

Testing av filtermedier for rensing av tungmetaller i avrenningsvann fra skytebaner – feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt

Espen Mariussen, Marita Ljønes og Arnljot Einride Strømseng

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

01. februar 2011

Prosjekt 108901 og 360301 Filterme

P: ISBN 978-82-464-1862-9

E: ISBN 978-82-464-1863-6

Emneord

Tungmetaller

Skytebaner

Avrenning

Filtermedier

Antimon

Godkjent av

Kjetil Longva

Prosjektleder

Fullt navn

Forskningssjef

Jan Ivar Botnan

Avdelingssjef

Sammendrag

Overvåkningsstudier har vist utlekking av tungmetaller, som kobber (Cu) og bly (Pb), samt metalloidet antimon (Sb) fra skytebaner ut i avrenningsbekker. På Steinsjøen skytefelt i Hurdal er det målt til dels høye konsentrasjoner av disse elementene i både vann og bekker som drenerer fra skytebaner. Dette kan føre til skadelige effekter på dyr og planter som blir eksponert. For å teste ut metoder for å rense avrenningsvann for skadelige metaller ble det satt opp et feltlaboratorium for uttesting av filtermedium på Steinsjøen skytefelt på Hurdal. Testene ble utført sommeren og høsten 2008, 2009 og 2010 i tilknytning til Larsmyrbekken som blir tilført vann fra tre skytebaner og som er sterkt forurenset. Sommeren 2009 ble det målt en gjennomsnittlig konsentrasjon av Cu, Sb og Pb på henholdsvis 46 µg/l, 8,9 µg/l og 22 µg/l. Det ble testet ut 11 forskjellige varianter filtermedium: A) Brimac brent beinmel; brimac beinmel blandet med B) mineralet olivin eller C) jernoksiddekket olivin (Ioco); olivin blandet med D) 2,5 % elementært jernpulver, E) 5 % elementært jernpulver, F) 2,5 % elementært jernpulver som var oksidert inn i olivinen på forhånd, G) 5 % hydroksyapatitt; H) magnetitt; I) Kemira jernhydroksid ; J) standard olivingranulat fra Sibelco; og K) jerngranulat fra Sibelco. Av disse filterne var det brimac beinmel og Kemira jernhydroksid som samlet hadde den beste renseeffektiviteten med en gjennomsnittlig renseeffektivitet på henholdsvis 84 %, 66 %, 85 % og 58 %, 78 % og 69 % for Cu, Sb and Pb. Renseeffektiviteten til olivin tilsatt Fe-pulver var avhengig av mengden Fe tilsatt. Olivin tilsatt 5 % Fe viste god renseeffektivitet for Cu og Pb med henholdsvis 81 % and 87 % rensing. Disse filterne var mindre effektive for Sb, men man kan sannsynligvis forbedre renseeffekten ved å øke mengden jern. Et problem med å tilsette elementært jern er at jernet ekspanderer når det oksiderer og filteret kan gå tett. Jernet bør derfor oksideres inn på forhånd. Magnetitt og olivin tilsatt hydroksyapatitt hadde liten eller ingen effekt i dette forsøket. I perioder med mye nedbør økte konsentrasjonen av metaller i bekken og samtidig så det ut som om renseeffektiviteten til filterne økte. Økt renseeffekt i slike perioder kan skyldes at metallspesiene i bekken forandrer seg slik at reaktiviteten til elementene øker, og/eller at andelen partikulært bundet metall øker slik at det lettere holdes tilbake i filteret. Kort oppsummert så foreslår vi at man tester ut to av filterne, for eksempel brimac og kemira, i større skala. For å øke selektiviteten til filterne foreslås å kombinere filterne i sekvens. Spørsmål som bør besvares er levetiden til filterne, hvordan behandle filtre som avfall etter bruk og hvordan pH i filtratet, og eventuelle næringssalter fra filterne, påvirker dyre- og plantelivet i bekken.

English summary

Metals and metalloids from ammunition residues at small arms shooting ranges leach into the soil and surrounding watercourses and may pose a threat to exposed wildlife and humans. To reduce the potential impact of heavy metal on environment it was performed a field study with different filter media in order to reduce the metal concentration in seepage water drained from a shooting range. The tests were performed during summer and fall, 2008, 2009 and 2010 at a heavy metal polluted creek, Larsmyrbekken, at Steinsjøen shooting area. In summer 2009 mean concentrations of Cu, Sb and Pb were 46µg/l, 8.9µg/l and 22µg/l respectively. The aim of the work was to study reduction in concentration of Pb, Cu and Sb in water filtrated trough columns filled with filter media. Eleven different filter media were tested in a field laboratory. The different filter media were: A) brimac charcoal; brimac charcoal with; B) the mineral olivine or C) iron oxide coated olivine (Ioco); olivine mixed with D) 2.5% elemental iron powder, E) 5% elemental iron powder, F) 2.5% elemental iron powder of which the iron was oxidized into the olivine beforehand, G) 5% hydroxyapatite; H) magnetite; I) Kemira iron hydroxide; J) standard olivine granulate from Sibelco; and K) iron granulate from Sibelco. For all three metals brimac charcoal and kemira iron hydroxide had the best overall cleaning efficiency with a mean filtration efficiency of 84%, 66%, 85% and 58%, 78% and 69% for Cu, Sb and Pb respectively. Filtration efficiency of olivine added Fe-powder was dependent on the amount of Fe added. Olivine with 5% elemental Fe-powder showed good filtration efficiency for Cu and Pb, with 81% and 87% reduction respectively. The Fe-olivine filters were less efficient in reducing the Sb-concentration, but it appeared that by increasing the Fe-content one can achieve better results also for Sb. Fe, however, expands during oxidation making the filter compact, which is followed by reduced flow rate. The Fe should therefore be oxidized into the filter beforehand. In periods with high precipitation the filtration efficiency for Pb and Cu appeared to be better compared to dry periods. In these periods the concentration of the elements in the creek increased. This is probably due to the change in Pb and Cu species making the elements more reactive or an increased amount of particular or colloidal bound elements. Briefly, we recommend performing tests with brimac charcoal and/or one of the iron based filters on large scale. To increase the selectivity of the filter one should consider combining the two. Issues to be answered are lifetime of the filter, how to handle used filter as waste and the significance of the filtrate pH and leakage of potential nutrients from the filter on aquatic flora and fauna.

Innhold

1	Innledning	7
1.1	Bakgrunn	7
1.2	Formål	8
2	Metoder	9
2.1	Feltlaboratorium	9
2.2	Filtermedier	11
2.2.1	Brimac beinmel	11
2.2.2	Olivin tilsatt jernspon	12
2.2.3	Olivin tilsatt hydroksyapatitt	13
2.2.4	Magnetitt	14
2.2.5	Kemira jernhydroksid	14
2.2.6	Olivingranulat fra Sibelco	14
2.3	Prøvetaking	14
2.4	Kjemisk analyse	15
3	Resultater og Diskusjon	15
3.1	Vannkvalitet i Larsmyrbekke	15
3.2	Renseeffekt av filtermedier	19
3.2.1	Brimac	22
3.2.2	Olivin + HA	28
3.2.3	Magnetitt	29
3.2.4	Olivin + Fe ⁰	30
3.2.5	Kemira jernhydroksid	34
3.2.6	Olivingranulat fra Sibelco	36
4	Oppsummering og konklusjon	38
5	Forslag til videre arbeid	39
6	Referanser	40

1 Innledning

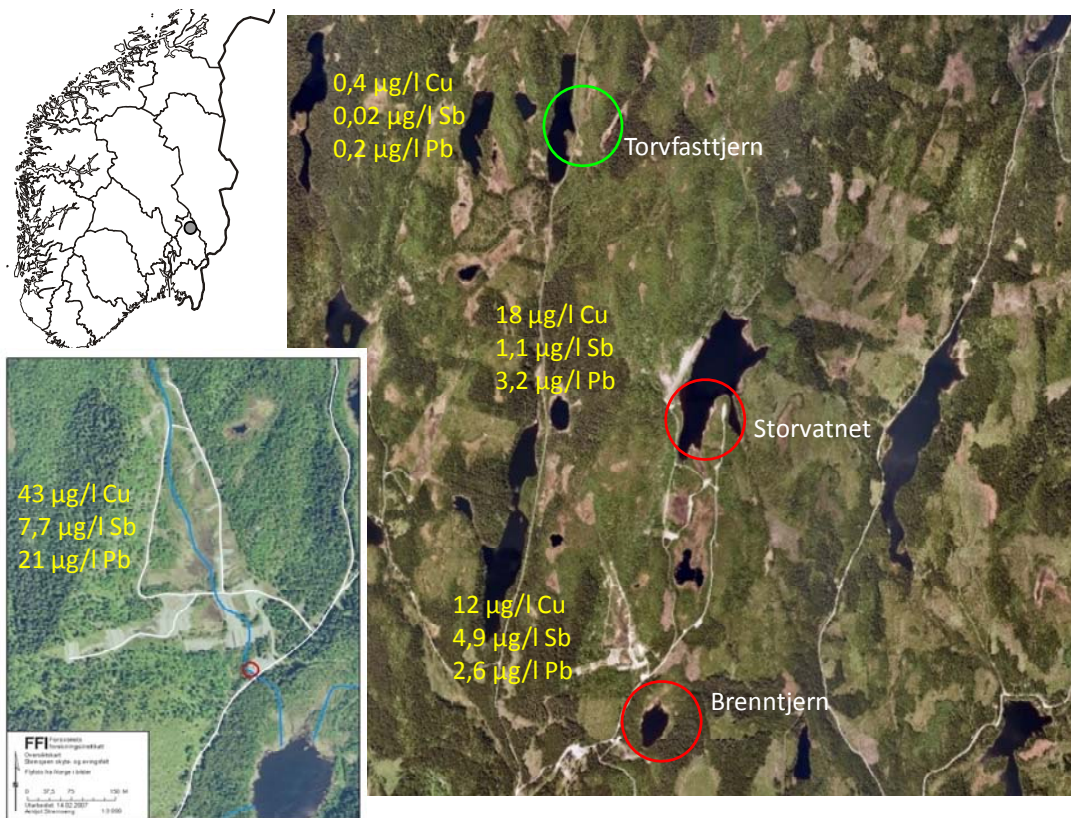
1.1 Bakgrunn

Det blir hvert år deponert store mengder metaller på forsvarets skytebaner på grunn av bruk av håndvåpenammunisjon for øvelsesskyting. Selv om blyholdig håndvåpenammunisjon, som hovedsakelig består av bly, kobber, sink og antimon, i stor grad er blitt erstattet med stålammunisjon er det fortsatt store mengder tungmetaller deponert i skytefeltene. For årene 2004-2008 er det anslått at en årlig gjennomsnittlig deponering av ca 111 tonn bly, 68 tonn kobber og 13 tonn antimon i Forsvarets skyte- og øvingsfelter (Reistad et al., 2010). I prosjektilene er bly i legering med antimon i kjernen, mens kobber er i legering med sink i mantelen. Disse metallene er helse- og miljøfarlig når konsentrasjonene blir høye. Deponeringen av andre helse- og miljøfarlige stoffer i skyte- og øvingsfeltene er blant de største miljøpåvirkningene som Forsvaret forårsaker (Forsvarsdepartementet, 2002). Effekten på miljøet av forurensingen fra skytebaner er som regel størst innenfor og i nærheten av innslagsområdet for prosjektilene, som i all hovedsak vil være innenfor banens skuddsektor. I bekker hvor det er tungmetallavrenning fra skytebaner, er det i studier utført av Norsk institutt for vannforskning (NIVA) påvist effekter på miljøet som f.eks skader på bunndyrsamfunnet (Rognerud og Bækken, 2002). Sammenlignet med upåvirkede referansebekker hadde bunndyrsamfunnene i de undersøkte bekkene fra feltskytebaner et lavere artsantall og for en av de undersøkte bekkene var det total mangel på døgnfluer. Det ble konkludert med at dette skyldtes forurensing av tungmetaller fra skytebaner. Forsvarsbygg har benyttet seg av NIVA for gjennomføring av en langvarig overvåking av en rekke skyte- og øvingsfelter. Resultatene fra overvåkingen viser at det i enkelte felter er høye konsentrasjoner av tungmetaller i avrenningsvann (Rognerud, 2006). Denne overvåkingen viser at konsentrasjonen av bly, kobber og antimon varierer fra nære bakgrunnsverdier på henholdsvis ca 0,5 µg/l, 0,8 µg/l og 0,06 µg/l til opp mot henholdsvis 200 µg/l, 200 µg/l og 20 µg/l. Forsvarets forskningsinstitutt (FFI) har gjennomført ulike studier på transport, mobilitet og biotilgjengelighet av tungmetaller i jord og bekkesystemer (Strømseng, 1999; Strømseng og Ljønes, 2002, 2003, Strømseng et al., 2005, 2008, 2009). Resultatene fra disse studiene viser at tungmetallkonsentrasjonene i avrenningsbekker varierer mye over tid. Det er for eksempel målt fire ganger høyere konsentrasjon av bly under flomperioder sammenlignet med lavvannsføring (Strømseng et al., 2003, 2009). Størrelses- og ladningsfordelingen av tungmetallforbindelsene endres også med endringer i vannføringen (Heier et al., 2004; 2009). Disse endringene er sannsynligvis av stor betydning for om tungmetallene er biologisk tilgjengelig eller ikke. Metaller kan opptre i forskjellig former i naturlig vann avhengig av parametre som for eksempel pH, ledningsevne, innhold av organisk materiale og oksidative forhold. Dette vil ha betydning for metallenes mobilitet og ikke minst biotilgjengelighet. Metallene kan forekomme som frie ioner i løsning, de kan være bundet til enkle uorganiske komplekser eller organiske makromolekyler, eller de kan være i forskjellig oksidasjonstrinn. Som frie ioner opptre normalt Pb og Cu som kationer mens antimon opptre som et oksyanion (antimonat, Sb(OH)_6^-) (Cao et al., 2003; Filella et al., 2002; Lydersen, 2002). Dette har

betydning for deres adsorpsjonsegenskaper i filtermedier og det har derfor vært viktig å gjennomføre forskning og utvikling på ulike filter- og barriereløsninger som vil kunne benyttes i tilrettelagte fysiske systemenheter. Disse har som oppgave å redusere konsentrasjonene av tungmetaller i avrenning fra skytebaner. Utfordringene er å gjøre studiene på en slik måte at man kan få et grunnlag for å vurdere parametre som levetid, kapasitet og renseeffektivitet og ikke minst egenskapene til filtermediet i praktisk bruk. Et filtermedium som har gode renseegenskaper kan for eksempel ha for dårlige hydrauliske egenskaper til at det vil fungere i praksis. Viktig er det også at systemene som etableres kan driftes på en kostnadseffektiv måte og fungerer under ulike feltforhold som for eksempel ved ulike klima-, hydrogeologiske- og jordsmonnforhold.

1.2 Formål

FFI har gjort forsøk i feltlaboratorium med ulike filtermedier sommeren 2008, 2009 og 2010. Hovedformålet med forsøkene har vært å bestemme renseeffektivitet for filtermedier i forbindelse med utviklingen av effektive og miljøvennlige tungmetallfiltersystemer for Forsvaret. Filtersystemene skal ha en høy grad av renseeffektivitet og levetid for tungmetallene bly, kobber og antimon i vann som drenerer skytebaner for håndvåpen. Gjennom et år vil det være store variasjoner i vannkvalitet og innhold av tungmetaller i avrenningen fra skytebanene. Fordelingen av ulike metallspesier vil også variere, avhengig av resipientens vannføring gjennom ulike årstider og perioder. Dette gjør at filtersystemer må være robuste og tilstrekkelig effektive under alle rådende feltforhold. Denne rapporten omhandler undersøkelser som er gjort for å beskrive filtermediers evne til å rense tungmetaller fra vann. Feltforsøkene er gjort på Steinsjøen skyte- og øvingsfelt i et område der konsentrasjonen av tungmetaller i avrenningsvann er høy (Fig 1.1). Forsøksfeltets lokalisering er tidligere beskrevet i detalj i en tidligere FFI rapport om episodiske hendelser (Strømseng og Ljønes, 2003). Forsøket ble gjort med vann i fra Larsmyrbekken som har et begrenset nedbørsfelt og får avrenningen fra tre feltskytebaner. Denne avrenningen forurenses bekken med tungmetaller og er derfor et egnet sted for uttesting av filtermedier.



Figur 1.1 Bilde over Steinsjøen skytefelt med omkringliggende vann tilknyttet skytebaner (foto: Norge i bilder). Feltlaben ligger ved Larsmyrbekken som renner ut i Brenntjern og som drenerer vann fra flere skytebaner. Totalkonsentrasjonen av Cu, Sb og Pb i Larsmyrbekken er gjennomsnittet fra våre ISCO-målinger i 2009 (152 målinger). Konsentrasjonen av metaller i overflatevann fra hhv Tovfasttjern, Storvatnet og Brenntjern er fra en måling desember 2008.

2 Metoder

2.1 Feltlaboratorium

Et feltlaboratorium ble bygget i 2005 (Fig 2.1). Det er en container utstyrt med ni kolonner for filtermedier for å gjøre filterstudier *in situ*. Laboratoriet er utstyrt med et overvåkingssystem med en automatisk lagringsenhet (ABB SM 2000) som lagrer måledata overført fra ni transmittere (merke Mettler Toledo pH2050e og Cond 7050e). Transmitterne måler og registrerer pH (Mettler Toledo Inpro 3250SG pH/orp elektrode), oksidasjons/reduksjonspotensialet (ORP) (Mettler Toledo Inpro 3250/120/pt1000 elektrode), ledningsevne (Mettler Toledo Inpro 7012) og turbiditet (Sigrist process-photometer WTM-500) i vannet som blir tilført kolonnene. Turbiditetsmåleren er selvkalibrerende, mens de andre sensorene må kalibreres jevnlig. I filtratet som kommer ut fra tre av de til sammen ni kolonnene blir det kontinuerlig registrert pH og ORP. Alle data blir lagret i samme lagringsenhet, som registrerer tid og måleverdier for de ulike parametrene.

Kolonnene med filtermediet har en høyde på 30,0 cm og en diameter på 23,5 cm med et volum på 13 liter. De er laget i PVC og rustfritt stål. Hvert filtermedium ble testet i triplikat. I tilknytning til feltlaboratoriet var det installert en ISCO (6700C) automatisk vannprøvetaker som har muligheten for å ta både tidsproporsjonale og volumproporsjonale vannprøver i resipienten.

Vannprøvetakeren registrerer ved hjelp av en multiprobe (YSI 600 multiprobe), pH, ledningsevne, temperatur, vannstand i bekken (ISCO 730 flow modul) og nedbørsmengde (ISCO 674 Rain Gauge).

Tilførselen av vann fra bekken til feltlaboratoriet skjer fra en kunstig laget demning for å heve vannstanden. Dette ble gjort for å sikre god kjøling for pumpen (Tsurumi pump 50PU24S) som pumper tungmetallforurenset vann fra bekken til laboratoriet og videre til kolonnene. Vannet som skal filtreres ble pumpet inn i bunnen av kolonnene og ført ut på toppen. Parametere som ORP og pH ble målt fra filtratet fra toppen av filterkolonnene. Vanntransporten gjennom kolonnene ble kontrollert via konstant gjennomstrømningsventiler (Flowmatic RW-8) med måleområde 0,3 – 3,0 l/min. Filtratet gikk ut via et avløp i containeren. For flere detaljer om feltlaboratoriet henvises til Strømseng et al., (2008).



Figur 2.1 Bilde av feltlaben på Steinsjøen skytefelt med kolonneoppsett.

2.2 Filtermedier

2.2.1 Brimac beinmel

FFI og Forsvarsbygg har tidligere gjennomført tester på beinmel med varierende resultater. Brimac (Brimac Carbon Services Ltd, Scotland) leverer en type beinmel som er termisk aktivert og er en kombinasjon av karbon (9-11 %), hydroksyapatitt (70-76 %) og kalsiumkarbonat (7-9 %) (Fig. 2.2). I henhold til produsent skal dette filtermediet ha svært gode adsorpsjonsegenskaper for tungmetaller kombinert med stor hydraulisk ledningsevne. I følge produsent vil den fjerne blant annet aluminium, arsen, kadmium, krom, kobber, jern, bly, sink, nikkel, kvikksølv. I tillegg til adsorpsjonsmekanismer ved at kationiske metaller danner komplekser med den overveiende negativt ladede HA-overflaten (Wu et al., 1991; Lasarevic et al., 2008; Fernane et al., 2010) vil den kunne fange tungmetaller ved ionebytting med Ca^{2+} og kjemisk utfelling (Ma et al., 1994; Chen et al., 1997; Deydier et al., 2003; Hettiarachchi og Pierzynski, 2004; Corami et al., 2008; Lazarevic et al., 2008; Fernane et al., 2010). Brimac inneholder mye hydroksyapatitt med generell formell $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ og vil sannsynligvis bidra til utfelling av tungt løselig Pb-fosfater som pyromorfitter ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$)). Innholdet av karbonater vil kunne føre til utfellinger av blykarbonater som cerrusitt (PbCO_3) og hydrocerussitt [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$]. Mobilitet av Cu er svært pH-avhengig, men under basiske forhold kan man med dette produktet kanskje forvente utfelling av kobberfosfater ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ og $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) og kobberoksider ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ og CuO) (Ma et al., 1994; Liu and Zhao, 2007). Det var ingen informasjon om antimon, men man kan kanskje tenke seg at fosfater og karbonater vil fungere som anionbyttere med Sb (Spuller et al., 2007), eller at $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ danner overflatekomplekser med positiv ladede ioner som $\text{R}-\text{CaOH}_2^+$ (Bengtsson et al., 2009). I følge produsenten skal filtermediet ha en teoretisk kapasitet på 151 mg/g Pb og tåle en hydraulisk belastning på 49 l/min/m². Produktet vi testet har en tetthet på 550-700 kg/m³, overflatearealet er ca 80-120 m²/g og gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,26 mm. Filtermediet kan kjøpes i flere partikkelstørrelser. Prisen for produktet ligger, per 2009, på ca 30 kr/kg eller ca 20 kr/l. Dette produktet ble også testet i blanding med 50 % (volumprosent) olivin og 50 % (volumprosent) jernbelagt olivin (IOCO) (Stømseng et al., 2008). Dette ble gjort for å vurdere renskapasiteten til Brimac blandet med et billigere fyllmateriale (olivin) og for å se om renssevnen til Sb forbedres ved å blande inn et fyllmateriale som tidligere har vist å fjerne Sb (IOCO). Den jernbelagte olivinen er levert av Sibelco, tidligere North Cape Mineral, og beskrevet i detalj i Strømseng et al., (2008).



Figur 2.2 Kolonner tilsatt Brimac beinmel

2.2.2 Olivin tilsatt jernspon

Olivin er et blandingsmineral ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). Ren olivin er tidligere testet av FFI med samme kolonnesystem på Steinsjøen (Strømseng et al., 2008). Dette materialet har moderate renssegenskaper for tungmetaller alene, men kan være et godt egnet fyllmateriale i kombinasjon med andre aktive rensmedier. Jernbaserte remedieringsteknikker er mye brukt for å stabilisere og rens kontaminert vann og jord (Cundy et. al., 2008). Jern kan også være effektivt for å stabilisere antimon. I Johnson et al (2005) refereres det til en rekke arbeider som viser at en høy andel av antimon er adsorbent til jernoksider og manganoksider. Jern vil, i kontakt med vann og oksygen, oksidere til forskjellige jernoksider. Under aerobe forhold vil jernet bli oksidert av oksygen til dannelse av først toverdige jern og deretter treverdige jern. Under anaerobe forhold vil jernet bli oksidert av vann til dannelse av toverdige jern og hydrogengass. Anaerobe forhold dannes gjerne der jern er benyttet som en permeabel reaktiv barriere for rensing av forurenset grunnvann der tilgangen på oksygen er lav (e.g. Henderson og Demond, 2007). I vårt system, med en relativt høy gjennomstrømning av oksygenmettet vann, var det sannsynligvis primært aerobe forhold og det er grunn til å tro at jernet ble oksidert til jernhydrater ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) og jernoksidhydroksider ($\text{FeO}(\text{OH})$) (e.g. Cundy et al., 2008, Kumpiene et al., 2008). Disse jernoksidene vil innledningsvis være av amorf karakter med stort overflateareal. Over tid vil en større andel av jernoksidene omdannes til krystallinske former som goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) og hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Stipp et al., 2002; Phillips et al., 2003). Det er foreslått noen mekanismer for hvordan Fe stabiliserer Pb og Cu. Fe- og Mn-oksider har adsorpsjonssteder for metallioner der man antar at kationer som Pb og Cu adsorberes til overflaten og i tillegg til at de kan gå inn som en del av krystallstrukturen (Stipp et al., 2002; Hettiarachchi og Pierzynski, 2004; Spuller et al, 2007, Kumpiene et al., 2007, 2008). I et arbeid av McKenzie (1980) hvor binding av metaller til tre Fe-oksider og ni Mn-oksider ble testet, ble det vist at Pb adsorberer sterkest fulgt av Co, Cu, Mn, Ni og Zn. Adsorpsjonen for Pb øker ved økende pH og økende overflateareal på adsorbenten. pH er avgjørende for om ladningsforholdet på sorbentoverflaten i overveiende grad er positivt eller negativt ladet. Det isoelektrisk punkt, det vil si der nettoladningen er lik null, ligger for mange jernhydroksider

mellom pH 7 og 10 (Hartley et al., 2004; Wang og Mulligan, 2006). Et negativt ladningsforhold vil øke med økende pH. Dette kan få konsekvenser for bindingskapasiteten til både kationer og anioner. Det er videre foreslått at oksidasjonen av Fe bidrar til reduksjon av både Pb^{2+} og Cu^{2+} til $Pb(s)$ og $Cu(s)$ som felles ut (Ponder et al., 2000; Komnitsas et al., 2007). Årsakene til at Sb holdes tilbake av Fe er sannsynligvis adsorpsjon til jernoksidhydroksid ($FeOOH$), eller andre jernoksider (Johnson et al., 2005). Det er vist at Sb binder seg sterkest til jernoksidhydroksid (Johnson et al., 2005).

FFI har tidligere testet olivin som har vært belagt med jern med gode resultater for Pb, Cu og Sb, såkalt IOCO (Iron oxide coated olivine) fra North Cape Mineral (Strømseng et al., 2008). Et mulig problem ved bruk av dette filteret, er at pH i vannet ut av filteret ble forhøyet. Materialet er heller ikke kommersielt tilgjengelig. Et alternativ er å blande inn pulver av elementært jern. Jernpulver med partikkelstørrelse mindre enn 200 μm har stor overflate og oksiderer raskt i nærvær av oksygen. Det kan enkelt blandes inn i et bæremateriale og er kommersielt tilgjengelig til en fornuftig pris. I små kvantum av høy kvalitet lå prisen på ca 250 kr/kg per 2008, men jernpulver kan kjøpes i bulkkvanta i litt dårligere kvalitet til ca 10 kr/kg. I dette forsøket testet vi et fint jernpulver ($\geq 99\%$ partikkelstørrelse $< 150\ \mu m$, Fluka katnr 12310) i en konsentrasjon av henholdsvis 2,5 og 5 % (vektprosent) i olivinsand (Vanguard 250-500 μm , North Cape Mineral). Jernet har en tetthet på 2,8 kg/l, olivin har en tetthet på ca 1,7 kg/l. Omtrentlig kostnad for olivin pr februar 2007 er kr 900 per tonn eller kr 1530 per m^3 (Strømseng et al., 2008).

Et problem med jern er at det ekspanderer når det oksiderer og det vil derfor kunne pakke seg i kolonna slik at den tettes. Et av filtermediene ble derfor tillaget ved at jernet på forhånd ble rustet inn i olivinen. Olivin (Vanguard 250-500 μm) tilsatt 2,2 % (vektprosent) jernpulver (75 kg olivin og 1,7 kg Fe) ble blandet sammen med 12L saltvann (2,5 % sjøsalt vekt/volum) i en sementblander og blandet i ca 24 timer. Rusteprosessen startet umiddelbart og med jevne mellomrom ble massen mikset for hånd for å fjerne klumper og for å frigjøre masse som satt fast langs veggene i blanderen. Filtermediet ble deretter lagt ut på en presenning og lufttørket i nye 24 timer. Klumper ble knust og massen ble gjort mest mulig homogent med en metallrive. Filteret hadde en tetthet på ca 1,6 kg/l. Ca 20kg av filteret ble fylt i kolonnene.

2.2.3 Olivin tilsatt hydroksyapatitt

Hydroksyapatitt ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), eller kalsiumfosfathydroksid, har vært testet ut som jordstabiliseringsmiddel og har gitt gode reduksjoner i utlekking av Pb og Cu fra forurenset jord (for eksempel Larson et al., 2005). Hydroksyapatittforbindelser er også en av bestanddelene i beinmel og vil kunne fungere som et adsorpsjonsmiddel. I tillegg til adsorpsjonsmekanismer vil den sannsynligvis bidra til utfelling av tungt løselig Pb-fosfater som pyromorfitter ($Pb_5(PO_4)_3X$ ($X = OH, Cl, F$)) (Hettiarachchi og Pierzynski, 2004). Mobilitet av Cu er svært pH-avhengig, men under basiske forhold kan man med dette produktet kanskje forvente utfelling av kobberfosfater ($Cu_3(PO_4)_2$ og $Cu_5(PO_4)_3OH$) og kobberoksider ($Cu(OH)_2$ og CuO) (Liu and Zhao, 2007). Kunnskapen om antimon er liten, men fosfater og karbonater vil kanskje fungere som anionbyttere med Sb (Spuller et al., 2007). I dette forsøket blandet vi inn 5 % (vektprosent)

hydroksyapatittpulver (Fluka katnr 04238, ca 300 kr/kg per 2008) i olivinen (Vanguard 250-500 µm, North Cape Mineral). Hydroksyapatitt har en tetthet på ca 0,45kg/l.

2.2.4 Magnetitt

Magnetitt (Fe (II,III) oksid, Fe₃O₄) er et naturlig forekommende jernmineral og er en viktig kilde for jern. Magnetitt har blitt testet som et lovende adsorpsjonsmiddel for å rense grunnvann for arsenikk (As) (Mayo et al., 2007; Su og Puls, 2008). På grunn av at As og Sb har fysisk-kjemiske egenskaper til felles, og fordi jernoksider har vist seg å kunne adsorbere Sb (for eksempel Johnson et al. 2005) er det grunn til å tro at magnetitt kan fungere som adsorpsjonsmiddel for Sb. Mediet som ble testet var en blanding av to forskjellige typer magnetitt fra Minelco A/S (Sverige). Det var 37 % (vektprosent) Minelco MagnaChem WT-2.2, 20-150 µm (74 % < 125 µm, 90 % > 20 µm), og 63 % Minelco Magnetitt 0.6, 0.1-1 mm (82 % < 1 mm, 90 % > 0.125 mm). Minelco MagnaChem WT-2.2 har en tetthet på 2,6 kg/L og Minelco Magnetitt 0.6 har en tetthet på 1,7 kg/l. Magnetitten kjøpes inn i bulkkvantiteter og er som olivin relativt billig. Hver kolonne ble tilsatt ca 16,7 kg Minelco Magnetitt 0.6 (6,7 l) og 10 kg (5,9 l) Minelco MagnaChem WT-2.2.

2.2.5 Kemira jernhydroksid

Kemira er et finsk firma innen kjemiindustri som blant annet leverer produkter for rensing av avløpsvann. I dette prosjektet har FFI, gjennom Bioforsk, testet et jernbasert produkt fra dette firmaet som er under utprøving. Kemira jernhydroksid er et granulert jernhydroksid (FeOH₃) som inneholder > 39 % Fe³⁺ med en tetthet på ca 1,3kg/l. Preliminære tester utført av Bioforsk på Forsvarsbyggs miljølab på Terningmoen viste lovende renseregenskaper for Pb, Cu og Sb i dreneringsdam på skytebane (Roger Roseth, Bioforsk pers. med.). Produktet er under utesting både som filtermedie for rensing av vann og som jordstabiliseringsmiddel for å redusere utlekking av metaller. Prisen ligger i dag på ca 30 kr/kg eller 40kr/l. Vi har per dags dato ingen informasjon om fysisk-kjemiske egenskaper, men antar at de har adsorpsjonsegenskaper som tilsvarer elementært Fe eller jernoksid som beskrevet ovenfor.

2.2.6 Olivingranulat fra Sibelco

Sibelco Nordic, tidligere North Cape Mineral (MCN), gjør en sementbasert granulering av olivin. De leverte to olivingranulat, ett med jern og ett produkt uten jern. Vi har liten informasjon om dette filtermediet annet enn at jerngranulatet skal ha en aktiv overflate på ca 2 m²/gram. I etterkant av forsøket fikk vi beskjed om at produsenten ikke ville satse videre på dette produktet på grunn av for lite overflateareal.

2.3 Prøvetaking

Filtertestene ble gjort i hhv 2008, 2009 og 2010. Forsøk 1 med Brimac beinmel ble utført i perioden 5. august til 4. september 2008. Forsøk 2, med magnetitt, olivin med 5 % jernspon og olivin med hydroksyapatitt, ble utført i perioden 3. oktober til 27. oktober 2008. Forsøk 3 med olivin + Brimac, IOCO + Brimac og olivin med 2,5 % jernspon ble utført i perioden 17. juni til 6. August 2009. Forsøk 4 med 2,5 % rustet jern i olivin og Kemira jernhydroksid ble utført i

perioden 15. september til 15. Oktober 2009. Det siste forsøket med jerngranulat fra Sibelco ble utført juni og juli 2010. Forsøkene gikk over minst 4 uker med totalt ca 13 prøvetakinger per forsøk. Vanngjennomstrømningen gjennom kolonnene ble justert til ca 300 ml/min med en strømningsventil (0,3-3 l/min). Vanngjennomstrømningen gikk ned mellom hver prøvetaking og den ble derfor målt før prøvetaking og justert tilbake til ca 300ml/l etter prøvetaking. Endringen skyldes sannsynligvis tetting av porer og at kolonnematerialet forandrer egenskaper, for eksempel ved rustdannelse i den jernbehandlete olivingrusen. Den gjennomsnittlige vanngjennomstrømningen gjennom kolonnene er derfor et estimat beregnet under forutsetning av at man har en lineær nedgang i vanngjennomstrømningen. Det ble i tillegg tatt tidsproporsjonale vannprøver med ISCO to ganger i døgnet fra Larsmyrbekken.

2.4 Kjemisk analyse

Det ble foretatt analyser av Cu, Sb og Pb på ICP-MS (Thermo X-series II). Deteksjonsgrensene for disse metallene med dette instrumentet er lave og ligger på $< 0,05 \mu\text{g/l}$. Vannprøvene som ble hentet ut fra filterenhetene ble filtrert med en sprøytepumpe (NE-1000) (10 ml/min) i et $0,45 \mu\text{m}$ filter (Millex-HP, hydrophilic PES, Millipore) på stedet og tilsatt ultraren salpetersyre (0,5 %) som konserveringsmiddel og direkte analysert uten videre behandling. Prøvene ble tilsatt internstandard for kvantifisering. Resultatene ble beregnet ut fra analyse av konsentrasjonskurver av de respektive elementene og er kvalitetssikret ved analyse av referansemateriale og kontrollprøver. Til alle vannprøver ble det benyttet 100 ml flasker i HDPE. ISCO-prøvene fra Larsmyrbekken ble ikke filtrert, men overført til 100 ml flasker og tilsatt salpetersyre (0,5 %).

3 Resultater og Diskusjon

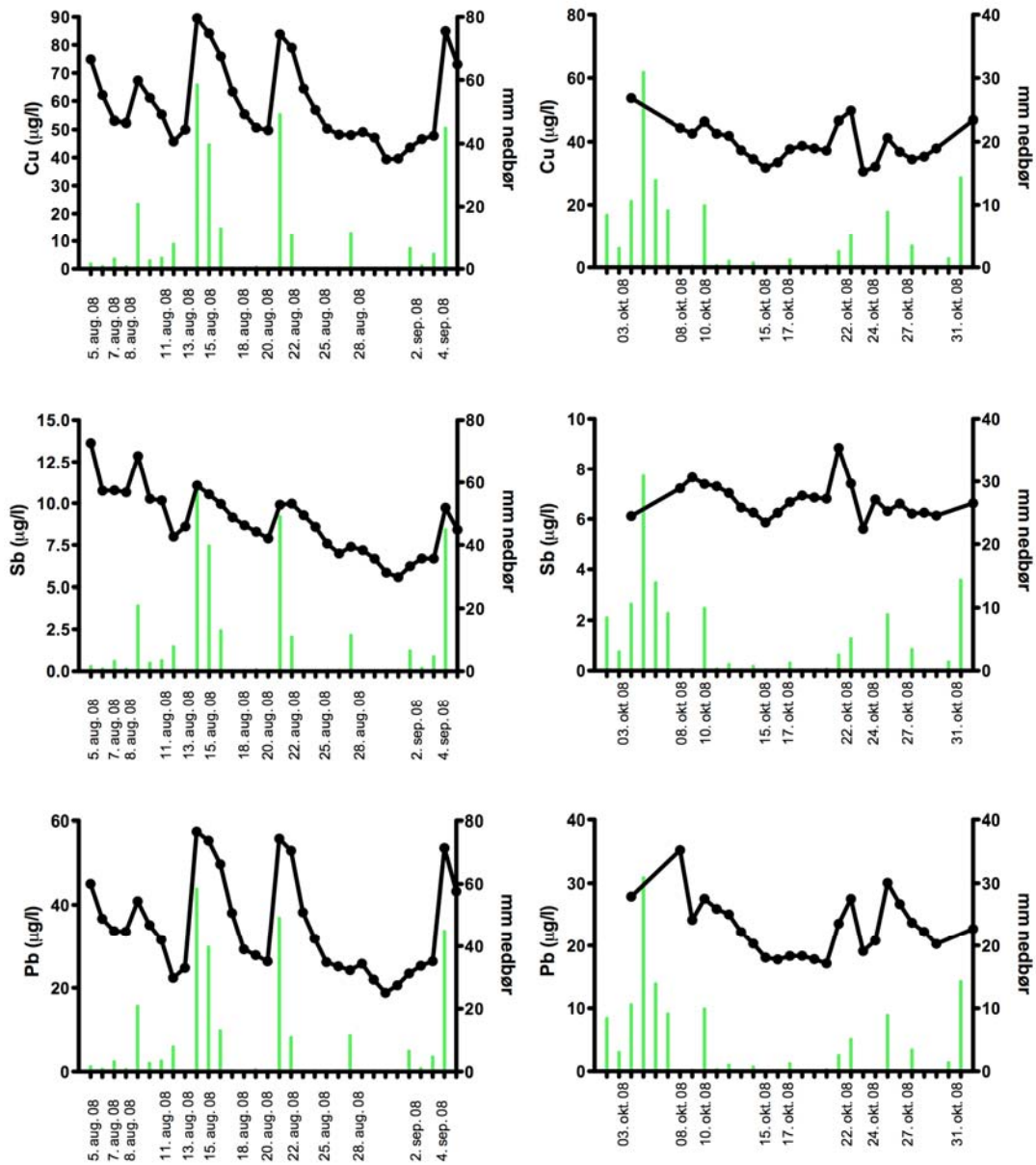
3.1 Vannkvalitet i Larsmyrbekke

Vannprøver ble tatt av en automatisk ISCO prøvetaker, to ganger om dagen i prøveperiodene. I tillegg ble det tatt prøver av vannet som gikk inn til kolonnene i feltlaben, såkalt innvann. Som tidligere vist varierte metallkonsentrasjonen i bekken mye. I perioder med mye nedbør og høy vannføring i bekken var metallkonsentrasjonen høy, mens metallkonsentrasjonen gradvis sank i perioder med lite nedbør (Fig 3.1 og 3.2). Tabell 3.1 gir en oversikt over metallkonsentrasjonen i bekken i hhv ISCO prøvene, som viser dag- til dag-variasjoner i konsentrasjonen og i innvannprøvene som viser metallkonsentrasjonen i bekken ved prøvetaking av vann fra filtermediene. Tabellen viser også konsentrasjonen i filtratet ($0,45\mu\text{m}$) av innvannet, som gir et bilde på andelen løst metall. ISCO-prøvene gir et mer representativt bilde av metallkonsentrasjonen i bekken over tid.

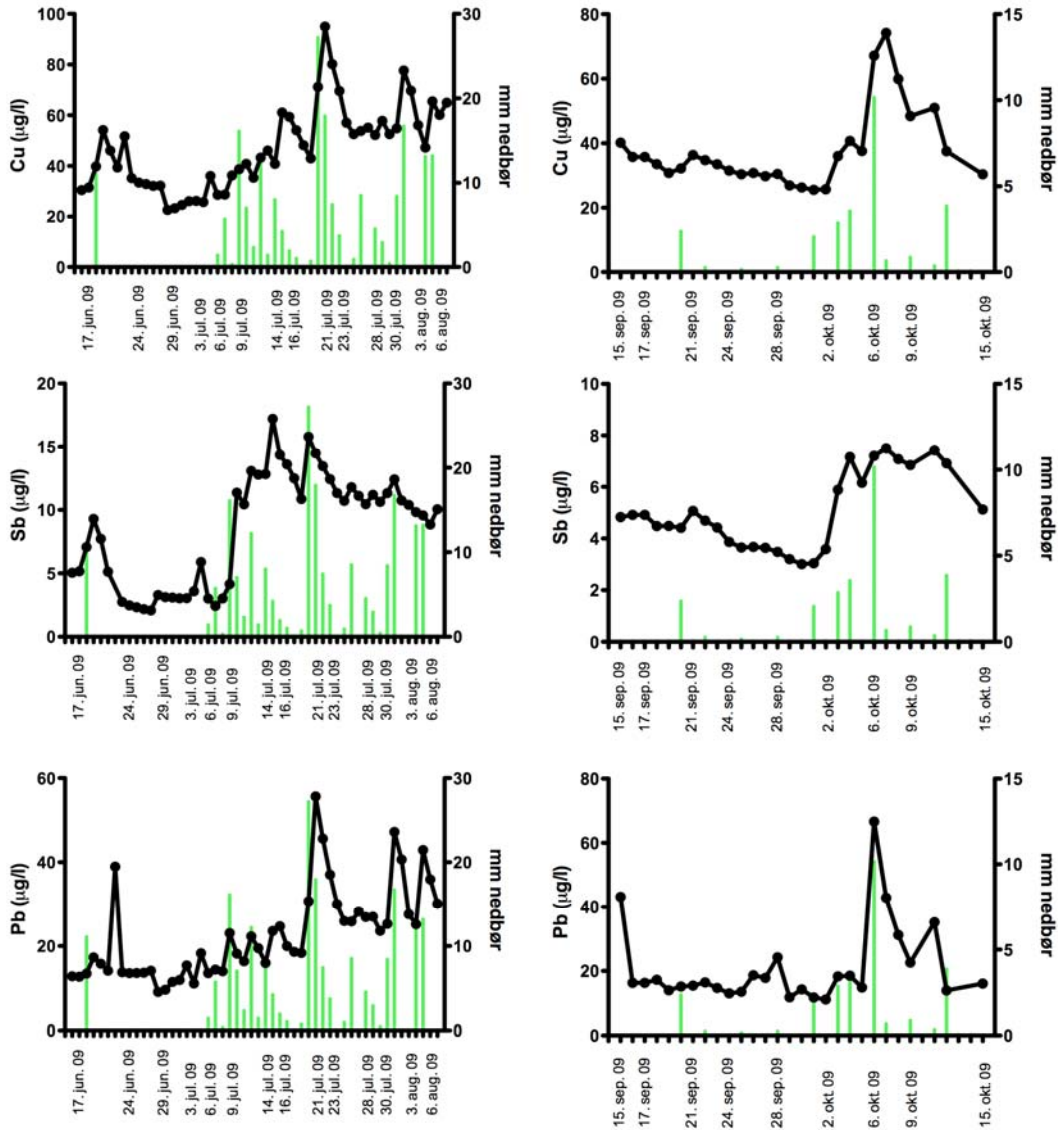
Tabell 3.1 Konsentrasjon av metaller (gjennomsnitt \pm SD (median)) i Larsmyrbekken under de fire prøveperiodene

Prøvetaking		Cu ($\mu\text{g/l}$)	Sb ($\mu\text{g/l}$)	Pb ($\mu\text{g/l}$)
4. aug - 4. sep 2008	Innvann	65 \pm 12 (65)	9,9 \pm 2,7 (9,5)	47 \pm 22 (39)
	0,45 μm	52 \pm 16 (47)	8,7 \pm 2,4 (8,1)	22 \pm 11 (19)
	ISCO	58 \pm 16 (55)	8,7 \pm 2,2 (8,9)	34 \pm 13 (31)
1. okt - 31. okt 2008	Innvann	43 \pm 6,3 (44)	6,6 \pm 0,5 (6,6)	23 \pm 6,0 (23)
	0,45 μm	39 \pm 7,5 (37)	6,0 \pm 0,6 (6,0)	16 \pm 5,6 (15)
	ISCO	39 \pm 6,3 (38)	6,8 \pm 0,9 (6,7)	23 \pm 4,6 (23)
17. jun - 6. august 2009	Innvann	46 \pm 17 (43)	8,2 \pm 4,8 (10)	23 \pm 15 (20)
	0,45 μm	39 \pm 17 (36)	7,9 \pm 4,6 (10)	9,3 \pm 5,7 (6,4)
	ISCO	46 \pm 17 (44)	8,9 \pm 6,9 (10)	22 \pm 12 (18)
17. sept - 15. okt 2009	Innvann	35 \pm 8,9 (31)	4,6 \pm 1,1 (4,4)	24 \pm 18 (17)
	0,45 μm	30 \pm 8,6 (26)	4,4 \pm 1,1 (4,0)	8,6 \pm 2,9 (7,7)
	ISCO	37 \pm 12 (34)	4,9 \pm 1,4 (4,6)	20 \pm 12 (16)
15. jun - 5. august 2010	Innvann	62 \pm 20 (64)	7,5 \pm 2,1 (8)	54 \pm 44 (36)
	0,45 μm	50 \pm 16 (48)	7,2 \pm 2,1 (7,5)	18 \pm 7,9 (17)
	ISCO	53 \pm 18 (49)	7,2 \pm 2,8 (7,6)	32 \pm 16 (29)

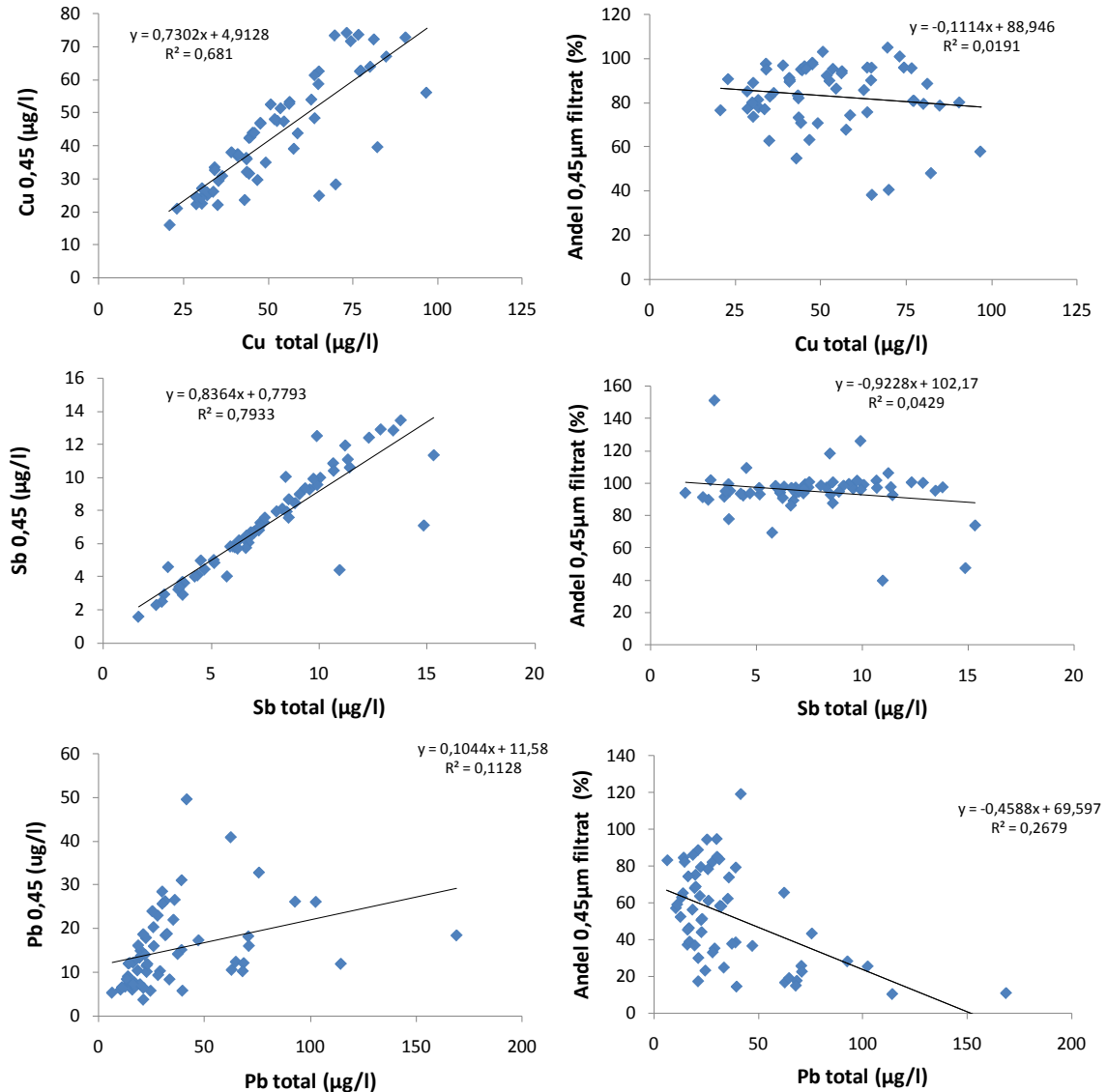
Typisk var at en høy andel av Pb-innholdet i bekken var bundet opp til partikler større enn 0,45 μm (47 % \pm 26) SD. Sb var i stor grad i løst form (95 % \pm 14 SD), eller bundet til partikler mindre enn 0,45 μm . Den største andelen av Cu var i den løste fraksjonen (82 % \pm 15 SD). Det var en god positiv korrelasjon mellom løst (0,45 μm fraksjon) og totalinnhold for Cu (Pearson rank korrelasjon, $r_p = 0.8252$, $p < 0.0001$) og Sb ($r_p = 0,8907$; $p < 0.0001$). Det betyr at andelen løst øker proporsjonalt med totalinnholdet i prøven. Det var også positiv sammenheng mellom løst og totalinnhold for Pb, ($r_p = 0,3358$; $p < 0.009$), men i motsetning til Cu og Sb var det også en signifikant negativ sammenheng mellom andelen løst Pb i forhold til totalinnhold (målt i prosent) og totalinnholdet ($r_p = -0,5176$; $p < 0.0001$) (Fig 3.3). Dette tyder på at i våre forsøk økte andelen partikulært bundet Pb med økende konsentrasjon i bekken og at partikulært bundet Pb derfor sannsynligvis mobiliseres ved nedbørsperioder gjennom, for eksempel, økt erosjon. Flere studier har vist at mobiliteten av Pb, i større grad enn Cu, er knyttet til mobiliteten av organisk materiale og binding til humussyrer (Grybos et al., 2007; Pedrot et al., 2008). Sammenhengen mellom partikulært materiale, løst organisk materiale og deres affinitet til metaller er komplekst. Heier et al (2010) viste at andelen løst organisk materiale i Larsmyrbekken øker ved høy vannføring. Dette kan ha sammenheng med pH som også går ned ved økende vannføring, noe som kan føre til at større humussyreaggregater dissosierer til mindre (Pedrot et al., 2010). En studie av Pedrot et al., (2010) viste at størrelsesfordelingen av løste humusstoffer er pH-avhengig og det ville derfor være interessant å se hvordan størrelsesfordelingen av forskjellig organisk materiale forandrer seg i bekken under episoder og hvordan dette korrelerer med metallkonsentrasjonen.



Figur 3.1 Figuren viser nedbør (mm) under forsøksperiodene sommeren og høsten 2008 stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ●— ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm). Nedbørsdata for den andre kampanjen, høsten 2008, er hentet fra Gardermoen.



Figur 3.2 Figuren viser nedbør (mm) under forsøksperiodene sommeren og høsten 2009 stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ● ISCO-data for totalt innhold ($\mu\text{g/l}$) av metaller i bekken. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).



Figur 3.3 Sammenhengen mellom totalinnhold av metaller (partikulært) og innhold i 0,45 µm-filtratet (løst) i innvannet til kolonnene for samtlige prøvetakninger i 2008, 2009 og 2010 (60 prøvetakninger). Figurene til høyre i bildet viser andel (i prosent) metall som funksjon av totalinnholdet. Andelen løst Pb synes å avta med økende totalkonsentrasjon i bekken.

3.2 Renseeffekt av filtermedier

Vanngjennomstrømningen gjennom kolonnene ble justert til ca 300 ml/min etter hver prøvetaking. Gjennomstrømningshastigheten gikk imidlertid ned mellom prøvetakingene slik at den gjennomsnittlige vanngjennomstrømningen ble lavere. Denne endringen skjer sannsynligvis på grunn av endringer i porøsiteten i filtermediene. Dette kan skyldes utfelling av partikler som kan være både organisk- og uorganisk materiale, og korrosjonsprosesser i filtermediet som påvirker porøsiteten. I Tabell 3.2 er det estimert en gjennomsnittlig vannmengdebelastning (l) for hvert av filtermediene. Alle verdiene er basert på et gjennomsnitt av tre kolonner med standardavvik. Verdt å merke seg fra pH-målingene er at pH i utvannet fra filtrene, med unntak av et par av filtermediene, gradvis sank mot bekkens normal-pH på drøyt 6. Høy pH i utvannet fra

filteret i forhold til bekkens naturlige pH er antatt å være uheldig for bekkens økosystem ettersom akvatiske organismer kan være følsomme for pH-forandringer (Grosell et al., 2006). I et aktivt filter vil det ofte forekomme redoksreaksjoner, for eksempel oksidasjon av jern, som vil kunne påvirke pH i utvannet. Det er blant annet dette som gir filteret egenskaper til å binde metaller og kan derfor være en uunngåelig bieffekt. Noen filtre inneholder kalkforbindelser som er basiske. Basisk miljø vil sannsynligvis gi bedre forhold for retensjon og utfelling av tungmetaller som Pb og Cu. Hvorvidt pH er av betydning bestemmes av om avrenningsvannet faktisk blir tilført et naturlig bekkesystem og hvor stort areal som blir påvirket nedstrøms av utvannet. Noen filtre vil også kunne gi en gjødslingseffekt av bekken. Dette gjelder spesielt filtre med høyt innhold av kalsium og fosfater som for eksempel hydroksoapatitt. Ettersom aktive filtersystemer ofte består av basiske fosfatkomponenter, som for eksempel beinmelprodukter og sementgranulater, vil man måtte gjøre en avveining av fordelene med å fjerne tungmetaller fra avrenningsvannet opp mot ulempene dette måtte medføre gjennom økt eutrofiering over et begrenset areal.

Karakteristisk for målingene var at bekkkonsentrasjonen av tungmetaller økte i perioder med nedbør og at renseeffektiviteten til filtrene for Cu og spesielt Pb økte i disse periodene. Årsakene til dette er uklart, men en årsak for Pb kan være at andelen partikulært bundet Pb syntes å øke under slike perioder (Fig. 3.3). For Sb var situasjonen mer sammensatt, men forsøkene tydet på at filtrene kapasitet for Sb er mindre enn for Cu og Pb. Mens konsentrasjonene av Cu og Pb i utvannet fra de beste filtrene ikke økte gjennom forsøksperioden så ble Sb konsentrasjonen i utvannet gradvis høyere uavhengig av konsentrasjonen i bekken. En av utfordringene som ligger i det å utvikle et effektivt filtermedium er, under vanlige omstendigheter, at Pb og Cu forekommer som kationer og Sb som anion i vannet. Elementene vil derfor bli holdt tilbake i filteret med forskjellige mekanismer.

Variasjonene i metallkonsentrasjonen i bekken kan få konsekvenser for beregningen av den prosentvise renseeffektiviteten til filtrene. Flere av våre resultater tyder på at renseeffektiviteten øker ved økende metallkonsentrasjon i bekken og omvendt; at den reduseres ved lave metallkonsentrasjoner. Dette kan bidra til en over- eller underestimering av filtrene renseegenskaper. For å kompensere for dette er det i resultattabellene vist metallkonsentrasjonen i vannet ut av filteret. Tabell 3.2 oppsummerer den gjennomsnittlige renseeffektiviteten for de ulike filtermediene, estimert total vannbelastning gjennom prøveperioden samt høyeste og laveste pH i utvannet. Nedenfor er en mer utfyllende beskrivelse av renseeffektiviteten til de forskjellige filtrene som ble testet.

Tabell 3.2 Gjennomsnittlig renseeffekt av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt ± SD (median)), med de forskjellige uttestede filterne, høyeste og laveste pH målt i utvannet fra filterne og estimert total vannbelastning (gjennomsnitt ± SD) gjennom kolonnene.

Renseeffektivitet	Cu (%)	Sb (%)	Pb (%)	pH	Vannbelastning (l)
Brimac (total)	83 ± 5 (83)	65 ± 17 (67)	83 ± 13 (87)	10,1 - 9,7	9400 ± 1400
Brimac (0,45)	79 ± 7,6 (80)	63 ± 15 (62)	75 ± 18 (81)		
Brimac + IOCO (total)	73 ± 16 (76)	-15 ± 59 (10)	82 ± 12 (83)	8,0 - 6,9	17000 ± 1000
Brimac + IOCO (0,45)	75 ± 11 (76)	-4 ± 54 (16)	75 ± 18 (81)		
Brimac + Olivin (total)	75 ± 14 (81)	52 ± 19 (57)	78 ± 14 (80)	9,9 - 7,6	17000 ± 2000
Brimac + Olivin (0,45)	77 ± 11 (80)	51 ± 20 (55)	71 ± 21 (74)		
Olivin + 2,5% Fe (total)	23 ± 27 (23)	-6 ± 81 (10)	59 ± 18 (62)	8,0 - 6,2	17000 ± 3000
Olivin + 2,5% Fe (0,45)	26 ± 34 (21)	-8 ± 89 (12)	29 ± 59 (52)		
Olivin + 5% Fe (total)	81 ± 4,7 (84)	36 ± 6,4 (35)	87 ± 4,1 (86)	9,0 - 8,2	11000 ± 2000
Olivin + 5% Fe (0,45)	84 ± 4,8 (85)	35 ± 5,9 (35)	88 ± 3,8 (91)		
Olivin + 2,5% FeOks (total)	38 ± 31 (34)	29 ± 31 (17)	62 ± 26 (64)	9,4 - 6,7	11000 ± 1000
Olivin + 2,5% FeOks (0,45)	37 ± 31 (30)	28 ± 32 (16)	49 ± 27 (51)		
Olivin + HA (total)	36 ± 23 (29)	15 ± 12 (15)	62 ± 17 (57)	8,3 - 6,5	12000 ± 1000
Olivin + HA (0,45)	41 ± 23 (36)	17 ± 10 (16)	75 ± 19 (79)		
Kemira (total)	58 ± 21 (57)	78 ± 12 (80)	69 ± 20 (74)	9,5 - 9,3	13000 ± 1000
Kemira (0,45)	59 ± 19 (62)	79 ± 12 (80)	66 ± 16 (69)		
Magnetitt (total)	12 ± 13 (11)	6,3 ± 7,6 (4,7)	39 ± 19 (32)	9,2 - 6,3	11000 ± 2000
Magnetitt (0,45)	3,9 ± 11 (4,1)	3,1 ± 6,0 (2,1)	17 ± 29 (15)		
Standard granulat (total)	44 ± 25 (37)	13 ± 22 (4,5)	67 ± 24 (68)	11,6 - 10,4	19000 ± 2700
Standard granulat (0,45)	46 ± 19 (40)	10 ± 24 (4,0)	76 ± 13 (78)		
Jerngranulat (total)	51 ± 17 (47)	1,5 ± 29 (1,6)	78 ± 13 (81)	10,8 - 8,6	18000 ± 1300
Jerngranulat (0,45)	49 ± 18 (44)	-3 ± 32 (-1,8)	79 ± 12 (79)		

Tabell 3.3 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt \pm SD (median)) med Brimac beinmel som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) i prøveperioden og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet.

Filter		Cu	Sb	Pb
4. aug - 4. sep 2008	Innvann ($\mu\text{g/l}$)	65 \pm 12 (65)	9,9 \pm 2,7 (9,5)	47 \pm 22 (39)
	0,45 um ($\mu\text{g/l}$)	52 \pm 16 (47)	8,7 \pm 2,4 (8,1)	23 \pm 11 (19)
	ISCO ($\mu\text{g/l}$)	58 \pm 16 (55)	8,7 \pm 2,2 (8,9)	34 \pm 13 (31)
Brimac (total)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	10 \pm 2,3 (10)	3,1 \pm 1,0 (3,5)	6,4 \pm 3,5 (5,2)
Brimac (0,45)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	10 \pm 3,1 (9,2)	3,0 \pm 0,9 (3,1)	5,0 \pm 5,0 (3,3)
Brimac (total)	Rensing (%)	83 \pm 5 (83)	65 \pm 17 (67)	83 \pm 13 (87)
Brimac (0,45)	Rensing (%)	79 \pm 7,6 (80)	63 \pm 15 (62)	75 \pm 18 (81)
Brimac	Partikulært (%)	7,2 \pm 16 (13)	0,83 \pm 13 (2,6)	36 \pm 23 (42)
Innvann	Partikulært (%)	21 \pm 20 (19)	8,6 \pm 25 (3,4)	46 \pm 31 (57)

3.2.1 Brimac

Brimac beinmel ble testet ut i tre forskjellige varianter. Brimac alene, samt innblanding med olivin som fyllmasse og IOCO for å se om renseeffektiviteten ble forandret. Brimac alene hadde en gjennomsnittlig renseeffektivitet på ca 80 % for Pb og Cu og drøyt 60 % for Sb (Tabell 3.3). Renseeffektiviteten, i forhold til totalinnhold, for Pb og Cu ble ikke redusert gjennom prøveperioden, mens renseeffektiviteten for Sb ble gradvis signifikant dårligere ($r_p = -0,9363$; $p < 0.0001$) gjennom forsøksperioden (Fig 3.4). Et viktig poeng er ikke bare den totale renseeffektiviteten til et filter, men konsentrasjonen av metallene ut av filteret. Gjennomsnittlig konsentrasjon av utvannet ved bruk av Brimac var 10,2 $\mu\text{g/l}$ (\pm 2,4 SD), 3,1 $\mu\text{g/l}$ (\pm 1,1 SD) og 6,1 $\mu\text{g/l}$ (\pm 3,2 SD) for henholdsvis Cu, Sb og Pb. Til tross for betydelig forbedring av metallinnholdet i utvannet, overskrider konsentrasjonen av Cu fortsatt myndighetenes akseptkriterier som er på 3 $\mu\text{g/l}$ (SFT, 2007; Lydersen et al., 2002). For Sb er det ingen særskilt akseptkriterie, men man tar som utgangspunkt i drikkevannsnormen på 5 $\mu\text{g/l}$. En faktor som sier noe om hvordan metaller i vannet adsorberes av filteret er andelen av partikulært bundet metall i filtratet og hvordan dette forholdet varierer over tid. For Brimac var det ingen signifikant forandring i dette gjennom forsøksperioden hvilket kan bety at reaktiviteten til filteret ble opprettholdt. En viktig faktor er kapasiteten til filteret og om man får gjennomslag av adsorbent metall. Ved avslutningen av forsøksperioden ble vanngjennomstrømningen i kolonna økt mellom 2 og 5 ganger (600-1500 ml/min) samtidig som det ble tatt vannprøver ut av kolonna som funksjon av tid. Det var ikke noe som tydet på at renseeffektiviteten avtok, eller at noen av de aktuelle metallene slo igjennom (Fig 3.5). Dette tyder på at filtermaterialet har høy kapasitet for adsorpsjon av metaller og at man kan kjøre ganske store volum vann gjennom kolonna per tidsenhet.

Dette produktet er imidlertid relativt kostbart i forhold til en del andre produkter vi har testet ut og det ble tilsatt olivin som fyllmasse til beinmelet for å se om produktet beholdt sin renseeffektivitet. Renseeffektiviteten for Cu og Pb var tilnærmet den samme, men den gikk litt ned for Sb (Tabell 3.4). Dette tyder på at filtermediet har en ganske stor kapasitet. Denne kampanjen varte i nesten to måneder. Det var imidlertid en svak, men signifikant, nedgang i andelen partikulært bundet Cu ($r_p = -0,6601$; $p < 0,01$) og Pb ($r_p = -0,7322$; $p < 0,003$) i filtratet som kan tyde på at reaktiviteten til filteret ble lavere. Dette påvirket ikke den total renseevnen hvilket kan tyde på at filteret mer effektivt holdt tilbake partikulært materiale. Dette kan skyldes at partikler i vannet over tid vil tette porer i filteret slik at partikkelfiltreringen bedres over tid. Verdt å legge merke til var en periode uten vesentlig nedbør der metallkonsentrasjonen i bekken var lav og renseeffektiviteten til filtrene gradvis avtok for så å stige igjen ved neste nedbørsperiode (Fig 3.6). Spesielt gikk renseeffektiviteten av Pb opp under nedbørsperioder. Som for Brimac alene avtok renseeffektiviteten for Sb med en gradvis økning av Sb-konsentrasjonen i utvannet. Gjennomsnittlig konsentrasjon av utvannet ved bruk av en blanding av Brimac og olivin var 9,5 µg/l ($\pm 2,9$ SD), 3,4 µg/l ($\pm 1,7$ SD) og 4,0 µg/l ($\pm 2,6$ SD) for henholdsvis Cu, Sb og Pb.

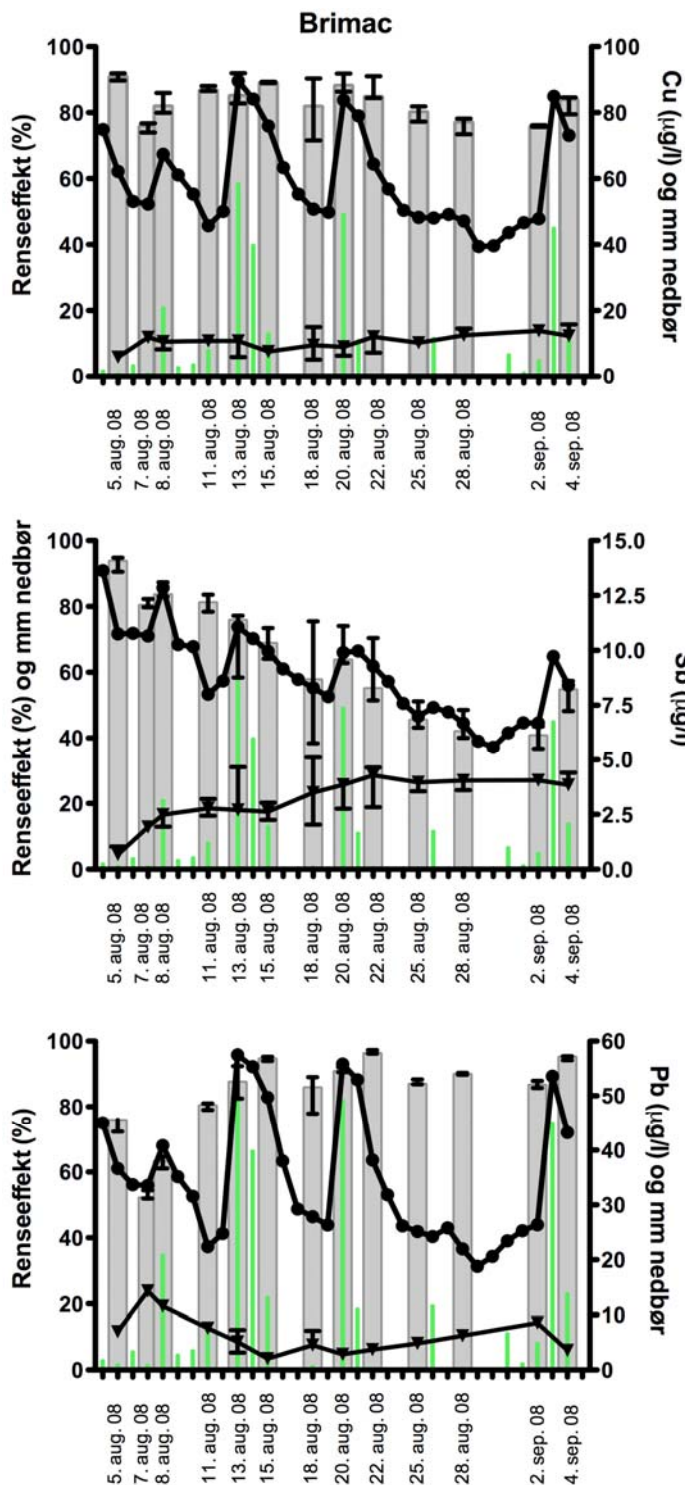
Tabell 3.4 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt \pm SD (median)) med Brimac beinmel blandet med IOCO og olivinsand som kolonnematerial, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) i prøveperioden og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet.

Filter		Cu	Sb	Pb
1. okt - 31. okt 2008	Innvann (µg/l)	43 \pm 6,3 (44)	6,6 \pm 0,5 (6,6)	23 \pm 6,0 (23)
	0,45 µm (µg/l)	39 \pm 7,5 (37)	6,0 \pm 0,6 (6,0)	16 \pm 5,6 (15)
	ISCO (µg/l)	39 \pm 6,3 (38)	6,8 \pm 0,9 (6,7)	23 \pm 4,6 (23)
Brimac + IOCO (total)	Utvann (µg/l)	11 \pm 3,5 (12)	7,0 \pm 2,2 (7,4)	3,4 \pm 2,4 (2,6)
Brimac + IOCO (0,45)	Utvann (µg/l)	8,7 \pm 3,9 (8,6)	6,4 \pm 2,5 (7,0)	1,7 \pm 0,8 (1,4)
Brimac + Olivin (total)	Utvann (µg/l)	9,5 \pm 2,9 (9,7)	3,4 \pm 1,7 (4,2)	3,4 \pm 2,6 (2,9)
Brimac + Olivin (0,45)	Utvann (µg/l)	7,5 \pm 1,8 (8,1)	3,5 \pm 1,9 (4,5)	2,0 \pm 1,0 (1,6)
Brimac + IOCO (total)	Rensing (%)	73 \pm 16 (76)	-15 \pm 59 (10)	82 \pm 12 (83)
Brimac + IOCO (0,45)	Rensing (%)	75 \pm 11 (76)	-4 \pm 54 (16)	75 \pm 18 (81)
Brimac + Olivin (total)	Rensing (%)	75 \pm 14 (81)	52 \pm 19 (57)	78 \pm 14 (80)
Brimac + Olivin (0,45)	Rensing (%)	77 \pm 11 (80)	51 \pm 20 (55)	71 \pm 21 (74)
Brimac + IOCO	Partikulært (%)	19 \pm 23 (13)	10 \pm 15 (5,3)	42 \pm 22 (40)
Innvann	Partikulært (%)	18 \pm 13 (19)	1,7 \pm 17 (2,8)	51 \pm 26 (52)
Brimac + olivin	Partikulært (%)	16 \pm 20 (8,7)	1,4 \pm 11 (2,9)	41 \pm 21 (39)
Innvann	Partikulært (%)	18 \pm 13 (19)	1,7 \pm 17 (2,8)	51 \pm 26 (52)

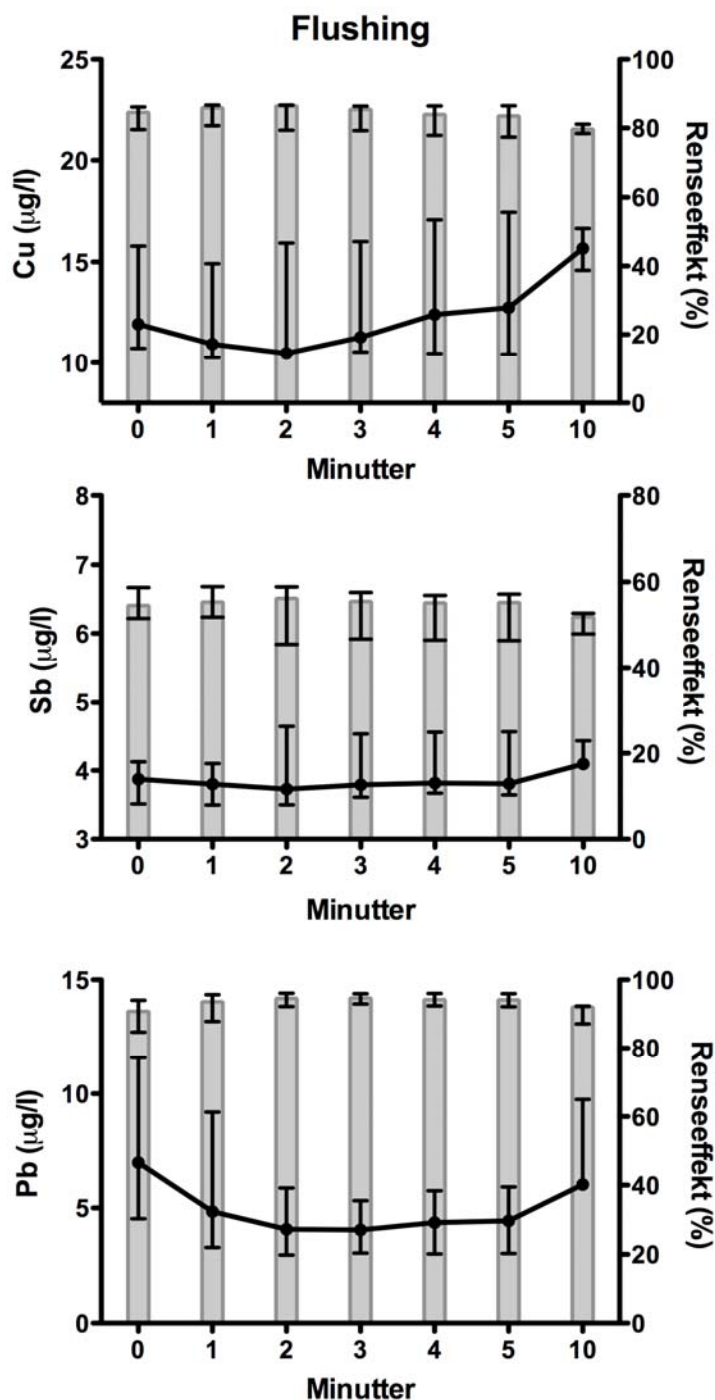
Det er tidligere vist at jernprodukter kan øke de adsorberende egenskapene for Sb. Strømseng et al., (2008) viste at et produkt med såkalt jernoksidbelagt olivin renset Sb med god effektivitet. For å se om vi kunne øke renseeffektiviteten av Sb blandet vi IOCO fra Sibelco og Brimac (Fig 3.5). Denne blandingen gav imidlertid ingen rensing av Sb. Dette var uventet og kan kanskje tyde på at produktet forandrer egenskapene til beinmelet. pH lå gjennomgående litt lavere med dette filteret. Renseeffektiviteten av Pb og Cu lå på mellom 70 og 80 % (tabell 3.4). Gjennomsnittlig konsentrasjon av utvannet ved bruk av en blanding av Brimac og IOCO var 10,7 µg/l ($\pm 3,5$ SD),

7,0 µg/l ($\pm 2,2$ SD) og 3,4 µg/l ($\pm 2,4$ SD) for henholdsvis Cu, Sb og Pb. Også med denne blandingen ble andelen partikulært bundet Pb og Cu i filtratet redusert over tid uten at det fikk konsekvenser for den totale renseseffekten.

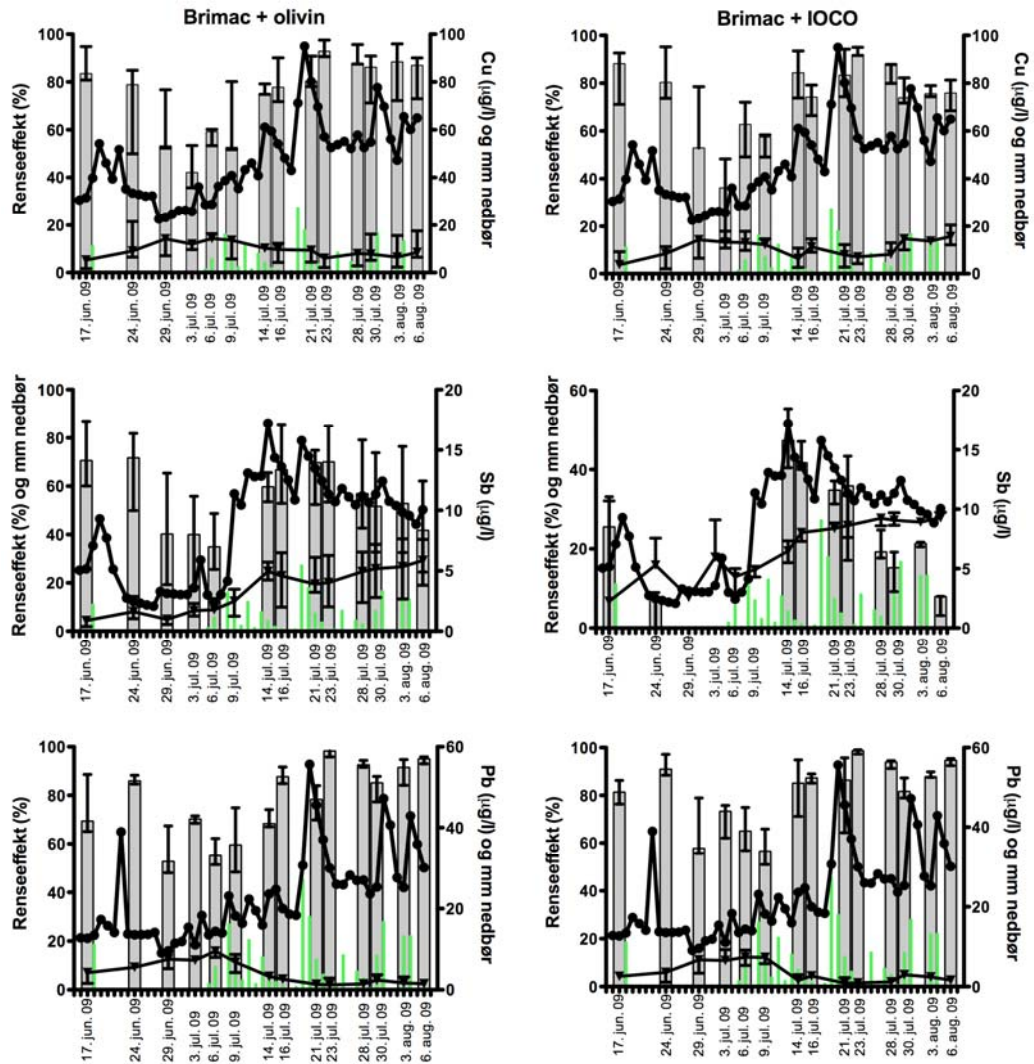
Brimac er en type beinmel som er termisk aktivert og er en kombinasjon av karbon (9-11 %), hydroksyapatitt (70-76 %) og kalsiumkarbonat (7-9 %). Utlekking av fosfatholdig hydrokseyapatitt fra filteret kan i teorien gi en gjødslingseffekt. Dette er noe man bør ha i tanken ved bruk av et slikt filter. Videre var pH i utvannet relativt høy noe som også kan ha en effekt på akvatiske organismer og planter i nærheten av filterutløpet. Man må uansett ta i betraktning at vannkjemien i utvannet fra et filter vil være forskjellig fra innvannet. En vesentlig eutrofiering av vannmasser nedstrøms et filteroppsett vil være regnet som negativt.



Figur 3.4 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken av Brimac brent beinmel. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).



Figur 3.5 Figuren viser renseeffekt av filtermediet og konsentrasjon av metaller i utvannet fra kolonna etter gjennomskylning av vann gjennom kolonna som funksjon av tid. Vanngjennomstrømningen i kolonna ble økt mellom 2 og 5 ganger (600-1500 ml/min). ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken av Brimac brent beinmel. ● Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret.



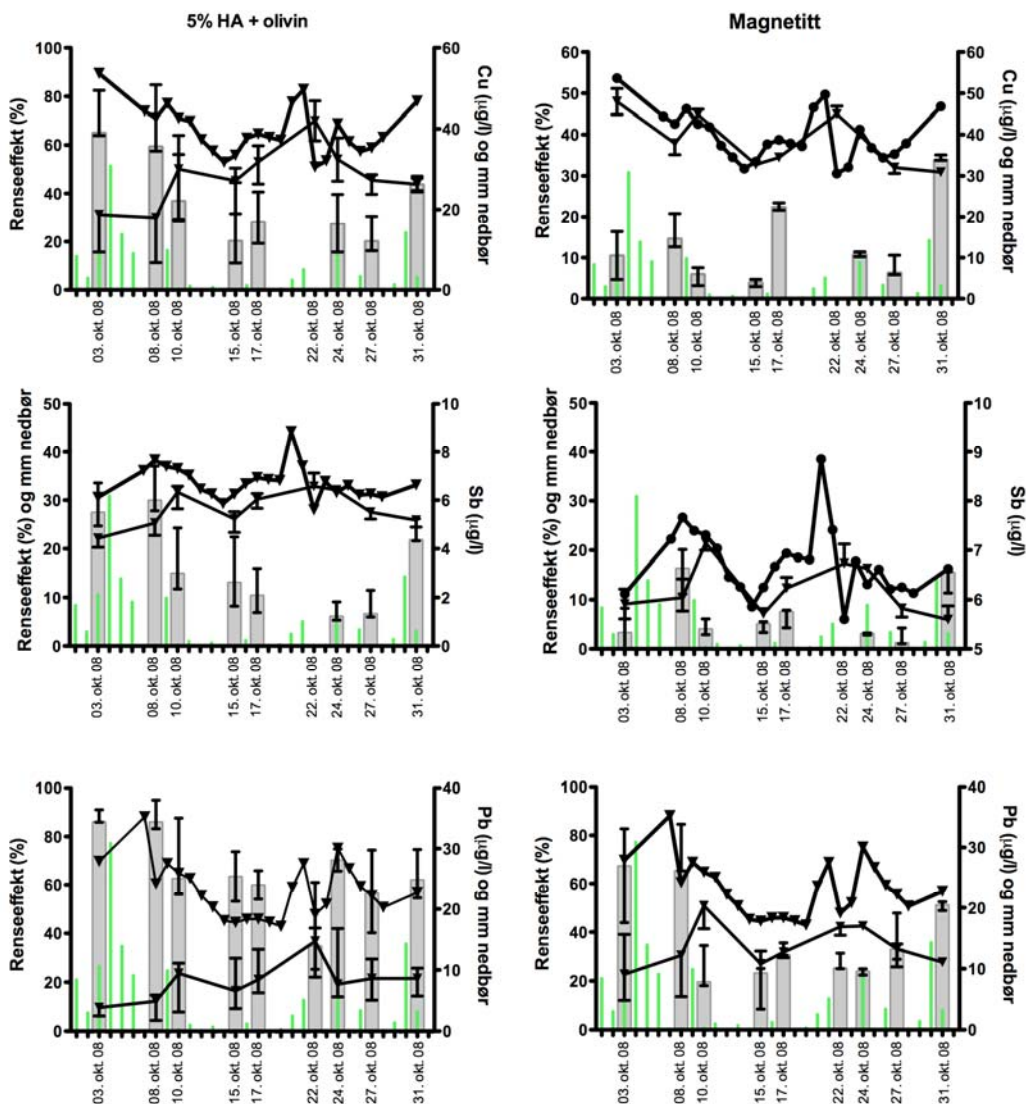
Figur 3.6 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken med Brimac brent beinmel blandet sammen med olivin og jernbehandlet olivin (IOCO). ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).

3.2.2 Olivin + HA

Produkter med hydroksoapatitt (HA) har tidligere vist seg effektivt for å fjerne metallforurensinger (Larson et al 2005). I dette forsøket ble det tilsatt HA-pulver sammen med olivinsand. Dette viste seg å være lite egnet som aktivt materiale i et filtermedium ettersom HA-pulveret løste seg ut i vannet og rant ut av kolonna (Tabell 3.5). Filteret hadde noe effekt i starten av forsøket for Cu og Pb, men mistet all effekt i løpet av forsøksperioden og bidro etter hvert til å mobilisere metaller (Fig 3.7). Effekten kan sannsynligvis tilregnes olivin som filter alene. Brent beinmel som beskrevet ovenfor har en høy andel av HA og mange studier har vist at HA kan være et effektivt adsorpsjonsmiddel for mange elementer (Hettiarachchi og Pierzynski, 2004). Det er grunn til å tro at HA i mer granulert, mindre løselig form kan ha en effekt. En ulempe ved å benytte HA er at det kan ha en gjødslingseffekt på vannet og bidra til eutrofiering.

Tabell 3.5 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt ± SD (median)) med olivinsand blandet med 5 % hydroksoapatitt som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet.

Filter		Cu	Sb	Pb
1. okt - 31. okt 2008	Innvann	43 ± 6,3 (44)	6,6 ± 0,5 (6,6)	23 ± 6,0 (23)
	0,45 um	39 ± 7,5 (37)	6,0 ± 0,6 (6,0)	16 ± 5,6 (15)
	ISCO	39 ± 6,3 (38)	6,8 ± 0,9 (6,7)	23 ± 4,6 (23)
Olivin + HA (total)	Utvann (µg/l)	43 ± 6,3 (44)	6,6 ± 0,5 (6,6)	23 ± 6,0 (23)
Olivin + HA (0,45)	Utvann (µg/l)	39 ± 7,5 (37)	6,2 ± 0,6 (6,0)	16 ± 5,6 (15)
Olivin + HA (total)	Rensing (%)	36 ± 23 (29)	15 ± 12 (15)	62 ± 17 (57)
Olivin + HA (0,45)	Rensing (%)	41 ± 23 (36)	17 ± 10 (16)	75 ± 19 (79)
Olivin + 5% HA	Partikulært (%)	20 ± 7,7 (21)	7,8 ± 1,7 (7,7)	59 ± 13 (61)
Innvann	Partikulært (%)	11 ± 13 (4,9)	5,5 ± 4,2 (3,6)	30 ± 17 (25)



Figur 3.7 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken med 5 % hydroksyapatitt i olivin og magnetitt. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).

3.2.3 Magnetitt

Magnetitten hadde ingen renseeffekt for noen av metallene (Tabell 3.6., Fig 3.8). Magnetitt er et jernoksidmineral og burde i teorien hatt effekt. En årsak til den manglende effekten kan være at partikkelstørrelsen i filteret var for stor og/eller at jernmineralet er i en inert form som ikke er reaktivt. En interessant observasjon var at filtratet hadde en svært lav andel partikulært bundet Pb og Cu i forhold til innvannet, hhv 2,7 % ± 1,9 og 9,0 % ± 3,5 (Tabell 3.6). Gjennomsnittlig andel partikulært bundet Pb og Cu i filtratene lå på hhv 16 % ± 15 og 44 % ± 22. Innvannet hadde en gjennomsnittlig andel partikulært bundet Pb og Cu i hhv 17 % ± 15 og 47 % ± 26.

Det betyr at magnetitten kun holdt tilbake partikkelbundet metall og lot den løste fraksjonen slippe gjennom.

Tabell 3.6 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt \pm SD (median)) med magnetitt som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet

Filter		Cu	Sb	Pb
1. okt - 31. okt 2008	Innvann	43 \pm 6,3 (44)	6,6 \pm 0,5 (6,6)	23 \pm 6,0 (23)
	0,45 um	39 \pm 7,5 (37)	6,0 \pm 0,6 (6,0)	16 \pm 5,6 (15)
	ISCO	39 \pm 6,3 (38)	6,8 \pm 0,9 (6,7)	23 \pm 4,6 (23)
Magnetitt (total)	Utvann (μ g/l)	38 \pm 5,6 (37)	6,2 \pm 0,6 (6,1)	13 \pm 3,4 (12)
Magnetitt (0,45)	Utvann (μ g/l)	37 \pm 5,6 (37)	6,0 \pm 0,6 (5,9)	12 \pm 3,4 (11)
Magnetitt (total)	Rensing (%)	12 \pm 13 (11)	6,3 \pm 7,6 (4,7)	39 \pm 19 (32)
Magnetitt (0,45)	Rensing (%)	3,9 \pm 11 (4,1)	3,1 \pm 6,0 (2,1)	17 \pm 29 (15)
Magnetitt	Partikulært (%)	2,7 \pm 1,9 (1,8)	2,3 \pm 1,9 (2,6)	9,0 \pm 3,5 (9,6)
Innvann	Partikulært (%)	11 \pm 13 (4,9)	5,5 \pm 4,2 (3,6)	30 \pm 17 (25)

3.2.4 Olivin + Fe⁰

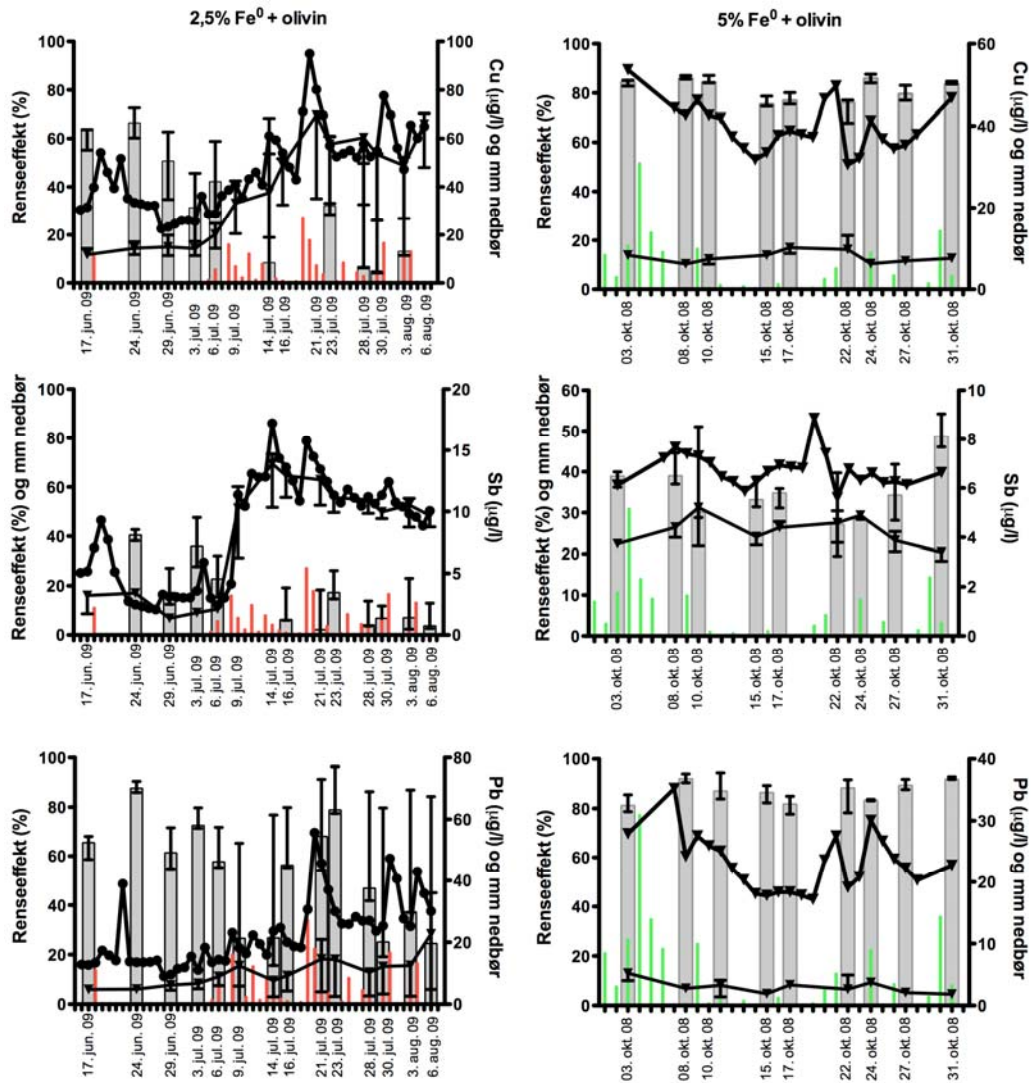
Jernpulver ble blandet med olivin på to forskjellige måter. I det første forsøket ble jernpulver i to forskjellige mengdeforhold (2,5 % og 5 % v.v.) blandet inn i olivinsanden og overført til kolonnene. Tanken er at jernet skal oksideres av oksygenet i vannet når det går igjennom kolonna. Olivinet med 5 % jern hadde en gjennomsnittlig renseeffekt av Cu og Pb på hhv ca 80 og 85 %. Dette var vesentlig bedre rensing enn med 2,5 % Fe som gav en gjennomsnittlig renseeffekt på hhv ca 20 og 60 % for Cu og Pb (Tabell 3.7, Fig 3.8). Dette viser at mengden jern i filteret er viktig for renseeffektiviteten. Filteret var mindre godt egnet til å fjerne Sb, men også her var filteret med 5 % Fe mer effektivt. Et problem med et slikt filter er at når Fe oksideres vil det utvide seg. Dette medfører at filteret pakker seg sammen til harde klumper og at den hydrauliske kapasiteten blir redusert. Vi lot derfor, i et tredje forsøk, jernet ruste inn i olivinen på forhånd i en mengde av ca 2,5 % (vektbasis) i en sementblander før vi la filteret på kolonna. Da unngikk vi at kolonna tettet seg i løpet av forsøksperioden. Renseeffektiviteten til dette filteret av Cu of Pb var tilsvarende som for filteret med 2,5 % Fe uten forbehandling (Tabell 3.8, Fig 3.9). Renseeffektiviteten for Sb var noe bedre. Kapasiteten til dette filteret syntes liten ettersom renseeffektiviteten avtok raskt gjennom prøveperioden. Et mer effektivt filter vil sannsynligvis oppnås ved å øke mengde jern, eller ved å oksidere materialet over en lengre tid slik at det oppnås mer jernoksid.

Tabell 3.7 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45 µm filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt ± SD (median)) med olivinsand blandet med hhv 2,5 % og 5 % (høsten 2009) elementært jern som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet

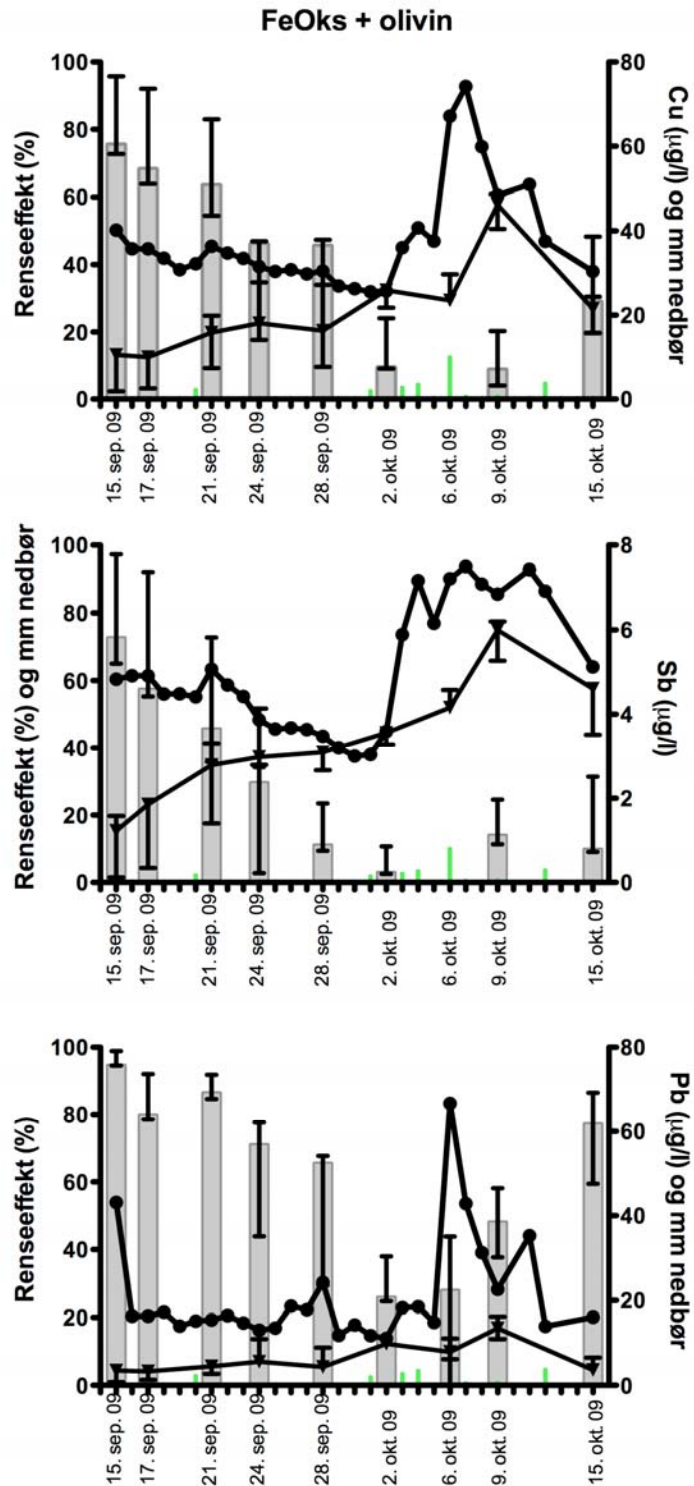
Filter		Cu	Sb	Pb
1. okt - 31. okt 2008	Innvann (µg/l)	43 ± 6,3 (44)	6,6 ± 0,5 (6,6)	23 ± 6,0 (23)
	0,45 µm (µg/l)	39 ± 7,5 (37)	6,0 ± 0,6 (6,0)	16 ± 5,6 (15)
	ISCO (µg/l)	39 ± 6,3 (38)	6,8 ± 0,9 (6,7)	23 ± 4,6 (23)
Olivin + 5% Fe (total)	Utvann (µg/l)	7,9 ± 1,6 (7,5)	4,2 ± 0,5 (4,3)	3,0 ± 1,0 (2,9)
Olivin + 5% Fe (0,45)	Utvann (µg/l)	6,1 ± 1,2 (5,6)	4,0 ± 0,5 (4,2)	1,9 ± 0,8 (1,9)
Olivin + 5% Fe (total)	Rensing (%)	81 ± 4,7 (84)	36 ± 6,4 (35)	87 ± 4,1 (86)
Olivin + 5% Fe (0,45)	Rensing (%)	84 ± 4,8 (85)	35 ± 5,9 (35)	88 ± 3,8 (91)
Olivin + 5% Fe	Partikulært (%)	23 ± 10 (22)	4,5 ± 2,9 (3,6)	39 ± 12 (36)
Innvann	Partikulært (%)	11 ± 13 (4,9)	5,5 ± 4,2 (3,6)	30 ± 17 (25)
17. jun - 6. august 2009	Innvann	46 ± 17 (43)	8,2 ± 4,8 (10)	23 ± 15 (20)
	0,45 µm	39 ± 17 (36)	7,9 ± 4,6 (10)	9,3 ± 5,7 (6,4)
	ISCO	46 ± 17 (44)	8,9 ± 6,9 (10)	22 ± 12 (18)
Olivin + 2,5% Fe (total)	Utvann (µg/l)	36 ± 17 (42)	7,8 ± 4,4 (10)	9,1 ± 4,3 (8,1)
Olivin + 2,5% Fe (0,45)	Utvann (µg/l)	31 ± 20 (35)	7,7 ± 4,4 (9,4)	5,6 ± 3,6 (5,8)
Olivin + 2,5% Fe (total)	Rensing (%)	23 ± 27 (23)	-6 ± 81 (10)	59 ± 18 (62)
Olivin + 2,5% Fe (0,45)	Rensing (%)	26 ± 34 (21)	-8 ± 89 (12)	29 ± 59 (52)
Olivin + 2,5% Fe	Partikulært (%)	22 ± 23 (13)	2,5 ± 5,9 (1,1)	42 ± 26 (40)
Innvann	Partikulært (%)	18 ± 13 (19)	1,7 ± 17 (2,8)	51 ± 26 (52)

Tabell 3.8 Gjennomsnittlig renseeffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt ± SD (median)) med olivinsand blandet med 2,5 % elementært jern rustet inn i olivinsanden som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet.

Filter		Cu	Sb	Pb
17. sept - 15. okt 2009	Innvann	35 ± 8,9 (31)	4,6 ± 1,1 (4,4)	24 ± 18 (17)
	0,45 µm	30 ± 8,6 (26)	4,4 ± 1,1 (4,0)	8,6 ± 2,9 (7,7)
	ISCO	37 ± 12 (34)	4,9 ± 1,4 (4,6)	20 ± 12 (16)
Olivin + 2,5% FeOks (total)	Utvann (µg/l)	21 ± 11 (21)	3,2 ± 1,5 (3,3)	6,4 ± 3,6 (5,8)
Olivin + 2,5% FeOks (0,45)	Utvann (µg/l)	19 ± 12 (17)	3,1 ± 1,5 (3,1)	4,5 ± 3,7 (3,5)
Olivin + 2,5% FeOks (total)	Rensing (%)	38 ± 31 (34)	29 ± 31 (17)	62 ± 26 (64)
Olivin + 2,5% FeOks (0,45)	Rensing (%)	37 ± 31 (30)	28 ± 32 (16)	49 ± 27 (51)
Olivin + 2,5% FeOks	Partikulært (%)	13 ± 7,9 (16)	3,5 ± 2,6 (2,3)	34 ± 17 (38)
Innvann	Partikulært (%)	15 ± 8,8 (17)	3,7 ± 5,5 (4,9)	55 ± 17 (54)



Figur 3.8 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken med hhv 2,5 og 5 % elementært Fe-pulver blandet inn i olivin. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).



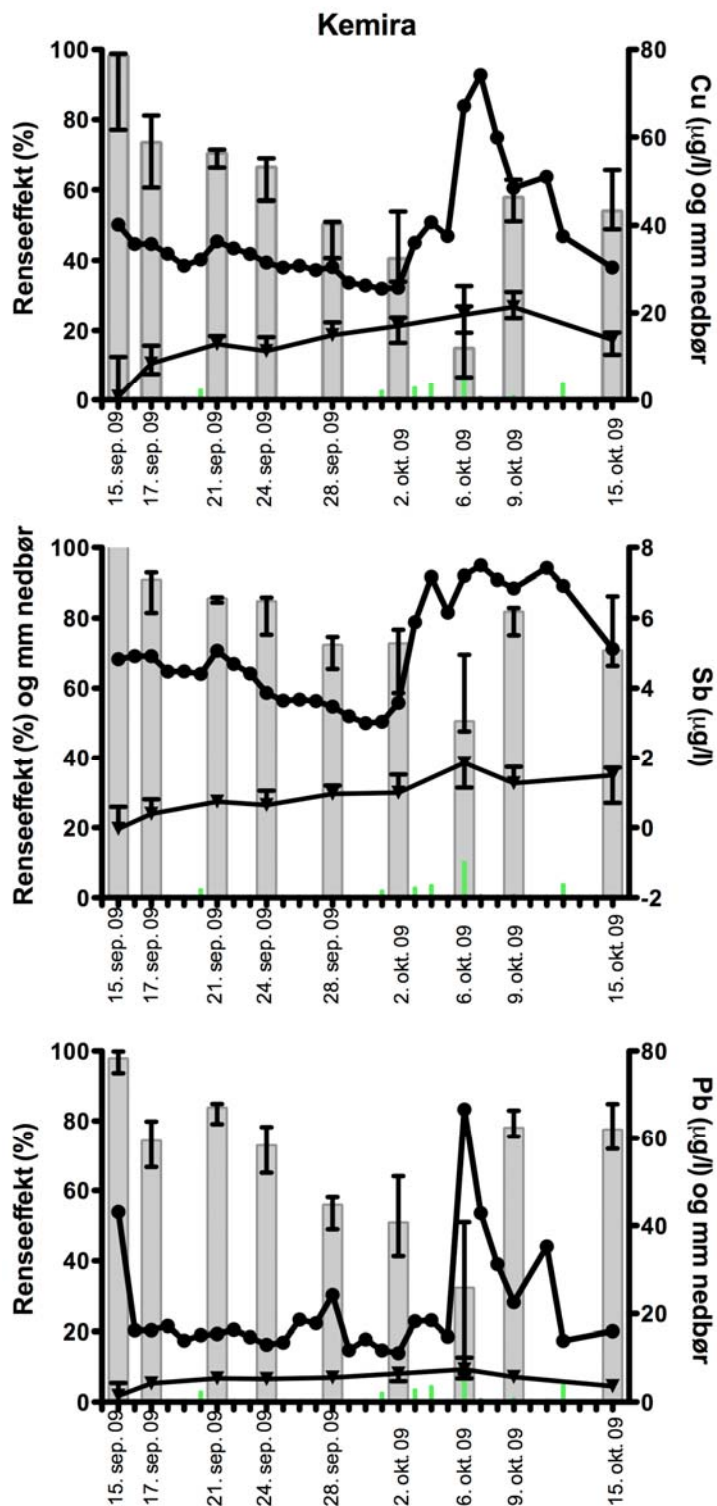
Figur 3.9 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken av 2,5 % Fe rustet inn i olivin. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).

3.2.5 Kemira jernhydroksid

Kemira jernhydroksid er et amorft jernprodukt som i preliminære undersøkelser på Terningmoen på Elverum har vist seg som et effektivt rensefilter (Roger Roseth Bioforsk pers. med.). I vårt forsøk var dette produktet det mest effektive filtermediet for Sb med en gjennomsnittlig renseseffektivitet på ca 80 % (Tabell 3.9, Fig 3.10). Renseseffektiviteten for Cu og Pb var dårligere enn med Brimac med hhv ca 60 % og 70 %. Det var en svak, men signifikant, reduksjon i renseseffektiviteten over tid av Cu og Sb. Dette kan skyldes i overveiende grad at renseseffektiviteten synes å avta i perioder med lite nedbør og lav vannstand i bekken. I slutten av testperioden kom det nedbør og renseseffektiviteten økte parallelt. Hvorvidt dette skyldes at metallene er i en mer reaktiv form under nedbørsperioder, eller om en større andel av metallene er partikulært bundet og derfor mer effektivt fanges opp av filteret er ikke kjent. Det var også en signifikant nedgang i andelen partikulært bundet Cu ($r_p = -0,7333$; $p < 0.02$), Pb ($r_p = -0,8424$; $p < 0.004$) og Sb ($r_p = -0,9569$; $p < 0.0001$) i filtratet som kan tyde på at reaktiviteten til filteret avtok. Gjennomsnittlig konsentrasjon av utvannet ved bruk av Kemira var 13,8 µg/l ($\pm 5,3$ SD), 1,0 µg/l ($\pm 0,5$ SD) og 5,2 µg/l ($\pm 1,7$ SD) for henholdsvis Cu, Sb og Pb. Med unntak for Cu er dette innenfor myndighetenes akseptkriterier.

Tabell 3.9 Gjennomsnittlig renseseffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt \pm SD (median)) med Kemira jernhydroksid som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45µm filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet

Filter		Cu	Sb	Pb
17. sept - 15. okt 2009	Innvann	35 \pm 8,9 (31)	4,6 \pm 1,1 (4,4)	24 \pm 18 (17)
	0,45 µm	30 \pm 8,6 (26)	4,4 \pm 1,1 (4,0)	8,6 \pm 2,9 (7,7)
	ISCO	37 \pm 12 (34)	4,9 \pm 1,4 (4,6)	20 \pm 12 (16)
Kemira (total)	Utvann (µg/l)	14 \pm 5,3 (13)	1,0 \pm 0,5 (1,1)	5,1 \pm 1,7 (5,5)
Kemira (0,45)	Utvann (µg/l)	11 \pm 5,0 (12)	0,9 \pm 0,5 (0,9)	2,8 \pm 1,2 (2,6)
Kemira (total)	Rensing (%)	58 \pm 21 (57)	78 \pm 12 (80)	69 \pm 20 (74)
Kemira (0,45)	Rensing (%)	59 \pm 19 (62)	79 \pm 12 (80)	66 \pm 16 (69)
Kemira	Partikulært (%)	19 \pm 7,2 (19)	14 \pm 7,8 (12)	46 \pm 15 (49)
Innvann	Partikulært (%)	15 \pm 8,8 (17)	3,7 \pm 5,5 (4,9)	55 \pm 17 (54)



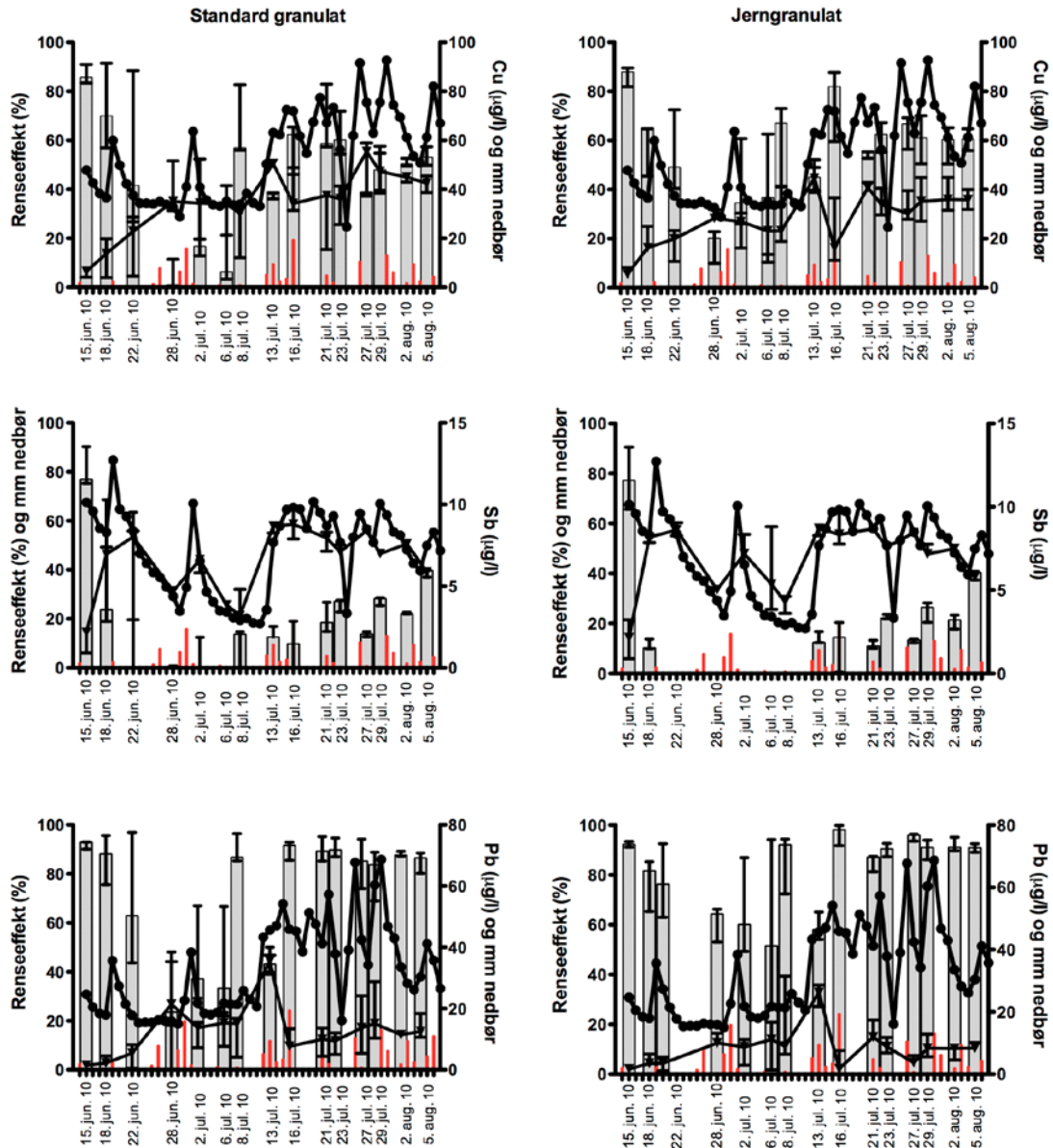
Figur 3.10 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken med Kemira jernhydroksid. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).

3.2.6 Olivingranulat fra Sibelco

Olivingranulatene levert av Sibelco, tidligere NCM, hadde ingen renseseffekt av Sb, moderat renseseffekt av Cu og brukbar renseseffekt av Pb (Tabell 3.10, Fig 3.11). Verdt å merke seg er perioden i slutten av juni der lite eller ingen rensing ble observert. Dette var en periode med lite nedbør og lav vannføring. Dette kan skyldes forholdet mellom løst og partikulært bundet metall, lavere metallkonsentrasjon i bekken som gir kortere kontakttid mellom metall og filter, eller som tidligere nevnt i rapport av Strømseng et al., (2008) at det er færre reaktive former for metaller i bekken ved lav vannstand utenom episodiske hendelser. Sannsynligvis er det en kombinasjon av alle tre forklaringsmodellene.

Tabell 3.10 Gjennomsnittlig renseseffekt (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) av Cu, Sb og Pb (gjennomsnitt \pm SD (median)) med olivingranulat som kolonnemateriale, metallkonsentrasjonen i bekken (ISCO) og i innvannet (totalinnhold og filtrert gjennom 0,45um filter) i prøveperioden, og andel partikulært bundet metall i filtratet sammenlignet med innvannet

Filter		Cu	Sb	Pb
15. jun - 5. aug 2010	Innvann ($\mu\text{g/l}$)	62 \pm 20 (64)	7,5 \pm 2,1 (8)	54 \pm 44 (36)
	0,45 um ($\mu\text{g/l}$)	50 \pm 16 (48)	7,2 \pm 2,1 (7,5)	18 \pm 7,9 (17)
	ISCO ($\mu\text{g/l}$)	53 \pm 18 (49)	7,2 \pm 2,8 (7,6)	32 \pm 16 (29)
Standard granulat (total)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	33 \pm 13 (34)	6,3 \pm 2,0 (6,4)	13 \pm 8,3 (12)
Standard granulat (0,45)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	26 \pm 11 (25)	6,1 \pm 2,0 (6,5)	4,2 \pm 2,3 (4,3)
Jerngranulat (total)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	29 \pm 10 (29)	6,9 \pm 1,9 (7,5)	8,9 \pm 6,1 (8,5)
Jerngranulat (0,45)	Utvann ($\mu\text{g/l}$)	25 \pm 9,3 (23)	6,9 \pm 1,9 (7,5)	3,6 \pm 2,1 (3,9)
Standard granulat (total)	Rensing (%)	44 \pm 25 (37)	13 \pm 22 (4,5)	67 \pm 24 (68)
Standard granulat (0,45)	Rensing (%)	46 \pm 19 (40)	10 \pm 24 (4,0)	76 \pm 13 (78)
Jerngranulat (total)	Rensing (%)	51 \pm 17 (47)	1,5 \pm 29 (1,6)	78 \pm 13 (81)
Jerngranulat (0,45)	Rensing (%)	49 \pm 18 (44)	-3 \pm 32 (-1,8)	79 \pm 12 (79)
Standard granulat	Partikulært (%)	21 \pm 9,5 (19)	2,4 \pm 1,8 (2,0)	63 \pm 10 (61)
Innvann	Partikulært (%)	17 \pm 16 (14)	4,8 \pm 6,1 (3,6)	50 \pm 28 (49)
Jerngranulat	Partikulært (%)	15 \pm 8,8 (13)	1,0 \pm 1,5 (0,7)	56 \pm 12 (54)
Innvann	Partikulært (%)	17 \pm 16 (14)	4,8 \pm 6,1 (3,6)	50 \pm 28 (49)



Figur 3.11 Figuren viser renseeffekt av filtermediet stilt sammen med konsentrasjon av metaller i bekken. ■ Renseeffekt (median ± maks og min) av totalt innhold av metaller i bekken med hhv 2,5 og 5 % elementært Fe-pulver blandet inn i olivin. ● ISCO-data for totalt innhold (µg/l) av metaller i bekken. ▼ Totalkonsentrasjon (µg/l, median ± maks og min) av metaller ut av filteret. ■ Nedbør på Steinsjøen (mm).

4 Oppsummering og konklusjon

Det ble sommeren og høsten 2008, 2009 og 2010 testet ut 11 forskjellige filtermedier på feltlaboratoriet på Steinsjøen. To av mediene, et jernhydroksidgranulat (Kemira) og et basert på brent beinmel (Brimac), viste lovende renseseffekt for Cu, Sb og Pb i den form de markedsføres. Kemira var best til å fjerne Sb og Brimac var best til å fjerne Cu og Pb. For å øke selektiviteten og renseseffektiviteten til et filter kan det derfor være aktuelt å kombinere flere filtermedier etter hverandre i sekvenser. Filter tilsatt jernpulver viste seg også å kunne bli et effektivt filter, men her kreves videre utvikling for å finne optimal jernmengde. De typene som ble testet ut i våre forsøk var ikke gode nok.

Ingen av filtrerne som ble testet greide å redusere metallkonsentrasjonen av Cu til under myndighetenes akseptkriterier. Beste resultat ble oppnådd med 5 % Fe i olivin og Brimac der gjennomsnittlig utvannkonsentrasjonen lå på ca 10 µg/l. Filtrerne reduserte likevel bekkkonsentrasjonen av metaller vesentlig. Det er grunn til å tro at renseseffekten til et filter vil avta med synkende konsentrasjon av metall i bekken. Det vil i et slikt system være en form for likevekt mellom metall løst i vann og metall adsorbent til kolonnematerialet og ved endret konsentrasjon i bekken vil likevekten sannsynligvis forskyves. Dette kan skyldes at en lavere andel metall kommer i kontakt med filtermediet ved lave konsentrasjoner, eller ved at reaktiviteten til metallene i bekken endrer seg. Viktige spørsmål er hva man kan forvente av et filtermedium og hva som er god nok rensing. En reduksjon på ca 80 % for Cu, der konsentrasjonen kommer under 10 µg/l, og konsentrasjonen for Pb og Sb ligger under akseptkriteriene synes å være et godt resultat. Ett viktig poeng er også at filtermediene hindrer de brå økningene i vannkonsentrasjonen av metaller under episodiske hendelser. Brå endringer i vannkonsentrasjonen av metaller vil sannsynligvis virke mer stressende på akvatiske organismer i vassdraget og det vil være gunstig å hindre at dette skjer.

De fleste filtrerne gir en økt pH i utvannet. I et aktivt filter vil det ofte forekomme redoksreaksjoner, for eksempel oksidasjon av jern, som vil kunne påvirke pH i utvannet. Det er blant annet dette som gir filteret egenskaper til å binde metaller og kan derfor være en uunngåelig bieffekt. Noen filtre inneholder kalkforbindelser som er basiske. Basisk miljø vil sannsynligvis gi bedre forhold for retensjon og utfelling av tungmetaller som Pb og Cu. Økt pH i et bekkesystem kan være uheldig for organismer som lever der. Bruk av filtersystemer har imidlertid sannsynligvis sine begrensninger på hvor store dimensjonene på anlegget kan være før det blir kostnadmessig u hensiktsmessig. Et filtersystem vil sannsynligvis være best egnet til å behandle mindre mengder vann, for eksempel i nærhet til skytevoller eller skytebaner med en begrenset vanngjennomstrømning. Det er derfor lite sannsynlig at store arealer vil bli påvirket på grunn av pH-endringer.

Et annet viktig spørsmål er kostnaden på filtermediet. Det er begrenset hvor store mengder vann det er praktisk mulig å rense gjennom bruk av filtermedier. Selv om filtermediet kan synes kostbart er det ikke sikkert kostnadene til et filtermedium samlet sett trenger å bli så høye sette i forhold til de samlede kostnadene ved å sette opp et storskala filtersystem. Et av produktene som hadde god effekt var Brimac beinmel. Dette er et relativt dyrt produkt (~30 kr/kg, 30 000 kr/tonn). I følge produsent så har imidlertid dette filteret stor kapasitet og lang levetid noe som

kanskje vil redusere total kostnadene over tid. Dette produktet har også en relativt lav egenvekt i forhold til de andre produktene som ble testet i denne rapporten og man har derfor behov for mindre mengde. Man må derfor se på de samlede kostnadene over tid.

Selv om våre forsøk pågår i drøyt en måned er det fortsatt et ubesvart spørsmål hvor lang levetid disse filterne har og hva man skal gjøre med filterne når de må skiftes ut. Et filter bør ideelt sett ha noen års levetid og det bør kunne deponeres som vanlig avfall. Hvis det er stor lekkasje av metaller fra brukte filter må det kanskje behandles som farlig avfall hvilket kan øke total kostnadene. Det bør derfor gjøres lekkasjetester på brukte filtre for å se om adsorberte metaller er stabilt bundet til filteret.

5 Forslag til videre arbeid

- Starte opp forsøk på filtermedium i storskalaanlegg der man benytter ett eller to av filtermediene som viste god renseseffekt i dette studiet. Man bør se på muligheten for å gjøre et storskala studium på flere enn ett filter av gangen.
- Vurdere om man skal teste ut storskalaanlegget med forskjellige filtre i sekvens for å øke filternes selektivitet. For eksempel Brimac og Kemira i sekvens.
- I vann med stor andel partikulært og organisk materiale, som for eksempel myrvann, kan det være et problem at filterne tetter seg. Man bør derfor vurdere om man skal benytte seg av et forfilter med inert, grovt materiale, som beskrevet i en tidligere rapport av Strømseng et al. (2008).
- Sette opp storskalaanlegg i kombinasjon med flokkuleringsmidler
- Teste ut nye jernbaserte kommersielt tilgjengelige filtre, evt andre typer filtre med lovende rensesegenskaper, i mindre skala slikt som i dette arbeidet.
- Se på betydningen av endret pH, utlekking av fosfater og andre næringsalter i vannet ut av filteret på flora og fauna.
- Gjør utlekkingsstudier av brukt filtermedium for å vurdere filterne som et potensielt avfallsproblem.
- I forbindelse med storskalaanlegget bør man gjøre en levetidsundersøkelse på filtermediet.
- Vurdere om man skal gjøre videre forsøk med olivinsand tilsatt elementært jern for å optimalisere mengde jern i blandingen.
- Studere mobilitet og størrelsesfordeling av løst organisk materiale i bekken for å forstå dynamikken i tungmetallavrenningen ved episodiske hendelser.

6 Referanser

- Bengtsson Å, Shchukarev A, Persson P, Sjöberg S (2009). A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite.: *Geochim Cosmochim Acta* 73, 257-267.
- Cao XD, Ma LQ, Chen M, Hardison DW, Harris WG (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 32, 526-534
- Chen XB, Wright JV, Conca JL, Peurrung LM (1997). Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* 31, 624-631.
- Corami A, Mignardi S, Ferrini V (2008). Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd plus Pb plus Zn plus Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite *J. Colloid Interface Sci.* 317, 402-408.
- Cundy AB, Hopkinson L, Whitby RLD (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Tot. Environ.* 400, 42-51.
- Deydier E, Guilet R, Sharrock P. (2003) Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: "an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent". *J Hazard Mater.* 101, 55-64
- Fernane F, Mecherri MO, Sharrock P, Fiallo M, Sipos R (2010) Hydroxyapatite interactions with copper complexes. *Mater. Sci. Eng. C* 30, 1060-1064
- Filella M, Belzile N, and Chen YW, Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry, *Earth-Sci. Rev.*, 2002b, 59, 265-285.
- Forsvarsdepartementet (2002): *Handlingsplan, Forsvarets miljøvernarbeid*, ISBN 82-7924-040-3
- Grosell M, Gerdes R, Brix KV (2006). Influence of Ca, humic acid and pH on lead accumulation and toxicity in the fathead minnow during prolonged water-borne lead exposure. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol.* 143, 473-83.
- Grybos M, Davranche M, Gruau G, Petitjean P. (2007). Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *J. Colloid Interface Sci.* 314, 490-501.
- Hartley W, Edwards R, Lepp NW (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut.* 131, 495-504.
- Heier LS, Strømseng AE, Ljønes M (2004). Analyse og vurdering av ulike tilstandsformer til tungemetaller i avrenningsbekker fra skytebaner. FFI/Rapport 2004/02971 ISBN 82-464-0877-1.
- Heier LS, Lien IB, Strømseng AE, Ljønes M, Rosseland BO, Tollefsen KE, Salbu B. (2009). Speciation of lead, copper, zinc and antimony in water draining a shooting range--time dependant metal accumulation and biomarker responses in brown trout (*Salmo trutta* L.). *Sci Total Environ.* 407, 4047-4055.
- Heier LS, Meland S, Ljønes M, Salbu B, Strømseng AE. (2010). Short-term temporal variations in speciation of Pb, Cu, Zn and Sb in a shooting range runoff stream. *Sci Total Environ.* 408, 2409-2417.
- Henderson AD, Demond AH (2007). Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review. *Environ. Eng. Sci.* 24, 401-423.

- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM (2004). Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environ. Prog.* 23, 78-93
- Johnson CA, Moench H, Wersin P, Kugler P, Wenger C (2005). Solubility of Antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 34, 248-254.
- Komnitsas K, Bartzas G, Fytas K, Paspaliaris I. (2007). Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. *Miner. Eng.* 20, 1200-1209.
- Kumpiene J, Ore S, Lagerkvist A, Maurice C. (2007). Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environ Pollut.* 145, 365-373.
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. *Waste Manag.* 28, 215-225
- Larson SL, Tardy B, Rainwater K, Tingle JS (2005). Rainfall lysimeter evaluation of leachability and surface transport of heavy metals from six soils with and without phosphate amendment. ERDC TR-03-20. U.S. Army Engineer and Development Center, Vicksburg, MS.
- Lazarevic S, Jankovic-Castvan I, Tanaskovic D, Pavicevic V, Janackovic D, Petrovic R (2008). Sorption of Pb²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ ions on calcium hydroxyapatite powder obtained by the hydrothermal method *J Environ Eng -ASCE* 134, 683-688.
- Liu R, Zhao D. (2007). In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere.* 68, 1867-1876.
- Lydersen E, Lofgren S, Arnesen RT (2002). Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, 73-295.
- Ma QY, Traina SJ, Logan TJ, Ryan JA. (1994) Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1219-1228.
- Mayo JT, Yavuz C, Yean S, Cong L, Shipley H, Yu W, Falkner J, Kan A, Tomson M, Colvin VL (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 71-75
- McKenzie RM (1980). Adsorption of lead and other heavy-metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil. Res.* 18, 61-73.
- Pédrot M, Dia A, Davranche M, Bouhnik-Le Coz M, Henin O, Gruau G. (2008). Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 325, 187-197
- Pédrot M, Dia A, Davranche M. (2010). Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. *J. Colloid Interface Sci.* 345, 206-213.
- Phillips DH, Watson DB, Roh Y, Gu B (2003). Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual.* 32, 2033-2045.
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564-2569.
- Reistad T, Myhre O, Bratland H, Longva K (2010). Forsvarssektorens miljøregnskap for 2009. FFI-rapport 2010/01060 ISBN: 978-82-464-1749-3

- Rognerud, S. (2006). Overvåking av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 15 års overvåking. NIVA; rapport 2006; ISBN: 82-577-4876-5.
- Rognerud S, Bækken T (2002): Overvåking av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 11 års overvåking. NIVA-rapport 4512-2002, 59.
- SFT 2007, Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sediment. SFT-rapport TA-2229/2007.
- Spuller C, Weigand H, Marb C. (2007). Trace metal stabilisation in a shooting range soil: mobility and phytotoxicity. *J Hazard Mater.* 141, 378-387.
- Stipp SLS, Hansen M, Kristensen R, Hochella MF, Bennedsen L, Dideriksen K, Balic-Zunic T, Leonard D, Mathieu HJ (2002). Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chem. Geol.* 190, 321-337.
- Strømseng AE, Ljønes M, and Mariussen E (2009). Episodic discharge of lead, copper and antimony from a Norwegian small arm shooting range. *J. Environ. Monit.* 11, 1259-1267.
- Strømseng AE, Ljønes M, Bakka L, Longva KS (2008). Filtermedier for rensing av tungmetaller i avrenningsvann fra skytebaner - feltforsøk ved Steinsjøen skytefelt. FFI/Rapport 2007/01321. ISBN: 978-82-464-1325-9
- Strømseng AE, Ljønes M, Christiansen M (2005). Fullskala filtertest med termisk behandlet torv for rensing av tungmetallforurenset vann i Steinsjøen skytefelt. FFI/Notat-2005/02140.
- Strømseng AE, Ljønes M (2003). Periodisk avrenning av tungmetaller- En feltundersøkelse gjort ved Steinsjøen skytefelt. FFI/Rapport 2003/00715 ISBN 82-464-0690-6.
- Strømseng AE, Ljønes M (2002). Tittel: Miljøkartlegging av åtte skytebaner - vurdering av potensialet for mobilisering av tungmetaller. FFI/Rapport 2002/03877. ISBN: 82-464-0650-7
- Strømseng AE (1999). Fordeling og mobilitet av bly, kobber og sink i jordsmonn tilknyttet en av forsvarrets feltskytebaner. Hovedfagsoppgave for Cand. Agric. (Master of science). Institutt for jord- og vannfag, Norges landbrukshøgskole.
- Su CM and Puls RW (2008). Arsenate and arsenite sorption on magnetite: Relations to groundwater arsenic treatment using zerovalent iron and natural attenuation. *Water, Air, Soil Pollut*, 193, 65-78.
- Wang SL, Mulligan CN (2006). Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Haz. Mat.* 138 459-470
- Wu L, Forsling W, Schindler PW (1991). Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci.* 147, 178-185.