REAKTIVA SORBENT FÖR FASTLÄGGNING AV FOSFOR I ÖSTERSJÖNS BOTTNAR

Reactive sorbents for immobilization of phosphorus released from Baltic Sea sediments

Gunno Renman, Agnieszka Renman & Jon Petter Gustafsson

Innehållsförteckning

Förord 3

Abstract 4

INLEDNING 4

UNDERSÖKNINGENS SYFTE OCH MÅL 6

MATERIAL OCH METODER 7

Metoder använda i tidigare försök 7

Metodik använd i denna undersökning 7

Sediment och sorbent 7

Skakförsök 8

Kärl- och kolonnförsök 9

Analyser 10

RESULTAT 13

Materialens förmåga att binda fosfor i sediment - skakförsök 13

Kärlförsök 14

Kolonnförsök 16

Resultat av test med aktiv filtrering av porvatten utträngande från sediment 18

Resultat av XANES, ESEM-EDX, XRD och totalanalys 19

Obehandlat Poloniteprov 20

P-mättat Poloniteprov 22

Inventering av materialtillgång och kostnader 28

Polonite 29

AOD-slagg 29

M-kalk/hyttsand 29

Sorbulite 29

DISKUSSION 30

Materialens förmåga att binda fosfor 30

När upphör den fosforbindande förmågan? 30

Finns det volymer av sorbent tillgängliga idag och är de farliga för den marina miljön? 31

Hur beter sig fosforn på de syrefria bottnarna och var finns nyckeln till lösningen av problemet?. 32

REFERENSER 32

BILAGA 36

Bilaga 1 36

Forskningsrapport till BalticSea2020

FÖRFATTARE: Gunno Renman (gunno@kth.se)

Agnieszka Renman, Jon Petter Gustafsson

Institutionen för hållbar utveckling, miljövetenskap och teknik

Avd. för mark- och vattenteknik, Kungliga Tekniska högskolan

Stockholm

KTH Mark- och vattenteknik

Förord

Denna rapport har utarbetats inom ramen för projektet ”Reaktiva sorbent för fastläggning av fosfor i Östersjöns bottnar”. Projektet har pågått från april 2012 till juni 2013 och finansierats av BalticSea2020. Syftet med forskningen har varit att utröna om vissa filtermaterial som idag är kommersiellt tillgängliga eller är under framtagande för användning främst att binda fosfor i olika typer av förorenat vatten, kan användas för permanent bindning av fosfor i Östersjöns bottnar.

Resultaten pekar på möjligheter att utveckla en metod som på ett uthålligt sätt skulle kunna blockera interncirkulationen av fosfor i Östersjön om stora delar av de syrefria bottnarna behandlas. Denna inledande studie måste dock följas upp av ytterligare mätningar i laboratoriemiljö, tester på avgränsade bottenytor i havsvikar samt teknisk utveckling av marin utrustning för applicering av reaktiva sorbent över stora bottenområden.

Vi vill rikta ett tack till finansiären BalticSea2020 och till de personer som hjälp till att insamla sedimentprov. Vi tackar Wantana Klysubun vid Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima, Thailand, för hjälp med XANES-analyserna och Ann Kristin Eriksson vid Sveriges Lantbruksuniversitet för tolkningen av XANES-resultaten.

Stockholm i december 2013

Gunno Renman Agnieszka Renman Jon Petter Gustafsson

Reaktiva sorbent för fastläggning av fosfor i Östersjöns bottnar

Abstract

Reactive sorbents for immobilization of phosphorus released from Baltic Sea sediments

The release of phosphorus (P) from sediments is of concern for the eutrophication process of the Baltic Sea. In this investigation a number of reactive and alkaline sorbents were tested for their P removal efficiencies in the environment of anaerobic sediments. Batch, pot and column experiments were performed and simulated real bottom conditions. The calcium silicate material Polonite®, a commercial product for P-traps in wastewater treatment, performed best particularly as used for thin-layer placement. The by-product AOD slag also showed promising sorption capacity. The presence of P in the materials after four months use at sediment surfaces was documented by means of ESEM-EDS and the analysis with XANES revealed that for Polonite, amorphous calcium phosphate (*ACP*) and apatite had formed when saturated with pore water from anaerobic sediments. This study shows promising results for reactive materials to be used as binding agents for the sequestration of P from sediment. Further work will be performed to develop the technology with submerged thin-layer placement for full-scale application.

Keywords: *eutrophication, anaerobic sediment, reactive materials, thin-layer placement, AOD-slag, Polonite*

INLEDNING

Effekterna av eutrofieringen i havsvikar och i öppet hav har till stor del sin grund i den fosfor som ackumuleras i bottensedimenten. Organiskt bunden fosfor är den kvantitativt mest betydelsefulla formen som deponeras i sedimentet [1]. Den fosfor som frisätts ur sedimenten underhåller eutrofieringsprocessen och cirkulerar mellan överliggande vatten och sediment genom algtillväxt, organisk deposition, nedbrytning och friläggning. Detta fenomen kan förhindra eller fördröja effektiviteten av restaureringsåtgärder och landbaserade åtgärder i tillrinningsområden. Kraftfulla åtgärder för att reducera utsläpp och förluster av fosfor inom Östersjöns landområden är dock nödvändiga för att havet på sikt ska kunna återgå till den naturliga fosforomsättningen där järn och svavel i ytsedimenten har en viktig roll [2]. I Östersjöns sediment, där syrebristen är omfattande (<2 mL L^{-1}), reagerar järn med svavel och bildar sulfider vilket gör att obetydliga mängder järnoxider finns tillgängliga att binda fosfor. Bildning av apatit ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$) betecknas som den dominerande sänkan för fosfor i marina sediment. Men det har visat sig att sedimenten i Östersjön är fattiga på kalcium och att oorganisk bildning av apatit gynnas av hög koncentration av magnesium, ett förhållande som inte råder i Östersjön men däremot i världshaven [2,3].

I sjöar med hög internbelastning av fosfor är användning av aluminiumsalter en beprövad metod att immobilisera fosfor i sediment. Metoden kan ifrågasättas av flera skäl bl a för att

aluminium kan ha en viss giftighet för organismer och att det inte är en normal utfällningsmekanism för fosfor i sediment [4]. Att binda fosfor med aluminium- eller kalciumsalter anses av vissa vara en etisk fråga [5]. Det hävdas också att spridning av kemikalier är ett brott mot London-konventionen om skydd av den marina miljön.

I haven är dock utfällning av fosfor via kalcium den dominerande biogeokemiska mekanismen och för Östersjöns del vore det därför lämpligt att tillföra fosforbindande substans som är kalciumbaserad [6]. Denna senare nämnda metod är i överensstämmelse med naturliga mineraliseringsprocesser och ekosystemets näringsämnescirkulation. Det finns dock många frågetecken om fastläggning kan ske permanent med kalcium eller om risk finns att fosforn friläggs i ett senare skede. Att tillföra järn (Fe) till syrefria sediment för att kontrollera fosforn anses som uteslutet men Kleeberg m fl [7] menar att det är möjligt att få en långvarig effekt om Fe tillförs till en mängd av ≥ 200 g m^{-2}.

Många olika filtermaterial och sorbent för fastläggning av fosfor har undersökts av forskare och testats mestadels i reningsanläggningar för avloppsvatten. Metoderna att beräkna maximal P-bindande kapacitet har varierat varför det är svårt att bedöma de olika materialens relativa sorptionsförmåga (se Bilaga 1). Ett fåtal forskare har undersökt möjligheten att använda samma typer av material för att binda fosfor i sediment [8-10].

Ett annat sätt att fysiskt och/eller kemiskt hindra föroreningar att lämna sedimentfasen till vattenfasen är att lägga ett slags lock eller barriär på sedimentytan. Denna metod som på engelska heter *In Situ capping* har utvecklats sedan slutet av 1990-talet. De tidiga försöken använde lager av passiva material (sand, lera, kalksten mm) för att sedan övergå till användning av aktiva sorbent såsom aktivt kol och kraftpapper lignin [11, 12, 13]. Den första metoden som utvecklades i USA (AquaBlok™) har fått en annan efterföljare i Phoslock® där en *capping* produceras av lantan och bentonit. En nyligen genomförd undersökning har dock inte gett sådana resultat som kan tolkas vara lovande för tillämpning i marin miljö [14]. Att använda en sällsynt jordartsmetall för sedimentremediering är kanske inte heller att rekommendera. Istället skulle restprodukter från kalkindustrin kunna användas som t ex kalkmärgel som i fallet Östersjön finns i stora mängder på Gotland [15]. Försök i eutrofa sjöar, som inneburit att ett 1 cm tjockt lager av kalksten placerats på sedimentytan [16] har visat att läckaget reduceras åtminstone upp till 10 månader efter behandlingen. Frågan är vilken teknik som kan användas för att eventuellt täcka de syrefria bottnarna i Östersjön. Det finns lång erfarenhet från projekt i USA där kanske utläggningstekniken med nedsänkt spridning är den intressantaste [12].

Reaktiva filtermaterial produceras och används idag i s k fosforfällor för främst enskilda avloppssystem. Den produkt som för närvarande dominerar den svenska marknaden är Polonite® (www.bioptech.se). Detta sorbent framställs i Polen av bergarten opoka som till större delen består av kalciumkarbonat och kisel [17]. Avlagringen bildades för 65-70 miljoner år sedan i varmt hav av kalkinkrusterade organismer och kiselalger. Opoka har stor porositet och yta (ca 60 m^2 g^{-1}) och efter framställningen av Polonite blir materialet reaktivt för fosfor

med en sorptionskapacitet av 119 mg PO_4-P g^{-1} material [17]. Inbindningen av fosfor är långvarig och detta kan då utnyttjas i små reningsverk [18]. Som framgår av bilaga 1 finns det många andra bra kandidater att använda i syfte att binda fosfor. I Estland används oljeskiffer i kraftvärmeverk och den aska som uppstår har visat sig kunna utnyttjas som sorbent för effektiv fosfor-fastläggning i reningsanläggningar [19]. Ett annat material som kommit att få ökad betydelse som sorbent för fosfor är restmaterial efter tillverkning av betong eller lättbetong [20,21]. Företaget Bioptech AB har tagit fram en ny produkt (Sorbulite®) baserad på autoklaverad lättbetong och som nu lanseras för vattenrening på den svenska marknaden. Granulerad kolaska har prövats för sedimentremediering i Japan med goda resultat [22,23]. Denna restprodukt med har stor potential att utvecklas till sorbent för fosforavskiljning men innehållet av miljöfarliga ämnen måste noga analyseras. Vid järn- och ståltillverkning uppstår en stor mängd restprodukter bl a i form av kalkslagger [24]. Dessa kan bearbetas och användas i olika syften, bl a som kalkningsmedel i jordbruket (www.merox.se). Forskare har sedan mitten av 1990-talet intresserat sig för denna restprodukts potentiella förmåga att binda fosfor [25]. Slaggerna är av olika karaktär beroende på den process som används vid järn- och stålverken. Vissa kan dock innehålla tungmetaller som lakas ur vid kontakt med vatten.

Med utgångspunkt från de erfarenheter som hittills finns om användningen av reaktiva filtermaterial (sorbent) har detta projekt inriktats mot att testa och utveckla en metod där kalkbaserade naturliga material eller restprodukter används för att skapa en fosforreaktiv barriär mellan syrefria sediment och vattenmassa.

UNDERSÖKNINGENS SYFTE OCH MÅL

Syftet med denna undersökning har varit att undersöka förmågan hos valda reaktiva sorbent att långsiktigt binda fosfor (P) som finns i Östersjöns ytsediment och frigörs till vattenmassan. Hypotesen var att tryck, låg temperatur, förekomst av svavelväte och salthalt inte ska nedsätta den P-bindande förmågan hos materialen med mer än 25 % i jämförelse med maximal sorption som erhålls vid skakförsök på laboratorium.

Ett första delmål var att beräkna livslängden, dvs hur lång tid tar det innan den P-bindande förmågan upphör och att undersöka om desorption kan uppkomma. Resultatet blir en beräkning av den fosforbindande förmågan, dvs hur mycket fosfor som binds per kg material.

Ett andra delmål var att beräkna mängden sorbent som åtgår för att binda fosfor som friläggs från sedimenten till 100 %, 75% respektive 50% per ytenhet havsbotten.

Ett tredje delmål var att beräkna tillgängliga volymer av föreslagna och befintliga sorbent samt framtida, manipulerade material med excellenta egenskaper (”super-sorbent”). I detta ingår också beräkningar av materialkostnader. Vi har därför beräknat råvarukostnader per material och även bedömt tillgången på varje enskilt material.

Vi har även försökt bedöma materialens eventuella toxicitet i den marina miljön.

MATERIAL OCH METODER

Metoder använda i tidigare försök

I litteraturen kan man finna ett antal metoder som använts för att studera inbindning av föroreningar som frigörs från sediment till vattenmassan. Dessa experiment kan indelas i:

1. Skakförsök där sorbent och sediment blandas i olika kvoter, ofta lägst 1:20 [t ex 26] eller sorbent med vattenlösningar [14]
2. Experiment i tank, s k box-cosm, där vatten tillåts cirkulera genom systemet [t ex 9, 27]
3. Simuleringar av föroreningstransporten och fastläggningen [t ex 28]
4. *In situ* försök [23,29,30]

De försök som hittills utförts enligt ovanstående metoder har berört sediment eller bottnar som varit syresatta. De flesta studierna har ägnat tid åt att studera organiska föroreningar och effekterna av sedimentbehandling på den bentiska faunan [t ex 31].

Metodik använd i denna undersökning

Genom avsaknad av generell metodik att undersöka hur reaktiva sorbent kan fastlägga P på havsbottnar där syrebrist råder har denna studie ägnat tid åt att utprova olika metoder. Särskilt utmanande är att i laboratoriemiljö bedöma den långsiktiga P-bindande förmågan hos olika material. Studien har inte omfattat hur de reaktiva materialen ska placeras på stora vattendjup (50-100 m) men laboratorieförsöken har gjorts i åtanke om den framtida tekniska lösningen (se Diskussion).

Sediment och sorbent

I tabell 1 redovisas de material som undersökts i denna studie. AOD-slagg, M-kalk och anrikningssand är nya material som inte undersökts tidigare.

Sediment (0-20 cm) har hämtats från Björnöfjärden och Älgöfjärden (Värmdö). Havsvatten (salthalt 6 ‰) hämtades i 12 st 25 L plastdunkar vid Stavsnäs, Värmdö. Björnöfjärdens sediment har en ungefärlig P koncentration av 0,9 mg P g^{-1} TS (uppg. Från E. Rydin). Detta sediment har använts vid skak- och kärlförsök. Sediment från Älgöfjärden har använts vid kolonnförsöken. Sedimenten karakteriseras av högt organiskt innehåll, är svartfärgade och syrefria. Lukten av svavelväte var mycket tydlig. Vid samtliga försök har havsvatten använts.

Tabell 1: Undersökta sorbent med generell karakterisering

Sorbent	Ursprung	Producent/återförsäljare	Huvudsaklig kemisk sammansättning
Polonite®	Sedimentära bergarten Opoka, Polen	Bioptech AB	CaO, SiO_2 (biogen), Al_2O_3, Fe_2O_3
Hyttsand	Restprodukt, SSAB, Oxelösund	SSAB Merox AB	CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2
Sorbulite®	Krossad lättbetong, restprodukt vid tillv.	Bioptech AB	SiO_2, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3
AOD-slagg	Stålverket i Avesta	Outokumpo AB	CaO, Al_2O_3, SiO_2
M-kalk	Restprodukt, SSAB, Oxelösund	SSAB Merox AB	CaO, MgO, SiO_2
Anrikningssand[1]	Restprodukt vid gruvdrift	Nickel Mountain AB/IGE Nordic AB	MgO, FeO, SiO_2, CaO

[1] Försök att använda detta material som en delkomponent för den reaktiva tunnskiktsmetoden

Skakförsök

Genom centrifugering av sedimenten (från Björnöfjärden och Älgöfjärden) har porvatten erhållits som sedan använts för skakförsök i syfte att mäta materialens maximala förmåga (PSC) att binda fosfor. Denna PSC har sedan jämförts med kända värden för de studerade materialen som tagits fram från rena fosfatlösningar. Porvattnet har förvarats utan kontakt med luft och skakförsöken har utförts i förseglade kärl med minimum av luftkontakt. Vid centrifugeringen bearbetades varje batch av sediment från Björnöfjärden och Älgöfjärden genom att 50 ml havsvatten tillfördes till 600 respektive 800 ml sediment. En mängd av 3 g sorbent skakades med 25 ml porvatten på skakbord under 24 timmar. pH bestämdes omedelbart efter skakningen och prov togs ut för analys av fosfat. Proven filtrerades först genom 0,45 µm Sartorius filter. Avskiljningskapaciteten bestämdes som skillnaden mellan medelvärdet för tre referensprov av sediment (som också skakats) och de värden som erhölls för prov med sediment och sorbent. I projektets inledning gjordes även skakförsök där sediment och sorbent blandades. Vid mycket små mängder tillfört sorbent, särskilt de mer alkalina, mobiliserades fosforn i sedimentet i jämförelse med referensprovet. Vi frångick denna metod då vi ansåg att den inte ger representativa resultat.

Kärl- och kolonnförsök

För att jämföra de olika materialen och få en bättre uppfattning om deras funktion i skiktet mellan sediment och fritt vatten, skapades små kärlförsök som kunde inrymmas i kylskåp och en temperatur som liknar den vid havsbottnen. Plastkärlen (polypropylen) rymmer 100 mL och de fylldes med 32 g anaerobt sediment varefter utvalda sorbent placerades på ytan (28 cm^2). Havsvatten (45 mL) pipetterades därefter till kärlet som förseglades med parafilm före placering i kylskåp. Varje sorbent och sedimentet utan sorbent undersöktes i triplikat. Försöket utfördes enligt tre modeller för sedimentbehandling som föreslås i denna undersökning och visas i figur 1. Prover har sedan tagits ut (5 mL) för P analys och pH mätning efter 3 olika tidsintervall under 12 veckor. För att kunna lättare undersöka materialen efter avslutat försök har de placerats på ett finmaskigt nät (1x1 mm, polyester). På så sätt har en större del kunnat återvinnas och analyseras m a p bundet fosfor. Se vidare figur 2.

I kärlförsöket studerades interaktionen i sedimentytan i en liten vattenvolym. För att kunna bedöma effekten av olika sorbent i en större vattenmassa konstruerades ett kolonnförsök (Fig. 3). Syftet var också att observera utvecklingen av fosforbindningen under längre tid. Tolv kolonner tillverkades av PVC-rör med inre diametern 15 cm och längden 160 cm. Rören försågs med portar så att vattenprov kunde tas ut på olika avstånd från botten där sedimentet placerats. Två liter sediment fylldes i särskilda burkar som hade en diameter av 14 cm. Burkarna sänktes ned i de vattenfyllda rören med hjälp av två linor. När försöket avslutades lyftes burkarna upp med sedimenten. De fosforbindande materialen kunde undersökas på samma sätt som i kärlförsöket genom att de placerats på ett finmaskigt polyesternät.

För att höja P koncentrationen i sedimentets porvatten har P tillsatts (s k spikning) i sex av de tolv kolonnerna. En förrådslösning med koncentrationen 1000 mg P L^{-1} tillreddes från KH_2PO_4(s). Tio ml lösning injicerades totalt i sedimentet, ca 3 cm under ytan och i 10 punkter.

I kärl- och kolonnförsöken har de fosforbindande materialen placerats på eller i sedimenten på de tre sätt som visas i figur 1. Tunnskiktslagret (reaktiva barriären) har bestått av 75 viktprocent sorbent och 25 viktprocent bentonit. Bentonit är en lera som sväller i vatten och syftet med denna komponent har varit att binda och hålla samman lagret så att det bildar en reaktiv barriär över sedimentytan. I ett senare försök har en annan liknande komponent provats, nämligen halloysite som också är ett lermineral men med hög halt av aluminium.

För att studera materialens uthållighet i den miljö som bildas på sedimentytan skapades ett ”botten-ned” försök med kolonner som figur 4 visar. Transparenta plaströr med längden 75 cm och inre diametern 34 mm arrangerades i vertikalt läge och försågs med utlopp där vattenflödet kunde regleras. Längst ned i röret placeras ett 3 mm permeabelt plastfilter, därefter sorbent följt av ett plastfilter. Ovan på detta tillfördes anaerobt sediment (från Björnöfjärden) till 15 cm tjocklek. Därefter fylldes havsvatten på till en 55 cm hög tryckpelare. En referenskolumn innehöll endast sediment. Vattnet behandlades med kvävgas för att tränga ut syrgas. Försöket utfördes i rumstemperatur. Materialen testades under hög belastning, dvs 5 ml porvatten tilläts passera igenom varje dygn. Det motsvarar en filtrering av ca 5,5 l m^{-2} och

dygn. Varje dygn togs 5 ml vatten som samlats i stigröret. För att behålla samma tryck under försöket fylldes lika mycket vatten på varje gång prov togs ut.

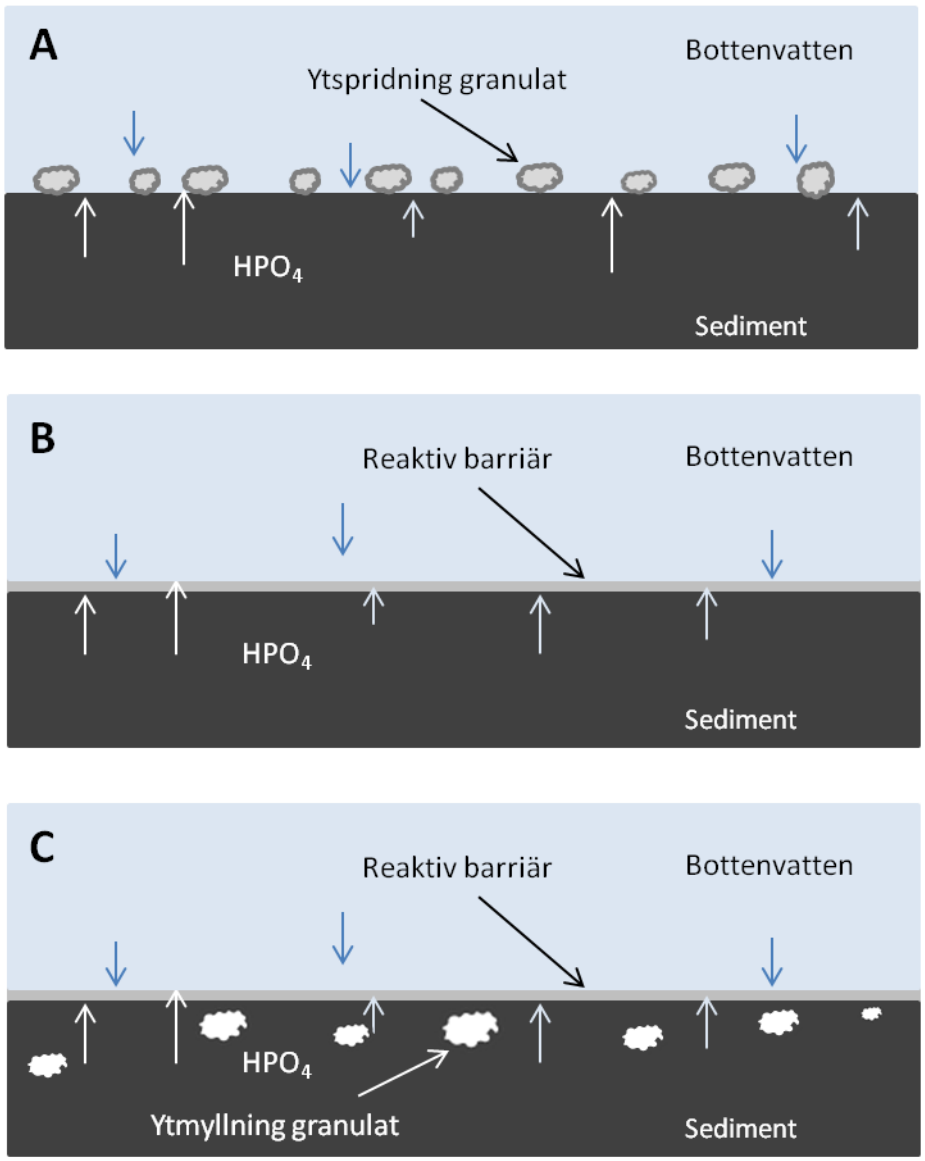
Analyser

Mätning av pH har skett på alla prov och syrgas i de fall detta varit möjligt. pH har mätts på en stationär PHM 95 PH/ION Meter Radiometer Copenhagen och syre mättes med hjälp av en portabel WTW Oxi 323 instrument. Vidare har försöken utförts i normal rumstemperatur (20 ^{o}C), sänkt rumstemperatur (16-17 ^{o}C) och i kylskåp (6 ± 0,5 ^{o}C). Analyser av fosfat-fosfor på vattenprov har utförts på Seal Analytical Auto-analyzer 3 (OmniProcess).

Vissa utvalda sediment- och mineralprover (sorbent) har mineralidentifierats med hjälp av XRD (X-ray diffraction) samt analyserats med avseende på grundämnen med ICP-SFMS (Induktiv Kopplad Plasma).

Vi tog prover till en av världens främsta synkrotronanläggningar där det finns möjlighet att analysera fosfor, nämligen Synchrotron Light Research Institute (Beamline BL8) som ligger i Nakhon Ratchasima, Thailand. Med hjälp av denna avancerade teknik kan det fastställas vilken typ av fosformineral som bildas när ett sorbent kommer i kontakt med en fosfathaltig lösning.

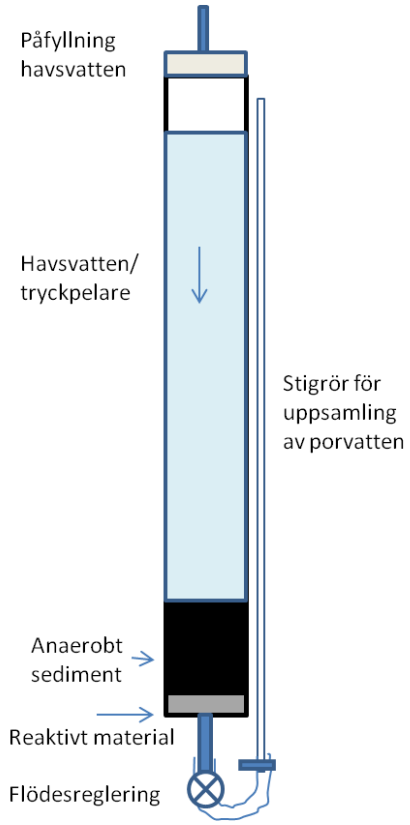
För att få ytterligare stöd för i vilken grad fosfor binds när sorbent står i direkt kontakt med sediment, utfördes analyser med hjälp av ESEM kopplad till EDX (Environmental Scanning Electron Microscopy och Energy Dispersive X-ray microanalysis). Proverna analyserades med Philips instrument FEI-XL 30-serien. ESEM bilder och EDS-spektra har erhållits under lågt vakuum med 20 kV och GSE, BSD detektorer. Undersökningen utfördes med hjälp av instrument placerat vid SP Kemi, Material och Ytor, Stockholm (f d YKI).



Figur 1: Tre metoder att fördela fosforbindande substanser på havsbotten. A. Ytspridning av granulat som mer eller mindre täcker sedimentet. B. Reaktiv barriär, dvs ett tunt skikt (2-3 mm) av finmald sorbent uppblandad med vattensvällande substans (bentonit). C. Reaktiv barriär och ytmyllning (injektion i sedimentytan) av granulat. Pilarna illustrerar rörelse av fosfat-fosfor mellan sediment och vatten.

Figur 2: Kärlförsök med sorbent som placerats på ett nät över sedimentytan. Kärl till vänster: Reaktiv barriär med en blandning av bentonit (25%) och Sorbulite (75%), mängd 10 g torrvikt. Till höger syns granuler av AOD-slagg, mängd 3 g.

Figur 3: Kolonnförsök med sediment i behållare vid botten och havsvatten påfyllt i hela röret. Vattenprov kan tas ut på olika nivåer. Det nedersta uttaget ligger 5 cm över sedimentytan.



Figur 4: Försök att studera filtermaterialens förmåga att binda fosfor som lämnar det anaeroba sedimentet via porvattnet. Aktiv filtrering genom materialbädden.

RESULTAT

Materialens förmåga att binda fosfor i sediment - skakförsök

Skakförsöken visar att alla studerade material kan binda fosfor som är löst i porvattnet från sedimentet. Anrikningssanden ingick inte i skakförsöken. Björnöfjärdens porvatten hade koncentrationen 3730 µg l^{-1} medan det från Älgöfjärden uppgick till 2513 µg l^{-1}. I tabell 2 redovisas resultatet av skakförsöket. Polonite visar bäst förmåga att binda fosfor och för alla sorbent gäller samma sak att ju finkornigare materialet är desto större är den fosforbindande förmågan. Ett undantag är Sorbulite som har en annan kinetik som gör att även grovkornigare material har stor fosforbindande förmåga. I jämförelse med konstgjorda fosfatlösningar så framgår det att materialen har något sämre förmåga att binda fosfor från porvattnet (resultat visas ej). I jämförelse med de undersökningar som vi tidigare gjort på avloppsvatten kan vi säga att fosfor binds bättre från porvattnet.

Tabell 2: Resultat av skakförsök med undersökta sorbent (n=3 per sorbent)

Sorbent	Partikelstorlek (mm)	Skaktid (tim)	PO_4- P avskiljning (%)
Polonite	0-0,5	24	99,2 ±0,1
Polonite	2-5,6	24	95,5 ±0,3
AOD-slagg	0-0,5	24	90,3 ±0,5
AOD-slagg	3-10	24	58,5 ±0,9
Sorbulite	0-0,5	24	88,5 ±0,2
Sorbulite	2-4	48	91,5 ±0,1
M-kalk	0-0,5	24	70,1 ±0,3
Hyttsand	0-0,5	24	63,2 ±0.1
Hyttsand	1-6	24	43,6 ±0,3

Kärlförsök

Resultaten från kärlförsöken visas i tabellerna 3-5. Försöken har pågått i tre månader. Sedimentytan har befunnit sig i syrefritt tillstånd under större delen av tiden att döma av den svarta färgen. Vi försökets avslutande kunde det dock konstateras att sedimentytan under framförallt Sorbulite hade oxiderats.

Försöken visar att yttäckning med en reaktiv, finkornig barriär, är en bättre metod än att ytsprida granulat av sorbent. Vid ytspridning används granulerat material som har en betydligt mindre yta och reaktivitet än det finkorniga materialet i tunnskiktsbeläggningen. Särskilt påtagligt är detta för Polonite som får en lägre sorptionskapacitet med den kornstorlek det produceras för avloppsvattenrening, nämligen 2-6 mm.

För AOD-slagg har vi samma mönster. Nedkrossad i kornstorleken 0-0,5 mm har denna slagg lovande P-bindningsförmåga. Hyttsanden verkar inte binda P i nämnvärd grad.

Tabell 3: Yttäckning genom reaktiv barriär med motsvarande 3 kg sorbent per m². Inblandning med 25 % bentonit. Medelvärde och standardavvikelse för tre månaders testperiod.

	Kontroll	Polonite	Sorbulite	M-kalk	Polo/Sorb[1]
Flux PO_4-P (mg m^{-2})	10,25 ±3,10	0	3,84±0,29	5,21±3,4	0
Reduktion (%)	-	100	63	49	100
pH	7,4 ±0,6	11,6±0,3	8,8±0,3	8,7±0,2	10,6±0,3

[1] Motsvarar värdet 1 kg yttäckning med Polonite och 1 kg ytmyllning med Sorbulite.

Tabell 4: Yttäckning med reaktiv barriär motsvarande 1 kg sorbent per m². Inblandning med 25 % bentonit.

	Kontroll	Polonite	Sorbulite	M-kalk	AOD-slagg
Flux PO_4-P (mg m^{-2})	10,25±3,10	0	5,93±3,25	7,57±2,55	0,43±0,07
Reduktion (%)	-	100	42	26	96
pH	7,4 ±0,6	9,2±1,7	8,7±0,3	8,3±0,1	10,1±0,5

Tabell 5: Ytspridning av granulat motsvarande 1 kg sorbent per m².

	Kontroll	Polonite	Sorbulite	Hyttsand	AOD-slagg
Flux PO_4-P (mg m^{-2})	10,25±3,10	6,61±3,78	8,36±2,13	12,28±1,57	7,54±1,03
Reduktion (%)	-	36	18	0	26
pH	7,4 ±0,6	9,1±0,1	8,7±0,3	8,0±0,1	9,5±0,4

Kolonnförsök

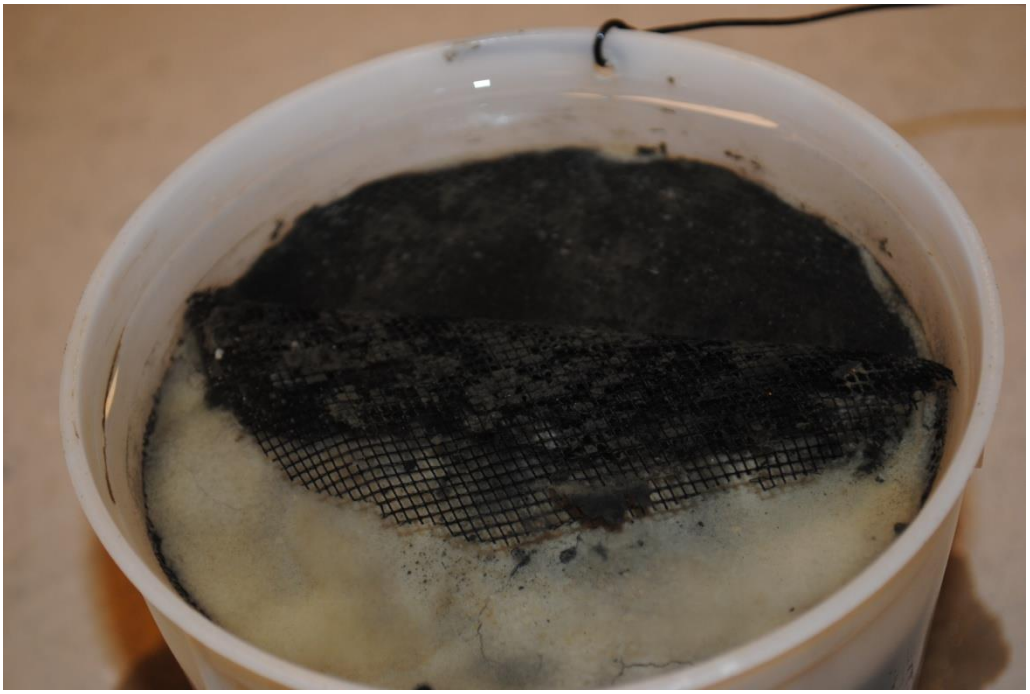
Resultat av kolonnförsöket på prover tagna efter nära fyra månaders inkubering visas i tabell 6. Bilden är tydlig att övertäckning med ett tunnskikt av sorbent ger den bästa reduktionen av P. Granulatet av Polonite visar här som i kärlförsöket att 1 kg material per kvadratmeter är en alltför liten mängd att begränsa utflödet av P från sedimenten. Däremot visar hyttsand i detta fall bättre kapacitet vilket kan bero på dess finkornigare struktur. Sorbulite, som krossas från en viss typ av lättbetong, har en stor yttäckning p g a dess låga vikt och ger i detta försök högre reduktion än Polonite.

Tunnskikt med finkornigt material av Polonite pekar även i detta försök på en effektiv P-bindning. Att både ytmylla en komponent (här valdes Sorbulite) och lägga en s k *tunnskikscapping* verkar inte ge några fördelar. I vattenpelaren ovanför får vattnet en mycket svag pH-höjning när de alkaliska materialen läggs på sedimentytan.

Vid försökets avslutande kunde konstateras att den syrefria miljön vidmakthållits på bottenytan. Av figur 5 framgår att svart, anaerobt sediment täcker ytan under den reaktiva barriären av Polonite. Syrehalten i vattnet ca 10 cm ovanför bottnen visar på låga värden (se figur 6). På sedimentytor med granulerat material, t ex hyttsand och Polonite (se figur 7), syns att det svarta sedimentet tränger upp mellan materialkornen.

Tabell 6: Kolonnförsök med granulat spridning, reaktiv barriär/ytmyllning (Polonite/Sorbulite) och enbart reaktiv barriär (Polo-cap). [1] *Prov från ca 5 cm över sedimentytan.* [2] *Prov från ca 15 cm över sedimentytan. *Spikat sediment.*

	Kontroll	Polonite	Hyttsand	Sorbulite	Polo/Sorb	Polo-cap
Flux PO_4-P (mg m^{-2})	28,00[1]*	19,15[1]*	14,57[1]*	8,98[1]*	1,88[1]*	1,19[1]*
	13,42[2]*	16,05[2]*	10,85[2]*	3,29[2]*	1,79[2]*	0,84[2]*
	6,05[1]	4,46[1]	2,24[1]	1,57[1]	1,29[1]	1,84[1]
	3,04[2]	3,85[2]	1,23[1]	2,91[2]	2,05[2]	1,24[2]
Reduktion (%)	-	32[1]*	48[1]*	68[1]*	93[1]*	96[1]*
		26[1]	59[1]	74[1]	79[1]	70[1]
pH	7,5[1]*	7,6[1]*	7,3[1]*	7,6[1]*	7,7[1]*	8,1[1]*
	7,3[2]*	7,7[2]*	7,6[2]*	7,7[2]*	7,9*	7,9*
	7,4[1]	7,8[1]	7,5[1]	7,6[1]	7,9[1]	8,1[1]
	7,6[2]	7,8[2]	7,6[2]	7,7[2]	8,0[2]	8,0[2]



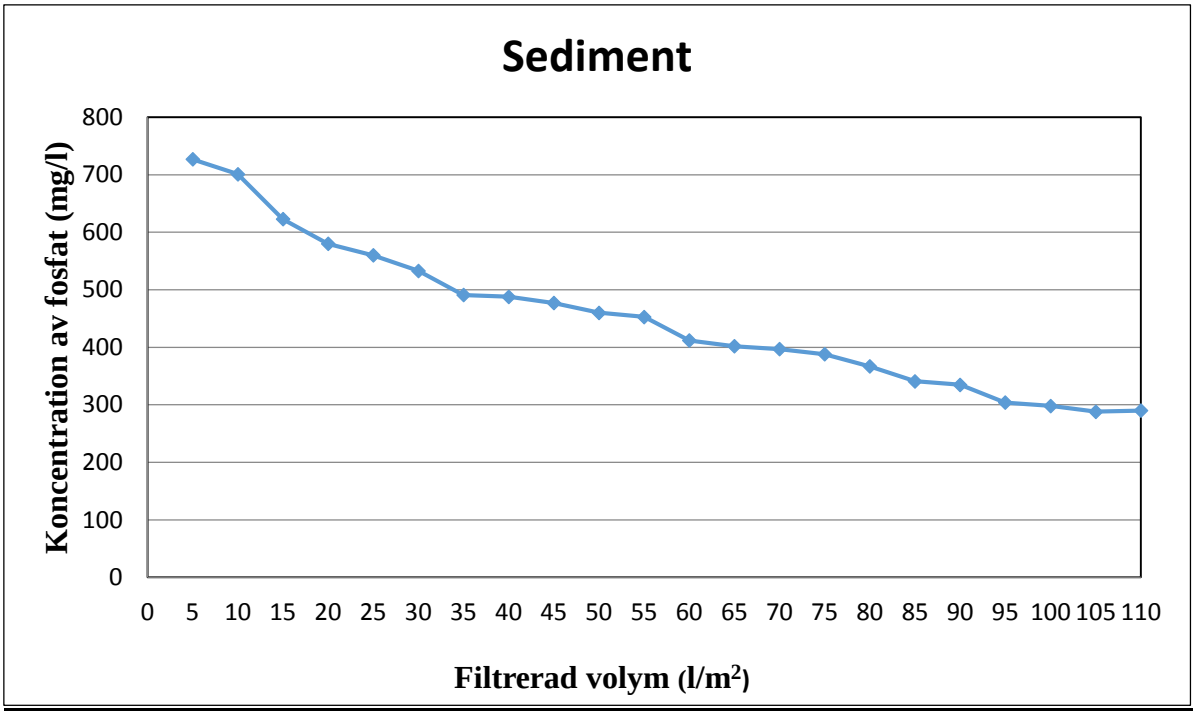
Figur 5: Svart, svavelvätedoftande sediment under reaktiv barriär av finmald Polonite.

Figur 6: Mätning av syrehalt i kolonner. Mätningen med elektroden sker 10-15 cm över sedimentytan för att undvika skador på denna.

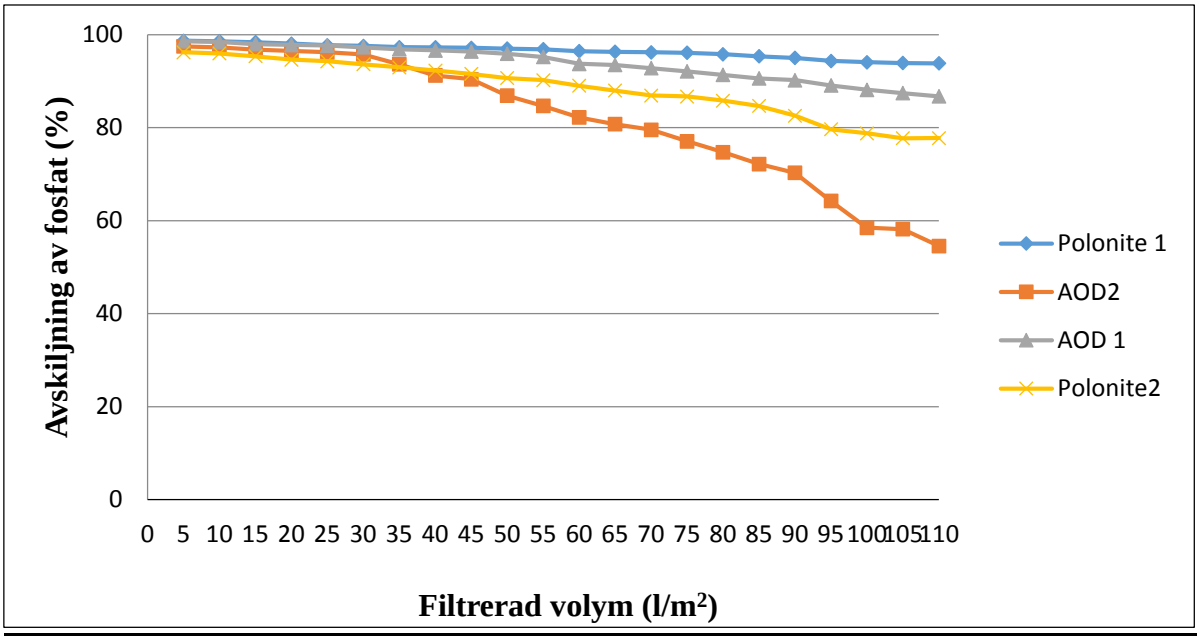
Figur 7: Hyttsand (tv) och Polonite (th) efter 4 månader på syrefri botten. Granulat utspritt över sedimentytan motsvarande 1kg m^{-2}.

Resultat av test med aktiv filtrering av porvatten utträngande från sediment

Detta försök utföll väl och var praktiskt enkelt att utföra. Vi valde att ha ett forcerat flöde av porvatten genom filterbädden för att på kortare tid få en uppfattning om materialens fosforbindande förmåga. De material som undersöktes var Polonite 1 (finkornig med bentonit), Polonite 2 (grovkornig, 2-5,6 mm), AOD-slagg (AOD 1) finkornig med bentonit samt AOD-slagg (AOD 2), grovkornig (2-7 mm). I samtliga fall testades en mängd av 5 g torrvikt. Omräknat motsvarar det 5,5 kg material per m^2 havsbotten, alltså en liten större mängd än den vi arbetat med i andra försök. De finkorniga materialen blandades med 25 % bentonit. Resultatet framgår av figur 8 och 9. Referenskolonnen med sediment gav inte oväntat en sjunkande koncentration av fosfor med tiden, från drygt 700 µg l^{-1} till 300 µg l^{-1}. Vi valde att inte tillföra fosfatlösning till sedimentet vilket annars kunde ha gett en jämnare koncentration över tiden. Vi antog att fosforläckaget i referenskolonnen och testkolonnerna var lika. Reduktionen av fosfat i filterbäddarna har därför beräknats på koncentrationen i referenskolonnen vid varje mätning.



Figur 8: Utveckling av fosfat koncentrationen i porvatten.



Figur 9: Avskiljning av fosfat i porvatten med två olika typer av sorbent.

Resultat av XANES, ESEM-EDX, XRD och totalanalys

Det fanns bara utrymme för undersökning av ett begränsat antal prov med XANES. Vi valde därför att analysera Polonite då detta material också undersökts tidigare men då som prov från avloppsvattenrening [32]. Det prov som analyserats hade utsatts för porvatten från Björnöfjärdens sediment. Polonite provet tilläts adsorbera porvatten vid upprepade tillfällen genom torkning i 55 °C. Sammanlagt 0,3 liter vätska användes till ett prov som hade torrvikten

25 g. Genom detta mättningsförfarande ville vi försäkra oss om att fosfor fanns bunden i tillräcklig mängd. Ett obehandlat prov med Polonite användes som referens.

Linear combination fitting (LCF) användes för att bestämma vilka fosforformer proven innehåller. Denna metod innebär att man antar att provets XANES-spektrum kan efterliknas med hjälp av en kombination av olika standarder (som man också har XANES-spektra för). De standarder som använts i analysen anges nedan. LCF-analysen har gjorts på deriverat spektra [enligt 32].

- Amorf kalciumfosfat (ACP)
- Okta kalciumfosfat (OCP)
- Amorf järnfosfat
- Amorf aluminiumfosfat
- Struvit
- K-tarankit
- Brushit
- Apatit
- Vivianit
- Monetit
- Strengit
- Variskit
- P sorberat till ferrihydrit
- P sorberat till aluminiumhydroxid (P-$AlOH_3$)

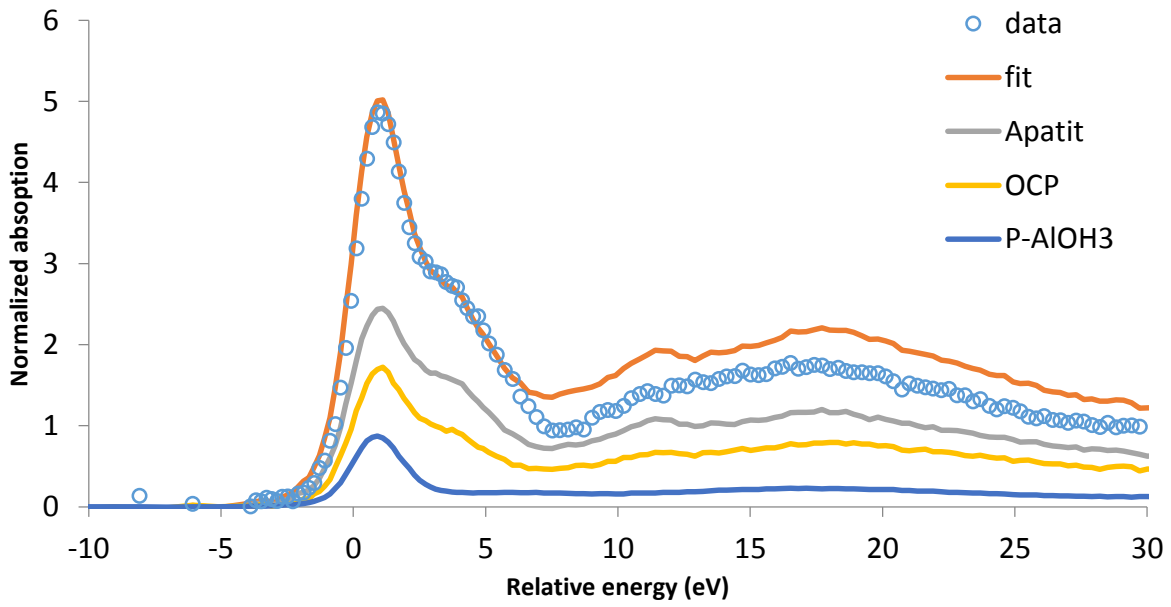
Obehandlat Poloniteprov

Totalt kördes åtta skanningar på provet, fyra före och fyra efter att röntgenstrålen gick ner (”beam dump”). Eftersom kvaliteten försämras med sjunkande energi i synkrotronringen blev kvaliteten för det ihop lagda spektrumet för alla åtta skanningarna sämre än för enbart de fyra efter ”beam dump”. Därför användes bara de fyra skanningarna efter ”beam dump”.

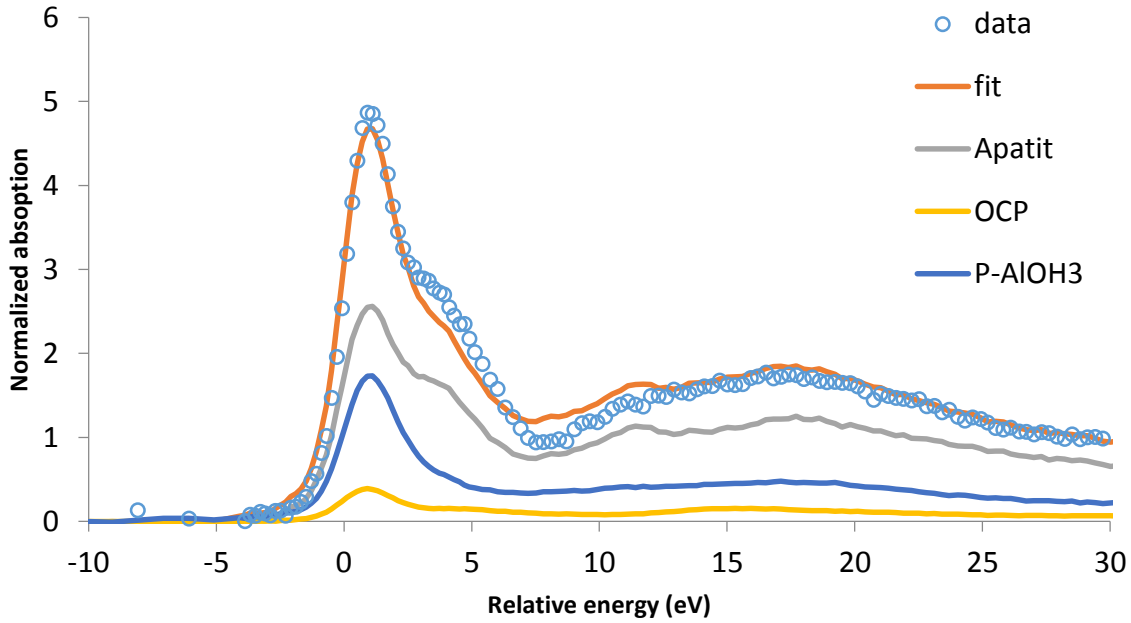
Resultatet för LCF-analysen på det deriverade spektrumet beskriver ganska väl provet form och därmed vilka fosforformer som finns i provet. Amplituden avviker dock och är högre i den anpassade spektrumet än i provets (vilket man ser i figur 8). Tabell 7 visar de fem bästa anpassningarna med LCF-analys på det deriverade spektrumet. I ett andra skede gjordes analysen om med samma standarder men då med normaliserat spektrum (se figur 9). Värdena anger andelen av de olika standarderna som behövs för att beskriva provets spektrum. Summan ska bli 1, men en avvikelse på ±20% är acceptabel. Av formen på spektrumet ser man provet innehåller någon typ av kalciumfosfat, vilket syns som en tydlig ”puckel” samt tydliga mönster i *post-edge* regionen. Dock blir anpassningen långt ifrån perfekt – vår tolkning av detta är att provet innehåller någon typ av kalciumfosfat som inte finns bland våra standarder.

Tabell 7: Resultat med andelen av de olika standarderna för bästa anpassningen från LCF-analys av det deriverade spektrumet för det obehandlade Polonite provet. OBS att summan av de olika andelarna ofta blir något högre eller lägre än 1 med denna metod (se texten).

	Anpassning 1	Anpassning 2	Anpassning 3	Anpassning 4	Anpassning 5
Apatit	0,614	0,542	0,493	0,652	0,585
OCP	0,461	0,493	0,464	0,455	0,424
P-$AlOH_3$	0,122				
Struvit		0,186			
Monetit			0,273		
Variskit				0,140	
P-ferrihydrit					0,145
Summa	**1,197**	1,221	1,23	1,247	**1,154**
R-faktor	0,0458	0,0460	0,0464	0,0465	0,0466
Reducerad *chi square*	0,0244	0,0245	0,0247	0,0248	0,0249



Figur 8: XANES-spektrum för det obehandlade Polonitprovet. LCF- analysen är gjord på deriverat XANES spektrum.



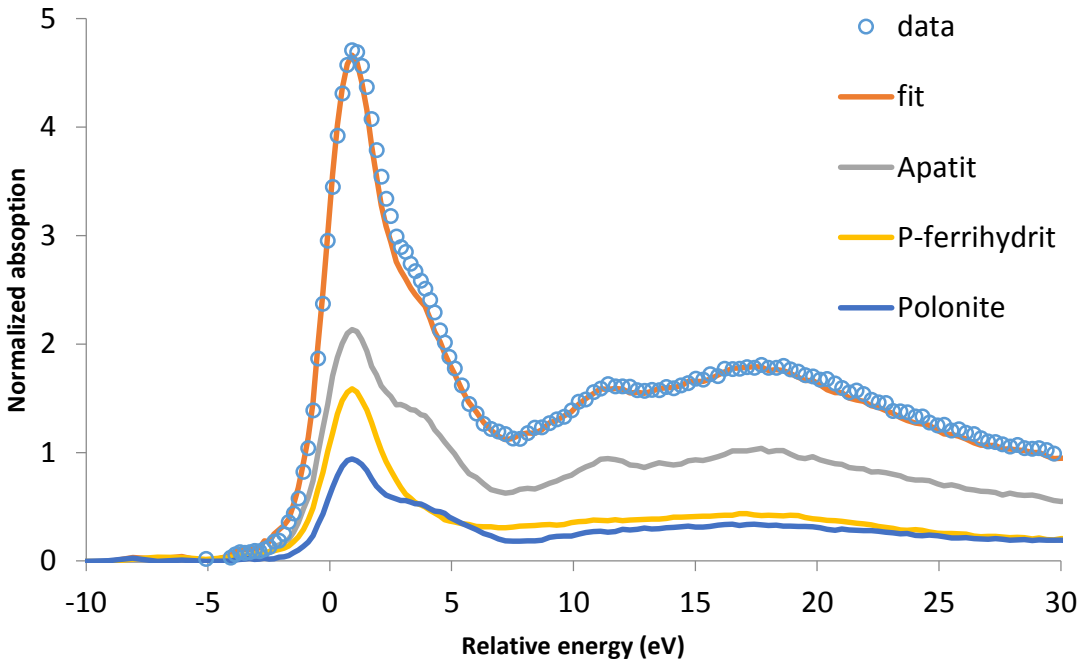
Figur 9: XANES-spektrum för det obehandlade Polonitprovet. LCF- analysen är gjord på normaliserat XANES spektrum med standarder som gett bäst anpassning genom LCF på deriverat spektra.

P-mättat Poloniteprov

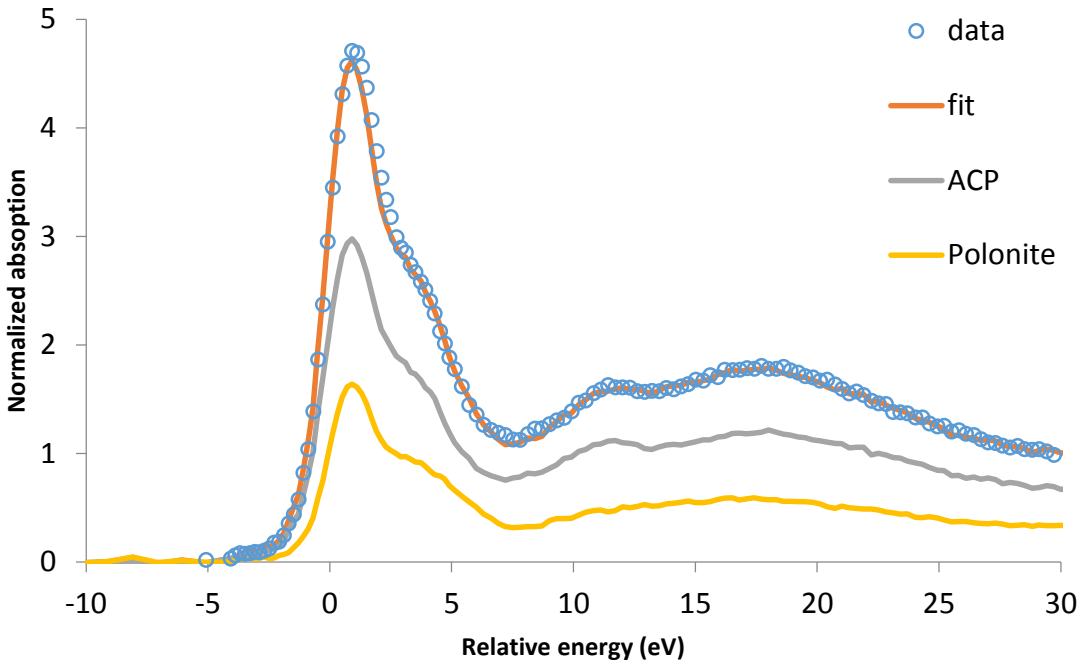
I denna analys användes de obehandlade Poloniteprovet som en standard för att se hur fosforn har bundits in i den fosformättade Poloniten. Tabell 8 visar de fem bästa anpassningarna genom LCF-analys på de deriverade spektrumen. I allmänhet blev anpassningarna för det mättade Polonite-provet betydligt bättre än för det omättade, vilket återspeglas i den lägre R-faktorn. Den bästa anpassningen återfinns i figur 10. I den sista kolumnen i tabell 8 i finns även resultatet för motsvarande anpassning med enbart Polonite och amorf kalciumfosfat. Eftersom fler standarder ger fler möjligheter till en bättre anpassning kan en något sämre anpassning, men med färre standarder troligen vara säkrare. I den sista kolumnen i tabell 8 anges anpassningen för två standarder, vilken visas i figur 11. I korthet visar resultaten tydligt att fosforn i det mättade Polonite-provet domineras av kalciumfosfater, av amorf kalciumfosfat och/eller apatit, mest troligt av en blandning av dessa. Detta stämmer väl överens med de resultat vi tidigare fått för Polonite som använts för avloppsrening [32}, vilket tyder på att de kemiska processerna för hur Polonite avskiljer fosfor är i stort sett desamma oavsett i vilka sammanhang filtermaterialet Polonite används.

Tabell 8: Resultat med andelen av de olika standarderna för bästa anpassningen från LCF-analys av det deriverade spektrum för det fosformättade Poloniteprovet.

	Anpassning 1	Anpassning 2	Anpassning 3	Anpassning 4	Anpassning 5	Två standarder
Polonite	0,193	0,245	0,241	0,213	0,330	0,336
Apatit	0,535			0,472		
P-ferrihydrit	0,195	0,141				
ACP		0,511	0,479		0,501	0,672
Brushit			0,316	0,418		
K-tarankit					0,282	
Summa	0,923	0,897	1,036	1,103	1,113	1,008
R-faktor	0,0157	0,0166	0,0169	0,0171	0,0173	0,0216
Red. *chi square*	0,915	0,971	0,989	0,996	1,011	1,265

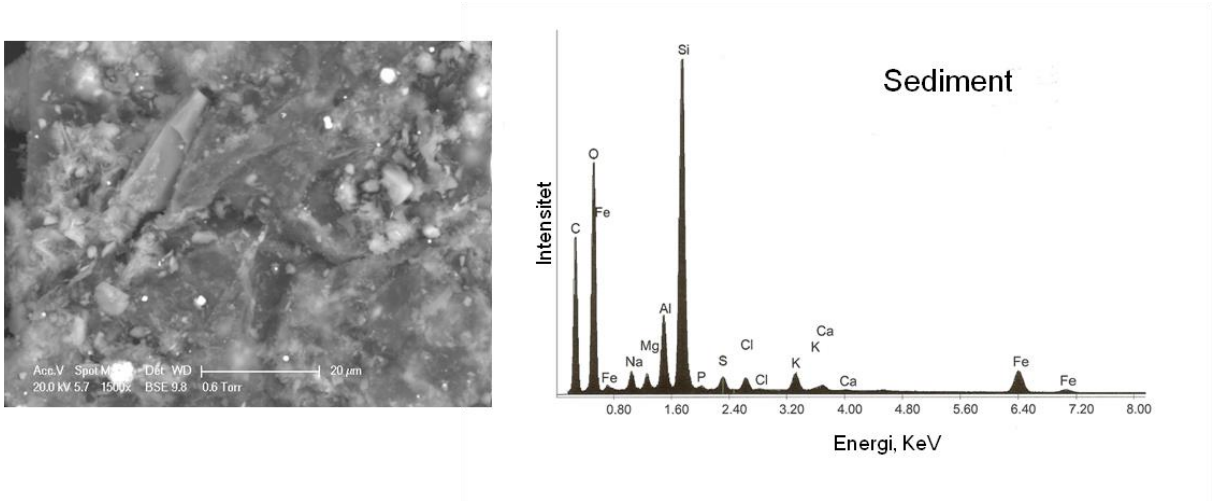


Figur 10: XANES-spektrum för det P-mättat Polonitprov. LCF- analysen är gjord på normaliserat XANES spektrum med standarder som gett bäst anpassning genom LCF på deriverat spektrum.



Figur 11: XANES-spektrum för det P-mättade Polonitprov. LCF- analysen är gjord på normaliserat XANES spektrum med de två standarder som gett bäst anpassning genom LCF på deriverat spektrum.

Undersökningen med hjälp av SEM och EDS teknik gav ytterligare information om fosforns fastläggning i de reaktiva materialen. I figur 12 visas bild och spektrum på ett prov från Björnöfjärdens sediment. Sedimentets innehåll av kisel (Si), aluminium (Al), järn (Fe) och fosfor (P) framgår tydligt. Observera den obetydliga signalen för kalcium (Ca).



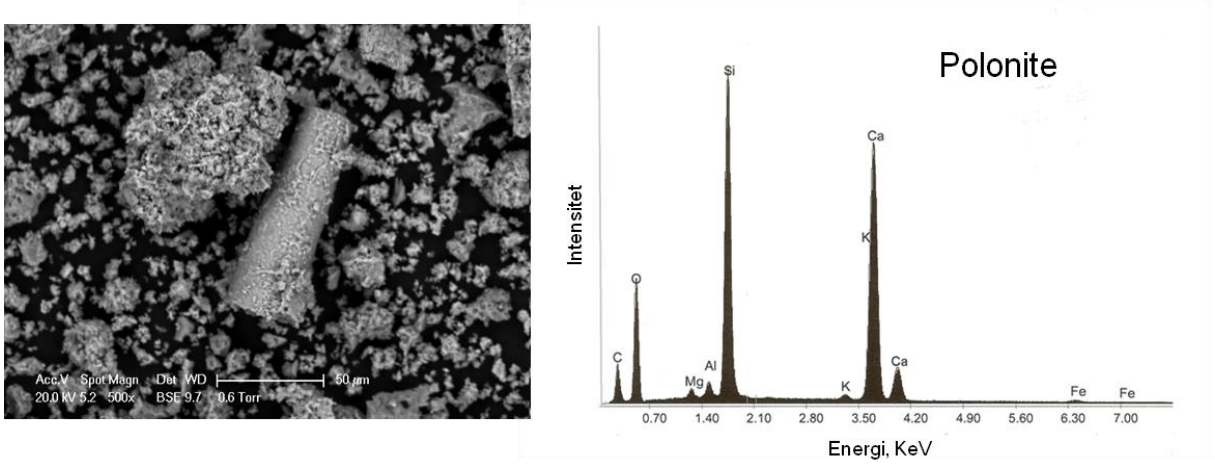
Figur 12: ESEM-EDS för sediment från Björnöfjärden.

I tabell 9 visas fördelningen mellan de olika grundämnen som detekterats. Sedimentets organiska innehåll framgår av mängden C och O och att det är en salthaltig miljö p g a förekomsten av Na och Cl.

Tabell 9: Innehåll av grundämnen i prov från Björnöfjärdens sediment analyserat med ESEM-EDS. EDS detekterar grundämnen med över 0,01% innehåll i provet. Det procentuella innehållet anges som viktprocent i provet (Wt) eller som atomär viktprocent (At)

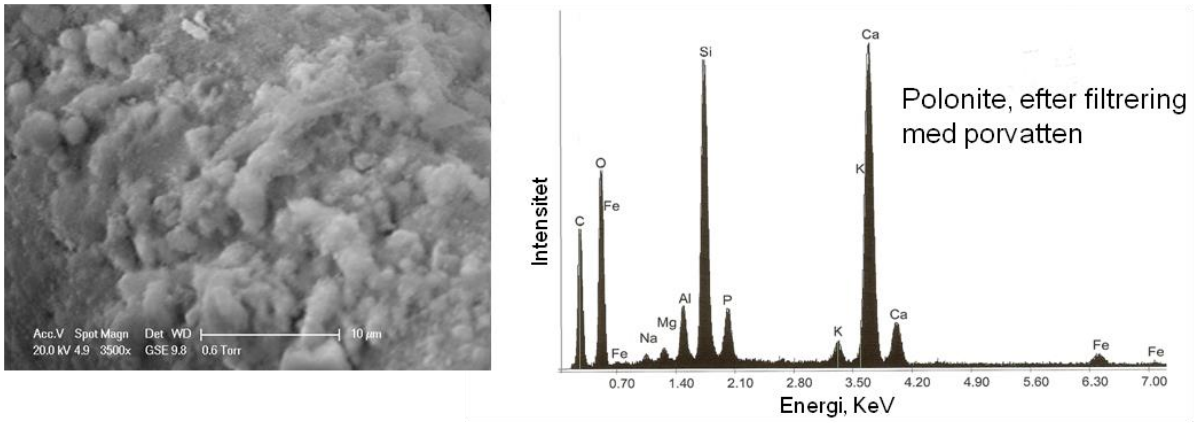
Element	Vikt (Wt %)	At. Vikt (At %)
C	36,34	45,58
O	37,71	37,84
Na	1,33	0,93
Mg	0,87	0,58
Al	3,03	1,80
Si	13,58	7,76
P	0,26	0,14
S	0,65	0,33
Cl	0,62	0,28
K	1,04	0,43
Ca	0,33	0,13
Fe	4,24	1,22

I figur 13 visas bild och spektra på prov av Polonite som var referensmaterial i XANES-undersökningen och även var ursprungsmaterial till de försök som gjorts i detta projekt. Det stora innehållet av Si (wt. 18,77%) och Ca (wt. 25,56%) framgår av spektrum men även lite innehåll av Fe, Mg och Al. Materialets porösa struktur framgår av bilden och den rörformade bildningen i mitten är exempel på Polonitens rika innehåll av mikrofossil.



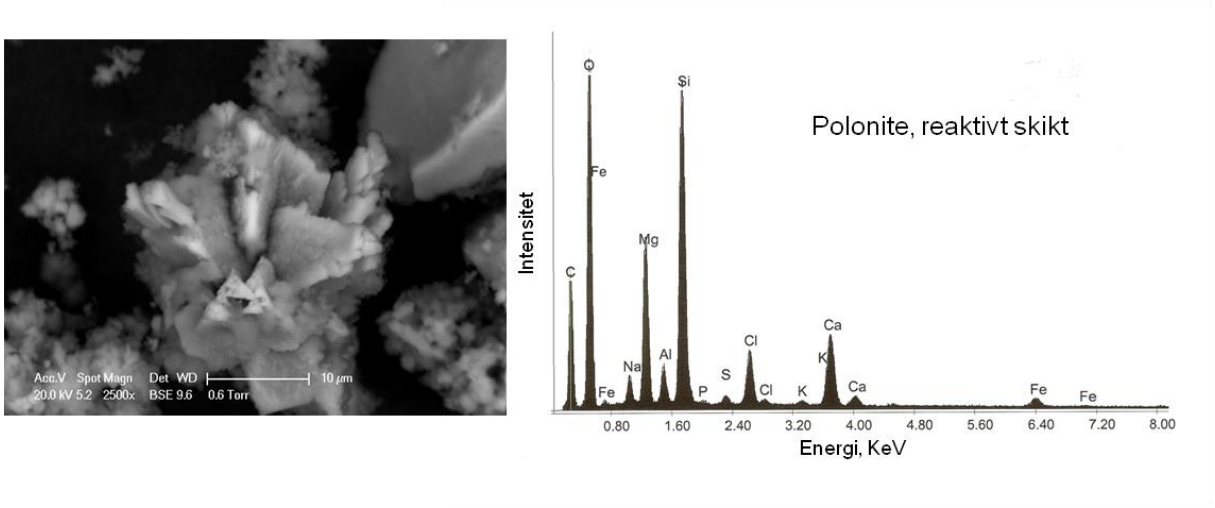
Figur 13: ESEM-EDS för prov av Polonite.

Polonite mättades med porvatten i syfte att studera dess förmåga att binda fosfor. I figur 14 visas en tydlig topp av fosfor i spektrum. På bilden kan skönjas ytliga utfällningar vilka kan tolkas som kalciumfosfat. Notera skillnaderna mellan detta prov och referensprovet (Fig. 13) där det syns att Fe, Al, Mg och Na ökat, dvs Polonite har bundit dessa ämnen från porvattnet.



Figur 14: ESEM-EDS spektra och bild av Polonite som varit i kontakt med porvatten från sediment.

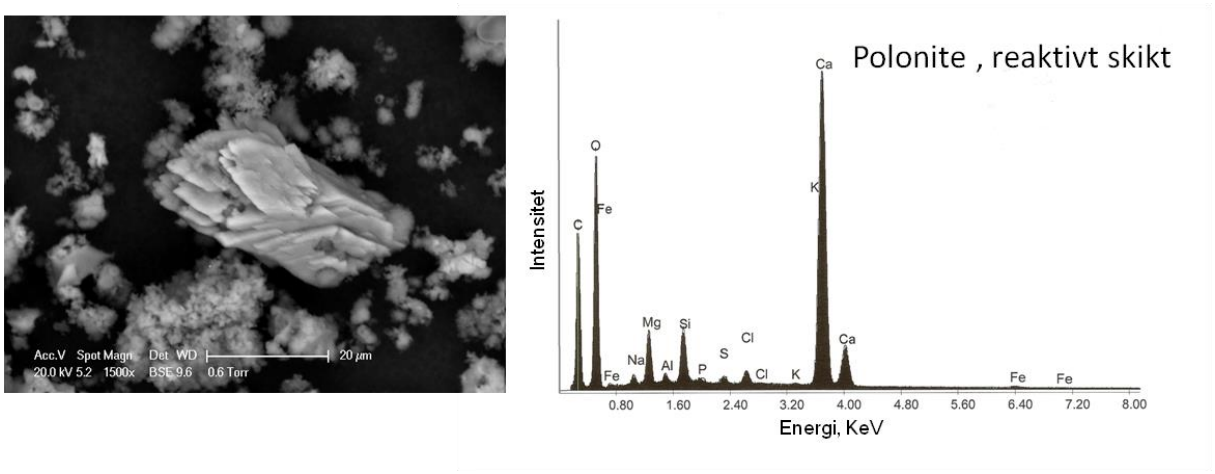
Prov från kolonnförsöket togs ut från det reaktiva tunnskiktet) med Polonite. Flera delprov undersöktes med ESEM-EDX och det kunde beläggas förekomst av fosfor i samtliga analyser (i genomsnitt 0,30 wt %)(Fig. 15). Spektrum visar förekomst av svavel som förmodligen fällts ut från svavelvätet som kalciumsulfat (gips). Kalcium har minskat i detta prov (4,01 wt. %), en förbrukning som kan ha resulterat i bildning av kalciumkarbonat. Den kristall som syns på bilden kan möjligen bestå av amorf kalciumfosfat. Kisel har hög förekomst här (11,24 wt. %).



Figur 15: ESEM-EDS analys av prov från Polonite som placerats som reaktiv barriär på anoxiska sediment från Älgöfjärden.

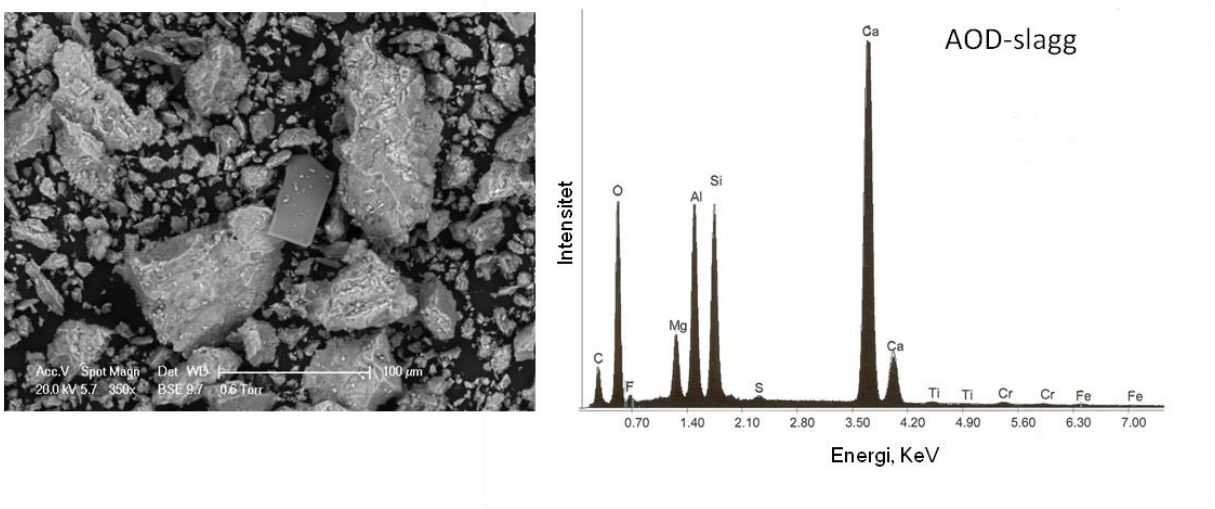
Ett annat delprov från det reaktiva skiktet visade på omvänt förhållande vad beträffar förekomst av kisel (wt. % 2.72) och kalcium (wt. % 23.46). Kalciumoxiden (CaO) i Polonite kan hydrolyseras och spridas i vattensystemet men det kan också reagera och bilda nya föreningar

där fosfor kan ingå. I figur 16 visas spektrum som omfattar de flakliknande kristallerna som syns i mitten av bilden.



Figur 16: ESEM-EDS analys av prov från det reaktiva skiktet med Polonite.

Två typer av slagg har studerats i detta projekt; masugnsslagg från SSAB Oxelösund, s k hyttsand och stålslagg från Outokumpu Avesta. Stålslaggen, den s k AOD-slaggen togs vidare till mineralogisk undersökning och ESEM då den visat god fosforbindande förmåga i skak- och kärlförsök. I figur 17 presenteras materialet som det ser ut före kontakt med sediment.



Figur 17: Spektrum för AOD-slag som omfattar hela ytan av bilden. Det rektangulära flaket i bildens mitt innehöll särskilt mycket med kalcium (Ca). Förekomsten av titan (Ti), fluor (F) och krom (Cr) kan noteras.

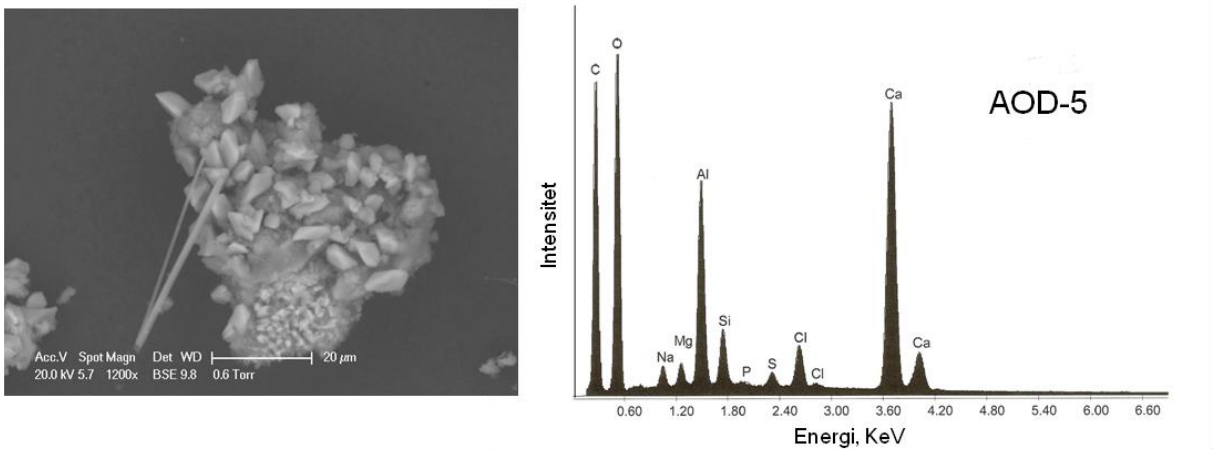
AOD-slaggen har som framgår av ESEM, ingen porös struktur som den Polonite uppvisar. Därför är det viktigt att använda finmalt material för att öka den yta till vilken fosfor kan

bindas. Förekomst av Cr och Ti i slaggen är känd. Den relativa fördelningen mellan ämnen uppmätta med EDS visas i tabell 10.

Tabell 10: Innehåll av grundämnen i prov från AOD-slagg analyserat med ESEM-EDS.

Element	Vikt (Wt %)	At. Vikt (At %)
C	8,75	14,88
O	42,75	54,57
F	1,59	1,71
Mg	3,26	2,74
Al	8,35	6,32
Si	8,50	6,18
S	0,23	0,14
Ca	25,92	13,21
Ti	0,17	0,07
Cr	0,30	0,12
Fe	0,33	0,13

AOD-slaggen har ett högt innehåll av Ca vilket medger förutsättningar för bildning av kalciumfosfater. Fastläggning av fosfor har kunnat dokumenteras med ESEM-EDS vilket framgår av figur 18. I den partikel som analyserats finns en stor relativ mängd Ca men också Al.



Figur 18: ESEM-EDS på prov från finmald AOD-slagg som blandats med bentonit (25%) och legat som reaktivt skikt på sedimentytan (från kärlförsök).

Inventering av materialtillgång och kostnader

Med tanke på kostnader har vi bedömt att det är realistiskt med att täcka havsbotten med högst 3 kg material per kvadratmeter. Även detta är en stor mängd varför vi inriktat oss på 1

kg/m^2. Vid tunnskiktsbeläggning har dessutom en annan mer inert substans (bentonit lera) tillförts (25%) för att ge en geléartad struktur.

I framtidsbedömningen av vilka material (som vi hittills undersökt) och vilken teknik som skulle kunna användas anser vi att resurstillgången är avgörande.

Polonite*:* Tillverkas av bergarten opoka som bryts i Polen. Varumärket och tekniken ägs av företaget Bioptech AB. Företaget har i sin första koncession rätt att bryta 700 000 ton. Råvarutillgången uppgår till över 20 miljoner MT och finns närmast i Polen. Priset för finkrossad Polonite som passar framförallt för tunnskiktsbeläggning är f n 1500-2000 kr/ton (levererat till hamn). Transportkostnaden är låg då Polonite har låg torrvikt (0,8 t/m^3). Enligt uppgift från företaget kan priset bli lägre vid stora volymer.

AOD-slagg*:* Restprodukt vid stålverket i Avesta. Under år 2010 producerades 105 222 ton slagg varav 16 087 ton fick avsättning (mest vägbyggnadsmaterial) och 88 771 ton deponerades. Säkra uppgifter om pris saknas ännu men torde ligga på endast 200 kr/ton men då som grovkrossad fraktion. Krossningen/malningen fördubblar antagligen priset. Materialet är tungt varför transportkostnaden blir hög.

M-kalk/hyttsand: Restprodukt från SSAB Oxelösund. Enligt aktuell uppgift finns idag endast 40 000 ton per år tillgängligt. Brukar ligga högre men är avhängigt konjukturen och produktionen i järnverket. Den slagg som produceras förädlas av Merox AB och det finns avsättning för all restprodukt idag. Priset är ca 600 kr/ton.

Sorbulite*:* Filterprodukt, nyligen inregistrerat varumärke av företaget Bioptech AB. Tillverkas av autoklaverad betong dvs det vi i dagligt tal kallar lättbetong. Materialet har visat sig ha stor förmåga att binda fosfor och lanseras därför som filtermedia vid behandling av avloppsvatten. Sorbulite produceras främst av restmaterial som kommer från fabriker i Estland (Aeroc-koncernen) eller Polen (bl a Ytong, Solbet). Låg specifik vikt, hög porositet och specifik yta. Råvarutillgången är okänd då företagen inte lämnat detaljerade upplysningar.

Som bindemedel vid *capping* har använts bentonit. Det går bra att använda billiga kvaliteter som går att anskaffa i Sverige, Polen eller Baltstaterna. Ett material som är av särskilt intresse i detta sammanhang är lermineralet halloysite. Materialet finns i stora fyndigheter och har redan flera användningsområdet på samma sätt som bentonit. Materialet testas som komponent med Polonite för utveckling av nya produkter, framförallt för sedimentremediering. Vi testade även en slig (efter nickel-utvinning) från ett gruvföretag som vi bedömde som intressant på grund av dess höga halt av magnesium. Denna visade sig dock vara av mindre intresse som delkomponent eller sorbent. Naturlig kalciumrik sepiolit ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) som också är ett lermineral har visat sig ha efter kalcinering, lämpliga egenskaper för att binda P i sediment [26]. Sepiolite är ett industrimineral som finns tillgänglig på världsmarknaden.

DISKUSSION

Följande diskussion utgår från de mål och frågor som ursprungligen angavs vid projektets start. Därefter följer diskussion av frågor och problem som kan ha betydelse vid fortsatta tillämpade studier och eventuell implementering av resultaten i fullskaleapplikation.

Materialens förmåga att binda fosfor

Skakförsöken visar att Polonite, Sorbulite, AOD-slagg och M-kalk kan binda mer eller mycket mer än 10 g P kg^{-1} om den är finkornig (0-0,5 mm). Grovkornigt material, 2-6 mm ger en mycket lägre fastläggning. Polonite 2-6 mm kan binda 2-10 g P kg^{-1}. Grovkornig AOD-slagg kan inte rekommenderas då den ger klart sämre effekt i kontakt med sedimentets fosfor. Kärlförsöket utfördes i kylskåp (6 ^{o}C) för att efterlikna förhållandet på havsbottnen. Den låga temperaturen påverkar säkert sorptionen av fosfor och detta måste tas med i beräkningen.

Förekomsten av svavelväte och natriumklorid antogs störa sorptionen av fosfor. Vi företog dock inget experiment som var upplagt för att studera denna inverkan. Det framgår dock av resultaten att inbindningen av fosfor fungerade även i den miljö med syrebrist och förekomst av svavelväte som rådde vid botten av kolonnerna. Försöken med filtrering pekar också på att organiska ämnen i porvattnet inte stör filtermaterialen i samma grad som de gör med avloppsvatten [33]

Mekanismerna för fosforfastläggningen i Polonite, Sorbulite och hyttsand har studerats tidigare. Undersökningen med XANES pekar på att amorf kalciumfosfat (ACP) bildas till stor del vid porvattnets kontakt med Polonite. Det kan antas att också samma förening bildas i Sorbulite. Beträffande AOD-slaggen är det mer osäkert vad som händer och detta måste undersökas vidare.

När upphör den fosforbindande förmågan?

Försöken har pågått under en ganska begränsad tid vilket gör det svårt att besvara denna fråga. En långtidsstudie med ”botten-ned” metoden där porvattenbelastningen skulle motsvara diffusionen från sedimentet skulle sannolikt ge det mest realistiska svaret på frågan. Kinetiska beräkningar med hjälp av isotermer (t ex Langmuir) ger inte svar på denna typ av fråga när det kommer till verklighetsnära användning. Insamlade data i denna undersökning är inte tillräcklig för att klara statistisk behandling men det kan skönjas en svag försämring i fosforavskiljningen mot slutet av kolonnförsöket. Det syns också på pH-värdena som sjunker mot det värde som referenskolonnerna har. Teoretiskt räcker det förstås att lägga ut ett kilo tunnskiktsmaterial av t ex Polonite för att binda maximal sedimentfriläggning av 3 g fosfor (P) per m^2. Polonite binder upp till 119 g fosfat (PO_4-P) per kg, dvs 39 g P m^{-2}. Men det är många faktorer som kan påverka uthålligheten hos ett sorbent. Dessutom finns det risk för desorption, dvs fosforn börjar friläggas om den nu inte redan omvandlats till den stabila fasen hydroxyapatite. Hur stabil den är i Östersjön ska undersökas genom modellering (Visual MINTEQ 3.1).

Ett av målen var att beräkna mängden sorbent som åtgår för att binda fosfor från sedimenten. Vid hög ambitionsnivå (100%) krävs enligt vår preliminära bedömning minst tre kg högsorberande material (Polonite el. AOD-slagg) per m^2 botten. Om ambitionen är att halvera läckaget kan det räcka med endast ett kg material med något av de studerade materialen. Som tidigare nämnts finns det stora osäkerheter om utmattningen av sorbent över tiden. Det kan betyda att havsbottnar måste behandlas upprepade gånger för att ett beständigt resultat ska uppnås.

Finns det volymer av sorbent tillgängliga idag och är de farliga för den marina miljön?

Med utgångspunkt från de undersökta materialen är bedömningen att alla kan användas för reduktion av fosforläckage från sediment men att det finns stora skillnader i tillgång och effektivitet att binda fosfor. Tillgången och produktionsmöjligheten av Polonite är idag tillräckligt stor för att behandla ett bottenområde av Östersjön motsvarande Gotlands yta. Polonite är det bäst undersökta av de studerade materialen och används för fosforrening av dikesvatten från jordbruk och avloppsvatten från enskilda fastigheter.

AOD-slagg är ett intressant alternativ eller komplement. Det finns i stor mängd och har låg kostnad. Materialet finns endast i en mycket grovkornig form. Det måste därför krossas vilket ökar priset.

Beträffande materialens farlighet i vattenmiljön så är Polonite en produkt från en naturligt förekommande bergart. Materialet har högt pH (initialt pH 12) vilket kan skada organismer. Metoden att behandla syrefria bottnar måste vara i form av injektering eller ytspridning endast 10-20 cm över bottenytan. Härigenom undviks störningar i det marina ekosystemet. Att sprida material direkt vid havsytan kan inte rekommenderas. Endast ett fåtal av de metoder som finns redovisade från amerikanska försök [12] skulle kunna rekommenderas. Det gäller metoden med utläggningspråm med tremierör eller utläggningsmetoder med fiberduk. För Östersjöns del måste ytterligare tekniska steg tas än de som finns sammanställda i Naturvårdsverkets rapport från 2003 [37].

Restprodukter såsom AOD-slagg kan innehålla främmande ämnen från den industriella processen eller tungmetaller från den malm som utgör råvara. I fallet hyttsand (och produkter från Merox SSAB) kan t ex vanadin förekomma. AOD-slagg innehåller små mängder med krom och titan. Lakningstester visar på låg metallutlakning, dvs skador på ekosystem är ej att förvänta.

Från ett uthållighetsperspektiv bör valet av sorbent för sedimentbehandling baseras på naturliga råvaror eller restprodukter som finns i stor mängd i Östersjöns närområde. Ett industriellt projekt som initierats av G. Renman tillsammans med företaget Pollytag i Gdansk, Polen, går ut på att använda kolaska som bearbetas och aktiveras så att den får hög fosfor bindande förmåga. Försök med granulerad kolaska för att pressa ned fosforläckage från havsbotten pågår redan i Japan [23].

Hur beter sig fosforn på de syrefria bottnarna och var finns nyckeln till lösningen av problemet?

En artikel nyligen publicerad i Nature Geoscience [34] visar att apatit kan bildas i levande sulfatreducerande bakterier. Detta kan ha viktiga implikationer för åtgärder mot fosforläckaget på Östersjöns bottnar. I vår undersökning framgår det som sannolikt att lättlösliga kalciumfosfater bildas, troligen amorf kalciumfosfat (ACP). Från dessa faser kan apatit lättare bildas. I fallet sulfatreducerande bakterier på syrefria bottnar så kan dessa tydligen koncentrera kalcium och fosfat i sina celler varefter ACP fälls ut för att sedan ombildas till apatit. Kan det vara så att t ex Polonite som innehåller mikroskopiska rester av kiselalger i stor mängd samt kalcium, kan generera en process som snabbare ombildar utfällda kalciumfosfater till apatit i samverkan med bakterierna? I så fall kan en applicering av tunna skikt av kalciumsilikatmaterial hjälpa en naturlig återhämtning av förorenade sediment [jfr 35].

SLUTSATS

Följande slutsatser kan dras av detta projekt:

- Det går att inhibera fosforläckage från syrefria bottnar i Östersjön med hjälp av alkaliska sorbent (reaktiva filtermaterial).
- Reaktiva tunnskiktslakan, 3-5 mm i tjocklek och av finkornigt sorbent, gärna med inblandning av bindande substans såsom bentonit, är att föredra framför spridning av granulat.
- Verkningsgraden kan variera mellan 50 till 90% inbindning av fosfor beroende på val av material men uthålligheten är svår att bedöma, dvs hur länge är sorbentet aktivt.
- Lämpliga sorbent finns att tillgå i sådan mängd att stora bottenområden kan behandlas.
- Tekniken att applicera alkaliska sorbent måste utvecklas och prövas i fullskaleförsök.

REFERENSER

[1] Edlund, G., Carman, R., 2001. Distribution and diagenesis of organic and inorganic phosphorus in sediments of the Baltic proper. *Chemosphere* 45: 1053-1061.

[2] Lehtoranta, J., Ekholm, P., Pitkänen, H., 2008. Eutrophication-driven sediment microbial processes can explain the regional variation in phosphorus concentrations between Baltic Sea sub-basins. *Journal of Marine Systems* 74: 495-504.

[3] Gunnars, A., Blomqvist, S., Martinsson, C., 2004. Inorganic formation of apatite in brackish seawater from the Baltic Sea: an experimental approach. *Marine Chemistry* 91: 15-26.

[4] Reitzel, K., Jensen, H.S., Egemose, S., 2012. pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum. *Water Research* 47: 1409-1420.

[5] Johansson, B. (red.), 2011. Återvinna fosfor – hur bråttom är det? Formas, Stockholm

[6] Blomqvist, S., Rydin, E., 2009. Hur fosforbindningen i Östersjöns bottensediment kan förstärkas. Naturvårdsverket Rapport 5914. Stockholm.

[7] Kleeberg, A., Herzog, C., Hupfer, M., 2013. Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Research* 47: 1491-1502.

[8] Asaoka, S., Yamamoto, T., 2010. Blast furnace slag can effectively remediate coastal marine sediments affected by organic enrichment. *Marine Pollution Bulletin* 60: 573-578.

[9] Minato, T., Yamazaki, S., Sato, Y., Fukue, M., 2008. Effect of pH and seawater on ability for phosphate adsorption on iron and steel slag coated with iron hydroxide. *Journal of Coastal Zone Studies* 20: 11-21 (på japanska med engelsk abstract).

[10] Yamada, H., Kayama, M., Saito, K., Hara, M., 1987. Suppression of phosphate liberation from sediment by using iron slag. *Water Research* 21: 325-333.

[11] Hull, J.H., Jersak, J.M., Kasper, C.A., 1999. In situ capping of contaminated sediments: comparing the relative effectiveness of sand versus clay mineral-based sediment caps. Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, p. 286-311.

[12] Palermo, M.R., Maynord, S., Miller, J., Reible, D.D., 2012. Contaminated sediments program: Sediment assessment and remediation report – Guidance for In-situ subaqueous capping of contaminated sediments. http://www.epa.gov./greatlakes/sediment/iscmain/four.htlm

[13] Josefsson, S., Schaanning, M., Samuelsson, G.S., Gunnarsson, J.S., Olofsson, I., Eek, E., Wiberg, K., 2012. Capping efficiency of various carbonaceous and mineral materials for *in situ* remediation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran contaminated marine sediments: Sediment-to-water fluxes and boxcosm tests. *Environmental Science & Technology* 46 (6): 3343-3351.

[14] Reitzel, K., Andersen, F. Ø., Egemose, S., Jensen, H.S., 2013. Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research* 47: 2787-2796.

[15] Blomqvist, S., Rydin, E., 2011. Förbättra fosforbindningen i Östersjöns bottnar. Kemivärlden Biotech med Kemisk Tidskrift 5: 31-34.

[16] Berg, U., Neumann, T., Donnert, D., Nüesch, R., Stüben, D., 2004. Sediment capping in eutrophic lakes – efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus. *Applied Geochemistry* 19: 1759-1771.

[17] Brogowski, Z., Renman, G., 2004. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies* 13: 15-20.

[18] Renman, A., Renman, G., 2010. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere* 79: 659-664.

[19] Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K., 2008. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research* 42: 1315–1323.

[20] Egemose, S., Sonderup, M.J., Beinthin, M.V., Reitzel, K., Hoffman, C.C., Flindt, M.R., 2011. Crushed concrete as a phosphate binding material: A potential new management tool. *Journal of Environmental Quality* 41: 647-653.

[21] Renman, G., Renman, A., 2012. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification. WASCON 2012 Proceedings, M. Arm, C. Vandecasteele, J. Heynen, P. Suer and B. Lind (Editors). Göteborg.

[22] Asaoka, S., Yamamoto, T., 2010. Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater. *Marine Pollution Bulletin* 60: 1188-1192.

[23] Yamamoto, T., Harada, K., Kim, K.H., Asaoka, S., Yoshioka, I., 2012. Suppression of phosphate release from coastal sediments using granulated coal ash. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 116: 41-49.

[24] Jernkontoret, 2012. Stålindustrin gör mer än stål: Handbok för restprodukter. Jernkontoret, Jernkontorets teknikområde 55, Restprodukter, Stockholm.

[25] Johansson Westholm, L., Drizo, A., Renman, G., 2011. The Use of Blast Furnace and Electric Arc Furnace Steel Slag in Water Pollution Control. Proceedings 6th European Slag Conference, 20th-22nd October 2010, Madrid, EUROSLAG Publication No. 5 (2011), 103-113.

[26] Yin, H,. Kong, M., Fan, C., 2013. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as reactive material. *Water Research* 47: 4247-4258.

[27] Josefsson, S., Schaanning, M. Samuelsson, G.S., Gunnarsson, J.S., Olofsson, I., Eek, E., Wiberg, K., 2012. Capping efficiency of various carbonaceous and mineral materials for in situ remediation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminated marine sediments: sediment-to-water fluxes and bioaccumulation in boxcosm tests. *Environmental Science & Technology* 46: 3343-3351

[28] Hull, J.H., Jersak, J.M., Kasper, C.A., 1999. In situ capping of contaminated sediments: comparing the relative effectiveness of sand versus clay mineral-based sediment caps. Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, p 286-311.

[29] Schanning, M., Beylich, B., Samuelsson, G., Raymond, C., Gunnarsson, J., Agrenius, S., 2011. Field experiment on thin-layer capping in Ormefjorden and Eidangerfjorden. Benthic community analyses 2009-2011. Report No. 6257-2011, Norwegian institute for Water Research, Oslo, Norway.

[30] Cornelissen,G., Amstaetter, K., Hauge, A., Schanning, M., Beylich, B., Gunnarsson, J.S., Breedeld, G.D., Oen, A.M.P., Eek, E., 2012.Large-scale field study on thin-layer capping of marine PCDD/F-contaminated sediments in Grenlandfjords, Norway: Physicochemical effects. *Environmental Science & Technology* 46: 12030-12037.

[31] Samuelsson, G.S., 2013. In situ remediation of contaminated sediments using thin-layer capping: efficiency in contaminated retention and ecological implications. Doktorsavhandling, Stockholms Universitet, Institutionen för Ekologi, miljö och botanik.

[32] Eveborn, D., Gustafsson, J.P., Hesterberg, D., Hillier, S., 2009. XANES speciation of P in environmental samples: An assessment of filter media for on-site wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 43: 6515-6521.

[33] Nilsson, C., Renman, G., Johansson Westholm, L., Renman, A., Drizo, A., 2013. Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water Research* 47: 6289-6297

[34] Goldhammer, T., Brüchert, V., Ferdelman, T.G., Zabel, M., 2010. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments. *Nature Geoscience* 3: 557-561.

[35] Merrit, K.A., Conder, J., Kirtay, V., Chadwick, D.B., Magar, V., 2010. Review of thin-layer placement applications to enhance natural recovery of contaminated sediment. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6: 749-760.

[36] Cucarella, V., Renman, G., 2009. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – A comparative study. *Journal of Environmental Quality* 38: 381-392.

[37] Naturvårdsverket, 2003. Efterbehandling av förorenade sediment – en vägledning. Rapport 5254, Stockholm.

BILAGA

Bilaga 1: Litteraturgenomgång av sorbent/filtermaterial vars fosforbindande förmåga undersökts, från Cucarella & Renman [36].

Material	**P sorption capacity (g P kg^{-1})**	**Conclusions/Practical application**	**Reference**
BFS	0.42	The industrial waste substrate (BF, FA) may have potential as substrate suited to phosphorus removal in a CW system.	Mann and Bavor, 1993
Fly ash	0.26		
Granulated slag	0.16		
Gravel (R/G)	0.03/0.05		
Black oxide	0.89	The results suggest that alkaline fly ash may be a promising amendment for coarse sand bed to enhance P removal. Batch experiments should only be considered as an initial estimate of the PSC.	Cheung et al., 1994
Fly ash (I/II)	1.19/3.08		
Red mud gypsum	5.07		
FILTRALITE™	1.39/2.21	The PSC of different LWA products and sands varies by two orders of magnitude. The results are not sufficient for predicting the substrate life-length as a P-sink for a CW system.	Zhu et al., 1997
LECA (I/II)	0.16/0.57		
Lehigh Cement VA	2.91		
Sand (I/II)	0.43/0.44		
UTELITE™	3.46		
BFS	44.25	CW systems with 60 cm substrate depth, surface area of 6.25 m^2 and hydraulic load rate of 1250 L d^{-1} with 8 mg P L^{-1} would last for 11 years for zeolite and 58 years for BFS.	Sakadevan and Bavor, 1998
SFS	1.43		
Zeolite	2.15		
Bauxite	0.61	The results are not sufficient to forecast accurately the lifetime of a CW system. Batch experiments can be used to obtain an initial estimate. Based on column results, a lifetime of 7 years is suggested for shale in a 5 m^2×0.6 m CW with 440 g P year^{-1} load.	Drizo et al., 1999
Fly ash	0.86		
LECA	0.42		
Limestone	0.68		
Shale	0.65		
Zeolite	0.46		
Amorphous slag (F/C)	0.42/0.15	Crystalline slag could be considered a suitable filter material for P sorption in ecologically-engineered treatments plants. However, further investigation is needed to study the PSC over a long period of time (column experiments).	Johansson, 1999
Crystalline slag (F/C)	1.00/0.65		
Limestone	0.25		
Opoka	0.10		

Spodosol	1.00		
Calcareous soils	0.59-5.55	P sorption values estimated from the one-point isotherm are very similar to those calculated from the Langmuir isotherm.	Zhou and Li, 2001
Limestone	0.01 (0.42)		
EAF slag	3.93 (batch) 1.35-2.35 (column)	P adsorption capacity derived from batch experiments can vary by several orders of magnitude. Life expectancy of a full-scale system (Drizo et al., 1999) would be 13-37 years (based on column results).	Drizo et al., 2002
ASI/ASII	6.47/8.50	P sorption by slags can be described by the Langmuir equation. Acidification, neutralising and sorption capacities are well correlated.	Kostura et al., 2005
CS	18.94		
Fly ash	63.22 (78.44)	Both substrates are inexpensive and can be economically used for the removal of P from wastewater. The PSC of a sorbent can be improved by 'activation' either thermally or with acids (results in brackets).	Li et al., 2006
Red mud	113.87 (345.50)		
Bentonite	0.93	Lifetime of CW can be estimated using the Langmuir P sorption maximum. Furnace slag shows promise as a substrate for CW and may have a potential lifetime of 22 years. The Langmuir isotherm may provide a quick screening tool but full-scale supplementary research is needed to accurately forecast PSC.	Xu et al., 2006
Fly ash	8.81		
Furnace slag	8.89		
Sand (I-IV)	0.13-0.29		
Filtralite P®	2.50	Batch and column studies suggest that shell sand has a more durable PSC than Filtralite P® due to a persistently higher concentration of Ca.	Ádám et al., 2007
Shell sand	9.60		
Fe-coated sand (SCS)	1.50	Fe-coated sorbents can efficiently remove P from contaminated water. Langmuir and Freundlich equations fitted experimental data satisfactorily.	Boujelben et al., 2008
Fe-coated brick (CB)	1.75		