

ADSORPTIONSMEDIE FOR TUNGMETALLER OG FOSFOR



DANSAND® BLUEGUARD

HVAD ER DANSAND® BLUEGUARD?

I løbet af de seneste 10 år har materialet Blueguard
- en ny adsorbent for tungmetaller og fosfor – set dagens lys.

DANSAND® Blueguards væsentligste fordele er:



Baggrund

Blueguard G1-3 er et fint granulat bestående af 97% knust olivin samt 3% kromfri cement. Bjergarten olivin stammer fra jordens indre, og den udvindes i Åheim i Norge. Åheims olivinproduktion er ca. 3 mio. tons årligt ud af en global årsproduktion på ca. 8 mio. tons.

Gennem de seneste 100 år har olivins anvendelse hovedsageligt været i forbindelse med jern- og stålproduktion samt i metalstøbeindustrien. De sidste 10-15 år er olivin blevet ekstra interessant som et led i modarbejdelsen af klimaændringer; herunder fjernelsen af CO₂ fra atmosfæren og af tungmetaller og fosfor fra forurenede vand. Blueguard G1-3 er specielt udviklet til fremstilling af gennemstrømningsfiltre til rensning af vand for tungmetaller og fosfor.

Rensningseffekt

Blueguard har demonstreret meget høj rensningseffekt – både i laboratoriet og i praksis. Laboratorieforsøg med diverse tungmetaller og fosfor påviser mellem 95% og 99% rensningseffekt. Der er etableret 16 anlæg (både pilotanlæg og kommercielle anlæg) som håndterer "rigtigt spildevand", dvs. reelt forekommende kompleks forurening med mange forskellige, simultant forekommende forureningskomponenter; herunder tungmetaller, men tillige olier, sæber og lignende. I disse anlæg ligger rensningseffekten af Blueguard som oftest over 95%, og er ikke synderligt påvirket af salte eller lave pH-værdier. Se tabel 1 på side 8 for nærmere information. Blueguard virker på tungmetalioner



samt fosfationer i vandet. Virkningen sker som en kombination af fældning og adsorption og er meget specifik over for tungmetaller og fosfor. Hverken effekt eller kapacitet påvirkes væsentligt af højt saltindhold og høj ionstyrke.

Kapacitet

En endelig mængde adsorptionspladser er til rådighed for binding af tungmetaller og fosfor, hvorfor der er en øvre grænse for, hvor meget tungmetal 1 kg Blueguard kan binde. Kapaciteten er varierende, og afhænger af hvilket tungmetal, det drejer sig om, samt af hvor mange andre tungmetaller der er til stede. Blandt de tilstedeværende tungmetaller vil der forekomme "konkurrence" om de rådige adsorptionspladser. Der er målt kapaciteter op mod 5-6 kg tung-

metaller pr. kg Blueguard, men også ned til 30 g. under de uheldigst tænkelige omstændigheder.

Opholdstid

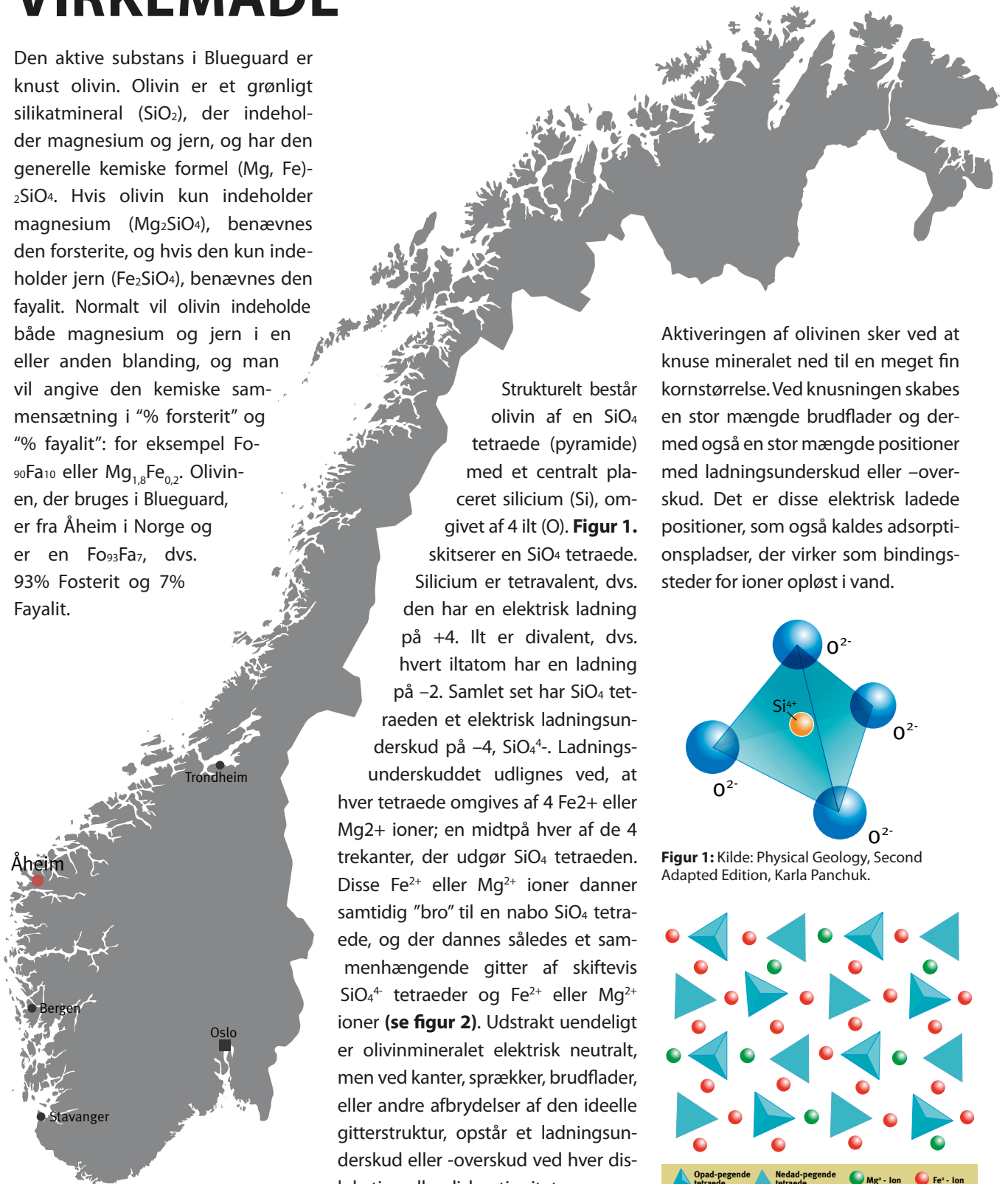
I udgangspunktet anbefales en opholdstid på 15 minutter. Dette sikrer en høj rensningsgrad for alle tungmetaller – også når der forekommer mange forskellige tungmetaller samtidig, samt når koncentrationen er meget varierende. Altså en meget robust løsning. Det er muligt at reducere opholdstiden ganske væsentligt under nogle omstændigheder – se tabel 2 på side 11. For ganske mange af tungmetallerne vil der være mellem 85% og 95% rensning allerede efter 1 minut. At reducere opholdstiden væsentligt kræver dog et grundigt forarbejde, for at fastslå variationerne i spildevandet.

Bortskaffelse af brugt Blueguard

Blueguards adsorptionstype er en kemisorption, det vil sige en kemisk binding af tungmetallet til olivinmineralet. Det betyder, at der ikke sker nogen nævneværdig udvaskning af tungmetal fra brugt olivin, heller ikke ved lav pH (**se tabel 4, side 12**). Brugt Blueguard klassificeres som inert affald klasse 0 (IA0).

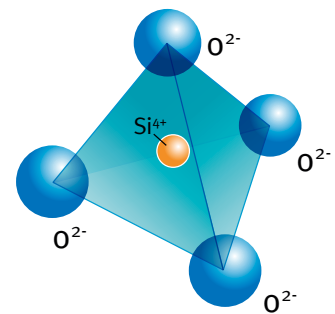
BAGGRUND OG VIRKEMÅDE

Den aktive substans i Blueguard er knust olivin. Olivin er et grønligt silikatmineral (SiO_2), der indeholder magnesium og jern, og har den generelle kemiske formel $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Hvis olivin kun indeholder magnesium (Mg_2SiO_4), benævnes den forsterite, og hvis den kun indeholder jern (Fe_2SiO_4), benævnes den fayalit. Normalt vil olivin indeholde både magnesium og jern i en eller anden blanding, og man vil angive den kemiske sammensætning i "% forsterit" og "% fayalit": for eksempel $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$ eller $\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}$. Olivinen, der bruges i Blueguard, er fra Åheim i Norge og er en $\text{Fo}_{93}\text{Fa}_7$, dvs. 93% Fosterit og 7% Fayalit.

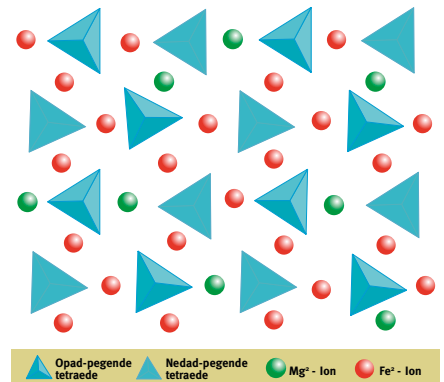


Strukturelt består olivin af en SiO_4 tetraede (pyramide) med et centralt placeret silicium (Si), omgivet af 4 ilt (O). **Figur 1.** skitserer en SiO_4 tetraede. Silicium er tetravalent, dvs. den har en elektrisk ladning på +4. Ilt er divalent, dvs. hvert iltatom har en ladning på -2. Samlet set har SiO_4 tetraeden et elektrisk ladningsunderskud på -4, SiO_4^{4-} . Ladningsunderskuddet udlignes ved, at hver tetraede omgives af 4 Fe^{2+} eller Mg^{2+} ioner; en midtpå hver af de 4 trekanter, der udgør SiO_4 tetraeden. Disse Fe^{2+} eller Mg^{2+} ioner danner samtidig "bro" til en nabo SiO_4 tetraede, og der dannes således et sammenhængende gitter af skiftevis SiO_4^{4-} tetraeder og Fe^{2+} eller Mg^{2+} ioner (se figur 2). Udstrakt uendeligt er olivinmineralet elektrisk neutralt, men ved kanter, sprækker, brudflader, eller andre afbrydelser af den ideelle gitterstruktur, opstår et ladningsunderskud eller -overskud ved hver dislokation eller diskontinuitet.

Aktiveringen af olivinen sker ved at knuse mineralet ned til en meget fin kornstørrelse. Ved knusningen skabes en stor mængde brudflader og dermed også en stor mængde positioner med ladningsunderskud eller -overskud. Det er disse elektrisk ladede positioner, som også kaldes adsorptionspladser, der virker som bindingssteder for ioner opløst i vand.



Figur 1: Kilde: Physical Geology, Second Adapted Edition, Karla Panchuk.



Figur 2: Kilde: Atlas of Rockforming Minerals, Mackenzie & Guildford.

Opløsning af tungmetaller

Ligesom alle andre metaller findes tungmetaller som ioner, dvs. atomer med en positiv elektrisk ladning (cation), når de er opløst i vand. Antallet af positive ladninger (valensen) bestemmer, hvorledes tungmetallet opfører sig i vandig opløsning. Mange tungmetaller kan optræde med forskellige valenser i vandig opløsning og kan dermed opføre sig forskelligt fra situation til situation – først og fremmest afhængigt af pH værdien og dernæst redox potentialet (i helt grove træk det samme som iltindholdet).

Vandmolekyler har en ganske særlig egenskab, som er afgørende for, hvordan tungmetaller opfører sig, når de er opløst i vand. Vandmolekylerne er elektrisk neutrale, dvs. den samlede elektriske ladning er 0. Dog er ladningen inden for det enkelte

vandmolekyle ulige distribueret. Det enkelte vandmolekyle bliver derfor polært, dvs. elektrisk neutralt, men med en positiv og en negativ ende (se figur 3). Når en positiv tungmetalion bliver opløst i polært vand, vil vandmolekylerne organisere sig i et lag omkring ionen, med den negative ilt-ende ind mod den positive tungmetalion (se figur 4). Det er i realiteten dette vandlag – også kaldet hydratiseringslaget – der holder tungmetallet opløst i vandet. Styrken af denne binding til vandet er afhængig af:

Valensen

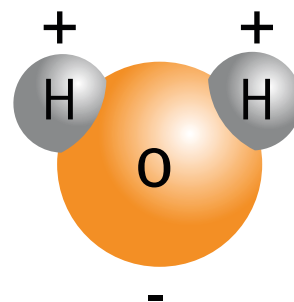
(=antallet af positive ladninger)

pH-værdien

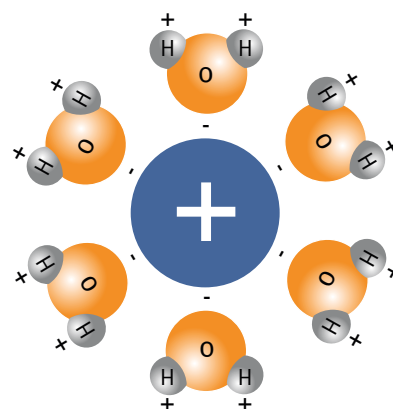
(=antallet af syreioner i vandet)

Ionstyrken

(=mængden af andre ioner i vandet)



Figur 3: Kilde: Dansand A/S



Figur 4: Kilde: Dansand A/S

DANSAND® Blueguard filtermateriale optager effektivt og naturligt store mængder tungmetaller fra kontamineret vand uden senere at frigive dem igen.



ADSORPTION OG FÆLDNING

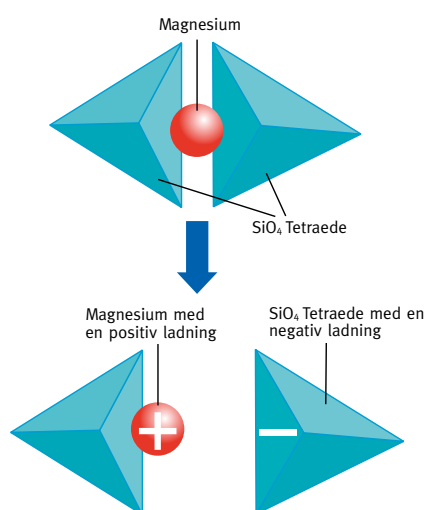
Når tungmetallerne er gået i opløsning i vandet, er der to måder at få dem ud igen:

Adsorption = At binde tungmetallet til en partikel med en binding, der er stærkere end bindingen til vandet.

Fældning = At lade tungmetallet reagere kemisk med en modsat (negativt) ladet ion, så tungmetallet fælder ud.

Begge ovenstående virkningsmekanismer er i spil ved olivinadsorption. Det virker på følgende måde: Når der opstår en brudflade ved knusning, vil der dannes både en negativt ladet plads og en positivt ladet plads, kaldet en adsorptionsplads (**se figur 5**). Ioner, elektrisk ladede atomer eller molekyler, der er opløst i vandet, tiltrækkes af de elektriske ladninger til adsorptionspladserne: positive ioner (cat-ioner) til de negative pladser og negative ioner (anioner) til de positive pladser. Styrken af adsorptionen bestemmes bl.a. af styrken af den elektriske binding, samt hvor godt den adsorberede ion passer ind i mineralstrukturen. Når styrken af bindingen mellem adsorptionspladsen er større end styrken af bindingen til vandet, adsorberes ionen.

Der kan skelnes mellem to former for adsorption: kemisorption og fysisk adsorption.

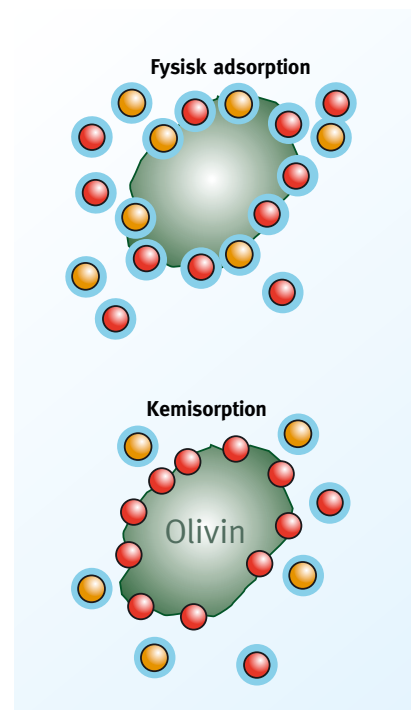


Figur 5: Kilde: Dansand A/S

Kemisorption afhænger af at ionerne, som skal adsorberes, passer ind i mineralets struktur, og at tiltrækningen mellem adsorbenten og tungmetallet er tilstrækkelig stærk til at fortrænge hydratiseringslaget. Når det er tilfældet, fås en stærk kemisk binding. Andre ioner (salte) som ikke passer ind vil ikke kunne "stjæle" pladser på mineraloverfladen.

Fysisk adsorption er langt mindre selektiv (specifik). Her forekommer "fri konkurrence" om adsorptionspladser mellem mange forskellige ioner. Ionerne, som er til stede i højest koncentration, vil også optage flest pladser på mineraloverfladen. Ved fysisk adsorption er der oftest også et vandlag (hydratiseringslag) til stede omkring ionen, hvilket giver en svagere binding.

Nedenstående figur illustrerer forskellene.

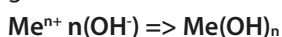


Figur 6: Kilde: Sibelco Group

Tungmetalbindingerne til olivin er af typen kemisorption. Det giver meget stærke bindinger, der er svære at bryde. Det betyder, at tungmetaller, som én gang er blevet bundet til Blueguard, ikke vaskes ud igen, hvorfor brugt Blueguard ikke bliver til "farligt affald".

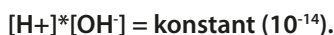
Fældning

Metalioner i almindelighed – og tung-metalioner i særdeleshed – reagerer med OH⁻ ioner, baseionen, efter den generelle formel:



Resultatet af reaktionen er et tungt opløseligt metalhydroxid, der vil bundfældes, eller alternativt forekomme som meget små partikler – kolloider – der er væsentligt mindre kemisk og biologisk reaktive end de opløste ioner. Tungmetalfældningen ses illustreret på **figur 7**.

Vand vil naturligt bestå af tre dele: Vand (H₂O), H⁺ (syreioner) og OH⁻ (baseioner). Vandet vil, populært sagt, reagere med sig selv, og danne syre- og baseioner. Koncentrationen af syre- og baseioner er samlet set konstant:



Det betyder at:

- lav pH = mange H⁺ = få OH⁻
- høj pH = få H⁺ = mange OH⁻

Olivin har en meget høj syreadsorptionskapacitet, hvilket betyder, at den kan binde mange H⁺-ioner. H⁺-ionen bindes – dog ikke særligt stærkt – til de negative adsorptionspladser på overfladen af SiO₄-tetraderne. Dermed falder mængden af H⁺-ioner i vandet. Olivinen vil altså forskubbe ligevægten i vandet henimod et højt indhold af OH⁻-ioner, og dermed fælde tungmetallerne som MeOH (metalhydroxider – **se figur 8**).

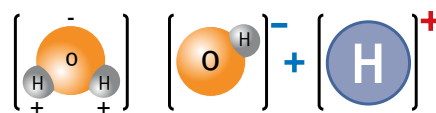
Blueguard G1-3

Som sagt, er den aktive substans i Blueguard finknust olivin. Olivinen, som forhandles under navnet Blueguard 63 – er en glimrende adsorbent, men nærmest uigennemtrængelig for vand. Den er derfor velegnet til impermeable barrierer eller som kontaktfiltre, hvor vandet ikke skal løbe gennem, men snarere løbe oven på filteret, hvorfor det også benyttes sådan. Almindeligvis vil man dog i vandbehandlings-sammenhæng anvende et gennem-

strømningsfilter, hvorfor filtermaterialet skal have en brugbar hydraulisk ledningsevne. Blueguard G1-3 består derfor af 97% finknust olivin, der med 3% hvid cement er bundet sammen til korn i størrelse på 1-3 millimeter. Dette materiale har en høj hydraulisk ledningsevne, og samtidig en meget stor indre overflade, der sikrer en høj koncentration af adsorptionspladser, samt er velegnet til konstruktion af gennemstrømningsfiltre med en høj hydraulisk belastning.



Figur 7: Kilde: Dansand A/S



Figur 8: Kilde: Dansand A/S



RENSNINGSEFFEKT AF DANSAND® BLUEGUARD

Olivins virkning ifm. forskellige stofgrupper

Tungmetaller danner positivt ladede ioner, når de kommer i forbindelse med vand. Disse positive ioner tiltrækkes af de negativt ladede adsorptionspladser på olivinen, og passer strukturelt set godt ind i SiO_4 tetraeden. Resultatet er en stærk, permanent binding og dermed en rigtigt god adsorption.

Halvmetaller og Fosfor. Både fosfor og halvmetallerne arsen og antimon (af bekvemmelighedshensyn inkluderes både antimon og arsen ofte i samlebetegnelsen "tungmetaller" – rent teknisk er det dog halvmetaller) danner, når de er opløst i vand, negativt ladede molekyler sammen med ilt, f.eks. fosfat (PO_4^{3-}) og arsenik (AsO_4^{3-}). Disse stoffer adsorberes derfor godt af de positivt ladede adsorptionspladser i olivin. Særligt fosfor adsorberes godt. Alkalimetaller og

jordmetaller adsorberes ikke, og ligeledes er der ingen adsorption af stoffer som nitrat, selen, klorid, fluor og brom. Organiske stoffer adsorberes normalt ikke af olivin, men nogle forbindelser kan adsorberes i en grad, der er anvendelig. Fx nogle organometaller, PAH'er, og i en enkelt undersøgelse også Glyphosat (Roundup).

Nedenstående skema angiver målte rensningseffekter for Blueguard G1-3 i forbindelse med forskellige forureninger.

Forurening	Koncentration µg/l	Renseevne: Laboratorie forsøg	Renseevne målt på etablerede anlæg	Reference til data for renseevne	Kapacitet: kg bunden forurening pr. ton Blueguard
Tri-Butyl Tin. TBT	1,1	96%			
Tri-Phenyl Tin. TPhT	0,4	91%			
PAH 16	10	87%	98%	16	
PVB 7	10	88%			
Fosfat	10	<99,9%			
Fosfat	20	73 - 87%	96%	16, Tove Wium Andersen	0,145 - 0,196 kg/tons
Fosfat	1.000	<99,9%			
Kobber	10.000	98 - 99,9%			
Kobber	1.000	<99,9%			
Kobber	100	93- <99,9%	96% (98 - 80%)	2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16, Farideh Hamilton	6,7 - 1,4 kg/tons
Aluminium	10.000	78%	97%	15, Farideh Hamilton	
Antimon	10	91 - 99%			
Antimon	10.000	80%			
Arsenic	10.000	95%	85% (88 - 54%)	4, 6, 7, 8, 9, 11	
Cadmium	10.000	<99,9%	87% (96 - 70%)	2, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 15, Farideh Hamilton	0,003 kg/tons
Cobolt	10.000	<99,9%			
Krom	10.000	<99,9%	91% (97 - 54%)	11, 13, 12, 16, Farideh Hamilton	
Zink	10.000	<99,9%	98% (99 - 97%)	2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, Farideh Hamilton	5,5 - 1,1 kg/tons
Bly	10.000	<99,9%	92% (96 - 88%)	4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, Farideh Hamilton	
Nikkel	10.000	<99,9%	90% (97 - 76%)	2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, Farideh Hamilton	
Mangan	10.000	<99,9%	97% (99 - 96%)	4, 15, Farideh Hamilton	
Kviksølv	10.000	89%			

Tabel 1: Kilde: Dansand A/S

Forklaring til skemaet

Renseevnen ved laboratorieforsøg er målt efter standarden EN/DS 12457, med $L/S = 10$, og $t=24$ timer. Kort beskrevet laver laboratoriet en opløsning af et tungmetal i demineraliseret vand, hvor pH holdes konstant på ca. 7. Opløsningen blandes med Blueguard G1-3, i forholdet 1:10 (1 kg Blueguard til 10 kg forurenede vand). Blandingen omrystes i 24 timer, hvorefter en vandprøve udtages og analyseres. Kolonnen, som angiver renseprocent, angiver mængden af det forurenende stof, som er fjernet ved behandlingen.

Renseevne målt på etableret anlæg

I øjeblikket er 16 renseanlæg installeret og idriftsat med Blueguard som adsorbent; herunder både pilotanlæg

og fuldskala kommercielle anlæg. Anlæggene er vidt forskellige, men alle håndterer reelt forekommende spildevand, som altid er langt mere komplekst end laboratoriemodellerne. I spildevand forekommer adskillige forskellige tungmetaller samtidig, og ligeledes vil der være andre stoffer, salte, olier, humussyrer, diverse organiske stoffer samt sæber til stede. Koncentrationerne af de forskellige stoffer forekommer fra op til 11.000 µg/l ned til 1 µg/l, og pH værdierne varierer fra 4,0-8,5, ligesom opholdstiden i filtrene varierer fra 30 sekunder til adskillige timer. Endelig er filtrenes alder meget varierende. Måleresultaterne fra disse anlæg afspejler den store variation, der er i filtrenes udformning og dimensionering samt den mere komplicerede virkelighed, som spildevandet repræsenterer i forhold til de velkontrollerede laboratorieforsøg. Resultaterne er angivet som et middeltal for alle målinger på etablerede anlæg

og pilotanlæg, og tallene i parentes angiver henholdsvis 75% fraktilen og 25% fraktilen (for PAH, fosfor og aluminium angives kun et middeltal, da der er for få resultater til meningsfyldt at angive fraktilerne).

I kolonnen mærket "Reference til data for renseevne" er angivet numre på de casefiles, hvorfra der er hentet data til kolonnen "Renseevne målt på etablerede anlæg" i tabellen. I nogle tilfælde er der i videnskabelige artikler lavet tests på pilotlignende anlæg med reelt spildevand. I de tilfælde er resultaterne medtaget, og forfatterens navn angivet. I den sidste kolonne mærket "Kapacitet: kg bunden forurening pr. ton Blueguard" er angivet hvor mange kilogram af en given forureningskomponent, der kan bindes af 1 ton olivin. Der kan være en ganske stor variationsbredde, da kapaciteten ikke er et fast tal, men blandt andet afhænger af tilstedeværelsen af konkurrerende tungmetalioner samt af pH-værdien.

Etablerede kommercielle anlæg og pilotanlæg, hvorfra der er trukket data til tabellen:

- (1) Låsby filteranlæg: Percolationsfilter til fjernelse af tungmetaller fra vejafløbsvand.
- (2) Uniscrab Kolding: Perkolationsfilter til fjernelse af tungmetaller fra afløbsvand til metalskrotplads.
- (3) Aqua vejen: Reaktiv barriere/perkolationsfilter til fjernelse af tungmetaller fra perkolation af vandgennemtrængelig vejbelægning.
- (4) Rensning af vand fra grundvandsafsækning/byggeplads for tungmetaller før afledning til recipient.
- (5) Behandling af afløbsvand fra bly- og zinktage (Göteborg).
- (6) Rensning af kølevand fra messingstøberiet ved Raufoss Metall.
- (7) Blueguard til rensning af tungmetaltholdigt afløb fra kobbermine ved Tverrfjellet.
- (8) Oppland Metal: Rensning af afløbsvand fra en elektronik- og metalgenbrugsfacilitet.
- (9) Hjerkin Skydeterræn: Blueguard som adsorbent i et reaktivt damanlæg, tungmetaltholdigt afløbsvand.
- (10) Rena Skydeterræn: Reaktiv barriere for tungmetaltholdigt afløbsvand.
- (11) Kontaktfilter langs svært tungmetaltholdigt afløb.
- (12) Deponi ved storranden, Hjerkin: Blueguard brugt som reaktiv barriere på et tungmetaltholdigt deponi.
- (13) Capping af forurenede Bundsediment i havne: Blueguard som barriere for at forhindre lækage til havet fra forurenede bundsedimenter.
- (14) Vandløb, brug af Blueguard som reaktiv bundsediment i tungmetaltholdigt vandløb.
- (15) 3M Slib Naxos/Goldermann associates studie af mulighed for at immobilisere tungmetaller i grundvand fra et gammelt deponi.
- (16) Forsøg med rensning af afløbsvand fra veje i Holland (TAUW).
- (17) Rensning af minevand fra Folla-minerne.
- (18) Filtermedier til rensning af afløbsvand for tungmetaller – feltforsøg ved Steinsjøen skydeterræn.
- (19) Matheide rechts Belgien.

Nærmere forklaring af adsorptionsprocessen

Adsorption er en proces, hvor et stof – i tilfældet Blueguard drejer det sig om ioner og stærkt polære stoffer – der er opløst i vandet, binder sig til overfladen af et fast stof og dermed fjernes fra vandet. Det er imidlertid ikke alle stoffer der bindes lige godt til overfladen. Nogle stoffer foretrækkes frem for andre. Styrken, hvor med de enkelte stoffer foretrækkes, kaldes affiniteten, og rækkefølgen, i hvilken de enkelte stoffer foretrækkes, kaldes affinitetsrækken. Der er ikke specifikke undersøgelser af affinitetsrækken for Blueguard, men data – fra etablerede anlæg hvor der er mange forskellige stoffer til stede samtidig – tillader et rimeligt skøn på affinitetsrækken:

Affinitetsrække for cat-ion bytning:
Cu, Zn, Al, Mn > Pb, Ni, Cr > Cd, Hg, >> H⁺

Affinitetsrække for an-ion bytning:
PO₄ > AsO₄ >> OH

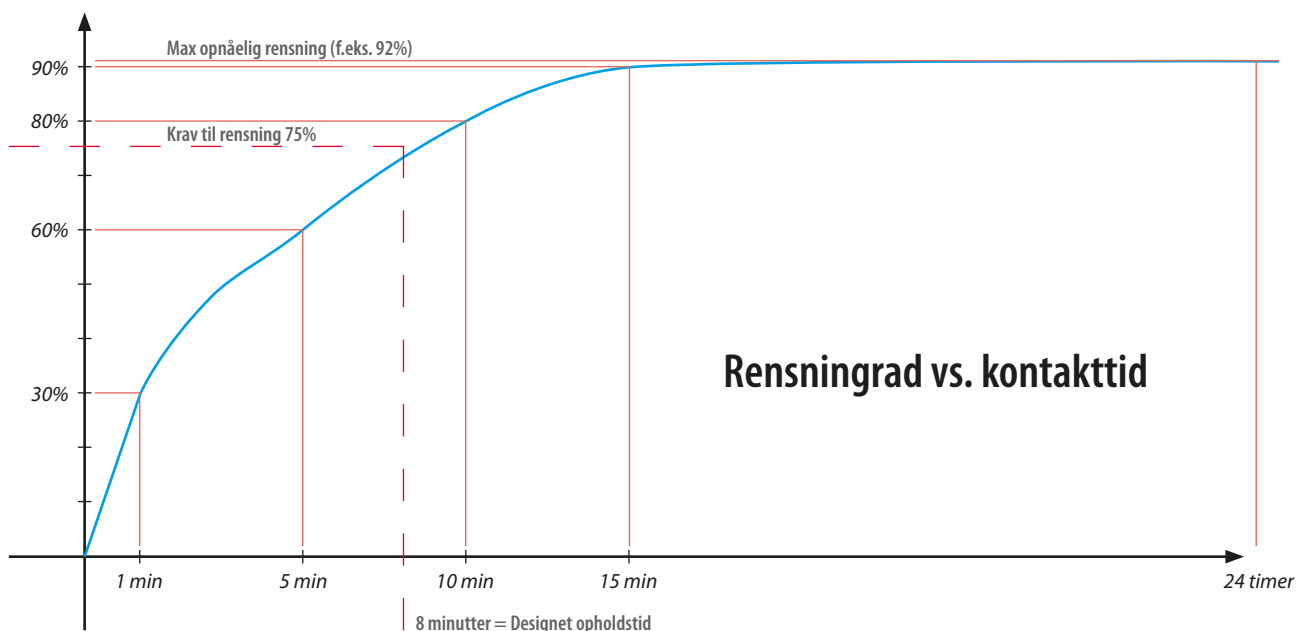
Adsorption er en dynamisk ligevægt. Der vil i ethvert givent tidsinterval blive bundet en vis (næsten) konstant procentdel af de ioner, der befinder sig i vandet. Samtidig vil der blive frigivet en (næsten) konstant procentdel af de ioner, der tidligere er blevet bundet. Hvis mængden af ioner, som bindes, er større end mængden af ioner, der bliver frigivet, så siger man, at ionerne har affinitet for olivinen. Hvis antallet af ioner, der

bliver bundet, er meget større end antallet af ioner, der bliver frigivet, så er affiniteten høj. Affiniteten styrer i det store og hele, hvor mange flere ioner der bindes, end der bliver frigivet. Høj affinitet betyder, at der bliver bundet væsentligt flere ioner, end der frigives, således at nettoresultatet bliver en fjernelse af ioner fra vandet. Når der kun er én slags tungmetal til stede, som i laboratorieforsøg, er ligevægten uhyre simpel, og man får ofte klare og entydige resultater. I reelle spildevandsstrømme er der som hovedregel flere forskellige slags tungmetaller til stede. Disse har forskellig affinitet, og forekommer i forskellige koncentrationer, der som regel vil variere over tid. Hvis der for eksempel er en meget høj koncentration af et stof med lav affinitet, og kun en lille koncentration af stoffer med høj affinitet, så vil olivinen ganske vist foretrække stoffet med høj affinitet, men den vil ikke få chancen for at møde dem, da den hele tiden bliver præsenteret for stoffet med lav affinitet. Der er et endeligt antal adsorptionspladser til rådighed for adsorption, hvorfor der opstår konkurrence om adsorptionspladserne. Det er affiniteten og koncentrationen, der afgør udfaldet af konkurrencen. Det kaldes kompetitiv adsorption.

Opholdstid

For at sikre en høj rensningsgrad – også for stoffer i lav koncentration og/eller lav affinitet – skal en vis minimumsopholdstid sikres. Den an-

befalede opholdstid i filteret er som udgangspunkt 15 minutter. Konkret kan filteret designes til lavere opholdstid, hvis rensningskravet kan reduceres, eller hvis der er tale om rensning for stoffer, der har en meget høj affinitet til Blueguard, uden tilstedeværelse af konkurrerende ioner. Adsorptionsprocessen tager tid. Tungmetal- eller fosforionerne skal finde hen til en adsorptionsplads ved diffusion, hvorefter de bindes. Den tid, vandet opholder sig i filteret (opholdstiden), bestemmer derfor, hvor lang tid ionerne har til at finde på plads og blive bundet. Der er forskel på, hvor lang tid de forskellige ioner skal bruge til at finde på plads. Denne tid er afhængig både af koncentrationen (hvis der er meget få ioner til stede, er antallet af ioner, der finder en plads indenfor et givet tidsrum, meget lille) og af affiniteten (hvis affiniteten er meget lav, er antallet af ioner, der "hopper af igen", relativt stort.) Ved laboratorieforsøgene er der brugt en opholdstid på 24 timer, og det er al den tid, og mere til, som selv ioner med lav affinitet, og i lave koncentrationer, skal bruge. Det kan tages som udtryk for den maksimalt opnåelige rensning, og som sådan giver det mening. Dog er et filter med en opholdstid på 24 timer i praksis ikke realiserbart. Figur 9 viser sammenhænge mellem opholdstid og kontakttid i et tænkt eksempel. Den maksimalt opnåelige rensningsgrad fastlægges i et 24 timers laboratorieforsøg efter DS/EN 12457.



Figur 9: Kilde: Dansand A/S

Ved en opholdstid på 15 minutter er der altid en adsorption meget tæt på den maximalt opnåelige for alle stoffer – uanset koncentration, affinitet og tilstedeværelse af eventuelt konkurrerende ioner. Derfor er det i udgangspunktet den anbefalede opholdstid. Det kan anses som "den maximale, realiserbare rensningseffekt". Såfremt kravet til rensningseffekten er mindre (i det viste eksempel ovenfor 75%) kan opholdstiden reduceres til 8 minutter. Derudover kan opholdstiden reduceres ved høje koncentrationer af ioner med høj affinitet, hvis der ikke samtidig er konkurrerende ioner tilstede.

Nedenfor vises en tabel fra en konkret undersøgelse af opholdstidens indflydelse på rensningsgraden (**tabel 2**). Som det fremgår, kan det give god mening at teste lavere opholdstider, men man skal gøre sig klart, at man mister robusthed, da rensningsgraden (hvis koncentrationen ændrer sig, eller hvis der plud-

selig forekommer konkurrerende ioner) kan ændre sig. At reducere opholdstiden væsentligt kræver et grundigt forarbejde for at fastslå variationerne i spildevandet.

Substans	1 minut opholdstid	10 minutters opholdstid
Arsenic	15,5 (13,5-18,5)	53,6 (49,8-59,1)
Cadmium	97,2 (95,9-98,4)	99,2 (98,4-99,5)
Krom	96,2 (7701-98,4)	93,5(43,9-94,8)
Kobber	95,9 (74,8-96,3)	96,6 (83,2-97,4)
Nikkel	86,3 (71,5-78,0)	99,7 (99,4-99,8)
Bly	86,3 (84,8-87,4)	91,9 (89,2-92,5)
Zink	98,5 (98,1-99,1)	99,8 (99,6-98,8)
Fosfat	49,1 (43,8-54,2)	97,7 (95,8-98,8)

Tabel 2 : Kilde: Tove Wium Andersen, ct: AL ref. nr 9

Robusthed overfor lav pH-værdi og højt saltindhold

Blueguard er testet i havvand for at undersøge, om det også kunne bruges som en reaktiv membran over forurenede bundsediment i havne. Resultaterne viste, at der grundlæggende ikke var forskel på rensningsevnen i havvand og i demineraliseret vand. I modsætning til mange andre adsorbenter, er Blueguards rensningseffekt ikke reduceret ved højt saltindhold og høj ionstyrke.

Ved meget lav pH-værdi er der en høj koncentration af H⁺ ioner. H⁺ ionerne kan binde sig til de negative adsorptionspladser på SiO₄ tetraederne. Følgelig har Blueguard en høj syreabsorptionskapacitet, som det fremgår af tabel 3. Den høje syrebindingskapacitet er derfor udtryk for mængden af adsorptionspladser i Blueguard. Affiniteten af H⁺ er imidlertid meget lav. Så selvom koncentrationen af dem er meget høj, vil

Kapacitet

det være tungmetallerne, der alle har langt højere affinitet, som fortrinsvis bindes. Blueguard vil bevare en meget høj rensningseffekt over for tungmetaller, helt ned til en pH mellem 4,5 og 5, og er som konsekvens også blevet brugt til rensning af tungmetalforurenet minevand fra fx Folla-grupperne (reference nr. 17) hvor pH-værdien til tider har været nede omkring 4 (se tabel 3).

Blueguard har, som beskrevet, et endeligt antal adsorptionspladser, hvorfor et endeligt antal ioner kan adsorberes. Kapaciteten betyder her, hvor mange kilogram af et givent stof, der kan bindes i 1 ton Blueguard. Når kapaciteten er opbrugt, sker der ikke længere nogen rensning, men sammenlignet med mange andre adsorbenter er risikoen for peaking meget lille for olivin. Kapacitet er ikke et fast tal; det varierer for forskel-

lige ioner. Som tommelfingerregel følges kapaciteten og affiniteten ad, således at jo højere affiniteten for en given ion er, jo højere er også kapaciteten. Kapaciteten for en række forskellige tungmetaller og fosfor er angivet i **tabel 1** i kolonnen "Kapacitet: kg bunden forurening pr. ton Blueguard."

Bortskaffelse af brugt Blueguard

Når kapaciteten er opbrugt, har Blueguard ikke længere nogen brugbar rensningseffekt. Dermed skal det brugte materiale bortskaffes. Blueguard er her særlig, idet adsorptionen, der foregår, er af typen "kemiadsorption" – dvs. en meget stærk og stort set uopløselig binding. Det betyder, at tungmetaller, der én gang er blevet bundet, ikke vaskes ud igen, hvorfor brugt olivin ikke bliver "farligt affald". Der er gennemført en række forskellige udvaskningstests, dels af Molab i Norge, dels af Susanna Kull i forbindelse med en undersøgelse for Slip/Naxos (Reference nr 15). Udvasningstestene er udført både ved neutral pH, og ved en sur pH på ca.5 (se tabel 4).

Mineral	Kemisk formel	Densitet	Syre neutraliserings kapacitet	
			g/cm ³	mmolH ⁺ /g
Kalk	CaCO ₃	2,72	19,98	54,35
Dolomitt	CaMg(CO ₃) ₂	2,86	21,69	62,04
Magnesitt	MgCO ₃	2,98	23,72	70,68
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	3,23	28,43	90,97
Plagioklas	CaAl ₃ Si ₂ O ₈	2,76	28,77	78,66
Enstatitt	MgSiO ₃	3,22	19,92	63,75

Tabel 3: Kilde: Sibelco Group

Substance	Udvasket mængde	Udrystning Demineraliseret vand	Kolonne test Demineraliseret vand	Udrystning pH5	Grænseværdier Inert affald Klasse IAO
Kobber	mg/kg	0,2			2,0
Krom	mg/kg	<0,05			0,5
Zink	mg/kg	0,1 - 0,2			4,0
Kobber	mg/l		0,030 - 0,040		0,06
Krom	mg/l		<0,01 - 0,016		0,1
Zink	mg/l		0,04 - 0,08		1,2
Aluminium	mg/l			0,44	ikke angivet
Cadmium	mg/l			0,01	0,02
Mangan	mg/l			0,05	ikke angivet
Nikkel	mg/l			0,01	0,12
Zink	mg/l			0,02	1,2

Tabel 4: Data sammenstillet fra Sibelco Group, Susanne Kull (ref. nr. 16) Dansk Affaldsforening "Øget kvalitet i genanvendelsen af bygge- og anlægsaffald fra genbrugspladserne" 2014

I alle tilfælde er testene lavet på Blueguardmateriale, der er mættet med tungmetalblandinger (dvs. Blueguard, som har adsorberet alt det tungmetal, den overhovedet kan) og derefter er den brugte Blueguard udvasket. Der er brugt lidt forskellige udvaskningsprocedurer:

- I kolonne 3 er der brugt udvaskning efter EN/DS 12457, med L/S = 10, og t = 24 timer, hvor resultatet er angivet i mg udvasket metal pr. kg tørstof.
- I kolonne 4 er der brugt en udvaskning i en kolonne med gennemstrømning, efter CEN/DS 14405. Resultatet er angivet i mg metal pr liter vand.
- I kolonne 5 er der brugt udvaskning efter EN/DS 12457, med L/S = 10, og t = 24 timer, men vandets pH-værdi er blevet sænket til 5, og resultatet er her angivet som en koncentration i vandet fra udvaskningstesten.
- I kolonne 6 er de relevante grænseværdier for inert affald, klasse IA0, vist. Som det fremgår overholder brugt Blueguard kravene og kan derfor bortskaffes som inert affald.

Tekniske/videnskabelige undersøgelser

Siden ca. 2005 er interessen for olivin og dens egenskaber som tungmetal- og fosforadsorbent steget. Først og fremmest er udviklingen foregået i Norge – hvor olivinminen ligger – og det har været det norske forsvars bygningstjeneste, der har været pri-

mus motor i udviklingen. Siden ca. 2010 har interessen for olivin spredt sig til Sverige, Danmark, Finland, Holland, Belgien og England, hvor både universiteter og rådgivende ingeniører i stigende grad undersøger og afprøver olivin i laboratorier, i pilotanlæg og i fuldskala kommercielle anlæg. Ovenstående rapport er baseret på disse studier. Nedenfor findes en liste over den anvendte litteratur. Denne litteratur er – med enkelte undtagelser – frit tilgængelig, og vi fremsender den gerne på anmodning, ligesom vi gerne fremsender de cases, vi har liggende i vores "casefile".

Bestilling af Litteratur, rapporter og casefiles

Send en mail med angivelse af titel og nummer på det materiale der ønskes tilsendt samt en mailadresse på modtager til: stf@dansand.dk

Yderligere informationer

I forbindelse med overvejelserne, om at bruge olivin som reaktiv barriere for forurenede bundsediment i havne, har Norwegian Institute for Water Research lavet økotoksikologiske tests. Der blev ikke påvist nogen økotoksikologisk effekt.

Der er brugt 3% hvid cement som binder i Blueguard G1-3. Den hvide cement er kromfattig, men desværre ikke kromfri. Der er fra denne cement målt udvaskning af krom, svarende til hvad der er almindeligt for hvid cement. Udvasningen er et startproblem, og skyldes primært at der er ureageret cement til stede. Cementen vil reagere i løbet af en

lille uges tid, og derefter vil kromlækagen ophøre. Der er ikke udvaskning af krom fra selve olivinen. Der er udført adskillige målinger af lækage af krom fra frisk (dvs. indeholdende ureageret cement) Blueguard G1-3. Resultaterne ligger konsistent mellem 3 og 7 µg/l for opholdstider på de anbefalede 15 minutter. Til sammenligning er drikkevandskravet til krom max. 20 µg/l ved indløb til ejendom, og max 50 µg/l ved tapsted. Blueguard overholder med rigelig margin drikkevandskravet.

Den ovennævnte cementbinder vil til start indeholde en del ureageret cement. Denne cement vil i løbet af en lille uges tid reagere, og derefter ophører den pH-hævende effekt af cementen. Olivinen har en høj syre-adsorptionskapacitet, og virker af den grund pH-hævende i sig selv. Stigningen i pH-værdien foregår imidlertid langsomt, og inden for de anbefalede 15 minutters opholdstid vil pH-værdien ikke stige til mere end 7-8, når den initiale udhærdning af cementen er færdig.

Litteraturliste

- (1) *Rensning av Kjølevand fra messingstøperiet ved Raufoss Sluttrapport : Tlliate-chA/S, Bekkelagshøgda, 1109 Oslo*
- (2) *Rensning af regnafstrømning fra Uniscrab, Kolding. Version 2 af notat udarbejdet af Jes Vollertsen, PhD i miljøteknologi 10 August 2015*
- (3) *Norwegian Institute for Water Researc: Test report: 10 day acute sediment test with Corophinum volutator*
- (4) *Norwegian Institute for Water Researc: Test report: Algae, Growth inhibition Skeletonema costatum*
- (5) *Norwegian Institute for Water Researc: Test report Acute toxicity of Olivine to Tisbe Battagliai*
- (6) *Norwegian Institute for Water Researc: Toxicity of olivine to developing embryos of the oyster Crassostrea gigas*
- (7) *Forsvarsbygg: Forsøk med Blueguard olivine granulat som rensemeddel for tungmetallholdigt avrenning fra tverrfjel gruver*
- (8) *Oppland metall: Forprosjekt – rensing av overvand. August 2006*
- (9) *Sorption Media for Stormwater reatment - A laboratory Evaluation of Five Low - Cost Media for Their Ability to Remove Metals and Phophorus from Artificial Stormwater. Tove Wium-Andersen, Asbjørn H. Nielsen, Thor-kild Hvidtved – Andersen, Niels Krogh Kristensen, Hans Brix, Carlos Arias, Jes Vollertsen. Alborg Universitet*
- (10) *Waste water treatment Maatheide Lommel (Belgium): C Bloch, B Verbinnen; P Billen, J. Van Caneghem, C. Vandecasteele K.U. Leuwen – Department of Chemical Engineering*
- (11) *FFI Raport 2007/01321: Filtermedier for rensing av tungmetaller i avrennings-vand fra Skytebaner. Feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt. Arnljot E Strømseng, Marita Ljønes, Loella Bakka, Kjetil S. Longva*
- (12) *NGI rapport: Dok nr. 2014 0321 – 02 – R : Folldal Gruver. Vurdering av Sorbenter for passiv behandling av avrenning fra forurenset gruve avfald*
- (13) *Tauw: Research into the purifying efficiency of Olivine, lava and Pumice*
- (14) *Aalborg Universitet 2012. Potential Impacts and treatment of Stormwater runoff. Tove Wium Andersen*
- (15) *Univesity of Surrey – Department of Chemistry. PhD thesis. 2016. Wastewater treatment using mineral based materials. Farideh Hamilton, Neil Ward, Robert Slade*
- (16) *Immobilisering av Metaller i grundvatten: Lulleå Tekniska Universitet. 2014 Su-sanna Kull*
- (17) *Filter materials for metal removal from mine drainage – a review. Lena Johanson Westholm, Eveliina Repo, Mika Sillanpaa. 2014*
- (18) *Håndtering av avrenningproblemer i Region Østlandet og Hjerkinskytefeltet. Forsvarsbyg, 2014. Tore Østeraas*
- (19) *The effect of mechanical Activation in the production of olivine surface area. Norwegian University of Science and Technology. R. A. Kleiv, M. T*

Noter:



000000
000000
0000
0000
0000



DANSAND® BLUEGUARD

DANSAND A/S - Lervejdal 8b, Addit - DK-8740 Brædstrup
Tel.: +45 86 82 58 11 - Fax: +45 86 80 14 72