

Okkerslam: Et naturprodukt eller kemisk affald?

Af Henrik Aktor, I. Krüger A/S/Institut for Teknisk Geologi, DTH

Sammenfatning

Okkerslamprøver udtaget fra 39 danske vandværker er blevet analyseret for kemisk sammensætning. Jern, mangan, kalcium, magnesium, kieselsyre, svovl og karbonat udgør hovedbestanddelene. Desuden indeholder okkerslam overraskende store mængder »sporstoffer«, der normalt ikke optræder på analyse-blanketten (arsen, zink, barium, strontium, bly, kobolt m.v.).

Disse sporstoffer opkoncentreres øjensynligt i okkerslammet under vandbehandlingsprocesserne og denne opkoncentrering gør det muligt at detektere sporstoffer i råvandet på nivåer ned til ng/l (milliondele af mg/l). De hidtidige resultater kan bruges til at give et generelt billede af grundvandskvaliteten på sporstofplan. Samtidig giver resultaterne anledning til revurdering af slutdisponeringsmulighederne for okkerslam. De opkoncentreringsprocesser, der foregår under vandbehandlingen, kan måske udnyttes i fremtiden til afværgeforanstaltninger og sikring af drikkevand mod tungmetalfurening fra grundvandet.

Baggrund

Okkerslam er den samlede populære betegnelse for det opkoncentrerede skyllevand, der er et biprodukt ved den almindelige drikkevandsbehandling af grundvand i Danmark. Okkerslam bliver i den forbindelse betragtet som et nødvendigt onde, der kan give anledning til praktiske problemer.

Nogle vandværker udleder skyllevand direkte til kloak eller recipient, og andre opkoncentrerer først okkerslammet i slambassiner og/eller slambede før det overskydende skyllevand ledes videre. Det opkoncentrerede okkerslam kan opbevares på

vandværkets område eller deponeres på landbrugsjord, lossepladser og lignende steder. Mængden af opkoblet okkerslam stiger langsomt, men sikkert, og det er nødvendigt at planlægge, hvad man skal gøre med dette biprodukt.

Tilladelser/dispensationer til direkte udledning til recipient vil i fremtiden blive sværere at opnå, og selv afløb fra slambassiner må forventes at blive underkastet kvalitetskriterier. Disse kan afhænge af hvilken recipient, der er tale om, om hvilket amt, der skal give tilladelse, og det kan evt. udmøntes i proceskrav (f.eks. 1 døgn henstandstid i slambassin). Man kan også forestille sig krav til indhold af suspenderet stof, totaljern og ferro-jern.

Undersøgelser af okkerslams kemiske sammensætning i Holland /1/ har dér givet anledning til overvejelser, om den kemiske sammensætning kan give problemer. Man fandt overraskende høje indhold af tungmetaller, og bl.a. var arsenindholdet så højt, at 50% af de hollandske vandværker producerer kemisk affald bedømt ud fra de i Holland gældende regler. Undersøgelser, som I. Krüger A/S foretog i 1987 /2/ og Levnedsmiddelkontrollenheden i Odense i 1986 /3/, bekræftede de hollandske undersøgelser under danske forhold.

Med mærkatet »kemisk affald« bliver det ulige svært at skaffe sig af med okkerslammet, men vi har endnu ikke tilsvarende grænseværdier i Danmark, hvilket bringer os på forkant med problemerne.

Projekt Okkerslam

I marts 1988 startede I. Krüger A/S, Institut for Teknisk Geologi (DTH) og ATV et 2-årigt projekt i form af en erhvervsforskeruddannelse under ATV's daværende er-



hvervsforskerordning. Projektets formål var »at karakterisere okkerslam og vurdere de naturgivne forhold samt kemiske/fysiske processer, der fører til dannelsen af dette.«

Karakterisering består af en kemisk »varedeklaration« og fysiske/kemiske målinger af overfladeareal, syre-/baseegenskaber, elektriske ladningsforhold, struktur og mineralogi. Gennem målinger, eksperimenter og litteraturstudie er det håbet, at vi bedre kan bedømme stabiliteten af okkerslammet og derved vurdere slutdisponeringsalternativerne ud fra deres påvirkning af miljøet. En øget forståelse af de opkoncentreringsprocesser, der finder sted, kan bruges til at relatere okkerslammets sporstofindhold til grundvandets og evt. i sidste ende lede til nye typer af processer til tungmetalfjernelse fra vand.

Prøvetagning og analyser

De 39 vandværker blev udvalgt på basis af ønsket om en bred geografisk dækning af Danmark og repræsentation af de normalt udnyttede grundvandsmagasiner. Placeringen af vandværkerne og indikationer af det udnyttede grund-



Fig. 1. Vandværkers geografiske fordeling med indikation af reservoirgeologi.

vandsmagasin er vist på figur 1. Blandt de udvalgte vandværker er både hårde, bløde, ionbytende og kalkaggressive grundvandstyper repræsenteret. Hovedparten af prøverne er udtaget af vandværkernes driftspersonale direkte fra filtrene under returskyllning.

Efter en forbehandling blev prøverne sendt til RISØ's kemiske afdeling, hvor man ved hjælp af et såkaldt ICPM-apparat (Inductive Coupled Plasma Mass-spektrometry) er i stand til at måle koncentrationerne af en stor del af grundstofferne på én gang. Metoden har specielt sin styrke over for de tungere grund-

stoffer, og det var derfor muligt at analysere elementer, man ikke normalt ville fokusere på. Disse såkaldte semikvantitative scanninger blev kontrolleret med kvantitative målinger på et atom absorptions spektrofotometer (ASS) på Institutet for Teknisk Geologi og på ICPM-apparatet med eksterne standarder. Detektionsgrænsen for ICPM metoden ligger omkring 1 ppm TS (1 mg pr. kg tørstof i okkerslammet). Herudover benyttedes AAS og en række andre metoder til bestemmelse af kalcium, magnesium, jern, mangan, fosfor, kieselsyre, svovl og karbonat.

Resultater

I tabel 1A-1C vises sammensætningen af en »typisk« okkerslamprøve. Stoffene er inddelt i tre grupper af hensyn til overskueligheden:

- A) »Makrostofer«, der som regel optræder i koncentrationer over 1000 ppm TS (~0,1% TS)
- B) »Mikrostofer«, der optræder på de fleste danske vandværker.
- C) »Mikrostofer«, der findes i målelige mængder, i sjældnere tilfælde.

Som man kunne forvente, dominerer jern i okkerslammet. Desuden findes en stor fraktion af syre-uopløselig rest, der hovedsageligt består af kieselsyre (SiO_2). Kalcium og fosfor (målt som ortofosfat) er ligeledes fremtrædende komponenter.

Manganindholdet er ganske lavt, når man sammenligner med rensningsgrader, der kan måles på vandværkerne.

Datamaterialet viser, at mellem 70 og 98% af den tilbageholdte mangan forbliver i filtrene. Magnesium fjernes i mindre grad end kalcium set i relation til råvand- og rentvandskoncentrationerne, og okkerslams indhold er generelt lavt.

Strontium og barium optræder i gennemsnit i næsten de samme koncentrationer, men der er tydelig opdeling efter regional reservoir geologi. I figur 2 ses denne fordeling i kvartær og miocæn reservoirtyper overfor paleocæn, danien og senon reservoirtyper, hvor de dominerende mineraler er silikater/kvarts hhv. kalkspat (CaCO_3).

Enkelte vandværker fremviser stærkt afvigende koncentrationsniveauer for en række stoffer sammenlignet med de øvrige vandværker. Kobolt og nikkel koncentrationer i de udtagne okkerslamprøver er vist i figur 3. Lanthaniderne og det beslægtede yttrium følger et lignende mønster. I figur 4 er det målte indhold af yttrium og samarium vist i de udtagne prøver.

Grundvandskvaliteten på sporstofniveau

Indholdet af sporstofferne i okkerslamprøverne kan indirekte relateres til grundvandets indhold. Man kan anslå en nedre grænse for grundvandets sporstofindhold ud fra en simpel massebalance beregning på stoftransporten igennem vandværket. De følgende forudsætninger er nødvendige:

- 1) Okkerslammets indhold af jern og sporstoffet.
- 2) Rentvands- og råvandskoncentrationerne af jern.
- 3) 100% fjernelse af sporstoffet.
(Denne antagelse betyder, at vi undervurderer sporstofkoncentrationen i råvandet med den mængde, der forsvinder med rent vand).

Disse såkaldte »minimumsestimater« for krom, nikkel, arsen og bly er vist i figur 5 som akkumulerede fordelingskurver.

Forbindelser og bindingsmekanismer i okkerslammet

Okkerslam består hovedsageligt af jernoxyhydroxid samt kalkspat. Disse mineraler kan beskrives ud fra kemisk sammensætning.

- Jernoxyhydroxider : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \quad 1 \geq x \geq 3$
- Kalkspat : CaCO_3

Begge typer af mineraler kan indeholde en lang række stoffer i større eller mindre mængder.

Kalkspat kan f.eks. indeholde andre divalente ioner end kalcium i mindre mængder: Magnesium, strontium og barium. Disse ioner erstatter kalcium i krystalstrukturen.

Jernoxyhydroxid kan indeholde store mængder af andre stoffer, hvilket gælder kationer som Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , osv. og anioner som PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SeO_3^{2-} osv. og endelige det vigtige kiesel-syre SiO_2 , (egentlig H_4SiO_4). Disse stoffer kan både findes indbygget i strukturen og mere eller mindre stærkt bundet til »overfladen«.

Overfladen på et jernoxyhydroxid er et relativt begreb. Ved målinger findes ofte så store overfladearealer (80-

350 m²/g tørstof), at praktisk taget hele mineralet er »overflade«.

Jernoxyhydroxids overflade er yderst reaktiv, hvilket skyldes et meget stort antal »overfladegrupper« (op til 0,5 mol pr. mol jern). Overfladegrupperne består af hydroxylgrupper (=FeOH), der fremkommer pga. kemiske reaktioner mellem vand og overfladejernatomer. Overfladegrupperne kan optage og fraspalte protoner, og ligner på den måde et syre/basesystem, men de kan også optage og fraspalte andre opløste stoffer.

I nyere litteratur kalder man disse overfladeprocesser for adsorption eller mere præcist overfladekompleks-ering, fordi der synes at være en sammenhæng med tilsvarende opløste hydroxylkomplekser.

Adsorptionen afhænger især af:

- 1) Det adsorberede stof
- 2) Koncentration af jern (overfladeareal)
- 3) pH.

I figur 6, der er lånt fra /4/, ses indflydelsen af det adsorberede stof ved adsorption på 0,096 M jern. Bly og

Tabel 1A Makroelementer i okkerslam

Grundstof	Antal analyser	Gennemsnit % TS*)	Maximum % TS	Minimum % TS
- Jern	39	37,4	48,4	12,7
- Uopløseligt rest	38	11,1	32,3	1,8
- Kalcium	39	5,1	26,1	1,5
- Fosfor (PO ₄)	36	2,3	6,8	0,27
- Mangan	39	0,74	10,5	0,04
- Magnesium	38	0,30	3,9	0,02
- Strontium	39	0,10	0,32	0,011
- Barium	39	0,10	0,24	0,004
- Svovl-total	28	0,10	0,21	0,02

*) Analyseantallet varierer med prøvemængden. Alle prøver gav målinger over detektionsgrænserne (som er metode- og koncentrationsafhængige).

Tabel 1B Mikroelementer i okkerslam

Grundstof	Antal målinger over 1 ppm TS	Gennemsnit pp TS*)	Maximum ppm TS	Minimum ppm TS
- Zink	39	525	4135	15
- Arsen	39	282	1480	2
- Jod	39	127	1219	4
- Gallium	39	84	364	1
- Germanium	39	61	129	18
- Nikkel	39	41	714	1
- Kobber	39	39	748	1
- Brom	38	21	100	u.d.
- Zirkonium	36	8	35	u.d.
- Vanadium	35	25	162	u.d.
- Krom	34	16	171	u.d.
- Bly	34	7	33	u.d.
- Yttrium	23	16	98	u.d.
- Selen	23	3	16	u.d.
- Molybdæn	23	3	9	u.d.
- Kobolt	19	79	746	u.d.
- Cerium	19	20	100	u.d.

*) Gennemsnit tages af alle målinger over detektionsgrænsen (1 ppm TS), men disse målinger er ikke normalt fordelt!

Tabel 1C Sjældne mikrostofer i okkerslam

Grundstof	Antal målinger over 1 ppm TS	Gennemsnit pp TS*)	Maximum ppm TS	Minimum ppm TS
- Neodym	14	17	54	u.d.
- Samarium	14	4	13	u.d.
- Lanthan	14	18	60	u.d.
- Tin	9	2	6	u.d.
- Cadmium	8	4	14	u.d.
- Dysprosium	7	5	12	u.d.
- Gadolinium	6	9	16	u.d.
- Praseodym	6	8	11	u.d.
- Rubidium	6	4	12	u.d.
- Erbium	5	5	9	u.d.
- Ytterbium	5	5	10	u.d.
- Europium	5	2	3	u.d.
- Holmium	4	2	3	u.d.
- Terbium	3	1	2	u.d.
- Wolfram	2	6	11	u.d.
- Antimon	2	2	3	u.d.
- Uran	2	2	3	u.d.
- Sølv	1	7	7	u.d.

*) Gennemsnit tages af alle målinger over dektionsgrænsen (1 ppm TS), men disse målinger er ikke normalt fordelt!
(u.d. = under dektionsgrænsen)

kobber adsorberes meget stærkt og calcium og magnesium svagt. Indflydelsen af pH er også illustreret: Adsorptionen stiger fra praktisk taget 0% til næsten 100% over et par pH-enheder. Det samme mønster ses på figur 7, taget fra /5/, hvor adsorptionen af 5×10^{-7} M cadmium er målt ved forskellige pH-værdier. Derudover ses en tydelig indflydelse af jernkoncentrationen på adsorptionsfrontens beliggenhed.

Tilsvarende forhold kan observeres for anioner med »spejlvendte« adsorptionsfronter, men forholdene kan blive mere komplicerede pga. adsorption af forskellige komponenter af flerbase syrer som f.eks. fosforsyre: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} og PO_4^{3-} .

Betydning for bortskaffelse af okkerslam

Ved afvanding, deponering, udledning til recipienter og rensningsanlæg vil porevæsken i okkerslammet udskiftes med en ny porevæske, der afviger i sammensætning fra det grundvand, som okkerslammet var i

kontakt med, da det blev dannet. Flere forskellige processer kan få betydning for frigivelse af de ophobede stoffer til den ny porevæske:

- 1) ph-ændringer
- 2) Ionbytning
- 3) Redox processer
- 4) Synerese (krystallisering)

Der ses af figur 6 og 7, at selv små pH-forandringer kan bewirke betydelige ændringer i fordelingen af sporstofferne mellem porevæske og overflade. Forsuring (pH-sænkning) vil generelt medføre en øget koncentration af kationer og en formindsket koncentration af anioner set i relation til den »originale« porevæske.

Forsuring er et almindeligt fænomen i de øverste jordlag pga. sur nedbør og mikrobiel omsætning.

Ionbytning kan få betydning pga. konkurrence om de tilgængelige overfladepladser.

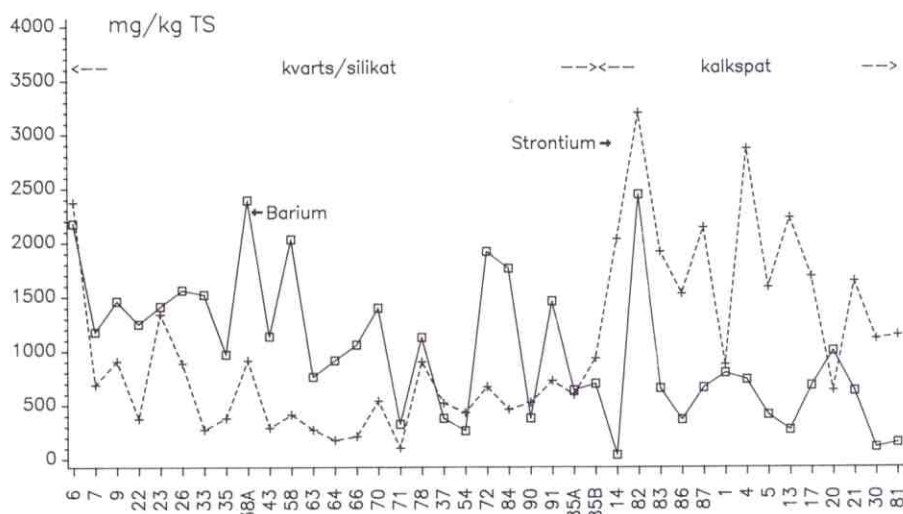
Bly, kobber og zink vil kunne presse mere mobile elementer ud som f.eks. cadmium, kobolt og nikkel. Da disse stoffer som regel optræder i små mængder, synes denne effekt dog at være af mindre betydning for kationer end for anioner.

Fosfat og arsenat, der adsorberes meget stærkt, vil kunne presse anioner, som kromat og selenat, ud. Fosfat og arsenat kan findes i væsentlige mængder i de øvre jordlag pga. deres brug i hhv. kunstgødning og herbicider.

Redoxprocesser og synerese bewirker en reduktion af overfladearealet på jernoxyhydroxiderne, og dette vil føre til frigivelse af sporstoffer pga. reduktionen af adsorptionskapaciteten.

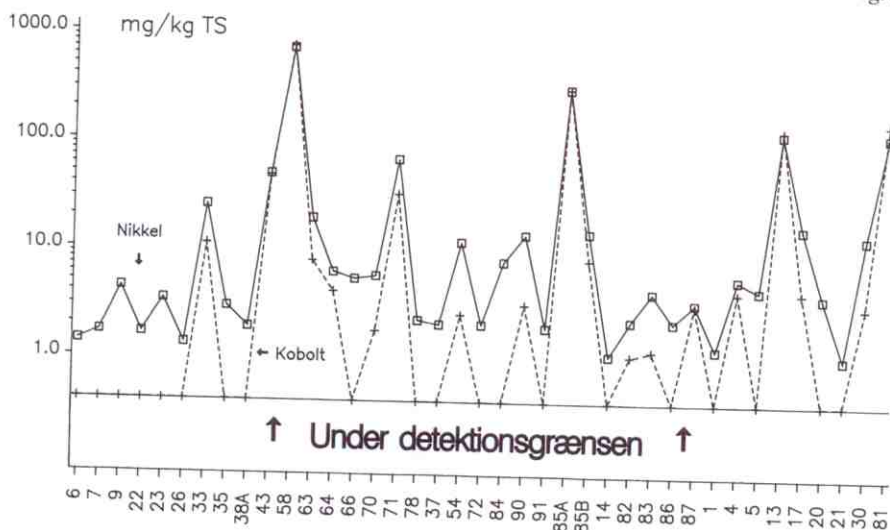
Indholdet af Sr og Ba i okkerslam

Fig. 2.



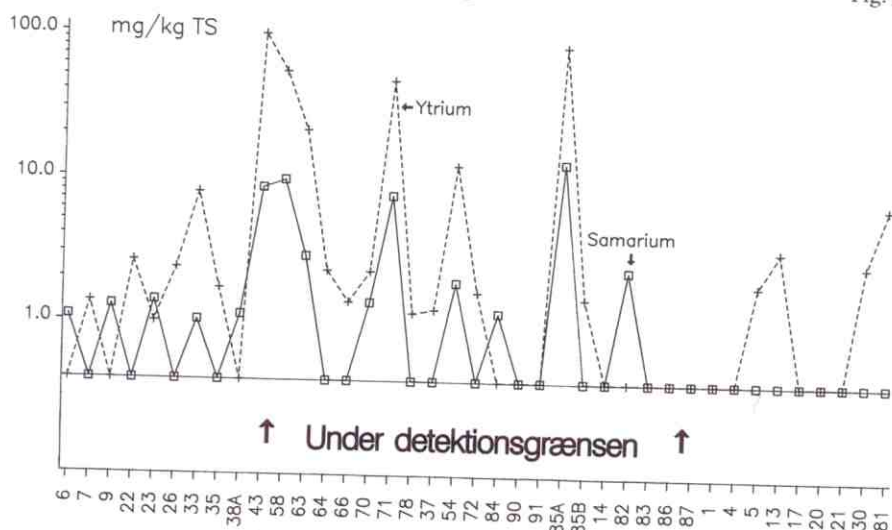
Identifikation af vandværker (se figur 1).

Indholdet af Co og Ni i okkerslam



Identifikation af vandværker (se figur 1).

Indholdet af Y og Sm i okkerslam



Identifikation af vandværker (se figur 1).

Minimumsestimater for Cr, Ni, As og Pb

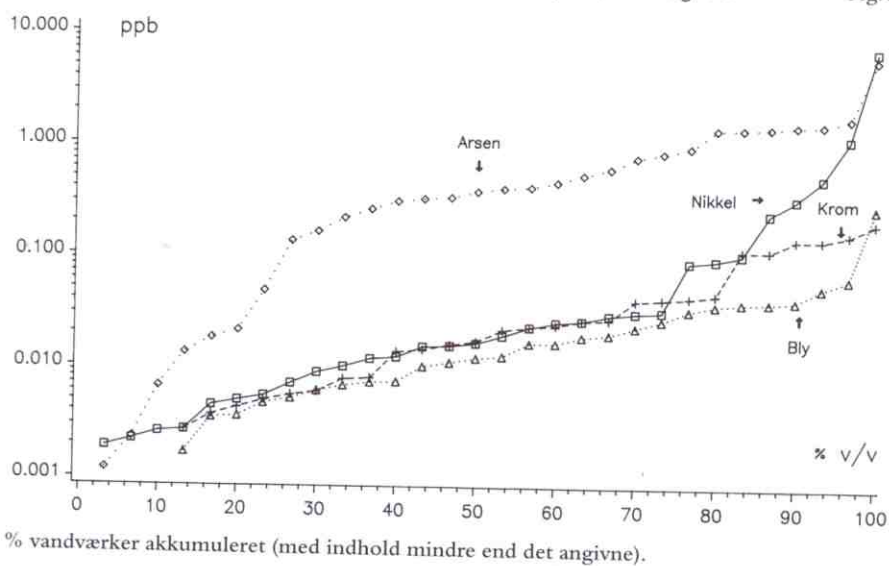


Fig. 5.

% vandværker akkumuleret (med indhold mindre end det angivne).

Fig. 3.

Reduktion af ferri-jern til den mere opløselige ferroform skyldes iltfrie (anaerobe) forhold evt. ved mikrobiel oxidering af organisk stof med ferri-jern som elektron-acceptor.

Synerese (krystallisering) skyldes strukturelle forandringer i okkerslammet imod termodynamisk mere stabile forbindelser.

Perspektiver

Den kemiske sammensætning af okkerslam udgør ikke noget problem i forbindelse med tungmetalbelastningen af miljøet, hvis man tager de nødvendige forholdsregler. Grænseværdiproblemerne i Holland skyldes mere et administrativt fejlgreb end et reelt forureningsproblem, da netop arsen er et af de stærkest bundne elementer. Nogle af de benyttede metoder i dag skal kort kommenteres her.

Okkerslam-udledning direkte til recipienter uden forudgående sedimentering er en uheldig bortskaffelsesmetode. Den fremskredne eutrofiering af vore vandmiljøer kan give anledning til reducerende forhold og opløsning af okkerslam. Dette kan føre til frigivelse af skadelige koncentrationer af tungmetaller og også fosfat, der kan føre til yderligere eutrofiering.

Okkerslam-udledning til kloak og rensningsanlæg kan give anledning til temporære forhøjelser af sporstofindholdet i det biologiske slam. Der vil dog ikke være problemer med den gennemsnitlige slamsammensætning, med mindre okkerslam fra store, regionale vandværker udledes til et rensningsanlæg med et lille opland.

Både i USA og Holland spekuleres der i denne tid over alternative slutdisponeringsmuligheder. Deposering på landbrugsjord bliver drøftet indgående, men for danske forhold er det tvivlsomt, om dette er en god ide. Okkerslammets bindingsevne kan have stor betydning for mobiliteten af mikroernæringsstoffer, der er vigtige for plantevækst: Fosfor, molybdæn, kobber og selen. Lækning af de mere uheldige elementer

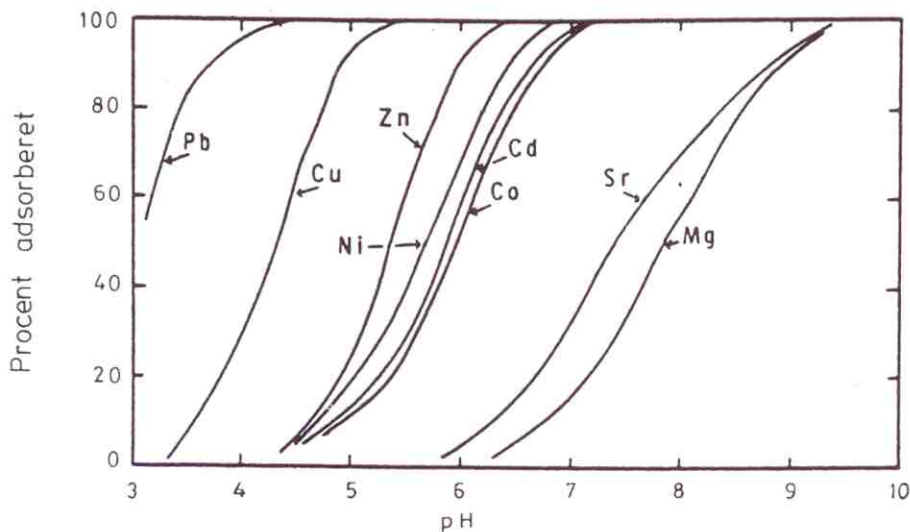


Fig. 6. Adsorptionsfronternes beliggenhed for forskellige kationer på 0,096 M jern /4/.

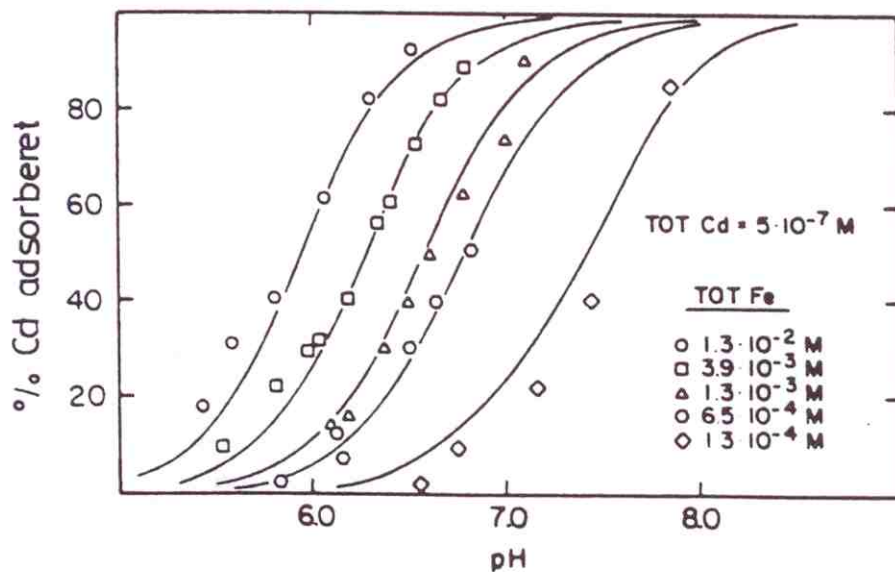


Fig. 7. Adsorptionen af $5 \cdot 10^{-7}$ M cadmium som funktion af jernkoncentration og pH /5/.

er samtidig muligt f.eks. på kalkfattig jord.

Man kan også betragte okkerslammet som et råstof, f.eks. til stålfremstilling, kontrol af svovlbriente i fermenteringsprocesser og som et rødt farvestof til brug i mursten og faca-

dekalk. Sådanne alternativer er en positiv angrebsvinkel, men gennemførelsen afhænger af den lokale industri, transportomkostninger m.m.

Okkerslams bindingsevne åbner på længere sigt mulighed for udvikling af nye processer, der kan blive et

billigt alternativ til ældre velkendte metoder til tungmetalfjernelse. Sikring af drikkevandet mod tungmetalfurening fra grundvandet har således indtil nu været urealistisk dyrt, og »okkerslam-metoden« kan vise sig at være en realistisk mulighed i f.eks. ulande med specielle geologiske forhold.

I Danmark vil interessen være koncentreret om afværgeforanstaltninger, perkolatrensning, industri- og kraftværksspildevand m.m., og der udføres i øjeblikket eksperimenter med disse anvendelser for øje.

Referencer

- /1/ Koppers, H. »Wasserwerks-schlamm – ein zusätzliches Problem für die Versorgungsunternehmen in den Niederlanden«, GWF – wasser/abwasser, 126, 10, 1985.
- /2/ Blandfort, J. C. »Bortskaffelse af okkerslam fra vandværkerne. Udledning af skyllevand, fordele og gener for renselanlæggene«, Kursus i forsyningsteknik XXXVI, Dansk Vandteknisk Forening. Århus, s. 59-85, 1987.
- /3/ Hansen, H. N. »Returskyllning på vandværker – en forureningsrisiko?«. Vandteknik, årgang 54, 4, 1986.
- /4/ Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L. and Syers, J. K. »Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium«. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 796-799, 1976.
- /5/ Farley, K. J., Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. »A surface precipitation Model for the sorption of cations on metal oxides«. J. Colloid Interface. Sci., 106, 1, 1985.