

RE: SOURCE

Slutrapport för projekt

Behandling av tennorganiskt förorenade sediment: återvinning och stabilisering

Projektperiod: juli 2018 till december 2020
Projektnummer: 46125-1

Med stöd från

VINNOVA
Sveriges innovationsmyndighet

 **Energimyndigheten**

FORMAS 

**Strategiska
innovations-
program**

Behandling av tennorganiskt förorenade sediment: återvinning och stabilisering

Treatment of Tin Organic Contaminated Sediments: Recovery and Stabilization

Titel på projektet – svenska Behandling av tennorganiskt förorenade sediment: återvinning och stabilisering
Titel på projektet – engelska Treatment of Tin Organic Contaminated Sediments: Recovery and Stabilization
Universitet/högskola/företag Chalmers tekniska högskola
Adress Institutionen för Arkitektur och samhällsbyggnad, 412 96 Göteborg
Namn på projektledare Karin Karlfeldt Fedje
Namn på ev övriga projektdeltagare Anna Norén, Ann-Margret Strömvall, Oskar Modin, Sebastien Rauch, Yvonne Andersson-Sköld
Nyckelord: 5-7 st TBT, förorenat sediment, BES, elektrolys, stabilisering, lakning, tennorganiska föreningar

Med stöd från



Strategiska
innovations-
program

Förord

Detta projekt, som har finansierats av Re:source, Renova AB och Chalmers tekniska högskola, har studerat rening och stabilisering av tennorganiskt- och metallförorenade sediment. Dessutom har möjligheten att återvinna Sn och andra metaller från sediment undersökts.

Till stöd i arbetet har projektet haft en referensgrupp, som har bidragit med värdefulla kommentarer. Dessutom har experter från olika organisationer följt och bidragit till projektet. Projektet tackar härmed följande personer för deras insatser;

Victor Allgurén, Göteborgs hamn

Henrik Bengtsson, Länsstyrelsen Västra Götaland/Sveriges Geologiska Institut, SGI

Kristina Bernstén, Göteborgs hamn

Lena Blom, Kretslopp och vatten, Göteborgs stad

Niklas Edvinsson, HAV

Eduardo Epifanio, Göteborgs hamn

Johan Eriksson, Sjöfartsverket

Josefine Evertsson, Miljökontoret, Göteborgs stad

Christina Hanefalk, Transportföretagen

Eva Mathsson, Trafikkontoret, Göteborgs stad

Per Nilsson, Naturvårdsverket

Peter Norberg, COWI

Nina Svensson, Väg och transportforskningsinstitutet, VTI

Eric Tedesjö, Transportföretagen

Anna Wilhelmsson, COWI

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Summary	4
Inledning och bakgrund	7
Genomförande	9
Resultat och diskussion.....	10
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg	13
Publikationslista.....	14
Projektkommunikation.....	14
Referenser	15
Bilagor	17

Sammanfattning

I både stora hamnar och småbåtshamnar är sedimenten ofta förorenade med organiska tennföreningar (OT) och metaller. Föroreningarna härrör från användning av båtbottnfärger, vilka tidigare innehöll tributyltenn (TBT), som är en form av OT. TBT är mycket giftigt redan vid mycket låga halter och trots att användningen av båtbottnfärger innehållande TBT har varit förbjuden sedan 20 år finns det fortfarande stora mängder kvar i sedimenten pga att TBT bryts ner mycket långsamt. Mängden förorenat sediment är mycket stor och framförallt hamnar har kontinuerligt behov av att muddra, men även småbåtshamnar har detta behov. I dagsläget finns ingen hållbar metod för att behandla och hantera dessa förorenade massor, utan de deponeras vanligen till havs i djuphavshålor. Förutom att eventuell utlakning av föroreningarna riskerar att fortsätta under en lång tid genom denna hantering går man också miste om möjligheten att återvinna värdefulla metaller från sedimentet liksom möjligheten att återanvända sedimentmassorna i konstruktioner t.ex. vid utbyggnad av hamnområden.

Syftet med detta projekt har varit att utveckla en innovativ, hållbar och effektiv metod i laboratorieskala för att behandla tenn- och metallförorenade sediment samt att studera utvinning av metaller från sedimentet. Dessutom har återanvändning av det reade sedimentet som konstruktionsmaterial studerats och utvärderats gentemot andra tänkbara hanteringsalternativ med hjälp av livscykelanalys. Muddrade sediment från Göta älv och sedimentprover från Sveriges västkust samlades in och användes i projektet, se Figur 1.



Figur 1. Muddring och provtagning av organiskt tenn- och metallförorenat sediment från Arendalshamen i Göteborg. Foto: Anna Norén

Eftersom muddermassorna helst ska kunna användas efter behandling för att minska föroreningshalten är det önskvärt om metoden inte påverkar sedimentets egenskaper alltför mycket. Därmed är det inte säkert att en metod som effektivt bryter ner TBT samtidigt medför att egenskaperna för konstruktion av sedimenten kvarstår. Det är också möjligt att nedbrytningen av TBT påverkar sedimentet så att det blir ett bättre material för användning i konstruktioner. I detta projekt visade sig elektrolytisk oxidation vara effektivt för att bryta ner TBT och dessutom reducera en del av metallerna. Mycket låga halter TBT uppmättes i lakvätskorna, vilket indikerar att TBT bryts ner under processen och att TBT inte bara mobiliseras till vattenfasen. Återvinningsgraden av metaller från sedimentet var begränsad, men resultaten indikerar att detta skulle kunna ökas genom utveckling av metoden.

Stabiliseringsförsöken visade att sediment som hade behandlats med elektrolytisk oxidation, initialt uppvisade högre kompressionsstyrka än obehandlade sediment, men efter ca 2 månader hade de obehandlade sedimentproverna något högre hållfasthet. Utlakningen av TBT från ytan på stabiliserade prover var mer beroende av i vilken typ av vatten (milli-Q eller salt) proverna hade härdats i, än om sedimentet hade elektrolyserats eller inte innan stabilisering. Högst utlakning av TBT uppmättes i milli-Q vatten, vilket kan bero på vattnets låga jonstyrka.

Livscykelanalysen, där stabilisering och nyttiggörande av renat sediment jämfördes med andra alternativ, visade att deponering ger mindre klimatpåverkan än att använda sediment som konstruktionsmaterial. Detta gällde oavsett om sedimentet renats eller ej. Deponering kan dock inte ses som en långsiktig och hållbar lösning, då utlakning av föroreningar riskerar att fortsätta liksom att metallåtervinning omöjliggörs. Resultaten från LCA:n visade att tillsatsmedlen som används vid stabilisering bidrar mest till klimatpåverkan, men också att val av elektrodmaterial som användes vid elektrolysen har stor inverkan. Detta projekt har visat på möjliga vägar för att nå hållbar sedimenthantering, dock behöver metoderna utvecklas ytterligare för att de ska kunna vara reella alternativ till dagens hanteringsmetoder.

Summary

In both large ports and marinas, sediments are often contaminated with organic tin compounds (OTC) and toxic trace metals. The impurities stem from the use of boat bottom paints, which previously contained tributyltin (TBT), which is a form of OTC. TBT is very toxic already in very low concentrations and although the use of boat bottom paints containing TBT has been banned since 20 years, there are still large quantities left in the sediments because of the low degradation rate of TBT. The amount of contaminated sediment is very large in Sweden as well as in other countries and ports, in particular, have a continuous need to be dredged, but marinas also have this need. At present, there is no sustainable method for treating and handling these contaminated masses, but they are usually deposited at sea in deep-sea burrows. In addition to the fact that any leaching of the pollutants risks continuing for a long time through this handling, the chance to recover valuable metals from the

sediment as well as the possibility of reusing the sediment masses in constructions e.g. when developing port areas are also missed.

This project has aimed to develop an innovative, sustainable, and effective laboratory-scale method to treat tin and metal-contaminated sediments and to study the extraction and recovery of metals from the sediment. Also, the reuse of the purified sediment as a construction material has been studied through laboratory tests and evaluated against other possible management options using life cycle assessment (LCA). Dredged sediments from the Göta River and sediment samples from the Swedish west coast were collected and used in this project, Figure 1.



Figure 1. Dredging and sampling of organotin and metal contaminated sediment from Arendalshamnen in Gothenburg, Sweden. Photo: Anna Norén

Since the dredged and purified masses should preferably be used after treatment, it is desirable if the method does not highly affect the properties of the sediment. Thus, it is not certain that a method that effectively degrades the stable TBT at the same time will maintain the properties of the sediment. In this project, electrolytic oxidation proved to effectively degrade TBT and reduce some of the metals in the polluted sediments. Very low concentrations of TBT were measured in the liquid phase, indicating that TBT is effectively degraded during the process and not only mobilized to the aqueous phase. The recovery rate of metals from the sediment on the cathode was limited, but the results indicate that this could be increased by developing the method further.

The stabilization experiments showed that the treated sediment samples were initially harder than the original samples, but after about 2 months the original sediment samples showed higher compression strength. The release of TBT from the stabilized

sediment sample surfaces was more influenced by in which kind of water (milli-Q or salt water) the sample had been cured in, than whether the sediment had been electrolyzed prior stabilization or not. The release was highest from the Milli-Q samples, which might be due to the low ion strength of the water.

The life cycle assessment, comparing stabilization and utilization of sediment treated with electrolytic oxidation with other alternatives, showed that landfilling has less climate impact than using sediment as a construction material. This was true regardless of whether the sediment was treated with electrolysis or not before construction. However, landfilling cannot be seen as a long-term and sustainable solution, as pollution leaching risks continuing and also making metal recycling impossible. In addition, the LCA indicated high influence on the climate impact from the stabilization media used as well as the choice of cathode material. This project has identified possible ways to achieve sustainable sediment management, but the methods need to be further developed to be realistic alternatives to current management methods.

Inledning och bakgrund

Organiska tennföreningar (OT) har sedan början av 1900-talet använts i många olika applikationer, såsom stabilisering i PVC-plaster och som fungicid, insekticid och biocid i anti-fouling färger (Hoch, 2001). År 1996 nådde den globala OT-produktionen sitt maximum på 50 000 ton/år. Den påvisade toxiska effekten och kontrollen av OT i flertalet produkter ledde emellertid till en minskad produktion (Antizar-Ladislao, 2008). Den mest vanligast förekommande och problematiska OT-formen är tributyltenn (TBT). Eftersom TBT redan i mycket låga halter är giftigt har det sedan 2003 varit förbjudet att använda i Europa, men TBT och dess nedbrytningsprodukter är fortfarande kvar i sediment och innebär risker för marina ekosystem (Amara et al., 2018; Caric et al., 2016; Egardt et al., 2017; Filipkowska et al., 2014; HELCOM, 2009). I Sverige förbjöds användandet av TBT-innehållande bottenfärger för båtar mindre än 25 m redan år 1989. Trots att nyttjandet och emissionerna från TBT har minskat, kvarstår ackumulerad TBT i sedimenten och är den största källan av OT-emissioner till kust- och marina miljöer. Ett stort antal studier har påvisat förekomsten av OT i vatten, sediment och biota (de Carvalho Oliveira and Santelli, 2010; Antizar-Ladislao, 2008). Även den toxiska effekten av OT på olika organismer, inte minst hormonstörande effekter på akvatiska organismer, är också väldokumenterad (Fent, 1996; Antizar-Ladislao, 2008). Sediment från den svenska västkusten har TBT-halter i storleksordningen 0,01-10 mg/kg torrsvikt med den högsta rapporterade halten från Göteborgs hamn (de la Cruz and Molander, 1998; Brack, 2002). Tennförorenade sediment med halter >1 mg/kg torrsvikt har även uppmätts i småbåtshamnar och i Västra Götalands län finns mer än 20 småbåtshamnar med halter >0,5 mg/mg torrsvikt. Följaktligen är närvaron av tennorganiska föreningar i sediment fortfarande ett stort miljöproblem.

Det vanligaste sättet att hantera förorenade sediment efter muddring är dumpning till havs eller på deponi, men även alternativ såsom inkapsling förekommer (Peng et al., 2009). I hamnar kan det emellertid finnas möjligheter att använda muddermassorna som fyllnadsmaterial både i invallade områden och på land (SMOCS 2011 – 2013, Bernstén et al, 2017). Dock finns det en risk för okontrollerad utlakning av TBT och andra föroreningar om obehandlade muddermassor används i olika konstruktioner. För att undvika detta kan de förorenade sedimenten behandlas för att minimera risken för utlakning av miljögifterna. Det finns flera tänkbara metoder för behandling av TBT-förorenade sediment så som termisk behandling, biologisk nedbrytning, fytosanering, kemisk oxidation, elektrokemisk oxidation, lakning och extraktion med lösningsmedel (Du et al., 2014, Fent, 1996, Oh et al., 2011). Av dessa tekniker har endast termisk behandling använts i fullskala. Den har visat sig vara användbar för kraftigt förorenade sediment innehållande >10 mg/kg TBT, men metoden medför höga energikostnader till följd av att temperaturer på 850 – 1000°C krävs för effektiv nedbrytning.

Vanligen är sediment inte enbart förorenade av TBT utan metallföroreningar förekommer ofta samtidigt. Det innebär att en optimal reningsmetod inte bara skulle behöva bryta ner/ ta bort OT från sedimentet, utan även extrahera ut metaller. Genom att metallerna extraheras ut från sedimentet möjliggörs även återvinning av

desamma. Detta är dock något som inte har undersökts i någon större omfattning och det finns för närvarande inga kända metoder där kemiskt bundet tenn eller andra metaller återvinns från sediment. Ett sätt att extrahera ut metallföreningar från sediment är genom lakning. En nackdel med lakning är dock att det åtgår stora mängder lakvätskor och att rester av dessa kan påverka sedimentresterna negativt, vilket minskar möjligheterna till återanvändning (Akci et al., 2015; Peng et al., 2018). Därför bör miljövänliga alternativ eftersträvas, men kunskaper om sådana lakningsmedia är begränsat.

I kombination med lakning skulle elektrolys och speciellt bioelektrokemiska system (BES) vara möjliga alternativ för att utvinna metaller från lakvätskorna och samtidigt bryta ner TBT. BES utnyttjar levande mikroorganismer för att katalysera reaktioner på elektrodytor. Vid metallutvinning är det möjligt att reducera metalljoner till fast metall vid katoden samtidigt som organiska ämnen oxideras vid en biologisk anod. Energiinnehållet i de organiska ämnen som oxideras vid anoden bidrar till att reducera (eller i vissa fall eliminera) den mängd elektrisk energi som krävs för att driva metallreduktionen vid katoden (Modin et al., 2012). I studier på utspädda Cu-lösningar (~1 g/L) var energiförbrukningen signifikant lägre med BES jämfört med ren elektrolys. En nackdel med BES jämfört med konventionell elektrolys är att strömstyrkan inte kan vara för hög pga den biologiska anoden, vilket resulterar i lägre reaktionshastighet vid både metallreduktionen och nedbrytningen av organiska föreningar.

Behandling av OT- och metallförorenade sediment genom nedbrytning av TBT och återvinning av metaller erbjuder såväl miljömässiga som ekonomiska fördelar jämfört med traditionell deponering. Dessa inkluderar t.ex. minskat behov av mark för deponering och därtill kopplade deponeringskostnader, renade sedimentrester kan bli en resurs genom att ersätta jungfruliga material och metallåtervinningen kan, åtminstone delvis, minska saneringskostnaderna. Tenn är en metall med högt värde (140 SEK/kg). Dessutom är andra metaller inklusive koppar (45 SEK/kg), kobolt (200 SEK/kg) och nickel (90 SEK/kg) typiskt närvarande i förorenade sediment och skulle också kunna återvinnas. Följaktligen är potentialen för utvecklandet av hållbar sedimentsanering stor såväl ur ekonomisk som resursmässig hållbarhet.

I tillägg till att det är ett miljöproblem med utlakning av både OT och metaller från förorenade sediment är det dessutom ett rent fysiskt problem på många håll, då de flesta hamnar har ett kontinuerligt behov av muddring för att upprätthålla djup och bredd i farlederna. Detta behov ökar dessutom i takt med att allt större fartyg vill anlägga hamnarna. Hamnarna har stora utmaningar med att hantera de stora mängder sedimentmassor, som uppstår vid muddringen och det är därför av stort intresse för dem att hållbara metoder för att ta omhändertagna förorenade sediment utvecklas. I förlängningen är det även ett samhällsproblem, då begräsningar i fartygstrafiken innebär påverkan på både import och export.

Syftet med detta projekt har varit att utveckla en elektrolysmetod för att rena TBT- och metallförorenat sediment samt att stabilisera det renade sedimentet för att främja användningen som konstruktionsmaterial. Vidare utvärderades klimatpåverkan från

den föreslagna metoden jämfört med motsvarande metod för orenat sediment och andra hanteringsalternativ med hjälp av livscykelanalys (LCA). Utvinning av metaller från sedimentet har också studerats. Den vetenskapliga nyheten och utmaningen med den utvecklade metoden ligger i att frilägga och effektivt bryta ner OT i låga halter från förorenade sediment samtidigt som tenn och andra värdefulla metaller återvinns. Resultaten från detta projekt kan ligga till grund för vidare utveckling av fullskaliga hållbara metoder för att både rena och nyttiggöra förorenade sediment.

Genomförande

Samtliga projektgruppsdeltagare (Karin Karlfeldt Fedje, Anna Norén, Ann-Margret Strömwall, Oskar Modin, Sebastien Rauch, Yvonne Andersson-Sköld) har varit aktiva i de olika delarna av projektet, men av praktiska skäl så som specialistkompetens har olika personer varit mer involverade i vissa delar.

Sedimentprover förorenade med TBT och metaller samlades in från muddermassor i i Göta älvs hamninlopp och från utvalda platser på västkusten i nära anslutning till Göta älv och användes i de olika försöken i detta projekt.

Biologisk nedbrytning av TBT är en långsam process, speciellt under syrefria förhållanden. För att åstadkomma snabb nedbrytning krävs därför kraftiga oxidationsmetoder, t.ex. elektrokemisk oxidation. För att simulera kraftigt förorenade sediment och kunna studera nedbrytningen vid högre halter spikades en del av sedimentproven med TBT-klorid innan försöken inleddes. Elektrolysförsöken utfördes med ca 100 gram sediment (L/S 10) i 1-liters bägare med ca 10 cm avstånd mellan elektroderna. Efter elektrolyt under 1 eller 3 dygn, där olika försök genomfördes med variation i spänning och strömstyrka, separerades sediment och lakvätska genom centrifugering och sparades för analys. Motsvarande försök utfördes även på naturligt förorenade sediment.

Avancerade oxidationsmetoder skulle kunna kombineras med BES för att återvinna Sn från sediment. Där använder BES lättillgängligt organiskt kol som energikälla för att driva Sn-reduktion vid en katod. Nedanstående försök, som utfördes i en tvådelad elektrokemisk cell, genomfördes för att kunna beräkna potentialen i detta. Vatten med tillsats av 0,2 M HCl vardera separerades i två volymer med ett katjonbytarmembran (CMI-7000S, Membranes International Inc.) Platinaelektroder placerades i respektive volym och i katodvolymen placerades även en Ag/AgCl referenselektrod (BAS Inc). I vissa försök tillsattes 0,1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ till katodvolymen, vilket motsvarar 34 mg/L Sn(IV). Cyklisk voltammetri (10 mV/s, 3 cykler, 0V \rightarrow -1V \rightarrow 0V) utfördes för att undersöka vid vilken potential Sn^{4+} reduceras på titanelektroden. Elektrolyt med kontrollerad katodpotential utfördes sedan för att mäta hur snabbt Sn kan utvinnas på katodytan i en stillastående vätska, för att simulera ett verkligt system. Baserat på uppmätt katodpotential och strömdensitet samt kända data från våra tidigare experiment med biologiska anoder, beräknades design och prestanda för ett bioelektrokemiskt system i marina sediment.

Stabiliseringsförsöken utfördes på både elektrolytbehandlat och obehandlat sediment i syfte att studera hållfasthet och utlakning av OT och metaller från de stabiliserade sedimenten i olika vatten. Sedimentprover blandades och stabiliserades med cement av typen CEM II/A-LL 42.5R och malad granulerad slagg från järntillverkning (Ground Granulated Blastfurnace Slag) enligt ett tidigare utvecklat recept (Bernstén et al, 2017). Hållfastheten studerades genom kompressionstester efter 28-90 dagars stabilisering.

De stabiliserade sedimentens ytutlakning av TBT utvärderades med ytdiffusionstest (EA NEN 7375:2004) och en metod för totalutlakning från krossat material (SS-EN 12457-4) i olika typer av vatten (milli-Q, bräckt och salt vatten) efter att de stabiliserade sedimentproverna hade härdat mellan 3 och 90 dagar.

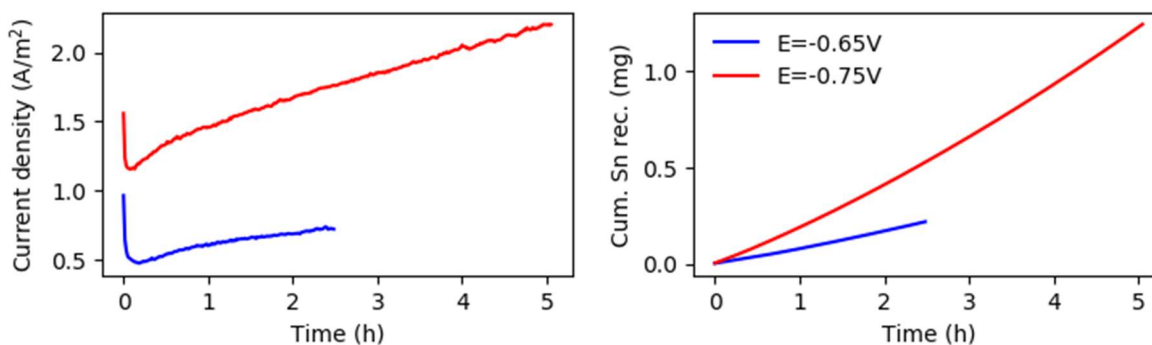
Den föreslagna metoden för att omhänderta TBT- och metallförorenat sediment dvs elektrolyt och stabilisering utvärderades med livscykelanalys (LCA). En jämförande LCA gjordes för att studera den miljömässiga påverkan från förorenat sediment genom djuphavsdeponiering, deponering på land, stabilisering för konstruktion med eller utan föregående rening genom elektrolyt med metallåtervinning. Studien genomfördes med SimaPro® EPD (2018) och databasen Ecoinvent, v. 3, och tillämpades på och kompletterades med data från laboratoriestudier och tidigare studier utförda på orenat sediment (Bernstén et al, 2017, Norén et al, 2020). Vid en workshop som hölls med olika experter inom sedimenthantering i november 2020 framkom att man ansåg att LCA är en viktig metod för att studera klimatpåverkan, men för en mer övergripande miljöbedömning krävs att fler aspekter beaktas såsom påverkan på morfologi, fauna och flora vid djuphavsdumpning eller inverkan på markanvändning och mark, luft och vattenkvalitetspåverkan. Som komplement till LCA-studien, som framförallt fokuserade på de olika alternativens klimatpåverkan, gjordes därför även en multikriterieanalys för att få med hur de olika alternativen påverkar fler miljöaspekter på kort respektive lång sikt ur ett livscykelperspektiv. Denna utvärdering var semikvantitativ och baserades på vetenskaplig litteratur bl.a (Norén et al, 2020).

Resultat och diskussion

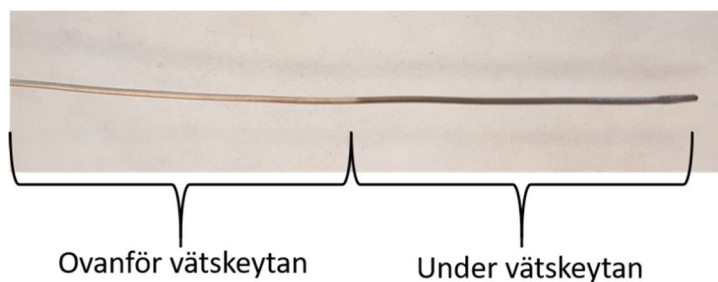
Då de flesta resultat från projektet ska publiceras i vetenskapliga tidskrifter ges här enbart en kort översikt av projektresultaten. Läsaren hänvisas till de vetenskapliga publikationerna för mer ingående resultat och diskussion, när dessa enligt plan har publicerats under 2021. Dessutom kommer under hösten 2021 en avhandling av Anna Norén, Chalmers tekniska högskola, publiceras, vilken också innehåller resultat från detta projekt.

BES är inte tillräckligt kraftfullt för att bryta ner TBT i sedimentet, varför det inte ensamt är lämpligt att använda för att behandla OT- och metallförorenat sediment. Däremot kan BES användas för att återvinna Sn, om det har frigjorts från sedimentet genom en annan process. Studier för att laka ut och bryta ner TBT och laka ut metaller från förorenat sediment har utförts och är under publicering, men detta var betydligt svårare än vad inledande försök indikerade, varför lakningsvätskor med tillräckligt stora mängder av metalljoner för BES-återvinning inte kunde erhållas.

Därför utfördes försöken med BES på en simulerad lakvätska. Efter inledande försök för att bestämma lämpliga katodpotentialer utfördes BES-relaterade elektrolysförsök vid två olika potentialer; -0.65 V vs Ag/AgCl och -0.75 V . Strömstäthet och beräknad mängd utvunnen Sn med antagandet att all ström användes för att reducera Sn(IV) till Sn, visas i Fig. 1. Efter elektrolyt var avlagringar, troligtvis metallisk Sn, synliga på katodytan, Fig. 2.



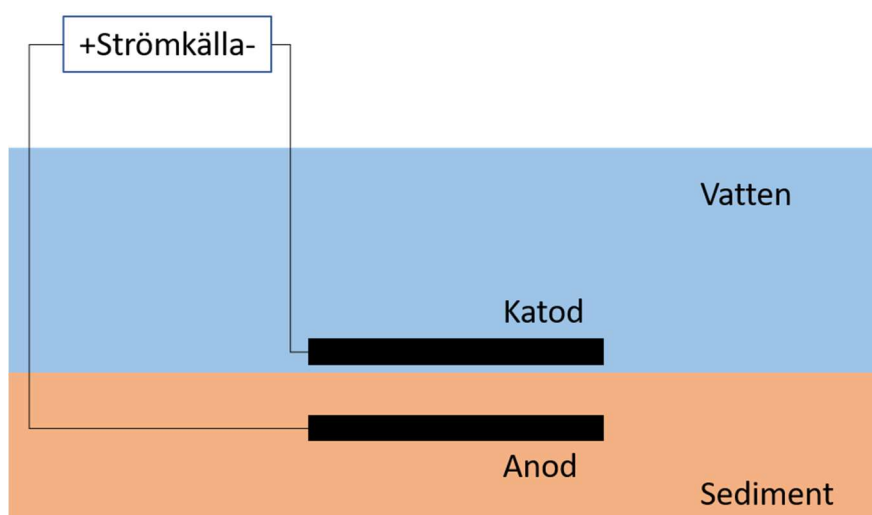
Figur 1. Resultat från två elektrolysexperiment. Strömstäthet vid katoden samt kumulativ mängd utvunnen Sn (beräknad från strömmen) visas.



Figur 2. Titantråd som användes som katod i elektrolysexperimentet med potentialen -0.75 V , där trolig beläggning av Sn syns.

Som framgår av resultaten skulle BES fungera för att återvinna Sn från lakvätska. Metoden är långsammare än konventionell elektrolys, men energiåtgången är lägre. BES har tidigare använts för att utvinna elektrisk energi från marina sediment (Holmes et al., 2004). Genom att anoden grävs ner i sedimenten utsätts den för syrefria förhållanden och elektrokemiskt aktiva bakterier kan oxidera organiska ämnen som finns i sedimenten. I laborieförsök med biologiska anoder nås ofta en strömstäthet på ca 1 A/m^2 (Saheb-Alam et al., 2019). De första storskaliga testen av bioelektrokemiska system i marina sediment uppnådde ca $0,05\text{ A/m}^2$ (Tender et al., 2008). Ett koncept för bioelektrokemiskt system för utvinning av Sn visas i Figur 3. En anod är nedgrävd i sedimentet, där oxidation av organiska ämnen sker. Strax ovanför sedimentet ligger katoden, där Sn utvinns. Om vi antar att elektrodytorna är 1 m^2 vardera, att avståndet mellan dem är 10 cm , att strömdensiteten är $0,05\text{ A/m}^2$, anodpotentialen är -0.4 V , katodpotentialen är -0.65 V och att vattnet har en konduktivitet på 5 S/m (motsvarar havsvatten) blir den beräknade energiåtgången $0,2\text{ kWh/kg Sn}$ och utvinningshastigheten $1,3\text{ g/dygn}$ och m^2 elektrodyta. Detta kan jämföras med konventionell elektrolys i motsvarande system, där energiåtgången

skulle vara 2 kWh/kg Sn och hastigheten 100 gånger snabbare, dvs ca 130 g/dygn och m² elektrodyta. Dock är det inte realistiskt att räkna med att uppnå sådan hastighet i ett fullskaligt system, då Sn-koncentrationen är låg och mobiliteten hos Sn troligen begränsar utvinningshastigheten. Följaktligen skulle BES, trots den låga återvinningshastigheten kunna vara ett alternativ till konventionell elektrolys, men det förutsätter att Sn kan frigöras från sedimentet.



Figur 3. Ett koncept för bioelektrokemiskt system för rening av sediment och återvinning av Sn.

Elektrolytisk oxidation fungerade bra för att minska innehållet av TBT i sedimentet. Största minskningen av TBT-innehållet i sedimentet erhöles för prover spikade med TBT tillsatt i höga halter, medan minskningen var lägre för naturliga prover. Mycket låga halter TBT uppmättes i lakvätskorna, vilket indikerar att TBT bryts ner under processen och inte bara mobiliseras till vattenfasen. Detta var speciellt tydligt för de naturliga sedimenten. Utveckling och optimering av elektrolysmetoden kan öka nedbrytningen av TBT ytterligare. Vid behandling av marina sediment kan klorgas genereras under elektrolysen, vilket kan behöva beaktas ur ett arbetsmiljöperspektiv. Mobiliseringen av metaller från sedimenten var begränsad, men analys av katoden, där metalljoner kan reduceras, visar på viss förekomst av flera metaller t.ex. V och Cu, vilka potentiellt skulle kunna återvinnas, om de processas vidare. Sedimentresterna efter elektrolys har studerats med elektronmikroskop och är relativt opåverkade, vilket indikerar att det kan användas för vidare applikationer i t.ex. konstruktion. Resultaten från denna del av studien är under utvärdering och publicering i vetenskaplig artikel.

Preliminära data visar att utlakningen av TBT var högst från de stabiliserade sedimentprover, som hade härdats i Milli-Q-vatten oavsett om sedimentet hade renats innan stabilisering eller ej. Lägst utlakning av TBT erhöles då sedimenten stabiliserats i saltvatten. Resultaten indikerar inte att TBT-utlakningen minskar om sedimentet elektrolyseras innan stabilisering, men ju längre tiden går desto mer

närmar sig utlakade halter från de olika försöken varandra. Kompressionsförsöken tyder på att renat och stabiliserat sediment initialt är starkare än behandlat sediment, men efter närmare 2 månader tål det obehandlade sedimentet högre tryck. Det är dock viktigt att poängtera att receptet som har använts för stabilisering är utvecklat för obehandlat sediment och för att uppnå bästa resultat med elektrolyserat sediment behöver denna metod utvecklas. Resultaten från denna del av projektet är fortfarande under utvärdering och slutresultaten kommer att publiceras i en vetenskaplig artikel.

Resultaten från LCA-studien indikerar att deponering av förorenat sediment generellt innebär en lägre klimatpåverkan än om sedimentet används för konstruktion. Detta är oavsett om sedimentet renas eller inte innan konstruktionen. En förklaring till detta är att tillsats av cement som bindemedel påverkar klimatet negativt. Deponering innebär dock att värdefulla metaller inte kan tillvaratas. Dessutom innebär deponering att den botten eller den mark som deponeringen görs på påverkas under lång tid. Detta påverkar såväl fauna som flora, bottenpografi och till vad marken kan användas till i övrigt. Metallutvinning från muddrade sediment är i dagsläget inte ekonomiskt försvarbart, men det kan bli en intressant hanteringsmöjlighet i framtiden, när efterfrågan på metaller ökar (Norén et al, 2020).

Den största klimatmässiga vinsten skulle göras om en stabiliseringsmetod för sedimentet med ett bindemedel som har lägre klimatavtryck än cement kunde utvecklas, eller om grön CCS¹ kan användas för att lagra de utsläpp av koldioxid som bildas vid cementtillverkningen. Andra sätt är att byta ut elektrodmaterialen eller använda förnybar el i elektrolyseprocessen och skulle BES, som kräver mindre energi, fungera för metallåtervinning av Sn och andra metaller från lakvätskan minskar klimatpåverkan ytterligare. Det är också viktigt att poängtera att även om deponering visar på lägst klimatpåverkan av de undersökta alternativen innebär det förutom förlust av potentiell metallåtervinning även risk för okontrollerad utlakning av föroreningarna.

Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Den övergripande slutsatsen är att det är utmanande att rena OT- och metallförorenade sediment samtidigt som sedimentresterna ska vara lämpliga för användning i konstruktion och metaller återvinnas. Eftersom TBT är ett mycket stabilt ämne behöver behandlingsmetoden vara både effektiv och samtidigt skonsam mot sedimentet, i tillägg till att den helst även ska vara effektiv för återvinning av metaller. Lakning med såväl miljövänliga och mer extrema lakningsmedia visar på svårigheter att uppnå detta genom tvättning (data under publicering). I detta projekt har vi dock kunnat visa att olika elektrolysemetoder kan vara vägar att nå nedbrytning av TBT, men varje sediment är unikt och det är rimligt att anta att en utredning av lämpliga behandlingsmetoder behöver göras i varje enskilt fall. Resultaten från nedbrytning med elektrolys visar på möjligheter att utveckla detta vidare för att exempelvis öka processhastigheten med större volymer och därmed öka potentialen

¹ Carbon Capture and Storage, CCS, är ett samlingsnamn för olika tekniker för att fånga in och lagra koldioxid. Med grön lagring menas att alger eller växter används för att lagra koldioxiden till skillnad från lagring berggrund eller djuphavsbottenar.

för att det ska kunna användas i full skala. Vidare kan t.ex. användningen av förnybar el minska klimatpåverkan av behandlingen. Metoden bör också utvecklas vidare för att nå en högre reduceringsgrad och återvinning av metaller från sedimenten.

Förutom att receptet för stabilisering behöver utvecklas med ett mer klimatsmart alternativ behöver det också utvecklas för att anpassas till egenskaperna som finns hos ett renat sediment, så att goda konstruktionsegenskaper kan säkerställas. Det finns intresse från hamnägare och andra som är engagerade i sedimentfrågor att fortsätta diskussioner kring hur sedimenthanteringen kan utvecklas ytterligare, inte minst genom att fortsätta bearbeta de resultat som denna studie har givit, samt testa metoden i pilotskala. Även om detta projekt nu avslutats kommer forskningen att fortsätta och genom denna studie har mycket nu och viktig kunskap kommit fram, som kommer tillvaratas i det fortsatta arbetet.

Publikationslista

Inga artiklar har ännu publicerats, men manuskript är under bearbetning. Dessa artiklar har de preliminära titlarna;

- Anna Norén, Oskar Modin, Ann-Margret Strömvall, Célia Lointier, Karin Karlfeldt Fedje, Sebastien Rauch, and Yvonne Andersson-Sköld, ***Electrolyses and Fenton oxidation for the treatment of organotin contaminated sediment***
- Anna Norén, Karin Karlfeldt Fedje, Ann-Margret Strömvall, Sebastien Rauc, and Yvonne Andersson-Sköld, ***Stabilization of treated and untreated TBT and metal-contaminated sediment: evaluation of leaching and compression strength***
- Yvonne Andersson-Sköld, Nina Svensson, Anna Norén, Karin Karlfeldt Fedje, Ann-Margret Strömvall, Oskar Modin, and Sebastien Rauch, ***LCA of management strategies of contaminated dredged sediments***

Dessutom är ett manuskript, som är nära kopplat till detta projekt, för närvarande under slutlig granskning för vetenskaplig publicering;

- Anna Norén, Karin Karlfeldt Fedje, Ann-Margret Strömvall, Sebastien Rauch, and Yvonne Andersson-Sköld, ***Low impact leaching agents as remediation media for organotin and metal contaminated sediments***

Projektkommunikation

Under projekttiden har forskningen kring hantering av förorenade sediment presenterats och diskuterats vid konferenser och workshops, bl.a. vid FRIST's centrumdagar 2018 och 2019, Renare Marks vårmöte 2019, Renare Mark Västs seminarium om sediment 2018 samt Immerse Transnational Exchange Lab conference 2019 (IMMERSE Transnational Exchange Lab a great success!, Interreg VB North Sea Region Programme). Vidare har en referensgrupp och experter från

olika organisationer varit knutna till projektet och med vilka forskningen har diskuterats.

Forskningen har även uppmärksammats i såväl lokalradio (P4) som i dagspressen (Tidningen ETC Okt 2018). Även andra nyhetssiter har rapporterat om forskningen, t.ex. Göteborgs hamn, Recycling, båtliv.se och mentornewsroom.se. Givetvis har den pågående pandemin (Covid-19) inverkat på projekts möjligheter att sprida resultaten, men förhoppningen är fler aktiviteter kan genomföras under 2021. Vidare ska en disputation och avhandling, som projektet är en del av, presenteras under hösten 2021.

Genom dessa aktiviteter har resultat från forskningen nått såväl forskare som representanter för berörda företag och myndigheter samt allmänhet.

Referenser

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2015. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production* 86, 24-36 10.1016/j.jclepro.2014.08.009

Amara, I., Miled, W., Slama, R.B., Ladhari, N., 2018. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 57, 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.12.001>.

Antizar-Ladislao B. (2008) Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment A review *Environ Int* 34(2), 292-

Bernstén, K., Wilhelmsson, A., 2017, Arendal 2, Fältförsök– Slutrapport laborieförsök bindemedelsrecept för stabilisering och solidifiering av muddermassor, COWI, http://projects.cowiportal.com/ps/A082322/Documents/4-Projektering/02-Utredningar/rapporter/Arendal_2_slutrapport_laborieförsök_version_02_170206.docx

Brack K. (2002) Organotin compounds in sediments from the Göta Älv Estuary. *Water Air Soil Pollut.* 135, 131-140.

de Carvalho Oliveira R, Santelli R E (2010) Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review *Talanta* 82 (1), 9-

Caric, H., Klobucar, G., Stambuk, A., 2016. Ecotoxicological risk assessment of antifouling emissions in a cruise ship port. *J. Clean. Prod.* 121, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.072>.

de la Cruz MA, and Molander S (1998) Butyltins in marine sediments from the Swedish West Coast. Department of Technical Environmental Planning, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. Report 1998:1. 14 pp.

Du J, Chadalavada S, Chen Z, Naidu R (2014) Environmental remediation techniques of tributyltin contamination in soil and water: A review *Chem Eng J* 235, 141-

Egardt, J., Nilsson, P., Dahllof, I., 2017. Sediments indicate the continued use of banned antifouling compounds. *Mar. Pollut. Bull.* 125 (1–2), 282–288.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.035>.

Fent K. (1996) Organotin compounds in municipal wastewater and sewerage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Sci Tot Environ* 185(1-3), 151-

Filipkowska, A., Kowalewska, G., Pavoni, B., 2014. Organotin compounds in surface sediments of the Southern Baltic coastal zone: a study on the main factors for their accumulation and degradation. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (3), 2077–2087. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2115-x>.

HELCOM, 2009. Hazardous Substances of Specific Concern to the Baltic Sea - Final Report of the HAZARDOUS Project. 0357-2994.

Hoch M. (2001) Organotin compounds in the environment — an overview *Appl Geochem* 16, 719-

Holmes, D.E., Bond, D.R., O'Neil, R.A., Reimers, C.E., Tender, L.R., Lovley, D.R., 2004. Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. *Microbial Ecology* 48, 178-190 [10.1007/s00248-003-0004-4](https://doi.org/10.1007/s00248-003-0004-4)

Modin, O., Wang, X., Wu, X., Rauch, S., Fedje, K.K., 2012. Bioelectrochemical recovery of Cu, Pb, Cd, and Zn from dilute solutions. *Journal of Hazardous Materials* 235-236, 291-297 [10.1016/j.jhazmat.2012.07.058](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.058)

Norén, A., Karlfeldt Fedje, K., Strömvall, A.-M., Rauch, S., Andersson-Sköld, Y., Integrated assessment of management strategies for metal-contaminated dredged sediments – What are the best approaches for ports, marinas and waterways? *Science of the Total Environment* (2020) Volume 716, Doi: [org/10.1016/j.scitotenv.2019.135510](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135510)

Oh S-Y, Cha S-W, Kim I-H, Lee H-W, Kang S-G, Choi S-J (2011) Disposal of heavy metal-contaminated sediment from Ulsan Bay, South Korea: treatment processes and legal framework 25, 445–

Peng, W., Li, X., Xiao, S., Fan, W., 2018. Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals. *Journal of Soils and Sediments* 18, 1701-1719 [10.1007/s11368-018-1921-7](https://doi.org/10.1007/s11368-018-1921-7)

Peng J, Song Y H, Yuan P, Cui X Y, Qiu G L (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment J. Hazard. Mater. 161, 633-

Saheb-Alam, S., Persson, B., Wilén, B.-M., Hermansson, M., Modin, O., 2019. Response to starvation and microbial community analysis in microbial fuel cells enriched on different electron donors. Microbial Biotechnology 12, 962-975
10.1111/1751-7915.13449

SMOC (2011) Sustainability criteria for decision support when managing dredged contaminated sediments in the Baltic Sea Region

SMOCS (2012) Multi-Criteria Decision Analysis application in the Port of Gothenburg

SMOCS (2012) Standalone Life cycle assessment on two treatment methods for contaminated sediment

SMOCS (2013) Management of Contaminated Sediments – Guideline

Tender, L.M., Gray, S.A., Groveman, E., Lowy, D.A., Kauffman, P., Melhado, J., Tyce, R.C., Flynn, D., Petrecca, R., Dobarro, J., 2008. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy. Journal of Power Sources 179, 571-575 10.1016/j.jpowsour.2007.12.123

Bilagor

Manuskript/preliminära resultat av ännu inte publicerade artiklar, som därför inte är för spridning;

- Bilaga Artikel III Elektrolys och Fenton ”Electrolyses and Fenton oxidation for the treatment of organotin contaminated sediment” (utkast)
- Bilaga Artikel IV Stabilisering ”Stabilization of treated and untreated TBT and metal-contaminated sediment: evaluation of leaching and compression strength” (utkast)
- Bilaga Artikel V LCA ” LCA of management strategies of contaminated dredged sediments” (utkast)

Samt

- Bilaga Artikel II Lakning + supplementary ”Low impact leaching agents as remediation media for organotin and metal contaminated sediments” (under slutlig granskning för publicering)