

# **MATERIALEGENSKAPER OCH BESTÄNDIGHET**



**Erfarenheter av S/S metoder  
för organiska föroreningar  
i sediment / muddermassor**

**Laktestmetoder  
för oorganiska eller organiska föroreningar  
i fasta material**

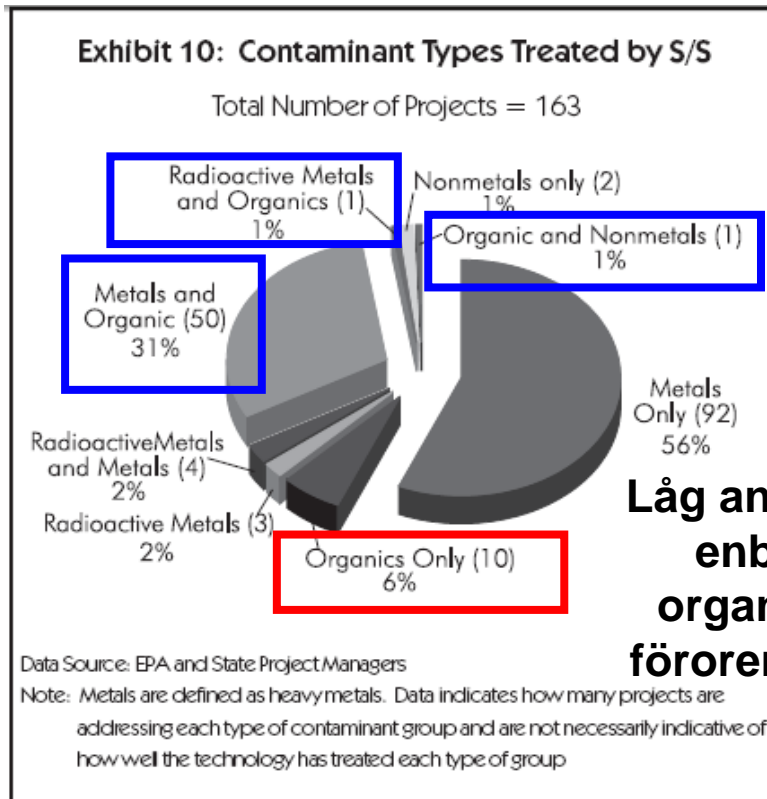
*Lennart Larsson, SGI*  
*[lennart.larsson@swedgeo.se](mailto:lennart.larsson@swedgeo.se)*



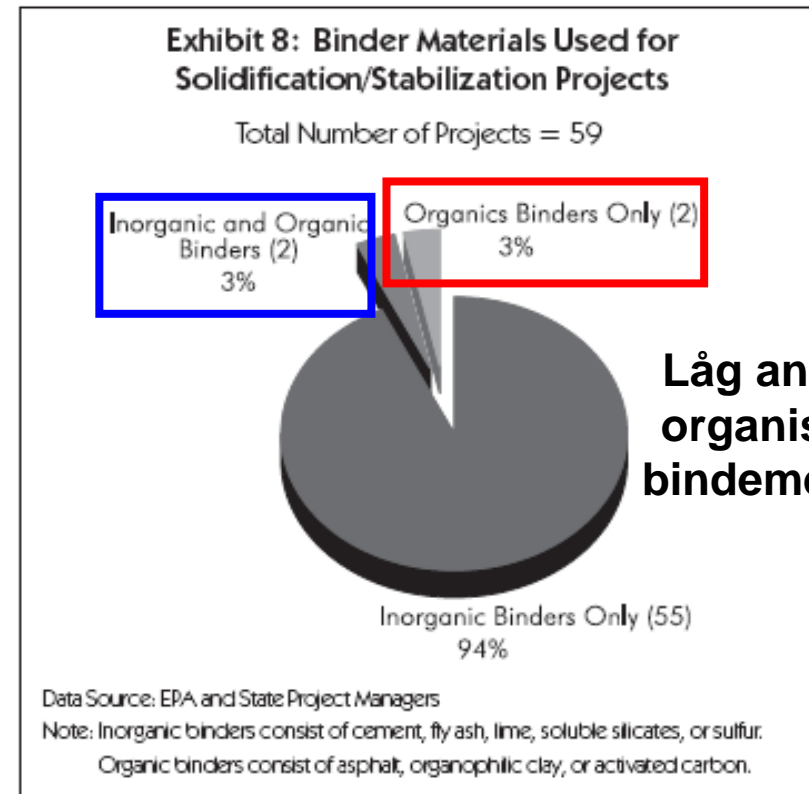
# US EPA, 2000. S/S vid Superfund områden.

Data från S/S projekt inom US Superfund där enbart organiska föreningar behandlats är begränsat.

Typiska föroreningar är: PAH, PCB, PCP, TCE, pesticider.



Låg andel på enbart organiska föroreningar



Låg andel organiska bindemedel

Ref. 1: [www.cluin.org/download/remed/ss\\_sfund.pdf](http://www.cluin.org/download/remed/ss_sfund.pdf)

Ref. 2: [www.epa.gov/swertio1/download/remed/asr/11/main\\_body.pdf](http://www.epa.gov/swertio1/download/remed/asr/11/main_body.pdf)



## Erfarenheter

- **Begränsad erfarenhet av S/S vs organiska föroreningar, några relativt korttid, ingen långtid. Studier av långtidseffekter behövs, inte minst för *in situ*-behandling.**
  - **S/S - organiska föroreningar: Bäst för hydrofoba ämnen med låg flyktighet och låg bionedbrytbarhet.**
  - **S/S på sediment högförorenat av både tungmetaller och organiska ämnen: Svårt att åstadkomma hög reduktion av omgivningspåverkan för alla föroreningarna. S/S metod som ger god behandling av metaller kan vara olämplig för organiska föroreningar och tvärt om.**
- **Behov av sk behandlingståg (flera metoder i steg).**

## Erfarenheter, forts.

- **Hög andel TOC, fett etc. kan bilda alltför mycket av organiska hinnor eller lager runt partiklar => nödvändiga matris- och/eller fastläggningsreaktioner kan hindras genom avskärmning av partikelytor.**

**Cementbaserade S/S har potential då:**

**→ TOC <10 v-% - 45 v-%**

**→ Fett, motorolja, etc <10 v-%**

Ref. 1: [www.cait.rutgers.edu/finalreports/FHWA-NJ-2005-028.pdf](http://www.cait.rutgers.edu/finalreports/FHWA-NJ-2005-028.pdf)

Ref. 2: [www.cement.org/waste/pdfs/ports\\_cmw.pdf](http://www.cement.org/waste/pdfs/ports_cmw.pdf)



## Erfarenheter, forts.

- **Cementbaserade S/S kan negativt påverkas om det organiska innehållet består av fettsyror / naturliga organiska syror (i humus) / karboxylsyror / alkoholer.**

**Hög andel kan binda till sig alltför mycket av viktiga reaktionsjoner (t ex  $\text{Ca}^{2+}$ ) => dålig cementering (ökar med ökat pH).**

**Sådant innehåll kan även bilda mobila metallorganiska komplex => ökad potentiell utlakning av tungmetaller (ökar med ökat pH).**

**→ Effekt i vissa fall redan vid >100-1000 ppm org. syra!**

**Öka bindemedelsmängden!**



## Erfarenheter, forts.

**God potential för S/S – organiska föroreningar:**

- 1. Om de kan omvandlas kemiskt till mindre toxiska former genom tillsats av speciella reagenter.**



**Ex. A: Måttliga halter av kloralifater kan kemiskt omvandlas med partikulärt järn (slurryinjektion av nano-Fe<sup>0</sup>) eller Fe(II).**

**Testat i jord med goda resultat. Bör även fungera i sediment.**

Ref. 1: Environ. Sci. Technol. 2001. Sep 15;35 (18):3792-7

Ref. 2: J. Nanoparticle Research. 2007. Vol. 9, No 2, pp 233-243

Ref. 3: J. Haz. Mat. 2005. Vol. 118, No 1-3, pp. 103-111

Ref. 4: <http://www.samsung.com/AboutSAMSUNG/ELECTRONICSGLOBAL/SocialCommitment/HumantechThesis/WinningPapers/downloads/11th/silverprize/KangWanHyup.pdf>



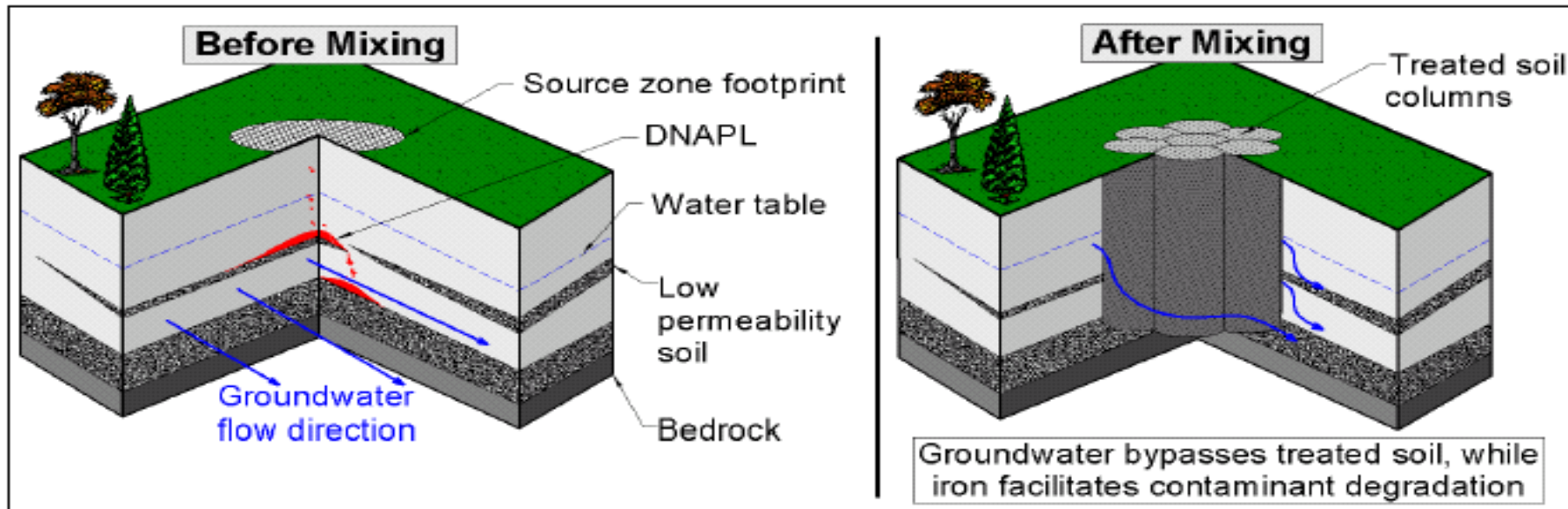
## Erfarenheter, forts.

### Ex. B: Test visat att pesticider kan omvandlas med järn.

**ATV** (Fond for Jord og Grundvand - Akademiet for Tekniske Videnskaber)  
**Vintermøde, mars 07,**  
**Bredsten v/Vejle, DK**



Høfde 42, Miljøstyrelsen & Ringkjøbing Amt



- Blandning av järn + lera + förorenad jord. Leran emulgerar fri fas.
- Labb: 0,05%-, 0,5%-, 5%-järn: 5% bäst. Toxicitet hos *Daphnia Magna* reducerades signifikant (50-55 gånger).

## Erfarenheter, forts.

**God potential för S/S – organiska föroreningar, forts:**

- 2. Högtoxiska starkt hydrofoba organiska föroreningar i sediment har visat sig kunna immobiliseras med speciella tillsatser.**



**Inblandning av kolbaserade geosorbenter ("Black carbon", aktivt kol, sot, träkolpulver etc) i sediment förorenade med högtoxiska starkt hydrofoba föroreningar har visat ge radikalt minskad löslighet och biotillgänglighet!**

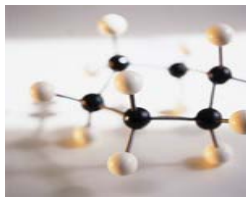
**Principen testad i USA som applikation för S/S!**

Ref. 1: Environ. Sci. Technol. 2005. Sep 15;39(18):6881-95

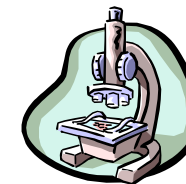
Ref. 2: Organohalogen Compounds, 2006. Vol 68, pp 424-427.

<http://www.x-cd.com/dioxin06/pdfs/T1.pdf>





## Erfarenheter, forts.



### PCB

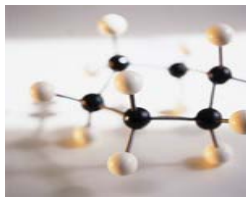
**Cement + flygaska samt hemliga additiv har rapporterats ge goda resultat på muddrat PCB-förorenat sediment.**

**I litteraturen anges flera typer av potentiella additiv för att immobilisera PCB (val beroende på platsspec. förhåll.):**

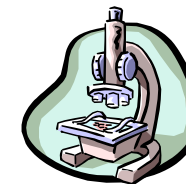
- 1. Aktivt kol**
- 2. Finpartikulärt gummi**
- 3. ”Organiskt modifierad” lera**
- 4. Järnhydroxid**

Ref.: Maher, m fl, 2005. Solidification/Stabilization of Soft River Sediments. Rutgers State Univ. NJ, USA.  
[www.cait.rutgers.edu/finalreports/FHWA-NJ-2005-028.pdf](http://www.cait.rutgers.edu/finalreports/FHWA-NJ-2005-028.pdf)





## Erfarenheter, forts.



## PCB, forts.

Produktion av själva matrisen för S/S på PCB i sediment.

Man har i labb testat:

1. Cement + lösliga silikater

**BÄST**

2. Cement + lösliga silikater +  $\text{FeCl}_2$

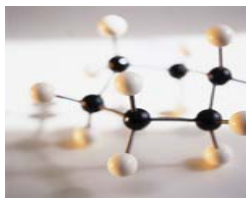
**EJ BRA**

3. Cement + lösliga silikater +  $\text{Na}_2\text{S}$

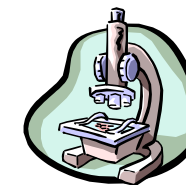
**EJ BRA**

Ref.: Mahler m. fl., 2005.





## Erfarenheter, forts.



## Dioxiner och PAH

God potential: S/S-fixering av dels dioxin-<sup>Not1</sup>, dels PAH-<sup>Not2</sup>, förorenade sediment, baserat på jordtester.

Goda resultat (>90 % lakred.) i labbstudier med (/ton jord):

1. 18 v-% cement<sup>Not1</sup> + 9 v-% flygaska<sup>Not1</sup> + 2 v-% aktivt kol
2. 18 v-% STC P-I (?) + 5 v-% STC P-4 (?)

Table 4-7. Selected Formulations Used in ACW Treatability Study [SAIC, 1997c]

1 pound = 0,45 kg

Formulation	Pounds of Reagent per Ton of Soil Treated				
	Portland Type 1 Cement	Class F Fly Ash	Activated Carbon	STC P-I'	STC P-4'
Mix 2	400	200	40	0	0
Mix 6	0	0	0	400	120

<sup>1</sup> STC P-I and STC P-4 are proprietary reagents.

**Not1: Om även PCP: Löslighet pH-beroende**

**Not2: Vissa PAH kan avgå i gasfas**

Ref. 1: Mahler m. fl., 2005.

Ref. 2: US EPA, 1997:

[www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r97009/625r97009.pdf](http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r97009/625r97009.pdf)




# Sammanfattning

1. Begränsad erfarenhet av S/S vs organiska föroreningar, inte minst i sediment, några relativt korttid, ej långtid. Det behövs studier av långtidseffekter, inte minst om behandling ska utföras *in situ*. **Not**
2. Om S/S inte lämpar sig för hela det förorenade området, undersök att inkludera S/S i behandlingståg.
3. Vanlig S/S med cement kan ha begränsad effekt om matrisen innehåller organiska syror eller höga andelar TOC, fett, etc (kan påverka bildning av cementmatris och inbindning av oorg./org förorening).

**Not:** Även om ett S/S utförande i längden inte ger tillfredsställande resultat kan temporär S/S behandling *in situ* av sediment göra att det kan tas upp på ett mer miljövänligt sätt.



## Sammanfattning, forts.

4. **S/S + nano-Fe<sup>0</sup> / Fe(II) på måttliga halter kloralifater / pesticider har potential.**
5. **Tester av S/S + kolbaserade geosorbenter på sediment förorenade med PCB, dioxiner och PAH indikerar mycket god reduktion av deras mobilitet.**
6. **Lakteter rekommenderas i varje enskilt fall.** 
7. **Föreligger potential för gasavgång av föroreningar måste gastester utföras under och efter mixning.**

Ref. 1: Mahler m. fl., 2005.

Ref. 2: Lee, 2007.

<http://www.members.aol.com/LFandWQ/SydneyTPSedSolidif.pdf>



# LAKTESTER



- **Innan platsspecifik S/S metod appliceras: Viktigt att visa att metoden kan uppnå förbestämda miljömål.**
- **Vanligtvis ingår då resultat från lakteter som del i sådan bevisföring.**
- **Eftersom föroreningsmixen kan ha stor variation i sitt innehåll måste tillräckligt antal prover tas som fullt ut avspeglar variationen.**
- **Baserat på totalhaltsanalys tas lämpligen både områdestypiska och ”värsta-fall” prover ut för lakteter.**

## LAKTESTER, forts.



- **Flertal svenska standardiserade lakteter finns för oorganiska föreningar i fasta material.**
- **Inga svenska standardiserade lakteter finns för organiska föreningar.**
- **SGI utvecklat två lakteter for organiska föroreningar, specifikt avseende PAH i grövre material.**

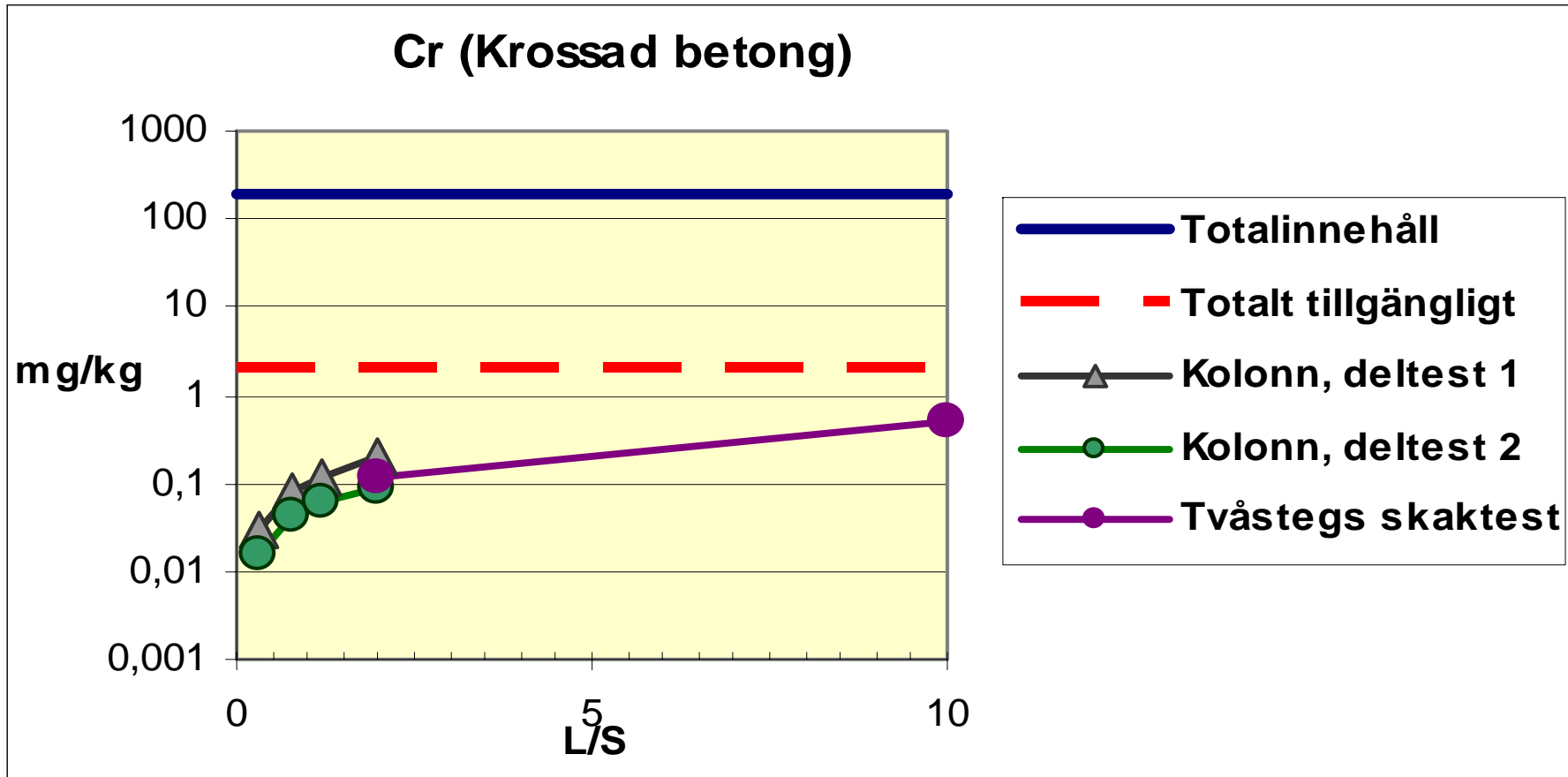
## LAKTESTER, forts.

Följande lakteter rekommenderas för att miljöbedöma fasta materials utlakning av oorganiska ämnen.

- Tillgänglighetstest** - Potentiell lakbarhet på mycket lång sikt.
- Kolonntest** - Ger information om utlakning på kort - medellång sikt.
- Skaktest – 2 steg** - Enklare metod.  
Kan ibland ersätta kolonntest.
- Diffusionstest** - Lakning av monolitiska matriser / provkroppar. 64 dygn – lång sikt.
- pH-statisk lakning** - Ger inverkan av olika pH på utlakningen.

## LAKTESTER, forts.

Exempel på utlakning av krom från ett betongmaterial undersökt vid olika L/S-kvot och med olika lakteter

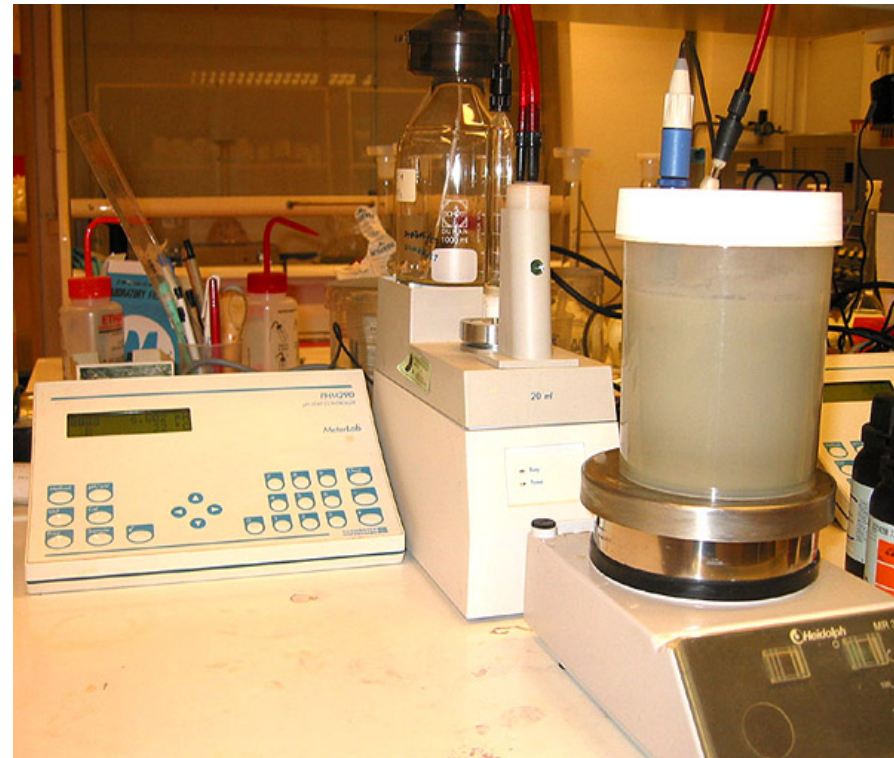


$$L/S = \frac{\text{Mängd lakvatten (kg)}}{\text{Mängd material (kg)}}$$

## Tillgänglighetstest (TT-test)

Ger tot utlakbar mängd, dvs mängd som kan lakas ut på mycket lång sikt (**ca  $10^3$  år**) då kornstorlek, alkalinitet, koncentrationsskillnader, tid inte begränsar utlakningen.

- Finmalt material (<125  $\mu\text{m}$ ).
- Stort vatten / fastfas ratio (tot L/S 200).
- Vatten tillsätts i två steg (2 x L/S 100) vid olika pH.
- pH hålls konstant (pH7 under 3 h i steg 1; pH4 under 18 h i steg 2).
- Kraftig omrörning.
- Utförs alt. under konstant oxiderat förhållande.



## Kolonntest (Perkolationstest)

Ger tidsberoende lakbeteende  
upp till L/S 10 (ca 20-100 år)

- Vatten strömmar genom materialet underifrån.
- pH bestäms av materialet.
- Begränsad krossning, materialdiameter < ca 0,5 - 1 cm tot ca 1 - 2 kg.
- Totalt tidsåtgång 1- 2 månader (vanligtvis L/S 0,1; 2; 10).



## Skaktest

Ger tidsberoende lakbeteende upp till L/S 10 (ca 20-100 år)

- Vatten tillsätts i ett eller två steg (L/S 2; 10).
- Krossat material skakas "end over end" i 24 h.
- Kolonntest är resultatmässigt att föredra framför skaktest men kan i vissa fall vara likvärdiga.

Om regelbundna laktest skall utföras på ett och samma material är det lämpligt att inledningsvis utföra både skaktest och kolonntest.

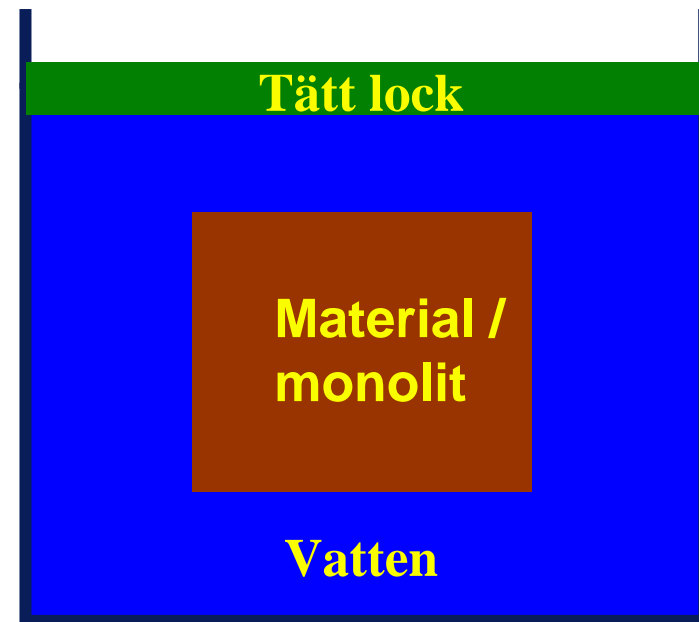
Om resultaten då överensstämmer kan skaktestet ersätta det dyrare och långsammare kolonntestet.



# Ytutlakningstest (diffusionstest)

## Tidsberoende utlakning från monolitiska strukturer

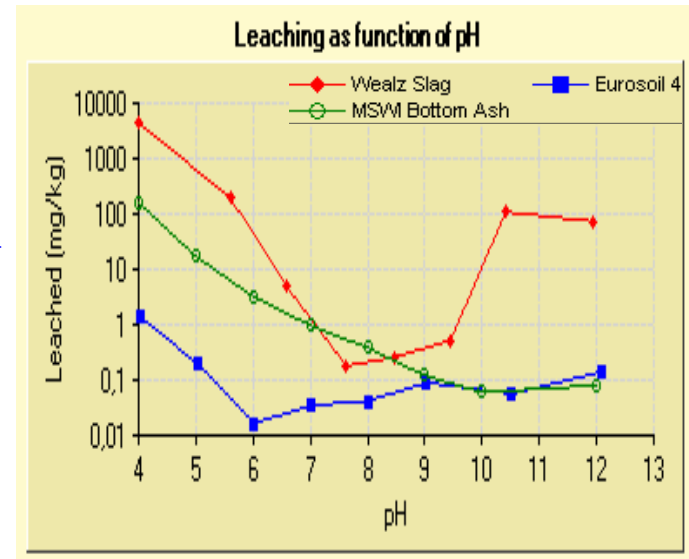
- 8 laksekvenser med stillastående vatten under totalt 64 dygn.
- Mellan varje laksekvens tas vatten ut för analys och nytt vatten tillsätts.



Om utlakningen är diffusionsstyrd =>  
resultaten ger långtidsprognos av utlakningen.  
I annat fall ger testet resultat avseende första 64 dygnen.

## Ytterligare standardiserade test för oorganiska ämnen

- Lakning vid ett bestämt pH.
- Lakning vid åtta bestämda pH (princip hela pH intervallet).
- Syra/bas-neutraliserande kapacitet.

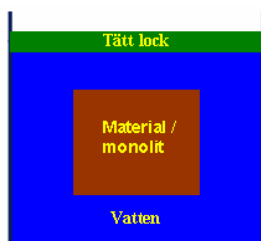


## Icke-standardiserade laktest för organiska ämnen

- Kolonnlakning (PAH, grövre material).
- Ytutlakning (PAH, monolit).

# LAKTESTER FÖR ORGANISKA ÄMNEN

## YTUTLAKNINGSTEST FÖR PAH I MONOLITER



Princip: Ytutlakningstestet för oorganiska ämnen

### SKILLNAD:

- Utvalt behållarmaterial som har låg ytsorption av PAH (kvantifierat vs lakvattenhalter).
- Lakbehållare täckt med folie för att minimera eventuell fotokemisk nedbrytning.
- Anaerobt lakvatten för att minska eventuell biologisk aerob nedbrytning (alt. tillsats av natriumazid).
- Extra tätt lock (slipat + fogtätat).



# LAKTESTER FÖR ORGANISKA ÄMNEN, forts.

## KOLONNTEST FÖR PAH I GRÖVRE MATERIAL

### *Specialdesignat utförande*

Folietäckt, tät, kolonn fylls helt med material (ca 20-25 kg mtrl).

Lakas med anaerobt vatten under vanligtvis 20 dagar, L/S 0,1 per dag.

Fyra vattenprover tas ut vid olika L/S för analys.

L/S kan omvandlas till en tidskala om mängd perkolerat vatten, materialets/högens utformning och densitet är känd.



## RÄKNEEXEMPEL

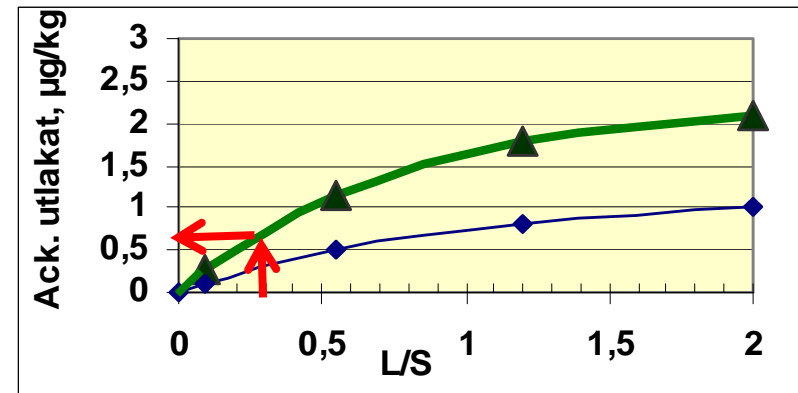
Vikt: 1600 ton (1,5 m x 25 m x 25 m x 1,7 ton/m<sup>3</sup>)

Regn, genomströmmande lakvatten etc: 800 mm/år =>

=> 0,8m x 25m x 25m = 500 m<sup>3</sup> lakvatten =>

=> L/S 0,31 (500000/1600000).

Ack. utlakat vid L/S 0,31, medel:  
0,7 µg canc PAH/kg material.



Detta motsvarar för 1600 ton i 500 m<sup>3</sup> lakvatten i medel:  
2,2 µg canc PAH/l vatten (0,7\*1600000/500000).

Miljörisker ytvatten, riktvärde: 0,05 µg canc PAH/l => om  
lakvattnet bildar ytvatten utan att passera grundvatten  
(eller annan utspädning) => riktvärdet överskrids x 44.

# LAKTESTER



*Viktigt!*

**Välj laktester som avspeglar platsspecifika förhållanden,  
BÅDE AKTUELLA OCH OCH FRAMTIDA!**

**I fullskala kan materialet komma att utsättas för lakvatten  
som påverkar utlakningshastigheten  
(t ex förändrat redox, pH, konduktivitet, anjoner som t ex  
sulfider, organiska kelaterande ämnen och adsorberande  
mobila eller immobila partiklar).**

**Laktester kan visa vilka blandningar, tillsatsmedel och  
reagenser som ger en produkt som uppfyller ställda  
lakkra.**



## LABORATORIETESTER / KURSER



**SGI utför både laktester och geotekniska tester:**

**<http://www.swedgeo.se/laboratorietjanster/laboratorie.html>**

**SGI anordnar kurser i laktester (utförande, utvärdering av resultat från olika typer av laktester, miljöbedömningar, regelverk etc):**

**<http://www.swedgeo.se/kursbokning/kurser.asp>**

