

EXAMENSARBETE

KEMITEKNIK

HÖGSKOLEINGENJÖRSUTBILDNINGEN

Reduktion av metallhalter i slam



**KTH
Stockholm
2006**



**KTH KEMITEKNIK
HÖGSKOLENGENJÖRSUTBILDNINGEN**

EXAMENSARBETE

TITEL: Reduktion av metallhalter i slam
ENGELSK TITEL: Reduction of heavy metals in sewage sludge

ARBETSPLATS: Stockholm Vatten
**HANDLEDARE PÅ
ARBETSPLATSEN:** Ann-Marie Olofsson
**HANDLEDARE
PÅ KTH:** Olle Wahlberg

STUDENT: Filipe André
Amaniel Kidane
Tibebu Hailu

DATUM:
GODKÄND:

EXAMINATOR: Lars Kloo

FÖRORD

Denna studie är ett examensarbete på 10 poäng i samarbete mellan Stockholm Vatten och Institutionen för kemi på Kungliga Tekniska Högskolan

Tungmetallerna i avloppsvatten är ett problem, som är följden av mänskliga aktiviteter i samhället.

Stockholm Vatten arbetar med att reducera tungmetallerna i avloppsvattnet från reningsverken i Stockholm. Det är ett av miljömålen. Avloppsslammet från reningsverken ska vara så fritt från gifter att det kan användas som jordförbättringsmedel i jordbruket

I detta arbete har tre studenter samarbetat om uppgiften att undersöka olika möjliga avskiljningsmetoder för att separera tungmetallerna bly, kadmium och koppar från avloppsvatten i Henriksdals reningsverk. Detta projekt har varit mycket intressant att arbeta med.

Vi vill framföra ett stort tack till,

Olle Wallberg, handledare från Oorganisk kemi, KTH för hans engagemang under projektets gång och för han delat med sig av sin ovärderliga erfarenhet.

Lars Kloof från Oorganisk kemi, KTH för att han tog sin tid att vara vår exminator.

Ann-Marie Olofsson, handledare på Stockholm Vatten för hennes värdefulla information och kommentarer under arbetets utveckling.

Berndt Björleinius på Stockholm Vatten för att han tog emot oss att ex-jobba hos Stockholm Vatten

Rolf Wolfe, på Stockholm Vatten för att han hjälpte oss med provtagningarna.

Johan Lind från Oorganisk kemi, KTH som tog sin tid vid många tillfällen och hjälpte oss med att besvara frågor om laboratoriearbetet och Medusa programmet.

Margareta Eriksson och Åsa Zazzi från Oorganisk kemi, KTH som hjälpte oss tillrätta på labbet och förklarade felkällorna i ICP- analysen.

Maria Malmström från industriell ekologi, KTH för att hon tog sin tid att besvara våra frågor om Medusa och beräkningar.

SAMMANFATTNING

Avloppsslam innehåller värdefulla näringsämnen, som kan nyttiggöras i jordbruket, men också gifter som t.ex. tungmetaller

Syftet med detta projekt är att undersöka möjligheten att ta fram metoder för att reducera tungmetallhalterna i avloppsslam, så att det kan användas i jordbruket.

Modellberäkningar gjordes med programmet Medusa och experiment med avloppsvatten från Henrikdals reningsverk

Olika möjliga processer för utfällning av tungmetaller har studerats med Medusa. Effektivast är fällning som sulfid. Därför har experiment med sulfidfällning utförts. Bly, kadmium och koppar har studerats, vilka kunde reduceras med 74 %, 83 % och 82 %. Vi har gjort grova uppskattningar av kostnaderna, men utvecklingen av en optimal process och beräkning av kostnaderna för projektering, anläggning och drift ligger utanför detta arbete.

Nyckelord: avloppsvatten, tungmetaller, sulfid, reningsprocess, slam

SUMMARY

The sewage contains valuable nutrients, which can be used for farming. However, the sewage also contains poisons such as heavy metals.

The objective of this project is to study processes for the reduction of the contents heavy metals in the sewage sludge.

Model calculations were made with the program Medusa and laboratory experiments were made with sewage water from the wastewater treatment plant Henriksdal, Stockholm.

Different possible processes for the removal of heavy metals have been evaluated with Medusa and the most efficient process was found to be precipitation with sulphide. Thereafter, experiments with sulphide precipitation have been made. Lead, cadmium and copper have been studied, and they could be removed with 74%, 83% and 82% efficiency respectively.

Rough calculations of the costs were made, but the development of an optimal process and the estimation of the costs for project planning, developing and implementation of the process and the drift is outside of this work.

Keywords: sewage sludge, heavy metals, treatment method.

Innehållsförteckning

1 Inledning.....	7
2 Teori	8
2.1 Allmänt om tungmetaller	8
2.1.1 Kadmium	8
2.1.2 Bly.....	8
2.1.3 Koppar	8
2.2 Utsläppskällor till reningsverken	9
2.2.1 Kadmiumflöde till miljön	9
2.2.2 Blyflöde till miljön.....	9
2.2.3 Kopparflöde till miljön	9
2.3 Hälsa- och miljörisker.....	10
2.3.1 Effekter av kadmium	10
2.3.2 Effekter av Bly.....	11
2.3.3 Effekter av Koppar.....	11
2.4 Slam.....	12
2.4.1 Risker med användning av slam innehållande tungmetaller	12
2.5 Kemisk fällning	13
2.5.1 Fällning med hydroxider.....	13
2.5.2 Fällning med sulfider	14
3 Presentation av problemet	16
4 Experiment	17
4.1 Material	18
4.2 Provtagning	19
4.3 Provpreparering.....	19
4.4 Analysmetoder	20
4.4.1 MEDUSA (datorsimulering).....	20
4.4.2 ICP- analys.....	21
5 Resultat & diskussion	22
5.1 Resultat från Medusa.....	22
5.2 Resultat från ICP	22
6 Processförslag	24
6.1 Arbetsmiljö.....	24
7 Kostnadsanalys	25
8 Slutsatser.....	26
9 Referenser.....	27
10 Bilagor	Fel! Bokmärket är inte definierat.

1 Inledning

Stockholm vatten har två reningsverk, Bromma och Henriksdal. Henrikdals reningsverk är ett av Sveriges största reningsverk eller snarare världens största reningsverk under mark. Det byggdes 1941 och är till största delen insprängt i berg.(300000 m².) Till Henrikdalsverket kommer avloppsvatten från centrala och södra Stockholm, samt kommunerna Nacka, Tyresö, Haninge, och Huddinge. **Se bilaga 1.**

Henrikdalsverket är dimensionerat att kunna ta emot 370000 m³ avloppsvatten per dag vilket är ganska mycket jämfört med den verkliga mängden som tas emot idag ca 230000 m³/dygn från vilket 50000 ton slam/år avskiljs. Det renade avloppsvattnet i Henrikdalsverk släpps ut till saltsjön. [1]

Allt slam från Henriksdals reningsverk har under åren uppfyllt lagstiftningskraven för användning på åkermark, men det kan ändå inte användas i jordbruket, på grund av farhågor att tungmetallerna ackumuleras i marken. Insatser görs särskilt för att minska tungmetallerna kadmium, bly, koppar, kvicksilver och silver i avloppsslammet så att det kan användas i jordbruket.

Stockholm Vatten har ambitionen att förbättra slamkvaliteten ytterligare. så att det kan användas i jordbruket i enlighet med LRF's och naturvårdsverkets riktlinjer för livsmedelsproduktion i jordbruket.[9]

Tungmetaller är skadliga för växter, djur och människor om de finns i alltför höga halter. Flera av dessa ämnen kan lagras i levande vävnader och bli kvar där under lång tid. Detta gäller framför allt tungmetallerna kadmium, bly, koppar och kvicksilver.

Syftet med examensarbetet är att ta fram en metod för att reducera halterna av kadmium, bly och koppar i avloppsslammet, så att det kan accepteras som gödselmedel i jordbruket.

2 Teori

Inledningsvis gjordes litteraturstudier för att undersöka vilka processer som skulle kunna användas för extraktion av tungmetallerna kadmium, bly och koppar i avloppsvatten vid Henriksdals reningsverket.

2.1 Allmänt om tungmetaller

De metaller vars densitet överstiger 5 g/cm^3 tillhör gruppen tungmetaller. Detta gäller kadmium, bly, kvicksilver och koppar. De tre först nämnda metallerna är mycket giftiga redan vid låga halter medan koppar är ett viktigt spårelement för organismer i låga koncentrationer, men vid höga halter kan koppar också vara skadlig. [2]

Dessa metaller lagras i marken och läcker ut i vattendrag. Detta gäller särskilt kadmium, som är lätttröligt och kan tas upp av organismer. Koppar och bly binder hårt till humusämnen i marken, men de kan också vara lätttröliga t.ex. vid lågt pH. Ett problem med dessa metaller är att de inte bara är giftiga utan även i princip är onedbrytbara och ackumuleras i näringskedjan. [3,4]

2.1.1 Kadmium

Kadmium finns i naturen främst som förorening i zinkmalm. De flesta kadmiumföreningar liknar motsvarande zinkföreningar. Kadmium utvinns som biprodukt vid zinkframställning. [17]

Kadmium är en mjuk och smidbar silvervit metall. I naturen finns kadmium med åtta isotoper. Metallen brinner vid 767°C , men vid normala temperaturer är den stabil mot oxidation i torr luft. Den löses lätt i salpetersyra, men långsamt i saltsyra och svavelsyra. Metallen är mycket giftig, oavsett i vilket aggregations tillstånd den befinner sig. [17]

2.1.2 Bly

Grundämnet bly är en mjuk, formbar och mörkgrå metall med en atommassa på $207,12 \text{ g/mol}$, kokpunkt på 1740°C och en smältpunkt på 327°C . [1] Naturligt förekommer bly som en blandning av de fyra stabila isotoperna ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb och ^{208}Pb (dominerar med 52,3 %) samt radioaktiva isotoper. Det vanligast förekommande mineralet är blyglans PbS . Bly har ingen känd biologisk funktion. [5,18]

2.1.3 Koppar

Koppar i ren form är en rödaktig metall, som är relativt mjukt och lätt formbar. Den är vanligt förekommande i jordskorpan. Koppar finns i naturen som mineral eller i gedigen form och har oxidationstalen 0, +1, +2 och +3. Koppar tillhör gruppen ädelmetaller. Den leder värme- och elektricitet bra. Det som gör koppar så speciell, t.ex. för användning för vattenrör, är att den motverkar att bakterier eller virus bildar beläggningar på dess yta. [6]

2.2 Utsläppskällor till reningsverken

De största utsläppskällorna för tungmetaller till reningsverken är konsumtionsvaror, som inte har omhändertagits utan hamnat i avloppsvattnet. Även via dagvatten tillförs en hel del tungmetaller. [3,4]

2.2.1 Kadmiumflöde till miljön

De största utsläppen av kadmium kommer från metallindustrin, t.ex. stål- och järnverk samt förbränning av fossila bränslen. Det sker fortfarande stora kadmiumutsläpp till luft i Europa och det sprids via atmosfären över långa avstånd. En betydande mängd av kadmiet i avloppsvatten, kommer från svartvatten (urin och fekalier), gråvatten (BDT-vatten) och övriga tillflöden. Stora mängder kadmium beräknas följa med hushålls- och industriavfall till avloppsvatten, större delen binds i avloppsslammet vid reningsverken. [17]

Till den totala kadmiumtillförseln i Sverige bidrar luftnedfall med ca 800 kg, mineralgödsel med ca 175 kg, djurfoder och avloppsslam med mindre än 20 kg. Flödet av kadmium från produkter i användning är relativt lågt, men det största problemet är fortfarande källor från tidigare utsläpp. Kadmium finns inlagrat i den tätbyggda stadsmiljön skyddad från nedbrytande processer. [7]

2.2.2 Blyflöde till miljön

Blyföreningar härstammar från flera olika källor. Luftburna stoftpartiklar från gruvindustrin, smältverk och metallindustrier sprids ut i luften och så småningom faller den ned och lagras i marken. Bly binds starkt till organiska humusämnen i markskiktet och frigörs långsamt, vilket i sin tur leder till att mikroorganismernas nedbrytning av organiska ämnen påverkas. [8]

Det har skett en stor minskning av bly exponeringen de senaste åren dels pga. att det inte längre används som tillsats i bensin, samt det har försvunnit från produkter, som tidigare innehöll bly. Men det finns fortfarande en hel del utsläpp från kvarvarande avlagringar i ledningar, från trafikmiljön, från asfalt, tvättvatten från biltvättar samt pigment och färger. [19]

2.2.3 Kopparflöde till miljön

De viktiga utsläppskällorna för koppar är kopparkoppar, vattenledningar, elektriska ledningar, elektriska apparaturer, fordon, gödselmedel, träskyddsmedel, bekämpnings- och desinfektionsmedel. Många av de här utsläppen, har man lyckas kartlägga. Man har gjort ett program för att åtgärda problemet redan vid källan. De kopparutsläpp som är svåra att kontrollera, är sådana som finns i dagvatten samt diffusa utsläpp. Hit hör trafik, förbränning, byggmaterial, korrosion samt luftnedfall. Mycket koppar från utländska källor når Sverige via atmosfären. Det motsvarar ca 70 % av all metall som tillförs med luftnedfall. Det finns åtgärdsprogram även för dagvattnet, där man t.ex. försöker leda det till reningsverk eller våtmarker. Detta gäller dock bara knappt hälften av dagvattnet. Det betyder att resten av dagvattnet rinner direkt ut i sjöar och vattendrag, speciellt om det är en stor stad med mycket asfalt. Jämfört med avloppsvatten från hushåll innehåller dagvatten betydligt större mängder tungmetaller, vilket betyder att föroreningsbelastningen i sjöar och vattendrag blir mycket stor, särskilt vid kraftiga regn och vid snösmältningen. [9]

Kopparutsläppet till mark, vatten och atmosfär är huvudsakligen en följd av mänskliga aktiviteter. Den naturliga depositionen av koppar från atmosfären kommer ursprungligen

från hav, skogsbränder och från vulkaner. Dessa utsläpp deponeras så småningom på marken med regn. På den svenska marken hamnar exempelvis 500 ton koppar per år från atmosfären, fast denna mängd inkluderar även den antropogena utsläppet. [20]

I de två först nämnda källorna kan kopparhalten variera från område till område dessutom anses det inte heller vara så mycket jämfört med den mängd vulkanerna släpper ut. Exempelvis sprutade vulkanen Pinatubo i Filipinerna ut 1 miljon ton koppar under två dygn 1991 vilket är jämförelsevis mycket. Vulkanen Etna på Sicilien emitterade ca 1 ton koppar varje dag under sitt utbrott år 1975. De största naturliga utsläppen till haven är vulkaner på havsbotten, vittring från havsbotten samt tillförsel via floder och atmosfärisk nedfall. [20]

För att uppskatta det atmosfäriska kopparnedfallet här i Sverige har den nationella miljöövervakningen fyra olika platser runt om i landet, där man samlar regnvatten i nedfallstrattar och gör undersökningar av nedfallet. Denna metod har ifrågasatts. [20]

Ett annat enkelt sätt att ta reda på kopparnedfallet från atmosfären är att mäta depositionen på mossa. I och med att mossa saknar rötter, så kan den inte ta upp koppar från marken, dvs. den koppar, som mäts på mossa kommer från atmosfären. Denna metod har visat sig vara tillförlitlig. 1200 platser i Sverige har mätts inom den nationella miljöövervakningen. [20]

2.3 Hälsa- och miljörisiker

2.3.1 Effekter av kadmium

Kadmiumhalterna i den svenska skogsmarken har minskat på senare tid, men nedfallet i kombination med ökad markförsurning och läckage till avloppsvatten har lett till att mer kadmium transporteras bort från de ytliga marklagren jämfört med tidigare. [3, 21]

Uppehållstiden för kadmium i luft och vatten kan variera från dagar till år. Kadmium kan orsaka många störningar i miljön därför att den är mycket giftig. Metallen kan tas upp av grödor som t.ex. spannmål och vissa organismer i sötvatten. [21]

Kadmium är inte ett essentiellt grundämne för levande organismer. Redan vid låga halter eller doser är kadmium mycket giftigt för alla organismer. [17] De största exponeringskällorna för kadmium hos människor är kosten. Spannmålsprodukter, rotfrukter och grönsaker kan lätt ta upp kadmium vid odlingen. [10]

Yrkesepidemiologiska studier har visat att kadmium kan orsaka njurskada, benskörhet och medverka till uppkomst av lungcancer hos människor. Rökare får i sig dubbelt så mycket kadmium som icke rökare på grund av att kadmium upptas lätt i tobaksplanter. Symptom på kadmiumförgiftning är huvudvärk, yrsel, nedsatt funktion i njure och lever samt blodbrist och minskad fruktsamhet. Halveringstiden för kadmium i människokroppen är 18 - 20 år. [11, 12]

2.3.2 Effekter av Bly

Bly och blyföreningar är i allmänhet giftiga. Blyet finns i varierande mängder i luften, marken, vattnet och i växterna. Det kan upptas på flera sätt, t.ex. genom inandning, i mag- och tarmkanalen och genom huden. Upptaget via födan kan variera beroende på vilken typ av mat som konsumeras. I naturen är människor, däggdjur och fåglar mer känsliga än växterna. Upptag genom huden kan ske i begränsad omfattning av vissa blyföreningar. Den största yrkesmässiga exponeringen sker via luftvägarna. Blyet transporteras av blodet och ansamlas först i lever, i njurar och i mjälte. Inlagring av bly i njurarna kan ske redan vid låga halter. Därefter sker en omfördelning och upplagring i skelettet. Giftigheten beror på att blyjoner binds till olika enzymer som t ex. aminogrupeer och stör deras funktioner. [22]

Långvarig exponering av bly på människor kan orsaka blodbrist, skador på det centrala nerv systemet, på mag-tarm kanalen och njurarna samt hjärt-kärlsystemet. Störning av enzymer kan leda till att t.ex. bildningen av heme-gruppen (där hemoglobins järnatom sitter bunden) hindras. Detta i sin tur kan leda till minskning av mängden hemoglobin i blodet dvs. blodbrist.[13]

Symptom vid blyförgiftning är trötthet, huvudvärk, aptitlöshet, kräkningar, magsmärtor, nedsatt känsel och njurskador. Barn får lättare nervskador av oorganiskt bly. De tar upp mer av det bly, som passerar genom tarmen. Det påverkar deras outvecklade nervceller. [23,24] Växternas fotosyntes kan också störas av förhöjda blyhalter i marken och då kan växternas ATP bildning, klorofylls funktion och andra viktiga mekanismer påverkas. Blyet lagras främst i rotvävnaden. Risker för förgiftning är stor i mark med lågt pH.[22]

2.3.3 Effekter av Koppar

Kopparupptaget sker oftast i en flerstegsprocess, där konkurrensen mellan koppar och andra positivt laddade metalljoner förekommer. ”När koppar väl kommer in i cellens cytoplasma lagras det i proteiner eller överförs det till enzymer som behöver koppar för sin funktion”. [20] Men vid för höga halter är den också mycket giftig. Koppar kan lagras i hjärnan och i levern. Kopparförgiftning kan leda till magsmärtor och tarmkatarr. Vid inandning kan lungsystemet skadas. I en svensk undersökning har man kommit fram till att människans upptag av koppar är 1,0 – 3,5 mg/dygn. De matvaror som har höga kopparhalter är skaldjur och torkade grönsaker. [20]

Skogsmarken och jordbruket exponeras ständigt för koppar och kopparföreningar till följd av mänskliga aktiviteter och de naturliga utsläppen. Den effekt som koppar ger på marken varierar beroende på markens innehåll av organiska ämnen. Jordbruksmarken är exempelvis fattigare på organiskt material än skogsmark. Mycket av koppar bortförs med skörden och dessutom omblandas marken ständigt så att kopparmetallen fördelas på en stor jord volym. Detta gör att kopparhalten i det övre skiktet av jordbruksmarken är lägre än i skogsmarken, som är rikt på organisk material.[20]

Eftersom koppar har en mycket stark komplexbindning till organiskt material innebär det att uppehållstiden för koppar i skogsmarken blir mycket lång. Studier har visat att hos däggdjur och fåglar kan höga halter av koppar ge anemi, diarré, gulsot och förändringar i levern. [1]

2.4 Slam

I hushålls- och industriavloppssystem som är anslutna till reningsverket brukar skadliga tungmetaller transporteras. Uppmätta tungmetallhalter i inkommande avloppsvatten redovisas i **Bilaga 10**. Behandlingen av avloppsvatten ger ett restavfall, avloppsslam, som innehåller stora mängder näringsämnen och lämpar sig som gödselmedel i jordbruket, men det innehåller även en hel del tungmetaller och andra hälsofarliga ämnen. Tungmetaller som ansamlas i slammet, kommer från många olika källor, exempelvis från urin, fekalier, BDT- vatten, dagvatten och biltvättar. [1,25]

2.4.1 Risker med användning av slam innehållande tungmetaller

Avloppsslam innehåller en hel del näringsämnen, som skulle kunna tillföras jordbruksmark. Att berika ett fält med slamgödsel skulle dock innebära att belasta marken med mer tungmetaller och andra giftiga ämnen. Detta har lett till att slam, innehållande tungmetaller, inte används idag, trots att den har uppfyllt kraven för att kunna användas som gödselmedel. Skulle allt slam från Henrikdalsverket användas som gödselmedel skulle det betyda att ca 6 ton koppar, 18 kg kadmium och 420 kg bly hamnar på åker- eller jordbruksmarken varje år. [1]

Den största risken med tillförsel av slam innehållande tungmetaller till åkermark är att de giftiga metallerna tas upp av grödorna och direkt når toppkonsumenterna i näringskedjan dvs. människor och djur. Tungmetallerna kan också ackumuleras i marken eller lakas ut och rinna ut i sjöar och vattendrag.[14]

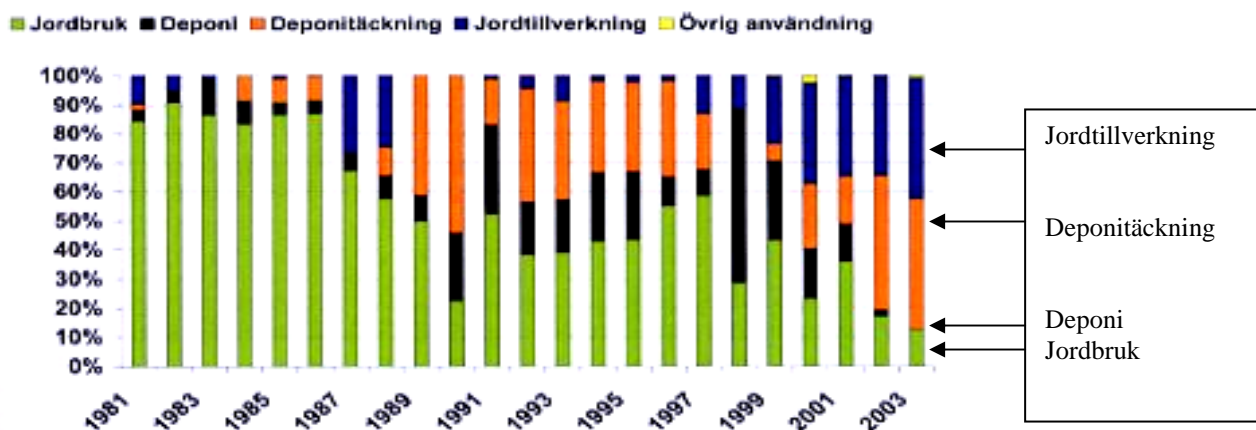
Idag pågår diskussioner om riskerna av att använda avloppsslam som gödselmedel i jordbruket. Grödornas innehåll av de giftiga tungmetallerna är ett folkhälsoproblem i många regioner. Gränsvärden har därför införts för hur höga metallhalter avloppsslammet får innehålla för att kunna användas på åkermark. Många bönder och konsumenter är dock skeptiska och vill inte använda slammet. I dag mäts bland annat följande sju tungmetaller i avloppsslam: Pb, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn, och riktvärden för dessa finns angivna i **tabellen 1**. Riktvärden är från år 2000.

Bly	25
Kadmium	0,75
Koppar	300
Krom	40
Kvicksilver	1,5
Nickel	25
Zink	600

Tabell 1 maximalt värde av tillåten tillförsel av tungmetall till åkermark, metall g/hektar och år[35]

Det har skett stora förändringar när det gäller förutsättningarna för slammets användning som gödselmedel. Den senaste tidens ökade krav från jordbruket, livsmedelsindustrin, och olika intressegruppers bojkott och rekommendationer mot användningen av slam samt myndigheternas skärpta gränsvärden har lett till att andelen slam, som används i jordbruket minskat avsevärt, från 80-90% av producerat slam i början av 80-talet till bara 12 % av slammet i Stockholms län. Ökade krav har också medfört ökade kostnader för

reningsverken för att göra slammet så miljövänligt som möjligt. Den historiska utvecklingen av slam användningen i Stockholms län visas i **figur 1**. [26]



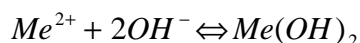
Figur 1. Användning av slam från samtliga tillståndspliktiga avloppsreningsverk i Stockholms län 1981-2003 [26]

2.5 Kemisk fällning

Med kemisk fällning menas att överföra föreningar som finns i löst form i t.ex. i ett avloppsvatten till fast form med hjälp av fällningskemikalier. På ett reningsverk kan fällningsmetoden användas för att avskilja partiklar av tungmetaller, organiska ämnen eller fosfor så att både den mekaniska och biologiska reningen förbättras.[27] Utfällning av tungmetaller i avloppsvatten kan ske med hjälp av kemikalier som kalk($\text{Ca}(\text{OH})_2$), lut (NaOH), svavelväte($\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$) och natriumsulfid(Na_2S). Tungmetallerna fälls som hydroxider eller sulfider. I vissa fall kan det vara fördelaktigt att använda kombinationer av två kemikalier som t.ex. natriumsulfid och järnsulfat.[28]

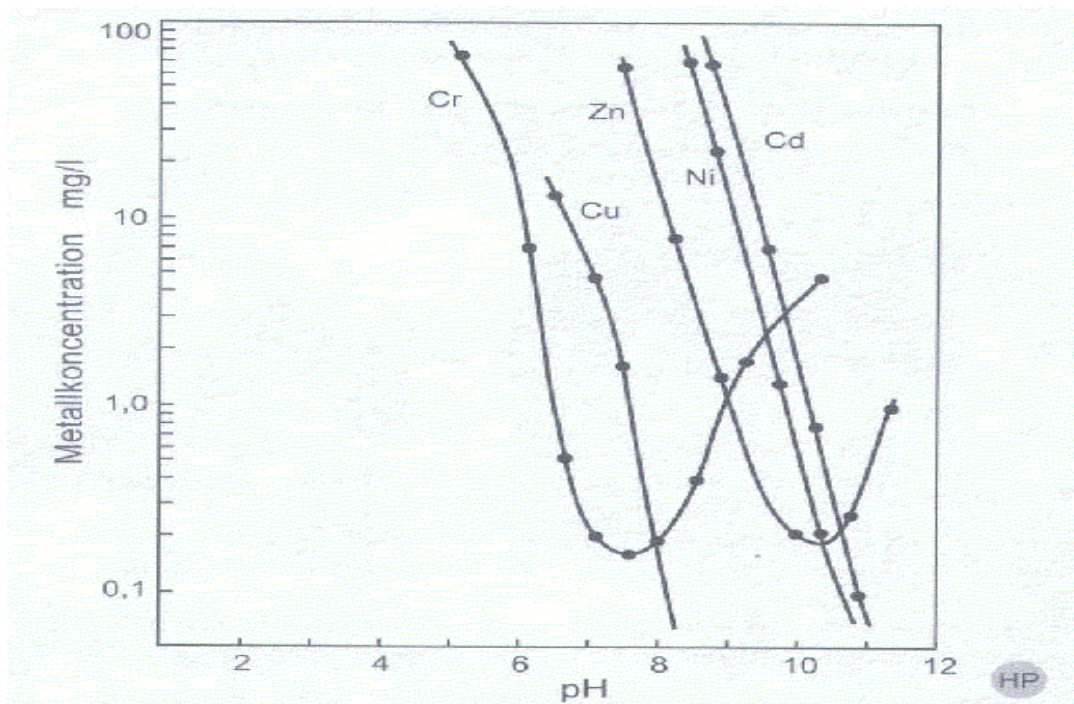
2.5.1 Fällning med hydroxider

Eftersom metallhydroxider har en låg löslighet i vatten, är det en fördel att använda hydroxider vid utfällning av tungmetaller. För att höja pH i avloppsvattnet tillsätts antingen släckt kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eller natriumhydroxid och metallerna faller ut som hydroxider enligt reaktionen nedan:



Hydroxidutfällning är en jämviktsreaktion, där jämvikten ställer in sig mellan den fasta fasen och de lösta jonerna. Även om ett optimalt pH har valts, kommer det alltid att finnas en viss mängd av metalljonen kvar i lösningen.[27] Användningen av natriumhydroxid är vanligare vid små anläggningar än stora därför att kemikalien är mycket dyr. Medan kalk som är billigare än natriumhydroxid används vid anläggningar med stora avloppsflöden. Optimering av pH är en viktig faktor vid användning av kalk eller lut eftersom metallhydroxidens löslighet är starkt pH-beroende. För lågt pH kan medföra att utfällningen blir ofullständig och ett för högt pH innebär också att återupplösning av vissa metallfällningar, vilket gör att hela processen inte blir effektiv och ekonomisk.[27,28]

Avloppsvatten från reningsverk kan innehålla en blandning av tungmetaller. Olika metaller fälls ut med hydroxider inom olika pH-intervall. Om hydroxider används för att få en maximal utfällning för samtliga metaller, att tillämpa flerstegsutfällning kan vara nödvändig. Detta kan medföra stora kostnader. Dessutom kan avloppsvattnet innehålla olika komplexbildare som hindrar komplexbundna metaller att fällas ut fullständigt. Allt detta resulterar i en ofullständig utfällning.[27]



Figur 2 Lösligheten hos några metallhydroxider som funktion av pH[27]

2.5.2 Fällning med sulfider

Utfällning av tungmetaller som sulfider är en gammal metod som används bland annat inom analystekniken för totalutfällning. Som fällningskemikalie kan svavelväte(H_2S) och natriumsulfid(Na_2S) användas. Vissa metallsulfider faller redan i sur miljö medan andra faller i neutral eller alkalisk miljö.[28] Eftersom metallsulfiderna är mycket svårösliga ger sulfidmetoden en betydligt lägre restkoncentration av metalljoner i avloppsvatten än vad man får om de fälls som hydroxider. **Se tabell 2**

Metall	Löslighet hos hydroxid mol Me^{2+}/l	Löslighet hos sulfid mol Me^{2+}/l
Bly	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$
Kadmium	$1,4 \cdot 10^{-5}$	10^{-14}
Koppar	$1,6 \cdot 10^{-7}$	10^{-22}
Nickel	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Zink	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

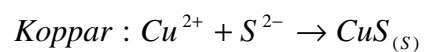
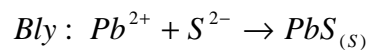
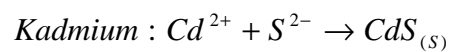
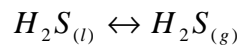
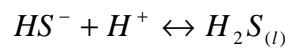
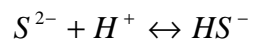
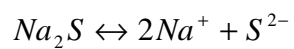
Tabell 2. Jämförelse mellan hydroxidfällning och sulfidfällning av metaller [27]

Ett problem som kan uppstå är att det bildas små slampartiklar, som är svåra att avskilja. Detta kan lösas genom tillsats av flockningsmedel så att större partiklar bildas. Sulfid fäller också ut andra konkurrerande partikelbundna metaller, t.ex. järn, vilket kräver ett överskott av sulfid. Detta medför en risk för bildning av den giftiga gasen, svavelväte.

Svavelväte är en gas som luktar illa och dessutom är mycket toxisk. Svavelväte kan elimineras genom att tillsätta $Fe(III)$ -salt där sulfiden oxideras till svavel och $Fe(III)$ reduceras till $Fe(II)$.[28]

Metallfällning med natriumsulfid(Na₂S)

I detta experiment användes Na₂S, därför att den kemikalien är lätthanterig och svårlösliga fällningar med tungmetaller lätt bildas.

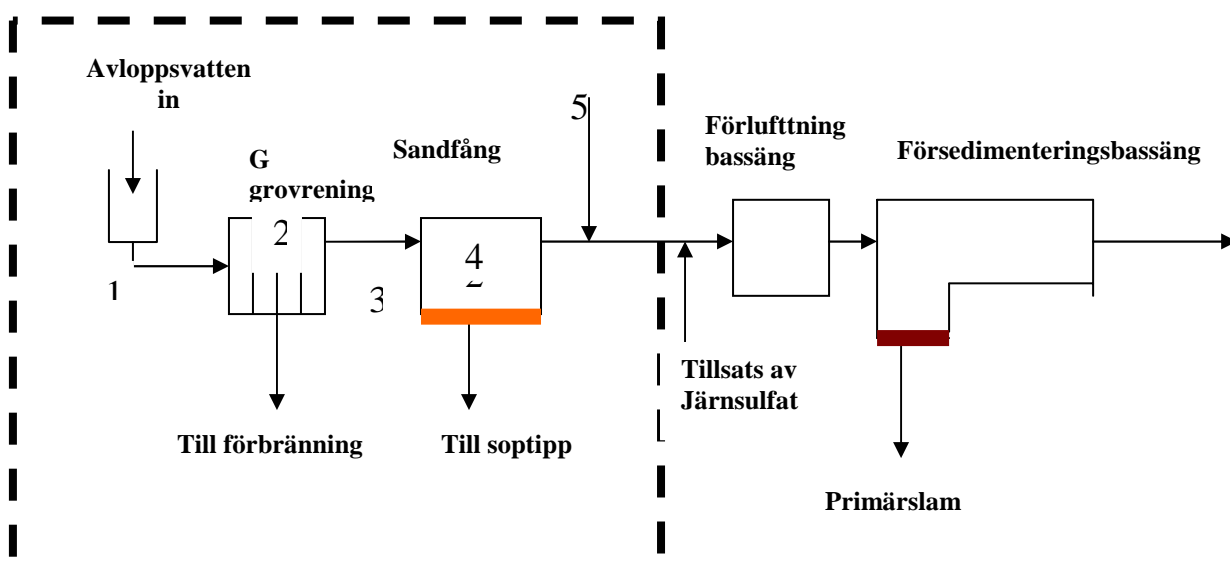


3 Presentation av problemet

Till Henriksdals reningsverk kommer avloppsvatten från två inlopp, Sicklainloppet och Henriksdalsinloppet. Reningsverket tar emot ca 230000 m³ avloppsvatten varje dag. I och med att avloppsvattnet innehåller en hel del tungmetaller hamnar dessa ämnen i avloppsslammet. Enligt Stockholm Vatten hamnar ca 90 – 95 procent av tungmetallerna i avloppsslammet, och resterande mängd avleds i huvudsak med det renade avloppsvattnet. Tungmetallerna i slammet kommer från svartvatten¹, gråvatten² och övriga tillflöden.

Målet med det här arbetet är att ta fram en metod för att kraftigt kunna reducera halten tungmetaller i avloppsslammet så att det kan användas i jordbruket.

Lämpliga provtagningspunkter har diskuterats och avgränsats för studier av tungmetallhalter i inkommande avloppsvatten, se schematisk **figur 2** nedan. **Punkt 5** valdes för den tilltänkta åtgärden, därför att det underlättar att sänka tungmetallhalter redan tidigt i reningsprocessen, innan tillsatsen av andra fällningskemikalier.



Figur 2 schematisk figur i början av reningsprocess av avloppsvatten

Provtagningspunkterna ovan valdes för att kartlägga flödena av tungmetaller. Experimentet går ut på att undersöka och analysera metallernas flöden och att föreslå en metod att separera tungmetallerna, så att dessa kan avskiljas och inte hamnar i slammet. Vid experimentet studerades ett antal parametrar: pH och koncentrationen av fällningskemikalierna, svavelväte H₂S och natriumsulfid (Na₂S).

¹ urin och fekalier

² BDT, Bad disk och tvättvatten

4 Experiment

Efter att ha valt de 5 olika provtagningspunkterna, som beskrivits ovan gjordes försöksanalys med datorprogrammet Medusa för att avgöra vid vilket pH samt vid vilken koncentration av fällningskemikalien, som ger den bästa utfällningen av tungmetallerna. För att uppskatta de bästa utfällningsförhållanden användes av de uppmätta koncentrationerna av tungmetaller i inkommande avloppsvatten. Se **bilaga 2, SV:s rapport år 2005**

Vi undersökte två olika fällningskemikalier och olika faktorer som pH och mängd fällningskemikalie. Efter att ha valt provtagningspunkterna, som presenteras ovan och kartlagt vilken punkt som var lämpligast för tillsatts av fällningskemikalien, gjordes undersökningar med olika fällningskemikalier samt olika faktorer.

Undersökningen gick ut på att hitta den bästa fällningskemikalien. Den skulle vara effektiv, lätthanterlig och billig. pH och koncentration av fällningskemikalie varierades. De fällningskemikalier som har studerats är karbonater, sulfider och hydroxider. Alla fällningskemikalierna analyserades var för sig med datorprogrammet Medusa för att se vilken av dem som ger den bästa fällningseffektiviteten av tungmetallerna. Mängderna av tungmetaller som fanns kvar löst i vattnet uppskattades. Se **bilaga 9**

Resultaten av modellberäkningarna med Medusa och diskussion med lektorerna Johan Lindh och Olle Wahlberg på institutionen för kemi visade att sulfid var den bästa fällningskemikalien. Vi fann att natriumsulfid var den mest praktiska föreningen av sulfid för att fälla ut metallerna. Koncentrationen, som gav den bästa fällningseffektiviteten, var 3mM men även 30mM prövades med tanke på att järn finns i större mängder i avloppsvattnet. När den teoretiska undersökningen var klar, gjordes laborationsförsök med inkommande avloppsvatten d v s. vattenprov från punkt **5**.

Fyra prover togs och därefter tillsattes 3mM natriumsulfid i dubbla prover och 30mM i två andra. Detta gjordes för att kunna bestämma den koncentration, som gav bästa utfällningen i praktiken. Det som händer när natriumsulfid, sätts till avloppsvattnet är en utfällning av svårlöslig metallsulfid. Kemisk fällning av metaller är en jämviktsreaktion, vilket innebär att det behandlade avloppsvattnet alltid innehåller en viss restkoncentration metalljoner, beroende av jämviktssambandet. En viktig faktor för utfällningen är pH-justeringen.

4.1 Material

För provtagning av avloppsvatten användes lufttäta petflaskor och plastburkar.

Kemikalier: 1M Saltsyra (HCl), 1M och 7 M Salpetersyra (HNO₃), Svavelväte (H₂S_(g))
35 % natriumsulfid (Na₂S·(H₂O)₈)

Labbutrustning: Bägare, pipetter, Pasteurpipett, provrör, mätkolvar av plast eller glas, provrörsställ, pH-papper, glasstav, sked, våg, värmeplatta.

Pipett: 2, 5, 10, 15, 20, 50 cm³.

Bägare: 200, 500 och 1000 cm³.

E-kolvar: 100, 250 cm³.

Pasteurpipett.

Filtrerutrustning: Munktell filterpapper med en porvidd > 0.45 µm.
Grycksbo pappersbruk AB, Sweden

Sterilfilter med en porvidd på 0,20 µm.

Minisart CE 0297, Sartorius AG, www.sartorius.com

Skyddsutrustning: Labbrock, handskar och skyddsglasögon.

Flaskor för provlösning för ICP- analys: Syra diskade 500 ml flaskor av polyeten plast.

Riskbedömning: Medel Riskfyllt.

HNO_{3(l)}: Koncentrerad salpetersyra HNO₃ är starkt frätande och luktar stickande. Hanteringen av syran måste ske med skyddsutrustning. Använd skyddsglasögon, skyddskläder och handskar! Kväveoxiden som bildas är giftig och framställandet av gas måste därför ske i dragskåp. Hanterandet av pipetten ska också ske i dragskåp.

Na₂S_(s): Natriumsulfid i vattenlösning bildar den giftiga gasen, svavelväte. Svavelväte är en gas som luktar illa och dessutom är extremt toxisk.

H₂S: Illa luktande gas som kan irritera luftväggarna och dessutom toxiskt.

4.2 Provtagning

Provtagning skedde i samband med kartläggningen av tungmetallflödet. Provtagningen gjordes i respektive provtagningspunkter i närvaro av reningsverkets instruktör. Provtagningen uppfyllde de lokala provtagningsformulären för att möjliggöra relevanta utvärderingar. [29, 30, 31]

Punkt 1. Provtagning av inkommande avloppsvatten gjordes vid inloppet till reningsverket för att bestämma de totala halterna av tungmetaller.(2liter)

Punkt 2. Prov av fast material vid gallret på 2 kg togs för att undersöka hur mycket av tungmetallerna som avskiljs redan vid grovningen. Enligt uppgifter vi fick från Stockholm Vatten så vet vi att mängden tungmetaller i fast material anses försumbar vid tidigare beräkningar.

Punkt 3. Provtagning av avloppsvatten gjordes för att analysera hur mycket av tungmetallerna som är kvar efter gallret.(2liter)

Punkt 4. Provtagning av fastmaterial från botten av sandfången togs för att kontrollera mängder av tungmetaller som kan ha avskiljts med sanden.(2kg)

Punkt 5. Prov av obehandlat avloppsvatten efter sandfången (innan tillsats av järnsulfat) togs för bestämning av tungmetallerhalter inför experimentet där effekten av olika parametrar ska studeras.(4liter)

4.3 Provpreparering

För att fälla ut tungmetallerna Cu, Pb och Cd användes fällningskemikalien natriumsulfid med cirka 35 vikt % Na_2S och resten vatten. Mängden nödvändig fällningskemikalie uppskattades med hjälp av datorprogrammet Medusa. Koncentrationen 3mM natriumsulfid ger den bästa utfällningen av tungmetallerna, men även 30mM natriumsulfid studerades därför att andra metaller också kan förbruka sulfid. I verkligheten finns det många ämnen i avloppsvatten som kan konkurrera med Cu, Pb och Cd, därför är det viktigt att koncentrationen natriumsulfid inte är för liten. Framför allt finns järn som förbrukar sulfid.

Eftersom $\text{Na}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ är i kristallform beräknades koncentrationen på 3mM och 30mM om till motsvarande massa., där 3mM motsvarade 0,13g i 200ml och 30mM till 1,3g i 200 ml avloppsvatten. Se **bilaga 4** för beräkning av massa.

Två vattenprov från **punkt 5** togs med 200 ml vardera och sedan tillsattes 0,13g respektive 1,3g natriumvätesulfid till varje prov. För att fällningen ska bli så effektiv som möjligt skakades provet om och det tilläts stå över natten. Sedan filtrerades provlösningen med pappersfilter. Inför ICP- analysen tillsattes en lika stor volym 1M HNO_3 för att jonisera små partiklar. I det sista steget filtrerades provet igen med 0,20 μm filter till en syra diskad plastburk.

Prover från **punkt 1** och **3** förbereddes inför ICP- analysen på samma sätt som **punkt 5**, fast här har inga tillsatts av fällningskemikalier gjorts.

Prover från **punkt 2** och **4** som består av det fasta materialet måste behandlas först med en stark syra. Tungmetaller är partikulärt bundet i sedimentet och det kan bara lakas ut med starka syror. 7 M Salpetersyra (HNO_3) som är rekommenderad enligt svensk standard [20] användes för att laka ut metallerna i joner ur det fastmaterialet. 100g vardera av de två fasta proverna vägdes upp och sedan tillsattes 400 ml 7 M salpetersyra till varje prov. För att urlaka metalljoner fullständigt skakades proven om kraftigt och värmdes sedan upp till kokpunkten. Proven fick stå över natten sedan silades det fasta materialet bort och provlösningen filtrerades med pappersfilter och slutligen med 0,22 μm filter till en syra diskad plastburk för analys. Se **bilaga 7** för beskrivning av ICP- analys.

4.4 Analyismetoder

4.4.1 MEDUSA (datorsimulering)

Programmet Medusa har utvecklades av Ignasi Puigdomenech, KTH. Medusa är ett datorprogram som gör jämviktsdiagram med hjälp av beräkningsprogram och databasen Hydra. Version 18 Feb. 2004, oorganisk kemi institut, Tekniska Högskolan, Stockholm, Sverige.

Datorprogrammet Medusa användes för att uppskatta i vilket pH –intervall tungmetallerna fälls ut och vilka koncentrationer som behövs av fällningsmedlen. Medusa beräknar och plottar olika typer av diagram. Medusa kan laddas från nätet för studenter på KTH.[15, 33] För utförlig beskrivning se **bilaga 6**

De koncentrationer av tungmetallerna som användes vid Medusa modelleringen togs från Stockholm Vattens års redovisning från 2005 på inkommande avloppsvatten uppmätt i **punkt 5**. I inkommande avloppsvatten hade koncentrationen kadmium 0,21 $\mu\text{g}/\text{l}$, bly 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ och koppar 68,8 $\mu\text{g}/\text{l}$. Koncentrationen i inkommande avloppsvatten beräknades om till mol per liter:

$$\text{Cd} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$\text{Bly} = 24 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$\text{Koppar} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Se **bilaga 3** för beräkningar.

4.4.2 ICP- analys

Tungmetallerna finns dels lösta och dels partikulärt. Genom att koka provlösning med salpetersyra löses metallerna ut från partiklarna.

I laborationen har tungmetallerna i provlösningen överförts till vattenlösliga joner, vilket skedde genom tillsättning av 1M salpetersyra som sedan värmdes upp till kokpunkten. Därefter filtrerades provet för ICP- analys.

Vid ICP- analysen sugs en liten mängd av provlösningen in i instrumentet vilken sedan sprutas in i ett 8000 °C het plasma (joniserad gas). Detta får till följd att elektronerna i grundämnena exciteras. När elektronerna faller ner till en lägre energinivå sänder de ut ljus. Ljuset delas därefter upp i olika våglängder. Våglängderna är specifika för varje grundämne. Ljusets intensitet bestämmer hur mycket som finns (halten) av det ämne. Resultaten registreras direkt i en dator. Med ICP- AES kan flera olika metaller mätas på en och samma gång, vilket är en av analysmetodens fördelar. [16] För utförlig beskrivning av ICP- analys. Se **bilaga 7**.

5 Resultat & diskussion

5.1 Resultat från Medusa

Studien av tungmetallerna kadmium, bly, och koppar med Medusa visar att vid tillsats av 3mM natriumsulfid börjar kadmiumsulfid falla redan vid pH ~7-8 och bly vid pH ~7-8 och koppar börjar falla fullständigt redan vid lågt pH men det optimala pH-intervallet som ger den bästa kvantitativa utfällningen för samtliga metaller är vid pH 8-9 vilket ses i **bilaga 9**.

Eftersom datoranalysen är baserad på rena ämnen i en ren lösning och inte tar hänsyn till de olika föroreningar som kan förekomma på grund av t.ex. komplexbildare och andra metaller som finns i avloppsvattnet, är den verkliga utfällningen med 3mM möjligen sämre än de teoretiskt värdena. Detta har också visat sig i ICP- analysen vid experimentet Se **bilaga 10**. Därför arbetade vi också med en högre koncentration sulfid.

För att motverka störningarna av föroreningar i avloppsvatten ökades koncentrationen av natriumsulfid till 30mM. Medusa analysen visar att det optimala pH-intervallet ligger vid pH 9-10 där utfällningen av tungmetallerna är som bäst, vilket stämmer med det experiment resultatet från ICP- analysen. Se **bilaga 9**

5.2 Resultat från ICP

Vid ICP- analysen uppmättes halten tungmetaller från samtliga provtagningspunkter och värdena jämfördes sedan med Henriksdalverkets uppmätta värden från år 2005.

Analysen visar att halten tungmetaller i inkommande avloppsvattnet (**punkt 1**) var betydligt lägre nu än 2005 års mätningar. Se **bilaga 12** De låga metallhalterna i **punkt 1** kan bero på flera orsaker t.ex. att vattenprovet togs under en period då det var snösmältning. En annan förklaring kan vara att provtagning skedde endast en dag. Om flera prover hade tagits så skulle resultatet vara mer representativt eftersom tungmetallhalterna kan variera under ett dygn.

Analysen av det fasta materialet från gallret (**punkt 2**) visar att halten tungmetaller som kan ha fastnat (avskilts) tillsammans med t.ex. toalettpappret och annat grovt avfall är liten jämfört med den mängd som hamnar i slammet. Analysen av avloppsvattnet från **punkt 3** visar att halten tungmetaller inte skiljer sig mycket från halterna i **punkt 1**.

Analysen av fast material från sandfånget (**punkt 4**) visar att mängden tungmetaller som avskilts inte är stor, men enligt beräkningarna hamnar ca 12kg Pb, 21 kg Cu och 0,09kg Cd i sanden under ett år om man utgår ifrån den mängden sand på 64 ton/månad som avskiljs i Henriksdalverket under år 2005.

Avloppsvattnet från **punkt 5** analyserades både före och efter behandling med fällningskemikalien natriumsulfid. Analysen av det obehandlade provet visade att även här var halterna för samtliga metaller lägre än tidigare mätning från år 2005. För samtliga värden från ICP- analys Se **bilaga 12**

Ämne	Referensvärde ³	Punkt 5	Punkt 5	Punkt 5	Punkt 5
	Henriksdalverk uppmätta värde år 2005	Obehandlat avloppsvatten	Behandlat avloppsvatten med 3mM Natriumsulfid Na ₂ S	Behandlat avloppsvatten med 30mM Natriumsulfid Na ₂ S	Minskning av metallhalter i avloppsvatten behandlat med 30mM Na ₂ S
	Konc. µg/l	Konc. µg/l	Konc. µg/l	Konc. µg/l	%
Bly [Pb]	5,0	3,3	1,5	0,85	74
Kadmium [Cd]	0,21	0,09	0,06	0,015	83
Koppar [Cu]	68,8	38,0	31,0	6,95	82

Tabell 3 Resultat i jämförelse av tungmetallhalter i avloppsvatten

Avloppsvatten från **punkt 5** som behandlades med **3 mM natriumsulfid** visade att halten tungmetaller har minskat. Teoretiska värden från datorprogrammet visar en bättre minskning. Att det inte stämmer med uppmätta analysvärden kan bero på olika störningar som kan förekomma från t.ex. konkurrerande metaller som kan binda sulfiden och andra organiska material.

Avloppsvatten från **punkt 5** som behandlades med **30 mM natriumsulfid** visar att halterna tungmetall har minskat betydligt mer, vilket innebär att tillsats av fällningskemikalie i överskott har motverkat de olika störningarna och resulterat i en högre andel utfällning för samtliga metaller. Se **tabell 3**.

Metallhalter efter utfällning med **30 mM natriumsulfid** minskade 83 % för Cd, 82 % för Cu medan mängden bly minskade med 74 %.

Vid tolkning av detta resultat bör man vara försiktig eftersom få provtagningar och analyser av avloppsvatten har gjorts, med tanke på den stora mängden avloppsvatten som kommer till reningsverk varje dag och dessutom kan tungmetallhalter i avloppsvatten variera vid olika period under året.

³ Uppmätta värde från Henriksdal reningsverk år 2005

6 Processförslag

Den process som föreslås för avskiljning av tungmetaller bör installeras precis efter sandfånget. Detta val grundar sig på att man vill avskilja tungmetallerna innan fosforutfällning sker med järnsulfat.

Processen omfattar tre anläggningar: En bassäng med omrörare, Lamellsedimentbassäng, kontinuerligt sandfilter och slutligen en filterpress för avvattning av metallslammet. Se processförslag i **bilaga 11**.

I bassängen med omröraren tillsätts natriumsulfid. Eftersom natriumsulfid är i fastform måste den röras om i bassängen så att det sker en bra omblandning i vattnet dvs. bra kontakt mellan tungmetalljoner och sulfiden, eller tillförs som koncentrerad lösning.

En del av metalljonerna kommer att fällas ut medan andra kommer att befinna sig som kolloidala partiklar eller fortfarande i löst form. För att få de kolloidala partiklarna att koagulera behövs flockningsmedel som t.ex. polyelektrolyter.

Därefter kommer vattnet att ledas till lamellsedimenteringsbassäng där tungmetallfällningar sedimenterar och avskiljs. Vattnet leds sedan till ett kontinuerligt sandfilter där de kvarvarande metallpartiklarna, som inte har sedimenterats, avskiljs och återpumpas tillbaka för fällning.

I och med att slammet med de utfällda metallerna kommer att bli koncentrerad med höga metallhalter, finns det möjligen intresse från företaget som t.ex. Boliden för återvinning av värdefulla metaller såsom koppar.

6.1 Arbetsmiljö

I det nya processförslaget kommer det att användas kemikalien natriumsulfid för att fälla ut metallerna. Natriumsulfid i vatten kan bilda svavelväte som en färglös, illa luktande och toxisk gas. Lukten känns tydligt redan vid 0,1 ppm och den kan blockera luktsinnet. Inandning kan ge illamående, yrsel, huvudverk och i svårare fall kan det leda till medvetlöshet. [34]

Närvaro av svavelväte gas kan observeras med hjälp av vitt blyacetatpapper som färgas svart. Blyacetat kan köpas hos företaget som säljer kemikalier. Det finns numera också instrument för mät- och larmdetektion liksom små och behändiga kombiantionsinstrumentet. [34]

Det har även studerats i Medusa vid vilken pH intervall svavelväte gas kan bildas, det för att se om det finns risk för gasbildning vid metallutfällning mellan pH 7-9. Medusa resultat visar att svavelväte gas bildas endast vid sura miljön och ju högre pH desto lägre gasutveckling. Se svavelvätediagram, **bilaga 14**

Arbetsmiljön i denna processteg bör vara under kontrollerade form på grund av att gasen kan vara giftig vid långtidsexponering. Det är viktigt att de som arbetar i denna processteg ska ha erforderlig säkerhetsutrustning samt känna till säkerhetsrisker.

Bestämmelse om personlig skyddsutrustning finns i Arbetarskyddsstyrelsens allmänna föreskrifter [AFS 1928:13] om personlig skyddsutrustning. [34]

Svavelväte är brännbar gas, i vissa koncentration kan det ge explosiva blandningar i luften. Explosionsgräns för svavelväte är 4,3 volymprocent i luften. För säkerhetsskull bör användande av öppen eld inte förekomma i processteg för metallutfällning. [34]

7 Kostnadsanalys

Enligt beräkningarna i **bilaga 4** behövs det 0,13g och 1,3g natriumsulfid (35 vikt % Na_2S) för koncentration på 3mM respektive 30mM i 200 ml vattenprov. Dessa halter motsvarar 0,65 g/l respektive 6,5 g/l. Även om koncentration på 30mM gav bästa utfällning, möjligen kan tungmetallerna fällas ut med lägre koncentration inom intervallerna 3-30mM. För att uppskatta den totala mängden natriumsulfid som behövs per år, antogs en koncentration på 9mM (60 vikt % Na_2S). Mängden natriumsulfid som behövs vid användning av 9mM natriumsulfid beräknades till ca 101 000 ton/år, vilket är en stor mängd. Den kan antagligen reduceras när den färdiga processen utvecklas. För beräkning av kemikaliebehov se **bilaga 5**.

Kostnaden för det nya processteget har uppskattats med stöd av uppgifter från bland annat lektor Lennart Nilsson på KTH. Investeringsbehovet är större än 100 miljoner kronor men den årliga amorteringskostnaden blir ca 10 miljoner kronor. Kostnaden för natriumsulfid har uppskattats till ca 2 kr/kg enligt Ann-Marie Olofsson på SV, efter att hon tog kontakt med olika leverantörer. Detta inköpspris gäller vid beställning av stora mängder. Det är möjligt att priset går att få ner ännu mer vid en riktigt förhandlig.

Den ekonomiska vinsten vid försäljningen av slammet beräknas till ca 7,4 miljoner kronor per år (beräknat på mängden fosfor och ammoniumkväve i slammet år 2005). Detta pris är beräknat enligt marknadspris som är 11000 kr/ton för totalfosfor och 7000 kr/ton för ammoniumkväve. Detta har uppskattats av Hans Augustinsson, som är konsult på Hushållningssällskapet. **Se bilaga 15**. Förutom fosfor och ammoniumkväve innehåller slammet andra näringsämnen såsom kalcium, magnesium och kalium vilket skulle kunna användas för att gödsla skogsmark. Detta innebär att det går att få högre pris för slammet.

Tillämpning av den nya processen kommer att medföra stora kostnader. Detta kan låta oekonomiskt men man måste också överväga framtida konsekvenser som kan uppstå på grund av utsläpp av tungmetaller till miljön.

Idag används slammet till deponitäckning och man tror att problemet är löst. Att deponera slam innehållande tungmetaller och andra giftiga ämnen, innebär att problemet bara förflyttats från en plats till en annan. Avloppsslammet från Stockholm Vatten omhändertas av företaget, Boliden som använder slammet till deponitäckning i Norrland till en kostnad på 18 miljoner kronor per år. Det är bara en tidsfråga innan dessa giftiga ämnen läcker ut i den omgivande miljön. Därför är det viktigt att åtgärda problemet nu, annars kan det vara för sent när det väl har skett. Dessutom kommer inte så kallade säkra deponier att vara säkra i framtiden. Det kommer att behövas renovering och underhåll vilket blir kostsamt och svårt att kontrollera.

8 Slutsatser

Den lämpligaste kemikalien för utfällning av tungmetaller är natriumsulfid. Resultatet av minskningen av tungmetallerna Cd, 83 %, Cu, 82 % och Pb, 74 % utgör en bra grund för det fortsatta arbetet för miljömålet en giftfri miljö (giftfritt avloppsslam i svenska åkermarker) och i vidareutvecklingen av slamkvalitet från Henriksdals reningsverk.

Kostnader för att installera den nya process steg uppskattas till över 100 Miljoner kronor och den årliga kostnaden d v s 10 % av denna investering blir ca 10 Miljoner kronor.

För att beräkna kostnader för mängd behov av natriumsulfid så skulle det behövas göra flera studier för att fastställa den optimala koncentration natriumsulfid som ger bäst utfällning av samtliga tungmetaller i avloppsvattnet.

Uppskattningsvis kommer man att behöva ca 100 000 ton natriumsulfid (60 vikt % Na_2S) per år vid storskalig produktion, om man använder en koncentration på 9 mM Na_2S .

Det kan vara bra att uppmärksamma vart avloppsslammet tar vägen. Det kanske inte är självklart för alla. Slammet används till deponitäckning och man tror att problemet är löst. Att deponera slam innehållande tungmetaller och andra giftiga ämnen, innebär bara att problemet förflyttats från en plats till en annan.

I Miljökommitténs förslag⁴ för en giftfri miljö finns ett delmål, att minst 75 % av fosfor från avlopp och avfall ska ingå i kretsloppet senast år 2010.

Fosfor ska kunna återföras till jordbruksmark utan risk för hälsa och miljö. De åtgärder som krävs för att målet ska uppnås är t.ex. minskning av tungmetall innehåll i avloppsslam.

Även om det kostar en hel del att tillämpa nya metoder för avskiljning av tungmetaller från avloppsslam så finns det också många fördelar. Det rena näringsrika slammet kan återvinnas till jordbruket utan risker för ackumulering av gifter i marken. Försäljning av det rena slammet kan även bli en bra inkomstkälla.

⁴ [36]

9 Referenser

Internet källor

- [1] <http://www.Stockholmvatten>, 2006-04-05
- [2] <http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/foren/metaller/tungmet.html> 2006-04-10
- [3] <http://www.miljo.stockholm.se/metallerkemikalier/tungmetaller.asp> 2006-05-26
- [4] http://www.slv.se/templates/SLV_Page____9441.aspx, 2006-05-20
- [5] <http://www-markinfo.slu.se/sve/kem/totkem/pb.html>, 2006-04-26
- [6] <http://sv.wikipedia.org/wiki/Koppar>, 2006-04-12
- [7] <http://www.akademiska.se/upload/Arbetsmiljo/Kadmium.pdf>, 2006-04-10
- [8] <http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/foren/metaller/tungmet.html> 2006-04-15
- [9] <http://www.stockholmvatten.se/indexie.htm>, 2006-05-01
- [10] <http://www.kemi.se/templates/PRIOpag.aspx?id=4052>, 2006-04-07
- [11] <http://www.kemi.se/templates/PRIOpag.aspx?id=4052>, 2006-04-07
- [12] <http://www.sanamin.se/> 2006-03-20
- [13] <http://www.occmu.se/metal/bly3.html>, 2006-04-15
- [14] http://www.miljovetenskap.lu.se/pdf/Naturvardsverket_tungmetaller.pdf, 2006-04-08
- [15] <http://web.telia.com/~u15651596/>, 2006-02-13
- [16] <http://www.steins.dk/FBA5F572-F578-462F-83D7-39D3D582114F>, 2006-04-19
- [34] <http://www.av.se/>
- [35] <http://www.konsumentsamverkan.se>
- [36] Miljökommittén (2000). Framtidens miljö – allas vårt ansvar, Statens Offentliga Utredningar SOU 2000:52.

Litteratur källor

- [17] Hedlund, B. (1997) kadmium-tillstånd och trender. SNV, rapport 4759
- [18] Jordens Grundämnen och deras upptäckt, Per Enghag, Mediaprint Uddevalla AB 2000 ISBN 91-7548-590-7
- [19] Slam från avloppsreningsverk, Länsstyrelsen i Stockholms län (2005) Mats Thuresson & Ulrika Haapaniemi ISBN 91-7281-173-0
- [20] Koppar i samhället och miljö av Lars Landner och Lennart Lindström, 1998 ISBN 91- 630-7087-1
- [21] Bingman, Ingvar (1987) Kadmium i miljön. SNV Rapport 3317
- [22] Bly, Arbete och Hälsa. Arbetsmiljöfonden och Bengt Melvås, 1992, ISBN 0283-829X
- [23] Jordens Grundämnen och deras upptäckt, Per Enghag. Mediaprint Uddevalla AB 2000 ISBN 91-7548-590-7
- [24] Kemiska hälsorisker, Toxikologi i kemiskt perspektiv (1995) Bo Birgersson, Olov Sterner och Erik Zimerson ISBN 91-23-01731-7
- [25] Naturvårdsverket Förlag: Metaller i stad och land, 2002 Rapport 5184

ISBN 91-620-5184-9.pdf

[26] Slam från avloppsreningsverk, Länsstyrelsen i Stockholm län rapport 2005:10

[27] Kompendium i miljöskydd, del 2: Miljöskyddsteknik, strategier och teknik för ett hållbart miljöskydd. 2005, Per Olof Persson, Leif Bruneau Lennart Nilson, Anders Östman samt Jan-Olov Sundqvist
ISSN 1402-7615

[28]: Metoder för mekanisk separering ur vätskor Jönköping 26-28 september 1977 (KTHB)

Muntliga källor

[29] Ann-Marie Olofsson, Stockholm vatten AB

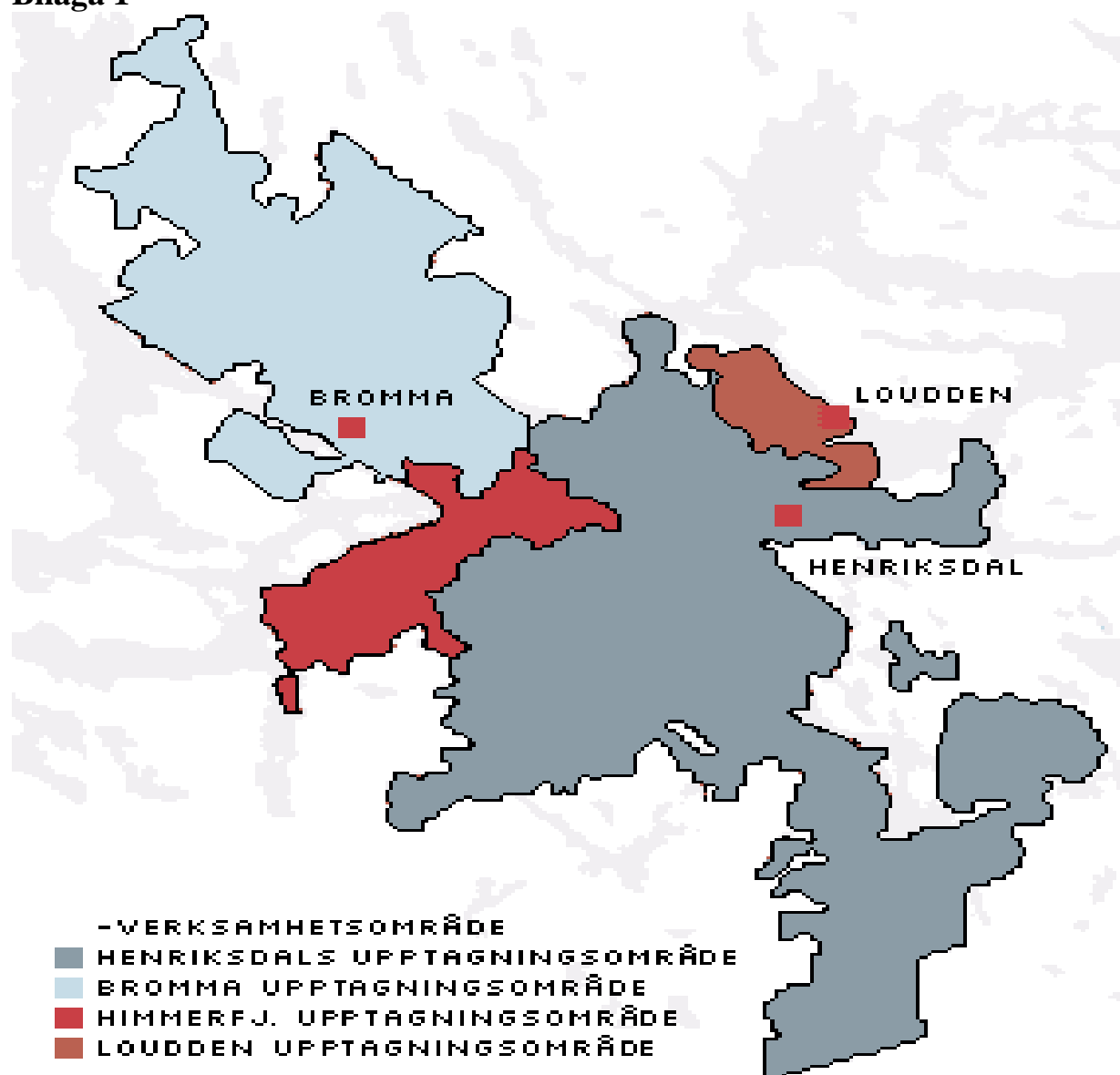
[30] Berndt Björleinius, Stockholm vatten AB

[31] Rolf Wolfe, Stockholm Vatten AB

[32] Johan Lindh, Institution för kemi, oorganisk kemi, KTH

[33] Maria Malmström, Institution för kemi, allmän fysikalisk kemi

Bilaga 1



Bilaga 2

Resultat år 2005

Henriksdalverket	Pb	Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mn	Ni	Ag	Zn	Sn
In (ug/l) (beräknat)	5,0	0,21	2,0	68,8	4,0	0,19	60,0	7,8	1,5	110,2	4,4
Ut (ug/l)	0,13	<0,009	3,59	2,80	0,43	<0,015	63,2	7,16	0,049	16,5	0,33
Slam (mg/kg TS)	28,0	1,13	9,75	378	22,8	1,0	171	24	8,56	563	23
Mängd in (kg) (ber.)	433	17,8	171	5940	348	16,0	5177	670	133	9514	376
Mängd ut (kg)	11,2	<0,78	310	242	37,1	<1,29	5454	618	4,2	1424	28,5
Mängd i fäll.kem. (kg)	<0,82	<0,08	286	1,6	32,6	<0,4	2856	310		416	
Mängd i slam (kg)	422,8	17,1	147	5700	344	15,1	2579	362	129	8506	347

Brommaverket	Pb	Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mn	Ni	Ag	Zn	Sn
In (ug/l) (beräknat)	3,5	0,13	1,44	49,9	2,94	0,11	52,9	6,02	0,66	54,0	2,57
Ut (ug/l)	0,12	<0,008	2,68	2,41	0,3	<0,01	54,6	6,18	0,04	9,67	0,15
Slam (mg/kg TS)	25	0,93	10	350	22	0,77	180	20	4,6	520	18
Mängd in (kg) (ber.)	154	5,8	60,9	2185	131	4,8	2308	265	29	3345	114
Mängd ut (kg)	5,3	<0,35	118,5	106,5	13,3	<0,44	2413	273	1,8	427	6,6
Mängd i fäll.kem. (kg)	<0,3	<0,03	117	0,7	13,4	<0,2	1174	127		171	
Mängd i slam (kg)	148,5	5,52	59,4	2079	130,7	4,6	1069	118,8	27,3	3089	106,9

Bilaga 2. Uppgift uttagen från Stockholm Vatten, enheten Industri och Samhälle 2005

Bilaga 3

Beräkningar av koncentration av tungmetaller inför Medusa experiment

Kadmium

$$M_{Cd} = 112,411 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mängd}(Cd) = 0,21 \mu\text{g/l}$$

$$C_{Cd} = \frac{\text{g/l}}{\text{g/mol}} = 0,21 \cdot 10^{-6} / 112,411 = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Bly

$$M_{Pb} = 207,2 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mängd}(Pb) = 5 \mu\text{g/l}$$

$$C_{Pb} = \frac{\text{g/l}}{\text{g/mol}} = 5 \cdot 10^{-6} / 207,2 = 24 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Koppar

$$M_{Cu} = 63,546 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mängd}(Cu) = 68,8 \mu\text{g/l}$$

$$C_{Cu} = \frac{\text{g/l}}{\text{g/mol}} = 68,8 \cdot 10^{-6} / 63,546 = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Resultat

Kadmium: $1,87 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

Bly: $24 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

Koppar: $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

Bilaga 4

Beräkning av natriumsulfid(35 vikt % $\text{Na}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i laborationsskala

$$m = M_w * n \quad \text{Ekvation 1.}$$

$$n = C * V \quad \text{Ekvation 2.}$$

$$m_{\text{ren}} = C * V * M_w$$

$$m_{\text{ren}} = m_{\text{tot}} * 0,35 \quad \text{Ekvation 3.}$$

$$m_{\text{tot}} * 0,35 = C * V * M_w \quad \text{Ekvation 2 och 3}$$

$$m_{\text{tot}} = \frac{C * V * M_w}{0,35}$$

$$M_w(\text{Na}) = 23 * 2 = 46 \text{ g / mol}$$

$$M_w(\text{S}) = 32 \text{ g / mol}$$

$$M_w = 78 \text{ g / mol}$$

$$V(\text{vattenprov}) = 200 \text{ ml}$$

$$1. C = \text{Önskat koncentration} : [\text{Na}_2\text{S}] = 3 \text{ mM}$$

$$2. C = \text{Önskat koncentration} : [\text{Na}_2\text{S}] = 30 \text{ mM}$$

$$m_{\text{tot}(1)} = \frac{0,003 * 0,2 * 78}{0,35} = 0,13 \text{ g (35\% Na}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O)}$$

$$m_{\text{tot}(2)} = \frac{0,03 * 0,2 * 78}{0,35} = 1,3 \text{ g (35\% Na}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O)}$$

För att få en konc. på 3mM behövs 0,13g natriumsulfid per 200ml vattenprov

För att få en konc på 30mM behöva 1,3g natriumsulfid per 200ml vattenprov

Bilaga 5

Beräkning av mängden natriumsulfid (9mM) per år (60 vikt % $Na_2S \cdot 3H_2O$) i stor

skala där

$$m = M_w * n \quad \text{Ekvation 1.}$$

$$n = C * V \quad \text{Ekvation 2.}$$

$$m_{ren} = C * V * M_w$$

$$m_{ren} = m_{tot} * 0,60 \quad \text{Ekvation 3.}$$

$$m_{tot} * 0,60 = C * V * M_w \quad \text{Ekvation 2 och 3}$$

$$m_{tot} = \frac{C * V * M_w}{0,60}$$

$$M_w(Na) = 23 * 2 = 46 \text{ g / mol}$$

$$M_w(S) = 32 \text{ g / mol}$$

$$M_w = 78 \text{ g / mol}$$

$$V(\text{vattenprov}) = 200 \text{ ml}$$

$$C = \text{Önskat koncentration : } [Na_2S] = 9 \text{ mM}$$

$$m_{tot} = \frac{0,009 * 0,2 * 78}{0,60} = 0,234 \text{ g (60\% vikt } Na_2S * 3H_2O)$$

För att få en konc. på 9mM behövs 0,234g natriumsulfid per 200ml vattenprov

$$\text{Mängd(60 vikt \% } Na_2S \cdot 3H_2O) = \frac{0,234}{0,2} = 0,00117 \text{ kg / l}$$

Stockholm Vatten tar emot $86300 \cdot 10^6$ liter avloppsvatten per år

*Mängd Na_2S / år (9mM) = $86300 \cdot 10^6 * 0,00117 = 100971000\text{kg} = 101\ 000\text{ton} / \text{år}$*

Resultat:

Mängden natriumsulfid som behövs per år är 101 000 ton

Kostnad per år

För att köpa natriumsulfid á 2 krona kilo blir det 202 Mkr.

Bilaga 6

Hydra/Medusa beskrivning

ATT ANVÄNDA HYDRA OCH MEDUSA

Följande 7 steg måste man använda sig av för att skapa Hydra och Medusa diagrammet.

1. Starta programmet HYDRA och välj de komponenter du behöver för ditt system genom att klicka på respektive element och välja aktuell komponent. (Obs: Välj alltid H⁺ som komponent för vattenlösningar, och e⁻ för redox system. Organiska komponenter hittar du under C.)

2. Programmet hittar själv aktuella komplex/specier för ditt system och bildningskonstanter för dessa. Allt du behöver göra är att under FILE-menyn klicka på *search complexes in database*.

3. Spara filen genom att i FILE-menyn klicka på *save and exit* och sedan på knappen med – symbolen. Då startas MEDUSA automatiskt.

4. I MEDUSA menyn RUN klicka på *make a diagram*.

5. I rutan DIAGRAM kan du välja diagramtyp, ställa in max och min-värden på axlarna samt välja vad som ska visas på axlarna. I rutan CONCENTRATIONS kan du för varje komponent ange om koncentrationen/aktiviteten ska varieras eller hållas konstant i diagrammet (Obs. Denna information måste överensstämma med vald diagramtyp) samt ange koncentrationsintervall. Fyll i önskad information.

6. För att skapa diagrammet, klicka på diagramikonen längst upp till vänster:

7. Diagrammet skrivs ut i menyn MENU genom att du klickar på *print diagram*. För att modifiera det kemiska systemet kan du i MEDUSAs RUN-meny klicka på *modify chemical system*. Då kan du t.ex. byta ett komplex mot en komponent eller ta bort ett komplex ur din jämviktsberäkning. Medusa kan laddas från nätet för studenter på KTH.[7]

Bilaga 7

ICP- analys

Atomer kan räknas med hjälp av ICP. Den energi som behövs för excitering av en atom kan tillföras som värme eller elektromagnetisk strålning. Då atomen befinner sig i ett instabilt tillstånd, kommer atomen att falla tillbaka till grundtillståndet igen. Vid stabila tillstånd frigörs energi som utsänds som elektromagnetisk strålning (ljus). Med dessa egenskaper som händer runt omkring en atom använder man sig av för att analysera grundämnen.

ICP

Vid Inductive Coupled Plasma (ICP) teknik exciteras atomerna under påverkan av värme. Provxtraktet pulveriseras till en aerosol, som sedan leds in i plasma. Genom att låta gasen argon passera ett magnetfält genererat av en radiofrekvens, skapas varm plasma. På så sätt uppnås en temperatur på 5000-8000 °C, vilket är nödvändigt för excitering och jonisering av de flesta grundämnen. Med ICP kan man påvisa grundämnen enligt två principer.

Vid ICP-OES mäts den utsända ljusenergin när de exciterade atomerna återgår till stabilt tillstånd. De olika grundämnena utsänder ljusenergi av olika våglängd, d v s grundämnena kan identifieras med hjälp av val av våglängden på den utsända ljuset. Tekniken kan användas för kvantitativ bestämning då intensitet på det utsända ljuset är proportionell mot koncentration av det grundämnen som gäller vid analysen.

Vid ICP-MS sker mätning av de joner som bildas under joniseringen. Jonerna skickas genom ett massafilter som sorterar jonerna efter massa- och laddningsförhållande. Jonerna räknas sedan med hjälp av en puls- eller analogdetektor. Tekniken kan också användas för identifiering och kvantifiering av grundämnen.

Fördelen med ICP är att den är snabb och har hög kapacitet, ett prov kan analyseras på mindre än en minut. Den kan analysera flera metaller samtidigt och analysen ger ett exakt svar även vid låga koncentrationer. Kapacitet av att analysera låga koncentrationer är en fördel vid mätning av metaller i grundvatten där t.ex. koncentrationer av tungmetaller förekommer i mycket låg halt. Samma sak gäller vid spillvatten i avlopp där det ställs krav på låga avledningsvärden. Analysinstrumentet kan anpassas efter enskilda behov och önskemål. [12]

Bilaga 8

Totala mängden tungmetallflöde per år

Punkt 1 (inkommande avloppsvatten)

Mängden avloppsvatten som kommer till **punkt 1**, det vill säga inkommande avloppsvatten, var $267 \cdot 10^6$ l/dag vid provtillfället ($97400 \cdot 10^6$ l/år) med en kadmium halt på $0,08 \mu\text{g/l}$, bly halt $3,2 \mu\text{g/l}$ och koppar halt $30 \mu\text{g/l}$

Den totala mängden av respektive metallhalten per år blir då som följer nedan.

Beräkningar

Kadmium

$$C_{Cd} = 0,08 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 7792 \text{ g / år}$$

$$C_{Cd} = 7,8 \text{ kg / år}$$

Bly

$$C_{Pb} = 3,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 311680 \text{ g / år}$$

$$C_{Pb} = 312 \text{ kg / år}$$

Koppar

$$C_{Cu} = 30 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 2922000 \text{ g / år}$$

$$C_{Cu} = 2922 \text{ kg / år}$$

Resultat

Kadmium: 7,8 kg/år

Bly: 312 kg/år

Koppar: 2922 kg/år

Punkt 2 (fastmaterial från galler)

Varje månad genereras 104 ton rens i form av grovt material därav per 100g (400ml) finns en kadmium halt på 4 µg/l, bly halt 74 µg/l och koppar halt 1030 µg/l. Den årliga mängden av respektive metallerna kan ses i beräkningarna nedan.

Kadmium

$$C_{Cd} (g / 0,4l) = 4 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 1,6 \cdot 10^{-6} g \text{ per } 0,4l = 1,6 \cdot 10^{-6} g \text{ per } 100g TS = 1,6 \cdot 10^{-5} g Cd / kg TS$$

$$Mängd(Cd) / månad = 1,6 \cdot 10^{-5} * 104000 = 1,664g$$

$$Mängd(Cd) / år = 1,664 * 12 = 19,968g$$

Bly

$$C_{Pb} (g / 0,4l) = 74 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 29,6 \cdot 10^{-6} g \text{ per } 0,4l = 29,6 \cdot 10^{-6} g \text{ per } 100g TS = 29,6 \cdot 10^{-5} g Pb / kg TS$$

$$Mängd(Pb) / månad = 29,6 \cdot 10^{-5} * 104000 = 30,784g$$

$$mängd(Pb) / år = 30,784 * 12 = 369,408g$$

Koppar

$$C_{Cu} (g / 0,4l) = 1030 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 4,12 \cdot 10^{-4} g \text{ per } 0,4l = 4,12 \cdot 10^{-4} g \text{ per } 100g TS = 4,12 \cdot 10^{-3} g Cu / kg TS$$

$$Mängd(Cu) / månad = 4,12 \cdot 10^{-3} * 104000 = 428,48g$$

$$Mängd(Cu) / år = 428,48 * 12 = 5141,76g$$

Resultat

Kadmium: 20 g/år

Bly: 370 g/år

Koppar: 5,1 kg/år

Punkt 4 (fastmaterial från sandfången)

Varje månad genereras 64 ton sand därav per 100g (400ml) finns en kadmium halt på 30 µg/l, bly halt 3910 µg/l och koppar halt 6710µg/l. Den årliga mängden av respektive metallerna kan ses i beräkningarna nedan.

Kadmium

$$C_{Cd} (g / 0,4l) = 30 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 1,2 \cdot 10^{-5} g \text{ per } 0,4l = 1,2 \cdot 10^{-5} g \text{ per } 100g TS = 1,2 \cdot 10^{-4} g Cd / kg TS$$

$$Mängd(Cd) / månad = 1,2 \cdot 10^{-4} * 64000 = 7,68 g$$

$$Mängd(Cd) / år = 7,68 * 12 = 92,16 g$$

Bly

$$C_{Pb} (g / 0,4l) = 3910 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 0,001564 g \text{ per } 0,4l = 0,001564 g \text{ per } 100g TS = 0,01564 g Pb / kg TS$$

$$Mängd(Pb) / månad = 0,01564 * 64000 = 1000,96 g$$

$$mängd(Pb) / år = 1000,96 * 12 = 12011,52 g = 12 kg$$

Koppar

$$C_{Cu} (g / 0,4l) = 6710 \cdot 10^{-6} * 0,4l = 2,684 \cdot 10^{-3} g \text{ per } 0,4l = 2,684 \cdot 10^{-3} g \text{ per } 100g TS = 2,684 \cdot 10^{-2} g Cu / kg TS$$

$$Mängd(Pb) / månad = 2,684 \cdot 10^{-2} * 64000 = 1717,76 g$$

$$mängd(Pb) / år = 1717,76 * 12 = 20613,12 g = 20,6 kg$$

Resultat

Kadmium: 92 g/år

Bly: 12 kg/år

Koppar: 21 kg/år

Punkt 5 (inkommande avloppsvatten)

Mängden avloppsvatten som passerar genom **punkt 5** var $267 \cdot 10^6$ l/dag vid provtillfället ($97400 \cdot 10^6$ l/år) med en kadmium halt på $0,09 \mu\text{g/l}$, bly halt $3,3 \mu\text{g/l}$ och koppar halt $38 \mu\text{g/l}$. Den totala mängden av respektive metallhalten per år blir då som följer nedan.

Beräkningar

Kadmium

$$C_{Cd} = 0,09 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 8766 \text{ g / år}$$

$$C_{Cd} = 8,8 \text{ kg / år}$$

Bly

$$C_{Pb} = 3,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 321420 \text{ g / år}$$

$$C_{Pb} = 321 \text{ kg / år}$$

Koppar

$$C_{Cu} = 38 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} * 97400 * 10^6 \frac{\text{l}}{\text{år}} = 3701200 \text{ g / år}$$

$$C_{Cu} = 3700 \text{ kg / år}$$

Resultat

Kadmium: 8,8 kg/år

Bly: 321 kg/år

Koppar: 3700 kg/år

Punkt 5 (efter behandling)

Respektive metallerna har lyckas fällas till 83 % kadmium, 74 % bly och 82 % koppar

Resultat tungmetaller per år

	Kadmium	Bly	Koppar
Inkommande avloppsvatten	7,8 kg/år	312 kg/år	2922 kg/år
Fastmaterial från galler	20 g/år	370 g/år	5,1 kg/år
Fastmaterial från sandfången	92 g/år	12 kg/år	21 kg/år
Punkt 5 inkommande avloppsvatten	8,8 kg/år	321 kg/år	3700 kg/år
Punkt 5 efter behandling med Na ₂ S	1,5 kg/år	83,5 kg/år	666 kg/år

Bilaga 9

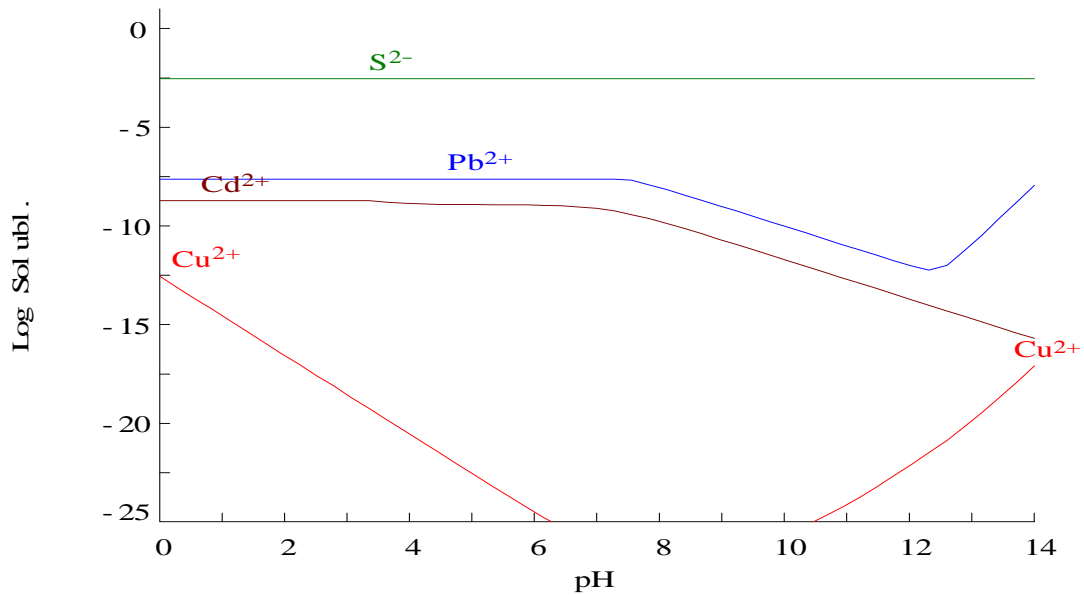
Löslighets diagram för samtliga tungmetaller med 3mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$



Vid fällning med 3mM så kan det ses att koppar faller kraftig redan tidigt, bly och kadmium fälls vid ca pH 8. Koppar löses upp igen vid pH 10-11 och bly vid pH 12-13 men kadmium fortsätter falla mot pH 14.

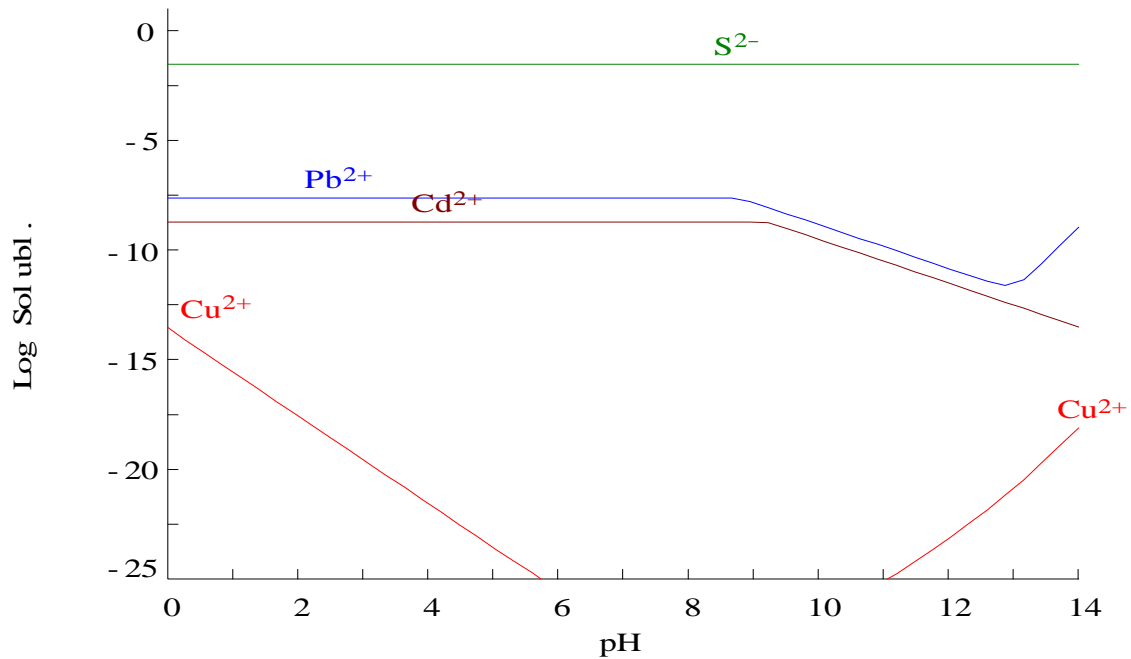
Löslighets diagram för samtliga tungmetaller med 30mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$

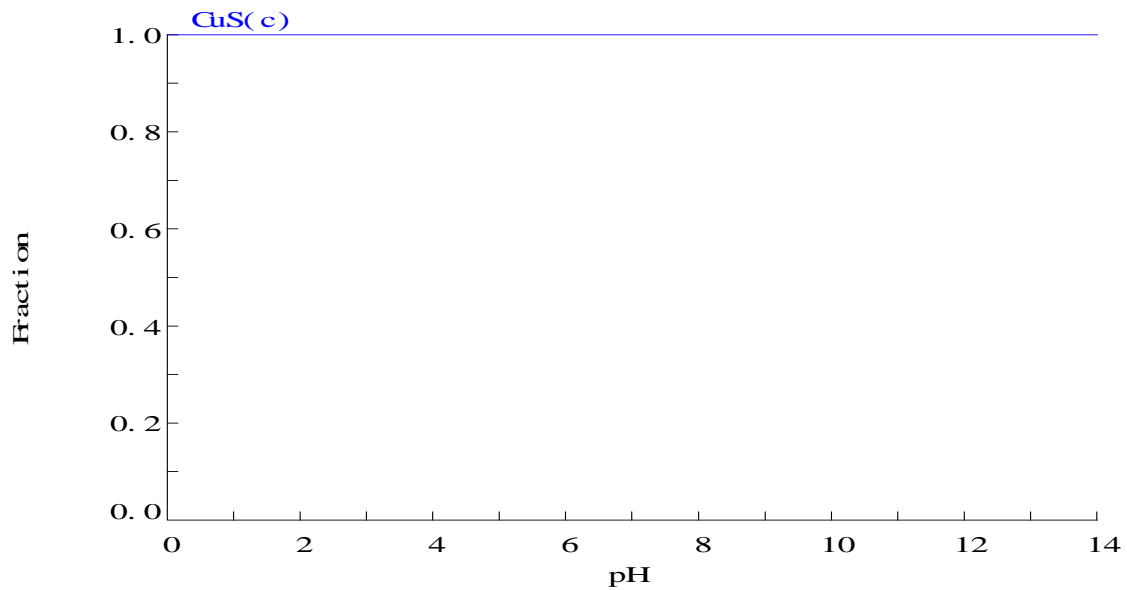


Vid fällning med 30mM så kan det ses att koppar faller fortvarande kraftig redan tidigt men bly och kadmium börjar falla lite sent än vid fällning med 3mM. Koppar löses upp igen vid pH 10-11 och bly vid pH 12-13 men kadmium fortsätter falla mot pH 14

Fraktions diagram för koppar med 3mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

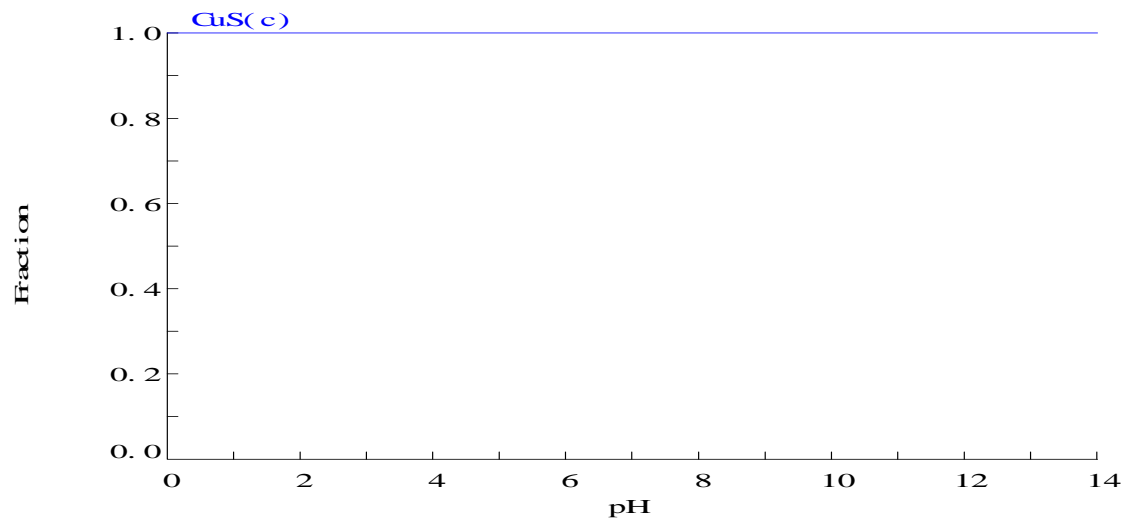
$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$$
$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$



Fraktions diagram för koppar med 30mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$$
$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$



Vid fällning med 3mM samt 30mM så kan det ses att koppar är det som dominerar i lösningen.

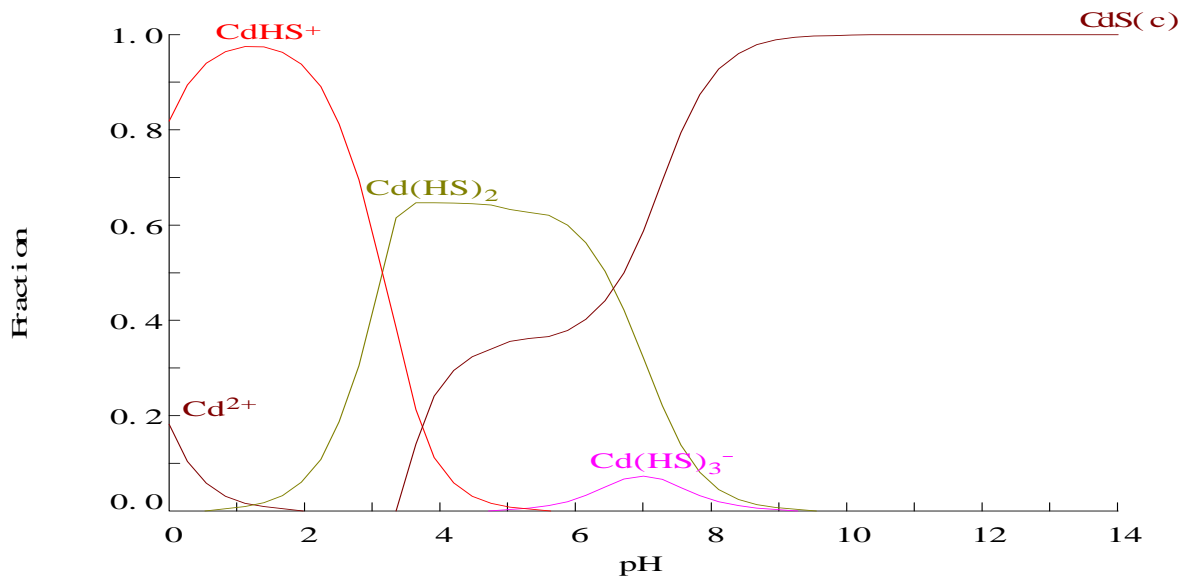
Fraktions diagram för kadmium med 3mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$



Vid fällning med 3mM ser man att utfällt kadmium börjar dominera från pH 8 framåt till pH 14.

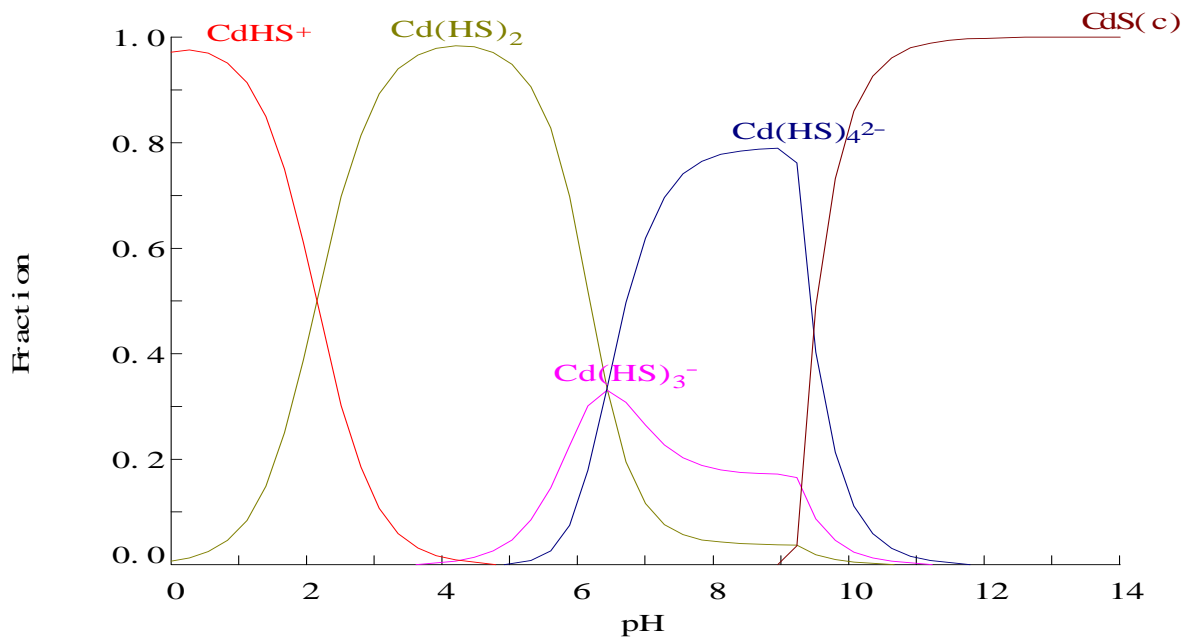
Fraktions diagram för kadmium med 30mM natriumsulfid

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$

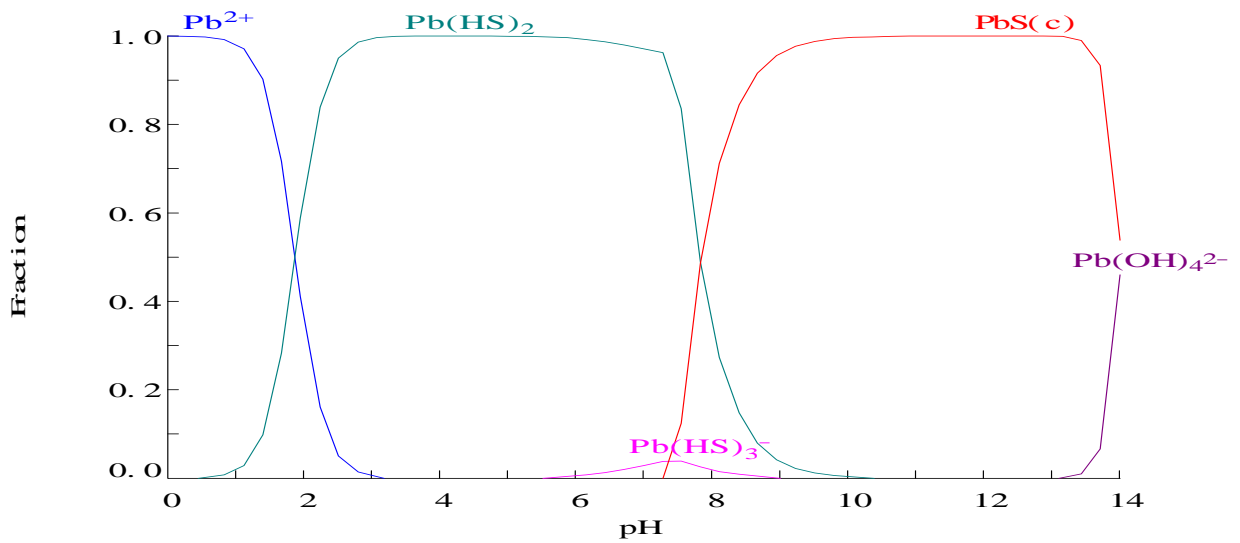


Vid fällning med 30mM ser man att utfällt kadmium börjar dominera från pH 11 vilket är kortare pH intervall jämfört med vid fällning med 3mM

Fraktions diagram för bly med 3mM natriumsulfid

$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$

$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$
 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$

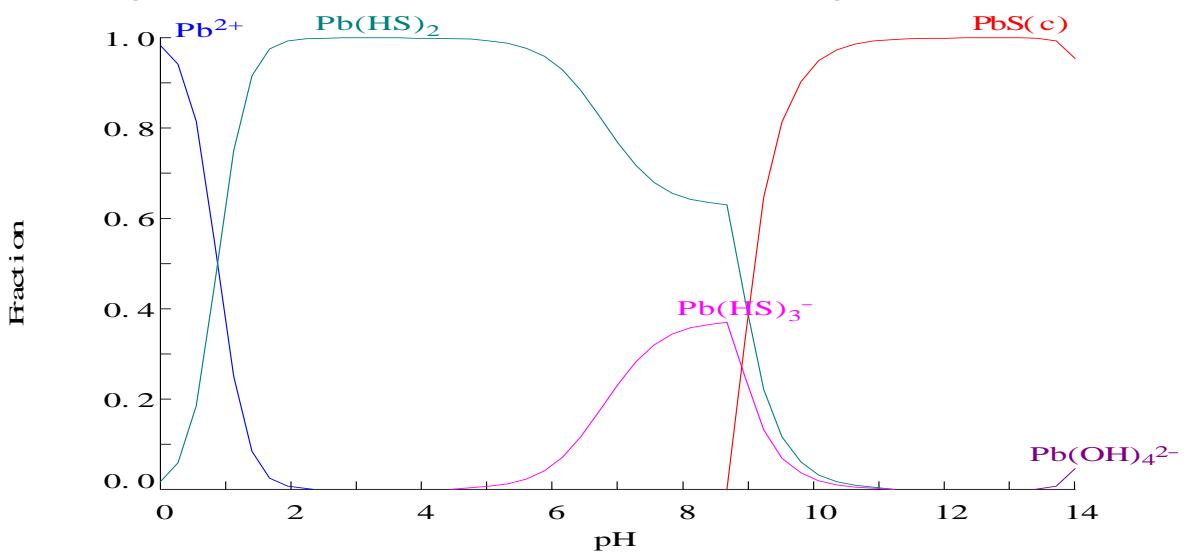


Vid fällning med 3mM ser man att utfällt bly börjar dominera från pH 9 framåt till pH 13.

Fraktions diagram för kadmium med 30mM natriumsulfid

$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$

$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$
 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$



Vid fällning med 3mM ser man att utfällt bly börjar dominera från pH 10 framåt till pH 13.

Bilaga 10

Resultat av jämförelsehalter av obehandlat och behandlat avloppsvattenprov från punkt 5

Ämne	Referensvärde ⁵	Punkt 5 Obehandlat avloppsvatten	Punkt 5 Behandlat avloppsvatten med fällningskemik alie 3mM natriumsulfid (Na ₂ S)	Punkt 5 Behandlat avloppsvatten med fällningskemi kalie 30mM natriumsulfid (Na ₂ S)	Punkt 5 Minskning av metallhalter vid behandling med fällningskemikalie 30mM natriumsulfid (Na ₂ S)
	Konc. µg/l	Konc. µg/l	Konc. µg/l	Konc. µg/l	%
Bly [Pb]	5,0	3,3	1,5	0,85	74
Kadmium [Cd]	0,21	0,09	0,06	0,015	83
Koppar [Cu]	68,8	38,0	31,0	6,95	82

Tabell: Jämförelse av tungmetallhalter i avloppsvatten

Minskning av metallhalter vid behandling med fällningskemikalie
30mM natriumsulfid (Na₂S)

$$\text{Minskningen av blyhalt: } \frac{3,3 - 0,85}{3,3} \cdot 100 = 74,24\%$$

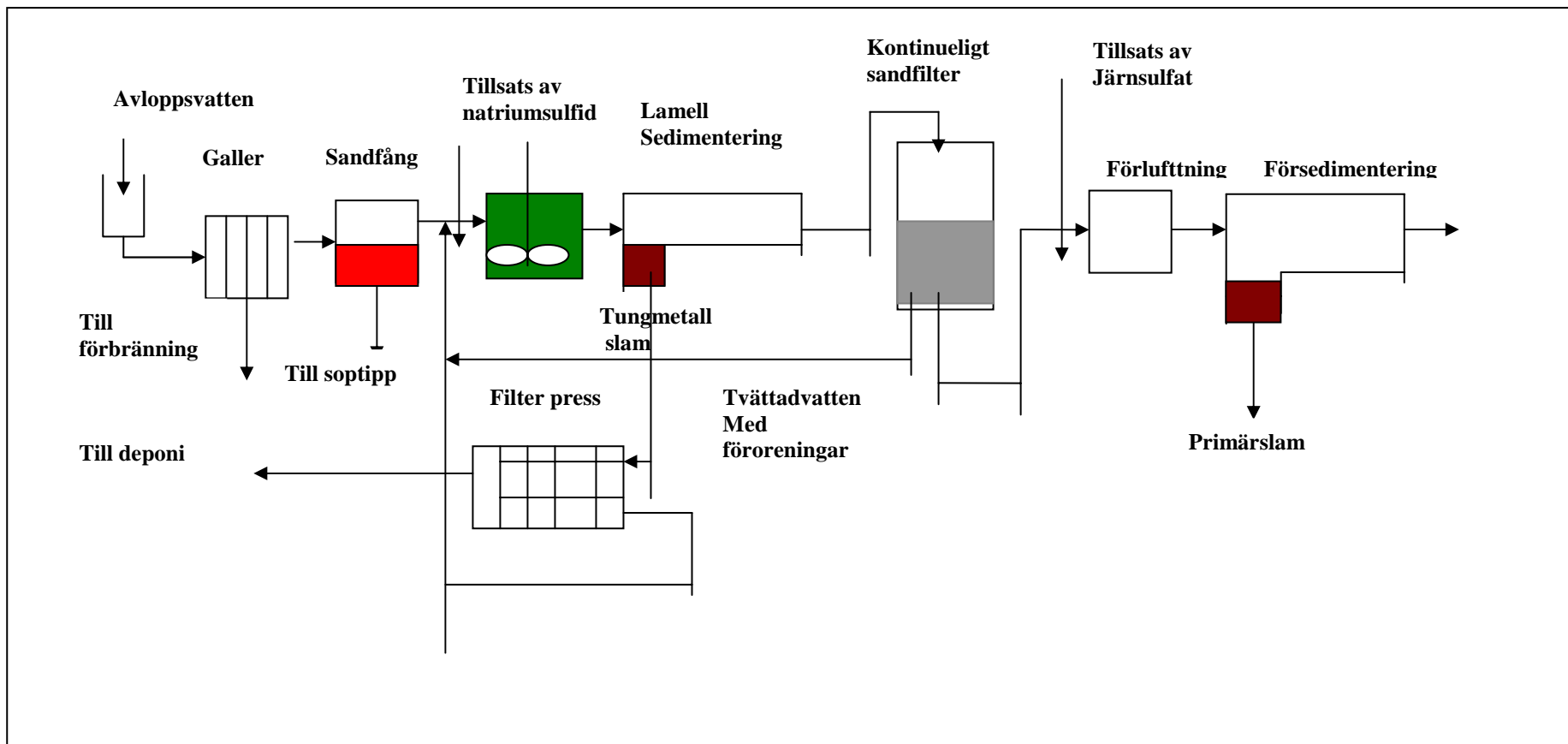
$$\text{Minskningen av kadmiumhalt: } \frac{0,09 - 0,015}{0,09} \cdot 100 = 83,33\%$$

$$\text{Minskningen av kopparhalt: } \frac{38 - 6,95}{38} \cdot 100 = 81,7\%$$

⁵ Uppmäta värden från år 2005

Bilaga 11

Processförslag



Bilaga 12

ICP- Resultat för de olika provtagningspunkterna (bilden nedan)

2006-05-17

	Metod	Vattenprov Från punkt 1 ej behandlad med Na ₂ S	Fast material från punkt 2 (gallret) ej behandlad med Na ₂ S	Vattenprov från punkt 3 ej behandlad med Na ₂ S	Fastmaterial från punkt 4 (sandfången) ej behandlad med Na ₂ S	Vattenprov från punkt 5 ej behandlad med Na ₂ S	Vattenprov från punkt 5 behandlad med 3mM Na ₂ S	Vattenprov från punkt 5 behandlad med 30mM Na ₂ S	Vattenprov från punkt 5 behandlad med 30mM Na ₂ S
Bly µg/L	ICP-AES		74,0		3910,0				
Bly µg/L	ICP-MS	3,2		2,0		3,3	1,5	0,7	1,0
Kadmium µg/L	ICP-AES		4,0		30,0				
Kadmium µg/L	ICP-MS	0,08		0,06		0,09	0,06	0,01	0,02
Koppar µg/L	ICP-AES		1030,0		6710,0				
Koppar µg/L	ICP-MS	30,0		30,0		38,0	31,0	5,5	8,4

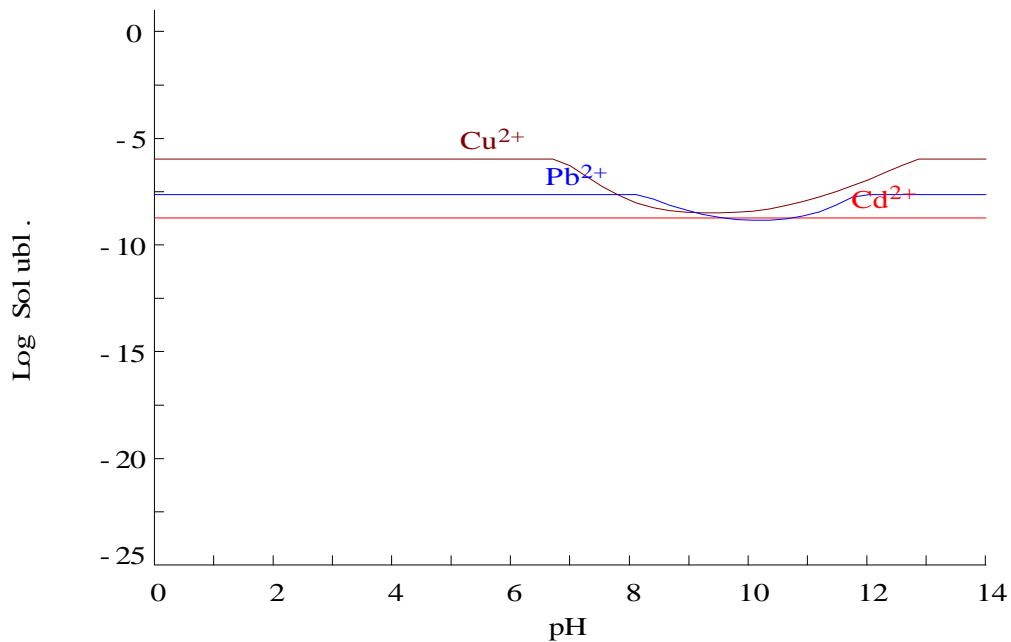
Bilaga 13

Löslighets diagram för samtliga tungmetaller med hydroxid

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \mu\text{M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$

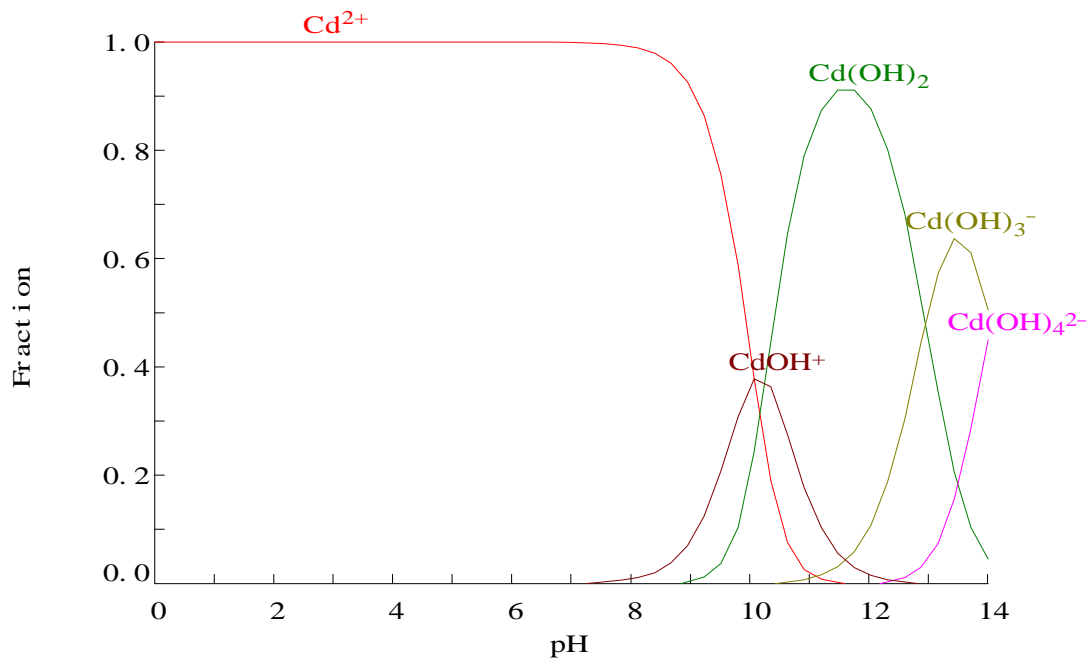


Fraktions diagram för kadmium med hydroxid

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \mu\text{M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$

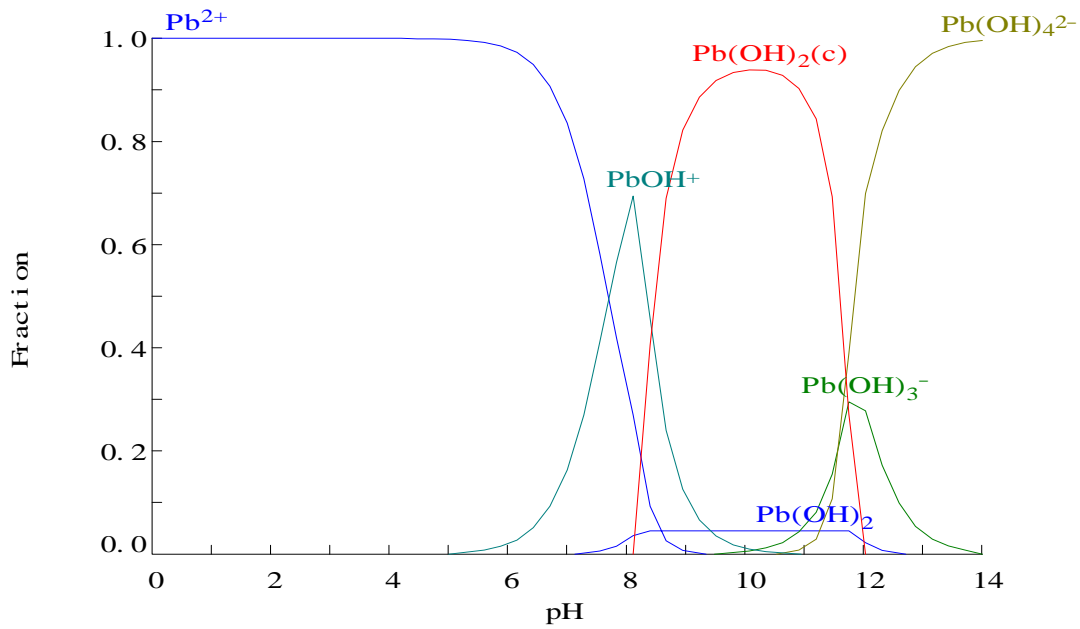


Fraktions diagram för bly med hydroxid

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \mu\text{M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$

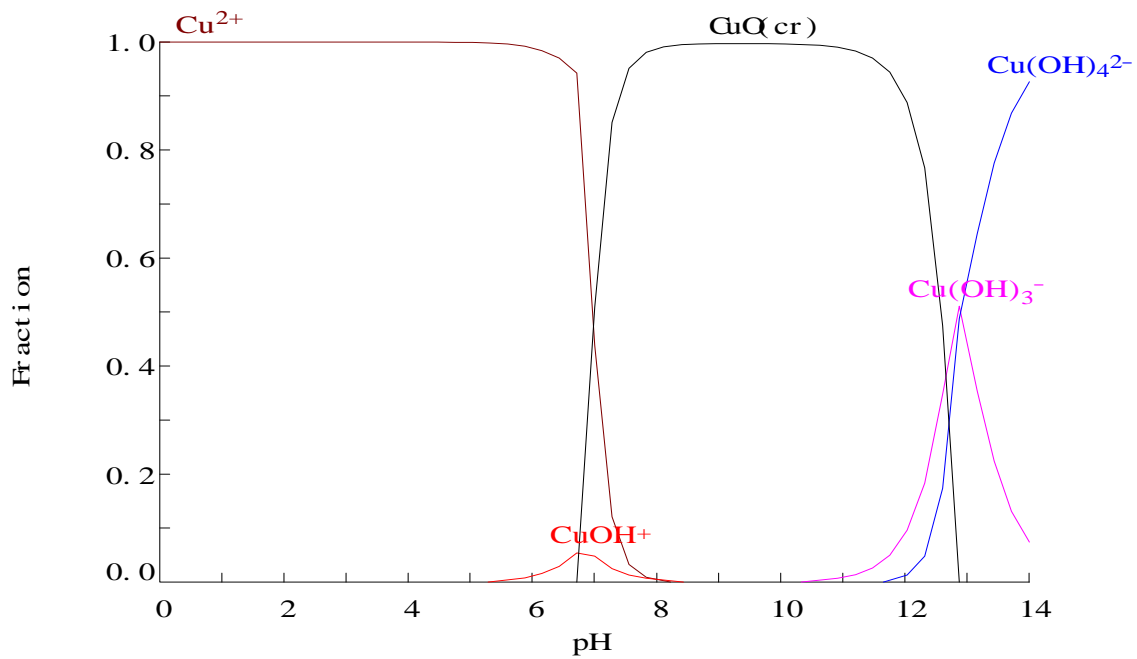


Fraktions diagram för koppar med hydroxid

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \mu\text{M}$$

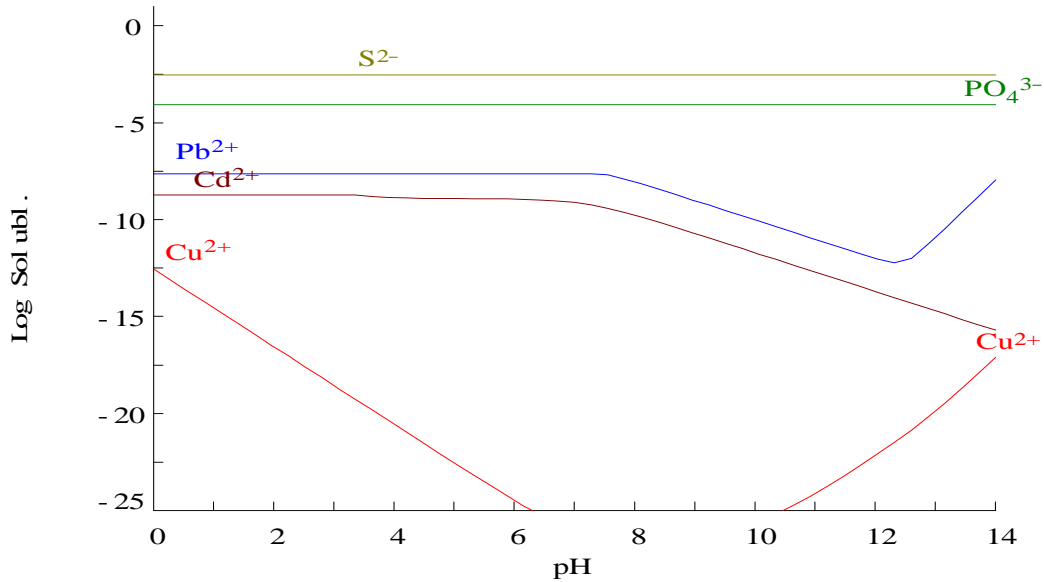
$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$$



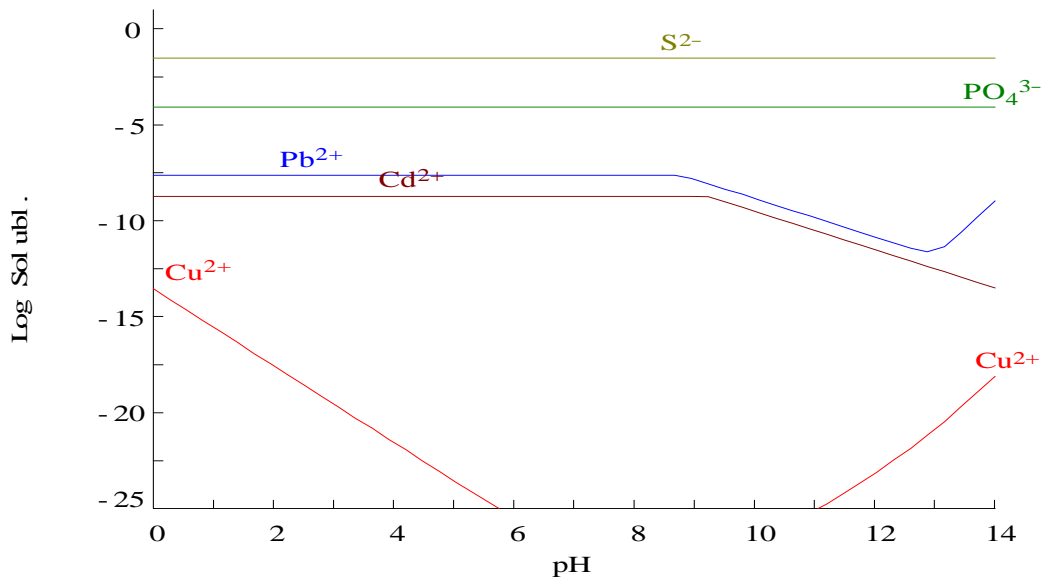
Löslighets diagram för fosfat vid sulfidfällning (3mM)

$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$ $[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$
 $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$ $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 84.00 \text{ }\mu\text{M}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$



Löslighets diagram för fosfat vid sulfidfällning (30mM)

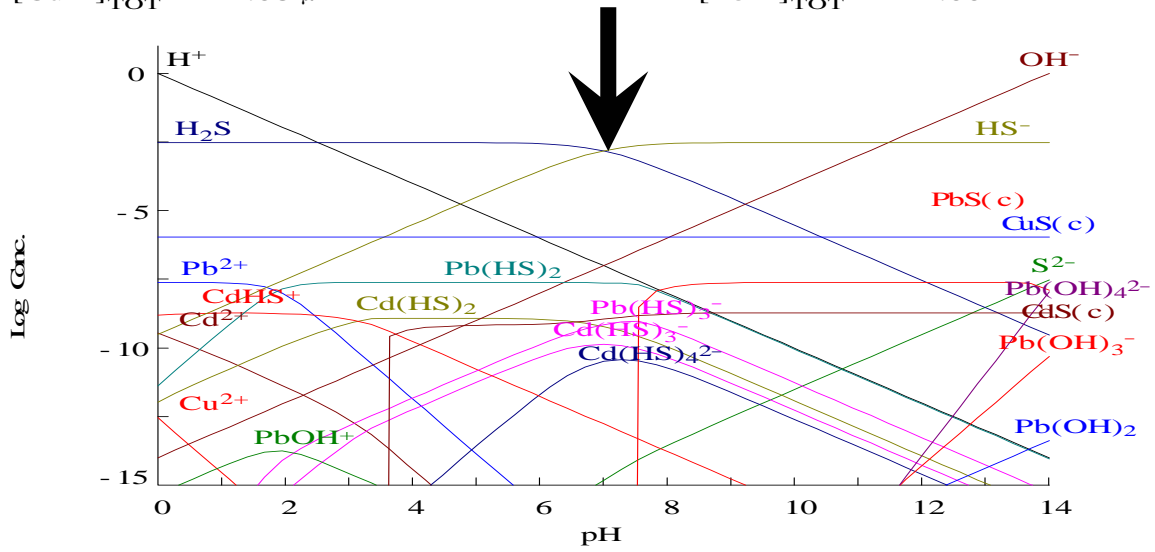
$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$ $[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 30.00 \text{ mM}$
 $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$ $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 84.00 \text{ }\mu\text{M}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$



Bilaga 14

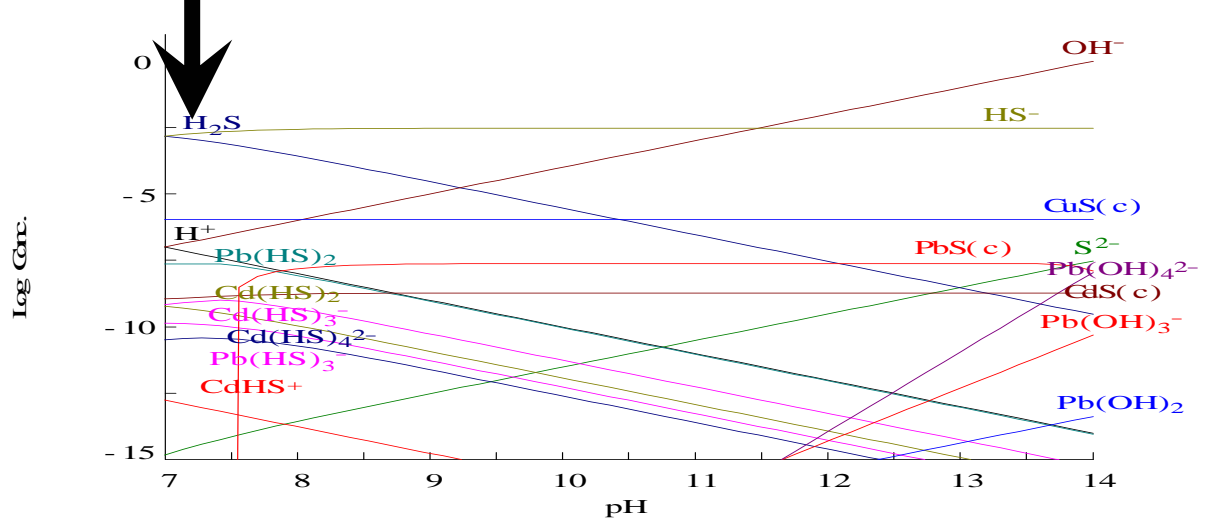
$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$

$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$
 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$



$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.87 \text{ nM}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ }\mu\text{M}$

$[\text{S}^{2-}]_{\text{TOT}} = 3.00 \text{ mM}$
 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 24.00 \text{ nM}$



Svavelväte bildas i surt miljö men vid pH ökning börjar halten avta, dvs. övergår till annat komplex. Se pilen i bilderna ovan

Bilaga 15

Slammet från Henrikdalsverket innehåller 590 ton totalfosfor (P-tot) och 160 ton ammoniumkväve (NH₄-N). Om man kan räkna med att säljas all fosfor och 80 % av ammoniumkvävet blir intäkterna som följande. Vid försäljningen av slammet har man antagit att man får betalt för all fosfor men bara för 80 % av ammoniumkvävet. Detta beror på att vid gödningen förloras en del av ammoniumkvävet dvs. kvävgas bildas.

P-tot: 11000 kr/ton

NH₄-N: 7000 kr/ton

*Intäkter (P_{total}) = 11000 * 590 = 6,5 miljoner kronor*

*Intäkter (NH₄ - N) = 7000kr * 160 * 0,8 = 0,9 miljoner kronor*

Summa = 6,5+0,9 = 7,4 Mkr