bly har en relativt hög affinitet för både järn- och mangan(hydr)oxider (Lofts et al., 1998), vilket gör att det avskiljdes lätt för järnoxidsanden.

4.4.9. Val av filtermaterial till kolonnförsök

En jämförelse mellan de olika materialens sorptionskapacitet då pH inte justeras i skakförsöken visas i tabell 13. Eftersom pH inte justerades i följande kolonnförsök kan dessa värden ge en ungefärlig uppskattning om vilket filter som sorberar de studerade tungmetallerna bäst.

Tabell 13 Avskiljning för materialen utan tillsats av syra eller bas. Negativa värden innebär en desorption av metallen från filtermaterialet

Sorption (%)	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Cr
Slagg	12	28	78	82	96	77	42
FeO-sand	2	-27	70	48	96	56	45
Olivin	-24	17	70	31	65	48	31
Nefelin	1	0,3	22	10	25	44	11

De två filtermaterialen som väljs ut till kolonnförsöken är de som avskiljer så många av de studerade tungmetallerna som möjligt, helst med en hög avskiljningsgrad. Att slaggen valdes ut enligt ovan nämnda preferenser är självklart. Dock är det inte lika tydligt vilket det andra filtermaterialet blir. Här får man göra ett övervägande mellan hög avskiljningsgrad för vissa tungmetaller (kanske de som orsakar mest skada på ekosystemet) på bekostnad av ökad koncentration för någon annan tungmetall. Det andra alternativet är att välja ett filter med låg till medelhög avskiljning för alla metaller, men där ingen metall desorberas från filtret. I fallet med den järnoxidtäckt sanden föreligger det första alternativet. Den hade en hög kapacitet av att avskilja zink, kadmium, bly, kvicksilver och krom men en låg kapacitet för nickel. För koppar däremot, ökade koncentrationen i utgående vatten från filtret. Det beror antagligen på att filtermaterialet innehåller koppar (antingen ursprungligt eller sorberat) som det avger till lakvattnet, vilket alltså innebär en desorption istället för adsorption. Att välja olivin istället för järnoxidsanden ger, åtminstone för kort sikt, en bättre avskiljning för koppar, men materialet desorberade nickel. För övriga tungmetaller hade järnoxidsanden lika eller sämre kapacitet att avskilja metaller. Nefelinets kapacitet var låg för de flesta metaller.

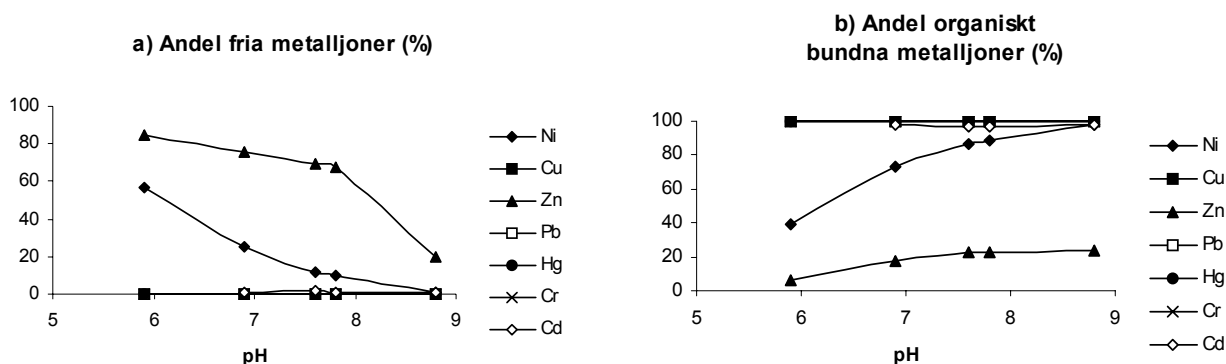
Utifrån resonemanget ovan valdes följande material ut till vidare kolonnförsök:

- Kalciumoxiddopad masugnsslagg
- Järnoxidtäckt sand

4.5. KEMISKA JÄMVIKTSMODELLERINGAR I VISUAL MINTEQ

4.5.1. Specieringar för slaggen

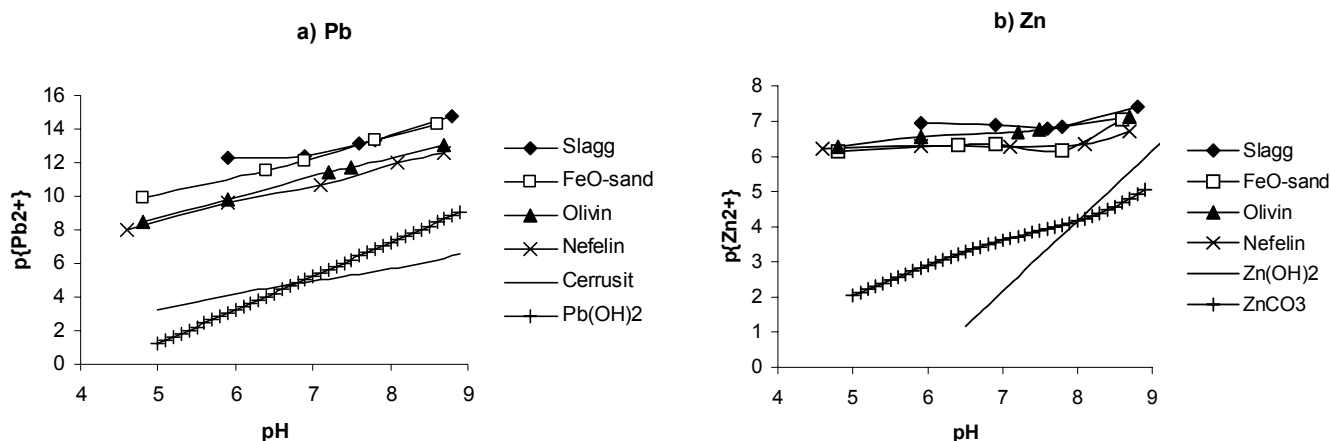
För att illustrera hur pH påverkade specieringen för slaggen studerades hur specieringarna ändrades då pH varierade. Figur 20a visar andelen fria metalljoner för olika pH-värden. Den fria metalljonsfraktionen minskade då pH ökar för zink och nickel. Nickel hade störst andel fria joner över hela pH-intervallet. I figur 20b visas andelen organiskt bundna metalljoner för samma pH-intervall. En pH-höjning tycktes innebära en ökande andel organiskt bundna metaller för zink och nickel, vilket är att förvänta från resultaten i figur 19a. Metallerna koppar, bly, kvicksilver, kadmium och krom hade en hög (ca 100 %) bindning till organiskt material över hela det studerade pH-intervallet. En figur över andelen OH-komplex visas i bilaga 3.3, där endast Zn uppvisade förekomst som OH-komplex vid höga pH.



Figur 20a och b Andelen fria och organiskt bundna metalljoner för slaggen enligt modelleringar i Visual Minteq. Notera att Cr, Pb, och Hg ligger dolda på 100 % i figur b och 0 % i figur a.

4.5.2. Bidrar hydroxid- och karbonatutfällningar till metallavskiljningen?

Stabilitetsdiagram för de föreningar som mest troligt bildar utfällningar med metallerna bly och zink som exempel visas i figurerna 21a och 21b. Figurerna visar $p\{Me^+\}$ (minuslogaritmen för metallaktiviteten; $-\log\{Me^+\}$) som en funktion av pH för de olika lösningarna i jämvikt med de olika materialen. Stabilitetsdiagram för övriga metaller redovisas i bilaga 3.3. Ingen av metallerna bildade utfällning för något mineral därför att ingen aktivitetslinje för de fria jonerna låg under linjerna för mineralen. För att utfällningar ska bildas måste minuslogaritmen för jonaktiviteterna vara lägre (d.v.s. högre aktivitet) än motsvarande aktiviteter i jämvikt med mineralen. Bly och zink var de metaller där löslighetskurvan för mineralen låg närmast aktiviteten för metalljonerna och hade därför mest sannolikhet att lösas ut som mineral, vilket dock inte skedde för något pH-värde. Det figurerna 21a och b främst illustrerar är att ingen utfällning kan förväntas för någon tungmetall i något material.



Figur 21a och b Löslighetsdiagram för olika pH-värden för bly och zink, vid atmosfärstryck för $p\text{CO}_2$ enligt modelleringar i Visual Minteq.

Resultaten visade på att avskiljningen som genom ytkomplexbildning (undantag för slagg där sulfidbildning sker) i filtren adsorberas på filtrets reaktiva yta, vilket var den förväntade mekanismen.

4.6. KOLONNFÖRSÖK

4.6.1. Allmänt

Kolonnförsöken utfördes under 30 dagars tid, med fyra kolonner. För varje material kördes två kolonner parallellt. För dygn 1 till 13 kördes kolonnerna med ett lågt flöde (ca 100 ml lakvatten per dygn). Därefter ökades flödet och hölls strax under 500 ml per dygn under resten av försöket. Under perioden med lågt flöde uppkom inga komplikationer med kolonnerna. Däremot uppstod problem med igensättning av kolonnerna med det höga flödet. Efter det fjärde provet dygn 19, avslutades en av slaggkolonnerna; kolonn A, på grund av igensättning. Ett dygn före prov fem, dygn 23, stoppades även en kolonn med järnoxidsand, kolonn C. Provtagning nummer fem av kolonn C gjordes därför dygn 23, istället för dygn 24 för de övriga kvarvarande kolonnerna. Från dygn 24 till försökets avslutande återstod alltså en kolonn för varje material; kolonn B med slagg samt kolonn D med järnoxidsand. I de redovisade resultaten nedan är värdena för varje material ett medelvärde av de båda kolonnerna. När data endast finns från en kolonn (p.g.a. igensättning) används detta värde. Kolonnerna som kördes parallellt uppvisar sinsemellan mycket små skillnader (se analysvärden i bilaga 3.4). Den totala mängden spikat lakvatten som flödade genom varje kolonn visas i tabell 14.

Tabell 14 Total genomrunnet lakvatten genom kolonnerna

Kolonn	Volym (liter)	Belastning (m^3/m^2)
A (slagg)	3,7	4,6
B (slagg)	8,2	10,2
C (järnoxidsand)	5,4	6,7
D (järnoxidsand)	8,0	9,9

Innan försöket analyserades det spikade lakvattnet med avseende på tungmetaller och DOC (tabell 15).

Tabell 15 Initiala värden för det ingående lakvattnet i kolonnförsöket

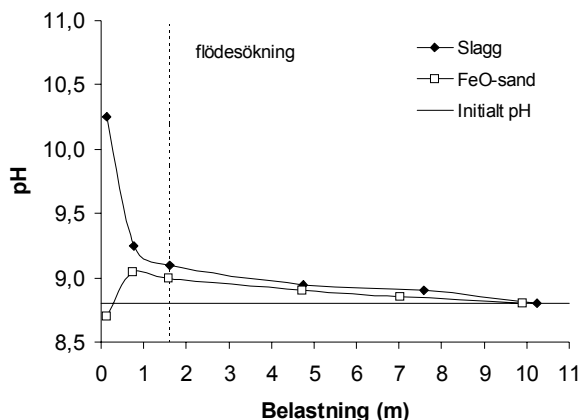
pH	DOC (mg/l)	Ni (μ M)	Cu (μ M)	Zn (μ M)	Cd (μ M)	Pb (μ M)	Hg (μ M)	Cr (μ M)
8,8	290	2,19	0,60	1,22	0,91	0,94	0,20	1,80

Eftersom filtrets negativt laddade ytor kan adsorbera alla typer av katjoner kan konkurrens om ”platserna” uppstå mellan tungmetaller sinsemellan och mellan andra katjoner.

I kolonnförsöken med slaggen och järnoxidsanden gick det inte att uttyda några märkbara effekter på sorptionen vid en flödesökning. För slaggen hade avskiljningskapaciteten för krom, koppar och nickel minskat kraftigt redan vid andra provtagningstillfället. Mellan tredje och fjärde provtagningen, då flödesökningen skedde, syntes ingen trend till minskad adsorption. Detta tyder på att reaktionerna i kolonnerna var tillräckligt snabba för att klara av en fältrealistisk situation, med höga flöden.

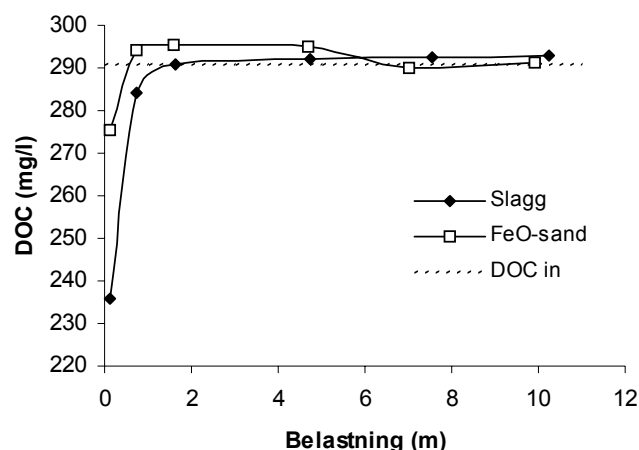
4.6.2. pH, DOC och ammonium

Under kolonnförsöket ändrades pH med det utgående lakvattnet med tiden, vilket visas i figur 22. Det initiala pH-värdet för lakvattnet är 8,8. pH för varje material visas som ett medelvärde över de båda kolonnerna i försöket. Till en början syns en tydlig förhöjning av det utgående lakvattnets pH för slaggen. För sanden däremot, sänktes pH till en början under initialvärdet på 8,8 för att därefter öka lite och sedan gå ner mot initialvärdet. Även för slaggen stabiliserades pH på initialvärdet, vilket kan ses som ett resultat av den starka buffringen av lakvattnet, som enligt tidigare resultat i avsnitt 4.1.2 har en hög alkalinitet.



Figur 22 Förändringen av pH i slagg- och järnoxidkolonnerna under kolonnförsöket.

Halten DOC och ammonium i kolonnförsöken visas i figur 23. Både slaggen och järnoxidsanden uppvisade en viss förmåga att avskilja DOC i början av försöket, därefter gick halterna mot det initiala värdet på DOC i det ingående lakvattnet, vilket var 290 mg/l.



Figur 23 Variationen av DOC för utgående lakvatten i kolonnförsöket.

4.6.3. Porvolymsbestämningar

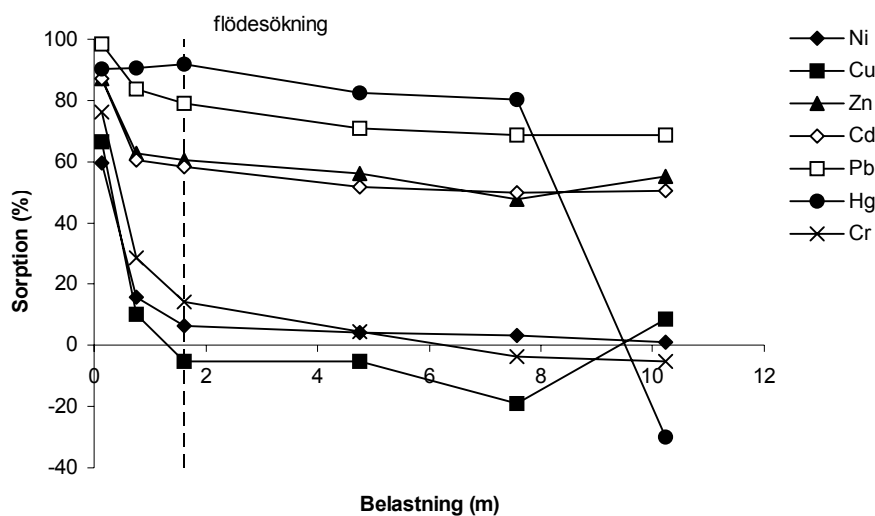
För slaggkolonnen uppgick vikten på det vatten som ryms i kolonnens effektiva porvolym till ca 26 g. För järnoxidsanden var motsvarande värde ca 16 g. Den slaggkolonn som kunde köras längst tid i försöken tog sammanlagt emot 8,2 liter vatten, vilket motsvarar ca 8200 g vatten. Det innebär alltså att slaggkolonnen fylldes upp 315 gånger under försökets gång, d.v.s. den totala belastningen var 315 porvolym. Genom järnoxidkolonnen som kördes längst flödade 8,0 liter vatten, vilket i sin tur motsvarar ca 8000 g vatten. Järnoxidkolonnen tog emot ca 500 gånger av sin effektiva porvolymsvikt.

4.6.4. Metallavskiljning i slaggkolonnerna

Sammanlagt flödade i genomsnitt 10,2 m vatten genom slaggkolonnen. Innan flödesökningen som startades efter tredje provtagningen dag 13 hade 1,6 m vatten runnit genom kolonnen.

När det gäller tungmetallerna syntes en tydlig minskning av sorptionen (figur 24) under den låga flödesperioden, en minskning som dock var olika stor för olika metaller. Slaggens kapacitet att avskilja metaller var som högst för alla studerade tungmetaller för den första provtagningen efter ett dygn. Högsta sorptionen hade slaggen för bly, som var 100 % efter ett dygn. Redan efter sex dygn, vid andra provtagningstillfället, syntes en kraftigt minskad sorption för alla metaller utom kvicksilver, som hade en ganska jämn kurva fram till näst sista provtagningen, då ca 8 m vatten strömmat genom kolonnen, varvid sorptionen dök ner till ett negativt värde. Kviksilver, kadmium och zink hade en hög initial sorption hos slaggen. Den lägsta avskiljningen hade nickel, men redan vid andra provtagningen var koppar den metall som adsorberades sämst i slaggen. Då flödet höjdes strax efter den tredje provtagningen hade koppar en negativ sorption. De metaller som slaggen hade en genomgående bra sorptionsförmåga för, var bly, zink och kadmium. För krom och nickel erhöles ett genombrott tidigt i kolonnen och sorptionen minskade och stabiliserades så småningom kring noll.

Vid jämförelse med skakförsöken för slaggen med lakvattnet (vid pH 8,8) förväntades att sorptionen skulle vara störst för kadmium, bly, kvicksilver och zink, vilket stämde överens med kolonnförsöket. Anledningen till att kvicksilversorptionen minskade så kraftigt vid försökets slut kan vara att sulfidvittringen från slaggen började att avta, vilket innebar att kvicksilvers möjligheter att bilda sulfidkomplex minskade.



Figur 24 Sorptionen, redovisad som ett medelvärde för de båda slaggkolonnerna, av tungmetaller för slaggen i kolonnförsöket.

Masugnsslagg i kolonnförsök med lakvatten i tidigare studier av Åberg (2001) visar att DOC inte adsorberas av materialet. Under perioden med högt flöde (1000 ml/dygn) erhöles den bästa sorptionen för bly och zink och låg som mest runt 50 %. Detta kan jämföras med resultaten i denna studie som inte heller visar någon adsorption av DOC. Även de metaller som sorberades bäst stämmer delvis överens med tidigare erhållna resultat; bly och zink sorberas bra, men även kadmium avskiljdes.

Bly har studerats av Dimitrova (2002) som funnit att blyadsorptionen påverkades av närvaron av andra tungmetaller och katjoner. Höga koncentrationer av natrium och särskilt kalcium i lösningen utgjorde ett hinder för blyupptaget i filtret. I denna studie uppvisade lakvattnet relativt höga halter Na (ca 880 mg/l) och Ca (490 mg/l) men det var svårt att avgöra om detta påverkade sorptionen.

I tidigare kolonnförsök med slagg har Dimitrova (2002) visat att bl.a. bly sorberas effektivare vid lägre flöden och tjockare slaggkolonner.

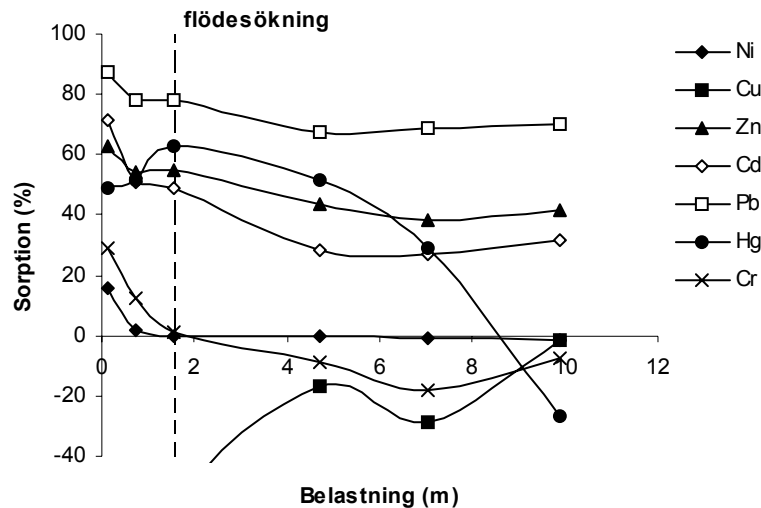
Ett resultat som har stor praktisk betydelse är att kinetiken i försöket var snabb, vilket visades med att en flödesökning inte gav någon minskande effekt på sorptionen.

4.6.5. Metallavskiljning i järnoxidkolonnerna

Kolonnerna med den järnoxidtäckt sanden hade ett totalt lakvattenflöde på 9,9 m vatten per kolonn. Flödesökningen inträffade även här efter 1,6 meter vattenpelare. Resultatet av kolonnförsöket redovisas som ett medelvärde över de båda kolonnerna i figur 25, där sorptionen av tungmetaller i procent beror av belastningen på kolonnerna.

Figuren visar tydligt att sanden adsorberade bly bäst av alla metaller, en adsorption som var störst i början av försöket och låg som mest på ca 90 %. Därefter följde kvicksilver (som dock hade en avtagande trend med tiden), zink och kadmium. Nickel adsorberades nästan inte alls i sanden, inte heller krom eller koppar. Krom hade en sorption på ca 30 % i försökets inledning men sjönk efter flödesökningen ned till negativa värden. Nickel däremot stabiliserade sig efter

andra provtagningen (ca 1 m vattenpelare) ned till noll, där värdet var i stort sett konstant resten av försöket. Kopparsorptionen nådde aldrig upp till positiva värden, men avgivningen av koppar från sanden minskade hela tiden för att stanna vid noll. En förklaring till metallernas olika sorption kan ges utifrån avsnitt 4.4.8, där metallerna är grupperade enligt hur svåra de är att avskilja.



Figur 25 Sorption av tungmetaller för järnoxidsanden i kolonnförsöket. Värdena är redovisade som ett medelvärde på de båda järnoxidkolonnerna.

4.6.6. Praktisk applikation - överslagsberäkningar

Högbytorp producerar ca 100 000 m³ lakvatten varje år. Antag att slaggen ska användas som ett filter för att rena tungmetallerna bly, kadmium och zink (de metaller som adsorberas bäst) till minst 60 % av halterna i lakvattnet, under ett år. Lakvattnet antas även ha de höga koncentrationer av tungmetaller som användes i kolonnförsöket (se tabell 15). I slaggkolonnen fylld med 0,07 meter filtermaterial var belastningen av lakvatten 8,2 liter. Detta ger en filterkapacitet på ca 117 l/m. Tvärsnittsytan som lakvattnet rann igenom hade en area på 8,0 cm². Antagandet att sambandet mellan belastningen lakvatten och mängden filtermaterial som krävs för att uppnå en viss sorption är linjärt görs. Arean slagg som krävs för lakvattenreningen (A_{slagg}) då djupet på filterbädden är x meter kan då beräknas enligt ekvation 12.

$$A_{\text{slagg}} [m^2] = \frac{100000000 [l]}{\frac{117 [l/m] \cdot x [m]}{8 \cdot 10^{-4} [m^2]}} \quad (12)$$

Detta innebär att om tjockleken på slaggfiltret är 1 m blir den totala filterarean som krävs för reningen ca 684 m². Om tjockleken på filtret istället är 2 m, blir motsvarande area ca 342 m². Det bör dock sägas att detta exempel är beräknat med kraftigt förhöjda tungmetallhalter än vad "normalt" lakvatten från Högbytorp innehåller. Detta kan i verkligheten innebära att slaggens livslängd ökar betydligt. Men man bör även ha i åtanke att inga försök har gjorts på lägre halter tungmetaller. DOC-haltens påverkan på sorptionen vid varierande tungmetallkoncentrationer är inte utrett här. Konkurrensen från DOC skulle möjligen kunna spela en något större roll vid lägre halter tungmetaller. Möjligheten att filtrets kapacitet i tiden

mycket väl kan överstiga ett år finns, eftersom ingen minskad effekt kunde ses i kolonnförsöken. Det är både ekonomiskt och praktiskt viktigt att filtermaterialet inte behöver bytas för ofta.

5. SLUTSATSER

Slagg och järnoxidsand fungerade bäst som metallsorbent för lakvattnet och även för natriumnitratlösningen.

I lösningen utan organiska (och oorganiska) ligander, d v s NaNO_3 -lösningen, sorberades samtliga metaller i hög grad ($> 80\%$) vid pH-värden över 8 för slaggen. Med ökad halt av organiska ligander minskade sorptionen väsentligt för en grupp av metaller – Cu, Cr och Ni. Sorptionen förblev dock hög för gruppen Pb, Cd, Hg och Zn. Järnoxid uppvisar samma generella beteende som slaggen, men har en något lägre grad av sorption. I lakvattnet var det endast Pb som sorberades i någon högre grad ($> 80\%$).

Olivin och nefelin var generellt sett sämre metallsorbenter än slagg och järnoxidsand, där olivin hade något bättre avskiljning än nefelin. För lakvattnet var avskiljningen generellt sett låg ($< 50\%$) för samtliga metaller.

Masugnsslagg var en bättre metallsorbent än järnoxidsand, men båda hade en hög avskiljning för gruppen bly, kadmium och zink under hela försökets gång, där bly sorberades bäst. I slaggen låg sorptionen för metallerna ovan över 60% .

De metaller som adsorberades sämst var koppar, krom och nickel. Kvicksilver hade en hög adsorption genom större delen av försöket, men den minskade kraftigt mot slutet.

Båda filtren i kolonnförsöken fungerade bra för två av de mest miljöfarliga tungmetallerna: kadmium och bly. Både slaggen och järnoxidsanden hade en desorption av koppar under stort sett hela försökets gång. Det filtermaterialet som rekommenderas för avskiljning av metallerna bly, kadmium, zink och till viss mån kvicksilver är snabbkyld masugnsslagg. Slaggen uppvisade en hög reningskapacitet för vissa metaller, trots att lakvatten är ett komplext sammansatt vatten med hög andel organiskt material, högt pH och hög buffertkapacitet. Filtret kan givetvis även tillämpas för vatten med lägre halt DOC, t.ex. dagvatten och därmed få en ännu högre reningsgrad. Dock krävs fler försök i större skala och längre belastning i tiden på filtren innan implementering i fullskala kan göras. Allmänt för båda materialen gällde att kapaciteten var högst i början, men sorptionen stabiliserade sig under försökets gång och ingen tydlig nedgång av kapaciteten kunde utläsas när försöket avbröts. Det finns därför orsak att anta att slaggen kan avskilja tungmetaller under en lång tidsperiod innan filtret måste bytas ut.

Belastningen på filtret valdes relativt hög, både med avseende på tungmetallkoncentration och på flöde. Därför finns det goda förutsättningar att försök i större skala skulle kunna utföras med tillfredställande resultat och t.o.m. kunna leda till att deponier inför mineraliska filter som en del av lakvattenreningen.

Försöken tyder inte på att det finns ett optimalt pH-värde där slaggen har en maximal sorption. Avskiljningen visade inga större variationer för någon metall då pH varierades

mellan 6 och 9 i skakförsöken. Detta är positivt för fullskaleförsök vid lakvattenrening in situ, eftersom inga kemikalier krävs för att justera pH.

Filtren kan inte användas för att avskilja organiskt material, till detta krävs ett eller flera kompletterande steg i reningen. Förslagsvis kan ett steg med filterrening med masugnsslagg kopplas samman med någon av reningsteknikerna i avsnitt 2.2.3, för att få ett lakvatten renat både från kväve, suspenderat material och tungmetaller.

6. REFERENSER

- Anger, A. 2002. Avskiljning av mangan vid återinfiltration av grundvatten – En studie vid Gavleåsen, Gävle kommun. Examens- och seminariearbete Nr 50. Institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala
- Bartels, J. M., Sparks, D. L. 1996. *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods*. Part 3, Soil Science Society of America, Inc., USA
- Bengtsson, F. 2003. Rening av vatten från sorteringsplattan vid Hagby återvinningsanläggning. TRITA-LWR Master Thesis, KTH, Stockholm
- Bockgård, N. 1999. Reaktiva filtermaterial för avskiljning av tungmetaller ur vatten. Examensarbete: UPTEC W99 001, Uppsala Universitet
- Brady, N. C., Weil, R.R. 1999. *The nature and properties of soils*. 12:th edition. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, USA.
- Chao, T. T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science of America, Proceedings* 36: 764-768.
- Christensen, J. B., Jensen, D. L., Christensen, T. H. 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research*, Vol. 30, 3037-3049.
- Dimitrova, S. V. 1996. Metal sorption on blast furnace slag. *Water Research*, Vol. 30, 228-232.
- Dimitrova, S. V., Mehandgiev, D. R. 1998. Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. *Water Research*, Vol. 32, 3289-3292
- Dimitrova, S. V., Mehanjiev, D. R. 2000. Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Water Research*, Vol. 34, 1957-1961
- Dimitrova, S. V. 2002. Use of granular slag columns for lead removal. *Water Research*, Vol. 36, 4001-4008
- Flyhammar, P. 1998. Tungmetaller i kommunala avfallsupplag. AFR-rapport 231, Naturvårdsverket
- Friberg L., Piscator M., Nordberg G. 1971. *Cadmium in the environment*. CRC Press, Cleveland, Ohio, USA
- Ge Y., MacDonald D., Sauvé S., Hendershot W. 2005. Modeling of Cd speciation in soil solutions by WinHumic and NICA-Donnan model. *Environmental Modelling and Software*, Vol 20, Issue 3, 353 – 359.
- Gustafsson, J- P. 2000. Visual Minteq ver 1.01 for Win95/98/NT

- Gustafsson, J. 2001. Avskiljning av tungmetaller från kontaminerat markvatten med reaktiva filtermaterial. Examens- och seminariearbete Nr 41. Inst. för markvetenskap, SLU, Uppsala
- Hauer, C., Vagi, A. K. 2004. Lakvattenrening vid SRV återvinning. Examensarbete KTH, Kemiteknik, Stockholm
- Hillel, D. 1998. *Environmental soil physics*. Academic Press, USA.
- Huang, P. M., 1982. Feldspars, Olivines, Pyroxenes and Amphiboles, (sid. 553-595) i Dixon, J. B., Weed, S. B. (red.), *Minerals in Soil Environments*, tredje upplagan. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA
- Hörnsten, L. 2000. Reaktiva filtermaterial för rening av rökgaskondensat från Kiruna Värmeverk – en studie i labbskala. Examensarbete nr 2000:228. Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik, Luleå Tekniska Universitet
- Jonsson, E. 1999. Retention av tungmetaller i mark – försök med lakvatten från avfalldeponin Högbytorp. Examens- och seminariearbete nr 39. Institutionen för marvetenskap, SLU, Uppsala
- Kemikalieinspektionen. 1989. Miljöfarliga ämnen, exempellista och vetenskaplig dokumentation. Rapport från Kemikalieinspektionen 10/89
- Leeper, G. W. 1978. *Managing the heavy metals on the land*. Marcel Dekker, Inc. New York, USA
- Lindquist A. 2005. Mineraliska material som reaktiva filter för avskiljning av tungmetaller från dagvatten. Examensarbete, UPTEC W05 004, Institutionen för markvetenskap, SLU och Uppsala universitet, Uppsala
- Lofts S. Tipping E. 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, nr. 15, 2609 – 2625.
- Martin, J. P., Focht D. D. 1977. Biological properties of soil, (sid. 115-169) i Elliott, L. F., Stevansson F. J. (red.), *Soils for management of organic wastes and waste waters*, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Crop Science of America, Madison, Wisconsin, USA
- McBride, M. B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press Inc.
- Molander, L. 2000. Metoder för lakvattenbehandling. RVF-rapport 2000:6.
- Pagenkopf, G. K. 1978. *Introduction to natural water chemistry*. Environmental science and technology series, vol. 3. Marcel Dekker, Inc. New York
- Åberg, A. 2001. Avskiljning av tungmetaller i lakvatten med reaktiva filtermaterial. Examens- och seminariearbete Nr 42. Inst. för markvetenskap, SLU, Uppsala.

Öman, C., Malmberg, M., Wolf-Watz, C. 2000a. Utveckling av metoder för karakterisering av lakvatten från avfallfallsupplag – slutrapport. Rapport B 1353, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Stockholm

Öman, C., Malmberg, M., Wolf-Watz, C. 2000b. Handbok för lakvattenbedömning, Metodik för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag. Rapport B 1354, RFV rapport 2000:7, IVL Svenska Miljöinstitutionen AB, Stockholm

Personliga meddelanden

Berggren- Kleja, Dan. Universitetslektor. Institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala

Gustafsson, Jon- Petter. Universitetslektor, docent. Avdelningen för mark- och vattenteknik, KTH, Stockholm.

Ågren, Staffan. Fil. lic. i kemi. Ragn-Sells AB.

Internet

Nationalencyklopedin, www.ne.se 2004-09-15

Naturvårdsverket, www.naturvardsverket.se 2004-11-29 (kontakt: Roger Sedin)

Ragnar Sellbergs stiftelse, www.rss-fukia.se

SSAB Merox, www.merox.ssab.se, 2005-01-26

Svenska livsmedelsverket, www.slv.se, 2005-02-07

University of Ottawa, Tracing the carbon cycle, www.science.uottawa.ca, 2004-12-06)

Övrigt

Högbytorp informationsblad, Från 2003 till 2004. Ragn-Sells Avfallsbehandling AB

7. BILAGOR

Bilaga 1 TABELLER

Tabell 1 Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag baserade på effekter och koncentrationer av metaller. Enhet: µg/l (Öman, 2000b)

	Mindre allvarlig	Måttligt allvarlig	Allvarlig	Mycket allvarlig
Kadmium	< 0,3	0,3 – 1	1 – 3	> 3
Koppar	< 9	9 – 30	30 – 90	> 90
Krom	< 15	15 – 45	45 – 150	> 150
Nickel	< 45	45 – 140	140 – 450	> 450
Zink	< 60	60 – 180	180 – 600	> 600

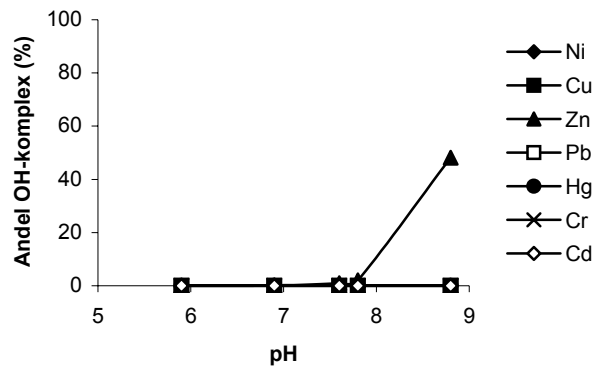
Tabell 2 Tillståndsbedömning för alkalinitet (Naturvårdsverket)

Klass	Benämning	Alkalinitet (mekv/l)	pH
1	Mycket hög alkalinitet	> 3	> 6,5
2	Hög alkalinitet	1 – 3	> 6,0
3	Måttlig alkalinitet	0,5 – 1	5,5 – 7,5
4	Låg alkalinitet	0,2 – 0,5	5,0 – 6,0
5	Mycket låg alkalinitet	< 0,2	< 6,0

Tabell 3 Uppvägda mängder tungmetaller till stamlösning

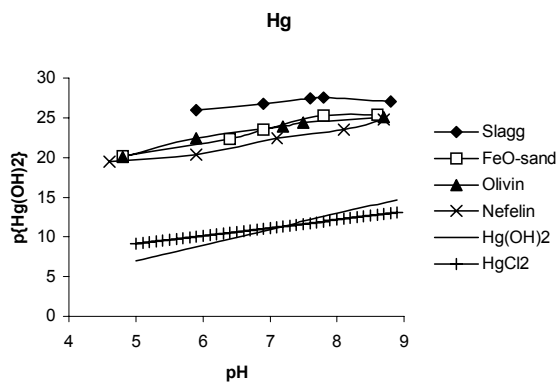
Metallsalt	Kemisk formel	Molvikt (g/mol)	Invägd massa (g)
Kvicksilvernitrat	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	342,61508	0,171
Kromnitrat	Cr(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	400,14832	0,200
Kadmiumnitrat	Cd(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	308,48192	0,154
Kopparnitrat	Cu(NO ₃) ₂ * 3H ₂ O	241,60164	0,121
Blynitrat	Pb(NO ₃) ₂	331,2098	0,166
Nickelnitrat	Ni(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	290,79488	0,145
Zinknitrat	Zn(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	261,47992	0,131

Bilaga 2 FIGURER

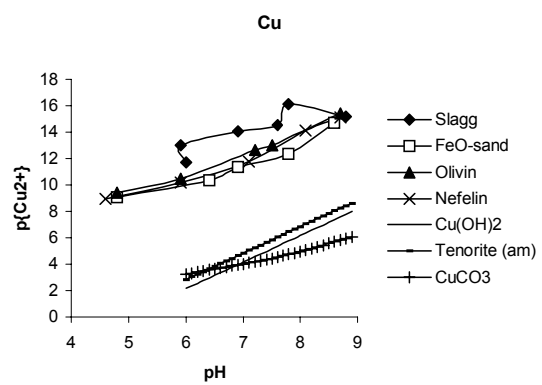


Figur 1 Andel OH-komplex för tungmetallerna vid olika pH-värden för slaggen.

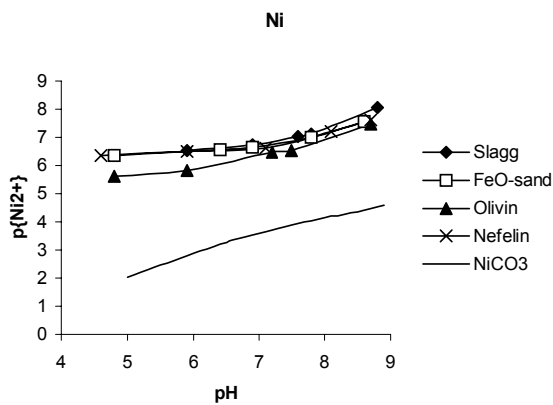
Löslighetsdiagram för koppar, kvicksilver, nickel, krom och kadmium (nedan) enligt modellering i Visual Minteq:



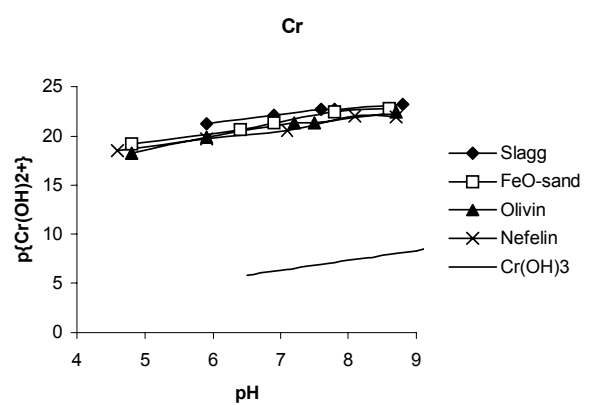
Figur 2 Kvicksilver



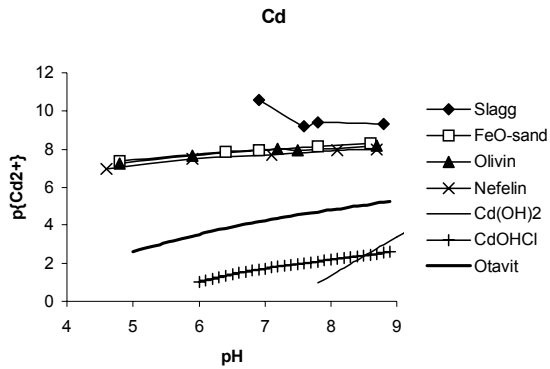
Figur 3 Koppar



Figur 4 Nickel



Figur 5 Krom



Figur 6 Kadmium

Bilaga 3 ANALYSRESULTAT

3.1. Buffertkurvor

Natriumnitrat

Slagg (µl)			FeO (µl)			Olivin (µl)			Nefelin (µl)		
HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH
	20	11.3		1	9.0		1	10.6		1	10.2
0		11.0		5	10.0		5	11.0		5	10.8
1		10.8		10	10.7		10	11.1		10	11
5		9.5		15	10.9		15	11.2		15	11.1
7.5		8.6		20	11.1		20	11.3		20	11.3
10		8.6	0		8.3	0		10.6	0		10.1
20		8.0	0.25		7.1	0.25		10.1	0.25		9.5
22.5		7.7	0.375		7.0	0.5		10.2	0.5		9.2
25		7.6	0.5		5.7	1		9.7	1		8.5
35		7.2	0.75		5.8	3		7.3	3		6.7
50		7.1	1		4.8	5		6.1	5		6.2
60		6.8	3		3.6	7.5		4.0	7.5		6.1
80		6.5				10		3.3	10		5
100		6.2				15		3.0	15		4.7
						20		2.6	20		4.6
						35		2.2	35		4.3

Lakvatten

Slagg µl			FeO µl			Olivin µl			Nefelin µl		
HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH	HNO3	NaOH (1M)	pH
	30	9.0		30	8.7		30	8.8		20	8.7
	10	8.9		15	8.7		15	8.7		1	8.7
0		8.8		5	8.6		1	8.7	0		8.7
1		8.7		1	8.6	0		8.7	0.5		8.7
3		8.7	0		8.6	0.5		8.7	1		8.6
5		8.6	0.25		8.6	1		8.7	3		8.4
10		8.3	0.5		8.6	3		8.5	5		8.1
20		7.9	1		8.5	5		8.3	10		7.7
30		7.5	3		8.4	10		7.8	15		7.3
40		7.1	5		8.2	15		7.4	20		7.1

50	6.9	10	7.7	20	7.2	30	6.9
100	6.3	15	7.4	30	6.9	50	6.5
125	6.0	30	6.8	50	6.4	75	6.0
150	5.8	50	6.4	75	5.8	100	4.9
175	5.7	75	5.7	100	3.8		
200	5.6						

3.2. Skakförsök

Alla metallkoncentrationer i tabellerna nedan är justerade för 1 % syra i analyserna. Provbeteckningar som börjar med siffran 1 betyder att provet är natriumnitrat. Siffran 3 står för lakvatten. A och B innebär olika analysomgångar.

Natriumnitrat

Prov	pH	Ni ppb	Cu ppb	Zn ppb	Cd ppb	Pb ppb	Hg(OH) ₂
1A1m ref	5.40	53.56	61.85	79.79	106.20	179.49	70.34
1A2m slagg	11.20	0.18	4.58	12.00	0.00	0.58	2.06
1A3m slagg	9.40	0.00	5.18	16.21	0.00	0.12	0.99
1A6+1A7 slagg	8.50	0.00	4.77	14.16	0.00	1.13	0.51
1A4m slagg	7.20	15.78	4.93	12.29	0.00	0.00	0.81
1A5m slagg	6.20	30.30	6.26	62.31	0.00	0.00	1.02
1B25m FeO	9.80	0.15	6.82	5.01	0.00	0.32	58.29
1A8m FeO	7.70	2.51	5.62	19.38	0.26	0.00	3.66
1A11m FeO	6.90	15.29	5.80	16.76	6.95	0.11	1.33
1A10m FeO	6.40	21.81	6.18	30.86	15.51	0.00	2.43
1A12m FeO	4.90	45.21	41.29	92.06	71.33	0.56	3.15
1A13m olivin	10.30	0.89	12.19	16.91	0.00	0.00	35.56
1A14m olivin	9.60	1.39	4.88	14.27	0.00	0.00	28.25
1A15m olivin	8.30	37.96	5.33	22.41	2.03	0.00	32.67
1A16m olivin	7.10	193.94	4.85	15.12	49.31	0.17	16.19
1B39m olivin	6.50	293.94	5.88	34.65	83.04	1.44	46.64
1A18m nefelin	9.50	1.24	5.71	9.48	6.66	3.91	97.33
1B27m nefelin	8.40	5.94	5.69	14.82	20.68	0.68	79.98
1A19m nefelin	7.20	57.15	7.07	56.18	91.85	1.42	47.76
1A20m nefelin	6.60	52.48	12.04	67.25	100.97	4.99	44.08
1A21m nefelin	4.80	55.56	62.85	76.53	111.11	74.72	91.97

Prov	Cr(OH) ₂	Fe ppb	Al ppb	Na ppb	Mg ppb	K ppb	Ca ppb	TOC ppb
1A1m ref	71.23	0.00	0.00	217517.08	45.15	31.69	1862.62	1310.00
1A2m slagg	0.38	0.00	156.67	235455.27	1443.16	3146.74	32640.39	2340.00
1A3m slagg	0.31	0.00	0.00	243786.78	7115.47	3492.66	100627.91	2150.00
1A6+1A7 slagg	1.68	0.21	142.93	251648.97	26773.23	3746.62	253815.62	3500.00
1A4m slagg	0.08	671.72	6.49	242413.47	101819.66	4955.92	441090.82	4580.00
1A5m slagg	0.36	0.00	375.76	261142.20	244664.94	9772.71	699367.27	2100.00
1B25m FeO	1.71	0.00	0.00	233165.99	379.33	1164.79	7126.28	2250.00
1A8m FeO	0.01	0.00	0.00	232257.35	550.87	714.65	5921.74	1530.00

1A11m FeO	0.00	0.00	0.00	232821.29	680.68	1181.18	9788.62	1170.00
1A10m FeO	0.00	128.28	91.82	241349.80	641.74	1203.21	9484.21	1180.00
1A12m FeO	0.91	12.67	196.97	239646.24	886.10	1564.97	10987.07	1120.00
1A13m olivin	0.39	0.00	0.00	253587.75	3054.11	2191.14	2301.67	1580.00
1A14m olivin	0.00	0.00	0.00	248301.66	8383.02	1132.22	3357.07	1130.00
1A15m olivin	0.00	0.00	0.00	248279.94	14250.98	1774.94	1308.89	1020.00
1A16m olivin	0.00	0.00	0.00	259056.12	21525.43	1192.62	1855.14	1120.00
1B39m olivin	0.93	783.84	9.66	230362.44	24832.75	1681.88	2281.55	1200.00
1A18m nefelin	0.80	0.00	0.00	246855.88	145.63	980.06	5366.87	1000.00
1B27m nefelin	0.43	0.00	0.00	219154.39	140.84	818.62	10421.80	1230.00
1A19m nefelin	0.08	11.92	0.00	261263.07	210.52	1648.73	20211.54	950.00
1A20m nefelin	0.06	579.80	14889.90	267225.25	283.66	2544.20	41771.35	1120.00
1A21m nefelin	50.41	0.00	224.24	263238.32	432.22	4946.66	83214.54	1230.00

Prov	Cl ppb	NO₃ ppb	SO₄ ppb	CO₃ = IC	Mn ppb j
1A1m ref	610.00	618671.43	0.00	0.32	0.20404
1A2m slagg	1800.00	605385.71	12693.58	3.54	0.345455
1A3m slagg	2210.00	861800.00	14459.91	2.69	2.545455
1A6+1A7 slagg	2300.00	1299785.71	16301.07	27.90	3185.859
1A4m slagg	2560.00	2085945.71	22962.21	45.60	10010.1
1A5m slagg	3470.00	3481300.00	24818.35	21.62	104.0404
1B25m FeO	2560.00	664285.71	149.69	1.73	9.030303
1A8m FeO	520.00	637714.29	0.00	0.77	123.2323
1A11m FeO	1120.00	642142.86	209.56	1.67	92.16162
1A10m FeO	560.00	664285.71	0.00	0.44	377.7778
1A12m FeO	770.00	695285.71	209.56	0.32	1.053535
1A13m olivin	1540.00	655428.57	209.56	2.55	0.083838
1A14m olivin	920.00	704142.86	239.50	2.02	0.469697
1A15m olivin	1620.00	721857.14	149.69	1.24	17.81818
1A16m olivin	1530.00	761714.29	0.00	1.04	85.77778
1B39m olivin	2250.00	806000.00	209.56	0.35	136.3636
1A18m nefelin	700.00	651000.00	209.56	2.65	7.89899
1B27m nefelin	2560.00	674382.86	209.56	3.71	131.3131
1A19m nefelin	1520.00	699714.29	239.50	4.24	268.6869
1A20m nefelin	920.00	770571.43	209.56	5.21	587.8788
1A21m nefelin	2010.00	1031857.14	449.07	0.39	56.65657

Lakvatten

Prov	pH	Ni ppb	Cu ppb	Zn ppb	Cd ppb	Pb ppb	Hg(OH)₂
3B23m ref	8.70	118.18	76.14	121.21	105.05	181.82	62.833
3B2m slagg	8.80	104.04	54.75	27.21	19.45	6.66	14.208
3B7m slagg	7.80	101.01	38.28	32.02	8.59	12.29	6.968
3B3m slagg	7.60	102.02	45.29	35.73	11.44	13.02	7.358

3B4m slagg	6.90	98.74	36.19	27.39	1.02	12.56	7.795
3B5m slagg	5.90	83.74	16.74	24.28	0.00	1.66	4.854
3B8m FeO	8.60	116.16	96.43	36.27	55.18	7.54	27.507
3B9m FeO	7.80	117.17	217.17	146.46	62.63	11.80	22.015
3B10m FeO	6.90	117.17	113.13	92.02	70.00	17.17	34.428
3B11m FeO	6.40	116.16	126.26	93.94	71.36	15.65	43.428
3B36m FeO	4.80	121.21	117.17	156.57	93.60	17.99	49.061
3B13m olivin	8.70	146.46	63.05	36.99	72.33	64.60	32.715
3B14m olivin	7.50	177.78	68.68	35.57	75.20	82.30	28.275
3B15m olivin	7.20	193.94	69.42	43.40	77.83	92.55	38.538
3B16m olivin	5.90	420.20	68.64	58.65	91.00	107.07	31.983
3B17m olivin	4.80	516.16	66.43	108.08	100.92	114.14	40.782
3B18m nefelin	8.70	117.17	75.88	94.04	94.85	136.36	35.526
3B19m nefelin	8.10	118.18	78.89	102.02	100.39	154.55	70.391
3B20m nefelin	7.10	118.18	79.05	104.04	99.71	149.49	54.305
3B21m nefelin	5.90	104.04	65.85	101.01	96.48	82.86	63.872
3B22m nefelin	4.60	87.34	50.40	116.16	105.05	85.17	33.247

Prov	Cr(OH)2	Fe ppb	Al ppb	Na ppb	Mg ppb	K ppb	Ca ppb
3B23m ref	198.842	1769.70	184.85	791565.61	104969.17	449390.38	67589.42
3B2m slagg	115.746	726.26	211.11	767065.04	101333.84	423480.59	36340.39
3B7m slagg	103.866	689.90	369.70	704770.54	105286.99	387362.07	138199.39
3B3m slagg	106.806	657.58	509.09	716791.51	109328.98	391507.69	148247.24
3B4m slagg	114.944	291.92	1019.19	740051.30	129797.90	401865.36	253767.41
3B5m slagg	84.900	676.77	380.81	912016.05	255183.56	490718.64	589833.78
3B8m FeO	110.416	1057.58	73.03	785745.59	104146.40	443408.90	67348.40
3B9m FeO	111.535	1395.96	215.15	785360.72	104771.34	431702.52	73485.37
3B10m FeO	137.585	1444.44	265.66	898323.20	120051.37	499079.47	85851.13
3B11m FeO	148.580	1769.70	430.30	767567.55	102586.74	419118.26	75144.81
3B36m FeO	163.552	2016.16	1253.54	793318.52	103615.20	446886.53	66997.07
3B13m olivin	137.819	1216.16	89.42	805873.23	109736.92	455178.56	66013.98
3B14m olivin	175.449	1481.82	117.17	776070.18	108675.01	439851.35	63736.22
3B15m olivin	183.803	1728.28	122.22	802759.02	114819.74	447556.53	66729.36
3B16m olivin	187.145	2823.23	129.29	739516.55	120869.05	422313.69	62341.88
3B17m olivin	230.590	4628.28	219.19	767246.41	133685.48	434710.18	64467.73
3B18m nefelin	177.120	1719.19	238.38	772278.65	102478.44	437257.03	64835.20
3B19m nefelin	162.716	1512.12	256.57	731261.50	96395.37	410505.79	59943.08
3B20m nefelin	178.791	1713.13	1950.51	875944.80	115304.98	492053.44	75153.30
3B21m nefelin	130.383	1270.71	2917.17	768208.60	100581.77	430171.49	156989.08
3B22m nefelin	105.687	1647.47	26964.65	835223.41	109505.35	455413.76	191168.26

Prov	TOC ppb	Cl ppb	NO3 ppb	SO4 ppb	CO3 = IC	NH4 ppb	Mn ppb
3B2m slagg	393000.00	998280.00	1771.43	90262.15	288.30	282857.14	48.73737
3B7m slagg	365000.00	1075000.00	657908.57	104542.43	207.60	282857.14	463.6364
3B3m slagg	399000.00	1124000.00	733814.29	101309.16	237.00	282857.14	1446.465
3B4m slagg	410000.00	1045000.00	1482685.71	109033.08	196.10	282857.14	6846.465
3B5m slagg	268000.00	1041000.00	3954714.29	111188.60	74.03	282857.14	382.8283
3B8m FeO	311000.00	1136000.00	1727.14	87298.32	322.20	282857.14	48.88889
3B9m FeO	351000.00	1173000.00	289185.71	92986.48	316.90	282857.14	152.5253
3B10m FeO	324000.00	1165000.00	1031857.14	89034.70	229.90	282857.14	334.3434
3B11m FeO	300000.00	1136000.00	1660714.29	89932.83	137.50	282857.14	488.8889
3B36m FeO	275000.00	1164000.00	5168142.86	91429.72	4.23	282857.14	938.3838
3B13m olivin	315000.00	1232000.00	5624.29	71012.21	355.20	282857.14	42.38384
3B14m olivin	316000.00	1167000.00	433468.57	90052.59	317.70	282857.14	71.61616
3B15m olivin	375000.00	1144000.00	699714.29	90950.72	270.30	282857.14	87.55556
3B16m olivin	317000.00	1066000.00	2285142.86	88795.20	65.26	282857.14	213.1313
3B17m olivin	276000.00	1110000.00	2812142.86	90651.34	3.49	282857.14	208.0808
3B18m nefelin	318000.00	1138000.00	5535.71	90950.72	367.50	282857.14	68.05051
3B19m nefelin	354000.00	955000.00	172714.29	89094.58	341.90	282857.14	72.27273
3B20m nefelin	318000.00	1077000.00	652948.57	89154.45	284.90	282857.14	94.79798
3B21m nefelin	272000.00	1182000.00	2564142.86	90890.84	77.84	282857.14	831.3131
3B22m nefelin	190000.00	1037000.00	3100000.00	88435.95	2.34	282857.14	974.7475

3.3. Modelleringar i Visual Minteq

SPECIERINGAR

Lakvatten (spikat)

(%)	Fria joner	OH-komplex	NH3-komplex	Cl-komplex	NO3+-komplex	ClOH-komplex
Ni	98.349				1.649	
Cu	97.48	0.241			2.275	
Zn	98.148				1.842	
Pb	90.231	0.238			9.647	
Hg		9.153		47.576		43.262
Cr	7.644	92.351				
Cd	96.493				3.4	

Natriumnitrat (spikat)

(%)	Org bundet	Fria joner	OH-komplex	NH3-komplex	Cl-komplex
Ni	94.988	2.59		2.285	
Cu	100				
Zn	14.042	30.394	45.44	8.199	1.032
Pb	100				
Hg	100.0				
Cr	100.0				
Cd	92.303	2.677		1.399	3.524

Slaggspecieringar

Andel fria joner (%)

pH	Ni	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Cd
9	1.05	0	20.054	0	0	0	0.578
8	10.204	0	67.904	0	0	0	1.184
8	12.108	0	69.619	0	0	0	1.362
7	25.302	0	76.062	0	0	0	0.711
6	56.402	0	84.806	0.017	0	0	

Andel organiskt bundet (%)

pH	Ni	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Cd
9	97.683	100	23.212	100	100	100	98.297
8	88.339	100	23.092	100	100	100	97.176
8	86.618	100	22.949	100	100	100	96.715
7	73.08	100	17.304	100	100	100	98.4
6	39.32	100	6.226	99.97	100	100	

Andel OH-komplex (%)

pH	Ni	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Cd
9	0.032	0	48.16	0	0	0	0
8	0.012	0	2.077	0	0	0	0
8	0	0	0.98	0	0	0	0
7	0	0	0.105	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0

Andel NH₃-komplex (%)

pH	Ni	Cu	Zn	Pb	Hg	Cr	Cd
9	1.202	0	7.309	0	0	0	0.386
8	1.008	0	1.849	0	0	0	0.072
8	0.748	0	1.181	0	0	0	0.052
7	0.305	0	0.251	0	0	0	0
6	0.066	0	0.027	0	0	0	0

LÖSLIGHETSKURVOR

Lakvatten

	p(Cu+2)	p(Hg(OH)2)	p(Ni+2)	p(Zn+2)	p(Cr(OH)2+1)	p(Pb+2)	p(Cd+2)
3B23m ref	15.157	23.92	7.629	6.595	21.796	12.38	7.948
3B2m slagg	16.099	27.059	8.067	7.415	23.196	14.779	9.336
3B7m slagg	14.565	27.515	7.114	6.837	22.73	13.299	9.402
3B3m slagg	14.081	27.409	7.04	6.782	22.701	13.109	9.221
3B4m slagg	13.018	26.757	6.755	6.881	22.133	12.372	10.575
3B5m slagg	11.715	25.994	6.54	6.947	21.269	12.317	
3B8m FeO	14.731	25.351	7.56	7.044	22.754	14.311	8.325
3B9m FeO	12.37	25.308	7.011	6.155	22.461	13.298	8.167
3B10m FeO	11.381	23.574	6.642	6.338	21.373	12.065	7.932
3B11m FeO	10.405	22.377	6.569	6.332	20.636	11.55	7.874
3B36m FeO	9.09	20.197	6.363	6.144	19.195	9.869	7.374
3B13m olivin	15.416	25.1	7.477	7.132	22.432	13.049	8.177
3B14m olivin	13.029	24.41	6.551	6.766	21.352	11.692	7.961
3B15m olivin	12.661	23.912	6.492	6.689	21.363	11.421	8.007
3B16m olivin	10.492	22.41	5.843	6.546	19.906	9.823	7.663

3B17m olivin	9.463	20.134	5.617	6.264	18.286	8.479	7.261
3B18m nefelin	15.107	24.828	7.609	6.708	21.912	12.539	8.002
3B19m nefelin	14.136	23.497	7.202	6.351	22.001	11.977	7.929
3B20m nefelin	11.809	22.418	6.639	6.274	20.572	10.702	7.72
3B21m nefelin	10.202	20.354	6.499	6.297	19.671	9.651	7.509
3B22m nefelin	8.994	19.534	6.35	6.213	18.514	8.026	6.981

3.4. Kolonnförsök

Slaggkolonnerna motsvarar A och B medan järnoxidkolonnerna motsvarar C och D. Det markerade värdet för Al har tolkats som en uteliggare.

Prov	vikt (g)	vattenpelare (m)	pH	Cr ppb	Fe ppb	Al ppb	Mn ppb
0LV			8.8	93.8	1867.7	182.8	69.8
A1m	101.80	10.18	10.1	22.6	117.2	70.9	9.2
A2m	597.10	59.71	9.2	68.6	822.2	65.2	16.6
A3m	1276.28	127.63	9.1	81.5	1115.2	93.1	24.9
A4m	3734.84	373.48	8.9	79.2	1184.8	119.2	33.1
B1m	105.80	10.58	10.4	21.8	94.8	356.6	9.7
B2m	616.80	61.68	9.3	65.9	769.7	63.8	15.6
B3m	1321.81	132.18	9.1	79.6	1049.5	87.8	22.5
B4m	3904.58	390.46	9.0	100.1	1443.4	160.6	31.1
B5m	6087.32	608.73	8.9	97.4	1449.5	143.4	35.6
B6m	8234.53	823.45	8.8	98.7	1497.0	151.5	34.5
C1m	105.00	10.50	8.7	64.3	799.0	58.2	16.2
C2m	591.60	59.16	9.0	77.7	1216.2	103.0	21.2
C3m	1253.37	125.34	9.0	98.9	1362.6	116.2	24.4
C4m	3765.92	376.59	8.9	100.7	1577.8	159.6	49.6
C5m	5391.21	539.12	8.8	109.1	1641.4	181.8	48.3
D1m	105.40	10.54	8.7	68.8	821.2	58.1	17.9
D2m	597.10	59.71	9.1	86.5	1239.4	92.1	22.4
D3m	1276.45	127.65	9.0	87.1	1290.9	100.0	25.7
D4m	3808.47	380.85	8.9	104.0	1585.9	147.5	48.1
D5m	5905.05	590.51	8.9	112.1	1700.0	159.6	45.3
D6m	7962.76	796.28	8.8	100.7	1566.7	156.6	38.0

Prov	Ni ppb	Cu ppb	Zn ppb	Cd ppb	Pb ppb	Hg ppb	Na ppb
0LV	128.3	37.9	79.6	102.0	193.9	41.1	879460.6
A1m	52.8	13.3	9.1	14.8	4.5	3.9	698950.5
A2m	108.1	35.6	29.9	40.8	32.0	3.9	798536.4
A3m	123.2	42.2	30.9	43.5	40.9	3.4	785782.8
A4m	122.2	39.0	33.3	47.8	53.1	4.7	790482.8
B1m	50.6	12.0	11.2	11.4	1.8	4.1	719047.5
B2m	108.1	32.7	29.3	39.3	30.8	3.7	804622.2
B3m	117.2	37.6	31.7	41.2	39.7	3.3	800803.0
B4m	124.2	40.9	36.2	50.6	59.7	9.7	825084.8

B5m	124.2	45.1	41.7	50.9	60.5	8.1	786933.3
B6m	127.3	34.7	35.7	50.4	60.4	53.5	797891.9
C1m	108.1	352.5	29.8	29.0	25.2	14.2	827626.3
C2m	125.3	85.7	36.2	51.6	44.0	9.5	798768.7
C3m	129.3	62.9	39.1	52.4	40.6	16.9	802346.5
C4m	129.3	43.8	45.9	73.0	63.7	19.3	911620.2
C5m	130.3	49.7	52.3	74.1	59.9	34.5	829774.7
D1m	108.1	339.4	29.1	28.7	24.4	27.7	812479.8
D2m	126.3	97.0	36.9	48.9	40.6	30.5	818432.3
D3m	128.3	57.9	32.2	51.6	43.0	13.9	820717.2
D4m	128.3	44.6	43.5	73.7	63.7	20.6	826209.1
D5m	129.3	47.6	46.3	74.3	60.8	24.1	802435.4
D6m	130.3	38.6	46.4	69.5	58.3	52.0	781576.8

Prov	Mg ppb	K ppb	Ca ppb	TOC	Cl	NO3-N	SO4-S	NH4-N
0LV	124867.7	487557.6	57878.8	290.8	985.0	1.4	30.4	249.0
A1m	5306.1	277809.1	70126.3	247.4	965.0	1.3	105.8	155.0
A2m	99287.9	445415.2	21982.8	287.8	1037.0	1.3	30.8	219.0
A3m	104718.2	448424.2	22226.3	292.0	1010.0	1.4	30.1	232.0
A4m	108407.1	449835.4	32855.6	293.0	1043.0	1.4	29.3	223.0
B1m	2794.9	307702.0	79945.5	224.0	1020.0	1.3	111.9	144.0
B2m	95154.5	439711.1	18577.8	280.2	994.0	1.3	30.4	232.0
B3m	105779.8	443712.1	21362.6	289.8	1019.0	1.3	29.8	229.0
B4m	113475.8	467410.1	28071.7	290.8	1228.0	1.4	29.6	236.0
B5m	108726.3	448903.0	33421.2	292.4	1009.0	1.3	28.8	234.0
B6m	110230.3	443553.5	34454.5	293.0	1179.0	1.4	30.2	
C1m	99134.3	332228.3	99160.6	281.4	1176.0	1.3	29.2	167.0
C2m	109657.6	448348.5	42797.0	294.8	1190.0	1.4	28.7	215.0
C3m	110197.0	443561.6	37919.2	296.8	1042.0	1.4	30.1	230.0
C4m	128087.9	503434.3	50031.3	297.4	1010.0	1.4	28.8	223.0
C5m	116212.1	469158.6	55155.6	291.4	1116.0	1.3	28.9	225.0
D1m	95422.2	307403.0	108612.1	269.8	1092.0	1.4	29.6	120.0
D2m	114434.3	460917.2	42656.6	293.6	1134.0	1.4	28.9	215.0
D3m	113836.4	457201.0	38424.2	293.8	1037.0	1.4	28.9	215.0
D4m	115467.7	460578.8	45473.7	292.4	1074.0	1.4	28.9	226.0
D5m	111317.2	448669.7	48741.4	288.6	1144.0	1.4	28.5	225.0
D6m	109120.2	441049.5	46766.7	291.4	1171.0	1.3	32.1	