

Silveravgång vid rengöring och kemisk polering av silvergods



Lars Nordén, Susanne Tumlin, Ann Mattsson

**Gryaab Rapport 2011:10
rev 2011-12-15**

Gryaab AB medverkar till en hållbar samhällsutveckling genom att införa och driva system som kostnadseffektivt samlar in och behandlar avloppsvatten från ägarkommunerna. Bolaget ägs av Ale, Göteborg, Härryda, Kungälv, Lerum, Mölndal och Partille kommuner. Bolaget ska begränsa föroreningarna från avloppsvatten till recipient, samt i möjligaste mån även tillvarata avloppsvattnets innehåll. Sedan Gryaab:s tillkomst 1970, har miljövårdssatsningar på över 2 miljarder kronor gjorts i tunnlar och reningsverk. Detta har resulterat i att regionens vattendrag har befriats från utsläpp och att vattenmiljön i skärgården har förbättrats.

Interna rapporter

| | |
|---------|--|
| 2009:1 | Miljörapport enligt Miljöbalken 2008, Ryaverket |
| 2009:2 | Miljörapport enligt Miljöbalken 2008, Syrhåla |
| 2009:3 | Slamhydrolys på Ryaverket – fullskaleförsök 2005-2006 och slutrapport |
| 2009:4 | Energivärde, svavel- och kloridinnehåll i Ryaverkets slam |
| 2009:5 | Separerade slamuttag från eftersedimenteringsbassänger - pilotförsök |
| 2009:6 | Skolinformation 2009 <i>"Jag tycker att det är bra att klasser får besöka Gryaab för då tänker man till när man är vuxen!"</i> |
| 2010:1 | Prioriterade spårämnen Kategori 2, Gryaab REVAQ |
| 2010:2 | Miljörapport enligt miljöbalken 2009, Ryaverket |
| 2010:3 | Miljörapport enligt miljöbalken 2009, Syrhåla |
| 2010:4 | Kartläggning av oönskade ämnen REVAQ 2009/210 |
| 2010:5 | Vattenverksslammets bidrag till föroreningshalterna i Ryaverkets slam |
| 2010:6 | Omrörarhastighet på ED |
| 2010:7 | Tillskottsvatten påverkar Ryaverket – höga flöden och föroreningar |
| 2010:8 | Provtagning mottagning organiskt material, Ryaverket 2010 |
| 2010:9 | PRIO-ämnen i övriga verksamheter, 2010 |
| 2011:1 | Miljörapport enligt miljöbalken 2010, Ryaverket |
| 2011:2 | Miljörapport enligt miljöbalken 2010, Syrhåla |
| 2011:3 | Testlass av matavfallsslurry till Gryaab – innehåll och hanterbarhet |
| 2011:4 | Morya 2010 - a modeling project |
| 2011:5 | Hushållspillvatten, tillförsel av läkemedelsrester |
| 2011:6 | Avgasning av aktivt slam |
| 2011:7 | Skolinformation 2011 <i>"Ni hjälper naturen och kämpar för ett renare hav"</i> |
| 2011:8 | Nitratbelastningens påverkan på denitrifikationskapaciteten |
| 2011:9 | Carbon Footprint för Ryaverket 2010 |
| 2011:10 | Silveravgång vid rengöring och kemisk polering av silvergoods |

| | |
|--|----------|
| Interna rapporter | 2 |
| Sammanfattning | 4 |
| Bakgrund | 5 |
| Material | 5 |
| Genomförande..... | 5 |
| Beräkningar..... | 6 |
| Resultat | 7 |
| Bilaga 1: Metod för undersökning av silversläpp vid kemisk och normal disk av silverprodukter | 9 |

Sammanfattning

Tre försök genomfördes, disk i tvål och vatten och sköljning i rent vatten, polering med polerpasta och sköljning i rent vatten samt polering genom att använda aluminiumkärl, hett vatten och bikarbonat som tillfördes via bakpulver.

Medelutsläppet från invånaren i Gryaabs delägarkommuner är 65 mg silver/år. Om de duschar 1 gång per dag endast iklädd ett silversmycke med ytan 10 cm² så genererar de 0,036 mg silver per person och år. Totalt, om alla anslutna personer duschar 1 gång/dag iklädd ett sådant silversmycke, genererar detta 24 g silver/år till avlopp. 24 g motsvarar 0,6 promille av silvermängden i Ryaverkets slam 2010. Om invånarna skall generera hela silvermängden i Ryaverkets slam under ett år genom att duscha iklädd silversmycke så måste varje invånare duscha 1800 gånger per dag i ett år. Eftersom dusch med silversmycke skulle generera för stora mängder vatten för att ge detekterbara halter silver så simulerades duschningen genom sköljning av silvergods som diskats i tvål och vatten och torkats med handduk.

Som jämförelse kan nämnas att i en studie av SWEREA IVF där silverimpregnerade kläder tvättades tio gånger i 40° under kontrollerade former. Om de anslutna personerna till Ryaverket tvättar ett kilo silverimpregnerade kläder varannan vecka så genererar det mellan 2,9 kg och 171 kg silver per år till avlopp d v s mellan 100 gånger och 7 000 gånger så mycket som duschning iklädd silversmycke.

Vid polering av silvergods med polerpasta som stryks på godset och sedan sköljs av så genereras tio gånger mer silver per disk än om metoden med aluminiumkärl, bikarbonat och kokande vatten används.

Bakgrund

Hur mycket silver som släpps vid användning av silver som baktericid har diskuterats i olika sammanhang. Ett argument som framförts är att silverimpregnerade kläder inte släpper mer silver än när någon duschar iklädd ett silversmycke. Att låta någon duscha iklädd silversmycke innebär komplikationer med att samla upp vattnet och även om detta problem inte är oöverstigligt så skulle koncentrationen silver i vattnet på grund av den relativt stora mängden vatten sannolikt bli långt under detektionsgränsen. Istället diskades och sköljdes skedar i en uppvägd mängd vatten med flytande handtvål.

Eftersom vi skulle polera silver så fick vi också möjlighet att testa två olika system för kemisk polering av silvergods. Produkter för kemisk polering finns i olika former. Den typ som testades här är polermedel som smetas på produkten och därefter sköljs av i vatten. Ytterligare en metod som undersöktes är metoden att ta bort beläggning med hjälp av bikarbonat och aluminium. Metoden går ut på att lägga silvergodset i ett aluminiumkärl eller ett kärl invändigt klätt med aluminiumfolie, hälla på hett vatten och tillföra bikarbonat. Detta anses som en mindre miljöskadlig metod eftersom teorin är att aluminium oxideras till aluminiumjoner som avger elektroner. Elektronerna vandrar till beläggningen på silverytan (silversulfid) och reducerar den till rent silver som återgår till silverprodukten. Således ingen förlust av silver. Vid försöket användes bakpulver som innehåller ca 50 % bikarbonat.

Disk- skölj- och referensvatten analyserades m a p silver- och aluminiumhalt. Aluminiumhalten är egentligen endast intressant när en aluminiumform används och utlösning av aluminium är en del av processen.

Material

Hopsamlat familjesilver bestående av 13 matskedar och 36 teskedar i varierande grad av misskött polering.

Handtvål, Plum no. 14, tillverkare Plum A/S, Danmark.

Bistro silverputs inköpt hos Wranges Juvelerare AB i Göteborg 2011-06-28. Tillverkare Sterling Polish Company A/S, Danmark.

Bomullshandukar.

Tork torkpapper. Tillverkare SCA, Sverige.

Bakpulver

Genomförande

Delprojekt A.

Skedar vägdes och diskades i ett kärl med flytande tvål och en uppvägd mängd vatten. Silver- och aluminiumhalten i vattnet analyserades. Därefter sköljdes skedarna i en uppvägd mängd vatten som också analyserades m a p halt silver och aluminium. Därefter torkades besticken noga av med

bomullshandduk. Handduken tillsammans med oanvänd likadan handdukduk som nollprov sparades för eventuellt framtida analys av torkhandduken.

Delprojekt B.

Skedar vägdes och smetades in med 9 gram av produkten "Bistro silverputs" och sköljdes därefter av i en uppvägd mängd vatten. Silver- och aluminiumhalten i vattnet analyserades. Skedarna torkades av med torkpapper som sparades för eventuell senare analys.

Delprojekt C.

Skedar vägdes och lades i en aluminiumform. En uppvägd mängd kokande vatten hälldes över silvergodset så att godset var täckt. 4 teskedar bakpulver tillsattes. Silver- och aluminiumhalten i vattnet analyserades. Därefter sköljdes silvergodset i en uppvägd mängd vatten i ett annat kärl och silver- och aluminiumhalten i vattnet analyserades.

Referens

Det dricksvatten som används i experimentet, rent kranvatten från tvättställ i Gryaabs laboratorium, analyserades m a p silver och aluminium.

Beräkningar

| | | Disk A | Skölj A | Skölj B | Disk C | Skölj C | Dricksvatten från kran |
|--------------------|-----------------|--------|---------|---------|--------|---------|------------------------|
| Ag | µg/l | 362 | 7,47 | 2400 | 340 | 21,3 | <0.5 |
| Al | µg/l | 42,6 | 29,7 | 2310 | 18800 | 99,7 | 27,3 |
| Godsytta | cm ² | 1222 | 1222 | 1038 | 944 | 944 | |
| Godsvikt | g | 845 | 845 | 608 | 585 | 585 | |
| Vattenmängd | ml | 1674 | 872 | 1830 | 1066 | 1217 | |

| | | Disk A | Skölj A | Skölj B | Disk C | Skölj C |
|---------------------|------------------------|--------|---------|---------|--------|---------|
| Mängd silver | mg | 0,606 | 0,007 | 4,392 | 0,362 | 0,026 |
| Silverläpp | mg/kg | 0,717 | 0,008 | 7,224 | 0,620 | 0,044 |
| Silverläpp | mg/100 cm ² | 0,050 | 0,001 | 0,423 | 0,038 | 0,003 |

Ryaverket

| | | |
|--------------------------------|------------------|--------|
| Antal anslutna 2010 | fysiska personer | 658114 |
| Mäng silver i slam 2010 | g | 42833 |
| Mängd silver | mg/person/år | 65 |

Resultat

Hypotesen att dusch iklädd silversmycke släpper lika mycket silver som tvätt av kläder innehållande silver.

Här bör jämföras med skölj A, d v s silvergods som diskats i tvål och vatten och sedan sköljts i rent vatten. Smycken är dock i stort sett aldrig så dåligt polerade som vårt diskgoods var. Silvergodset såg inte "renare" ut efter disk än före och hade definitivt inte den lyster ett smycke normalt har eftersom diskningen inte tog bort silversulfiden på godset. Vilket innebär att ett normalpolerat silversmycke sannolikt släpper betydligt mindre silver än godset i vårt experiment. Från vårt gods i skölj A (skölj efter disk i tvål och vatten) släppte 0,001 mg silver/100cm².

Om man utgår från att den genomsnittliga ytan av ett silversmycke är 10 cm² så motsvarar det ca 0,0001 mg/ dusch vilket, om en person duschar varje dag under året endast iklädd sitt silversmycke, motsvarar ca 0,036 mg/år. Att jämföras med 65 mg/år som är genomsnittet för befolkningen i de sex kommuner som är anslutna till Ryaverket. Om alla de 658114 anslutna personerna i kommunerna duschar varje dag under ett år endast iklädd sitt silversmycke så kommer smyckena att släppa ca 24 g silver totalt (0,036 mg x 658114 pers). Bidraget från dusch med silversmycke får alltså anses som försumbart, 0,6 promille silvret i Ryaverkets slam. Detta trots den tillspetsade förutsättningen att alla invånare har ett 10 cm² stort oputsat silversmycke på sig och duschar varje dag iklädd det.

För att "få ihop" de 42833 gram som finns i Ryaverkets slam under ett år måste alltså varje person duscha ca 1800 gånger per dag (42833 / 24). Alla kommuninvånarna har sannolikt inte heller på sig ett silversmycke vare sig vid dusch eller annars. Huruvida alla duschar varje dag har inte utretts.

Sammanfattningsvis kan konstateras att duschning iklädd silversmycke inte genererar någon större del av silvret i Ryaverkets slam, 0,6 promille.

Slutsats

Hypotesen förkastas

Jämförelse

Som jämförelse kan nämnas en undersökning som SWEREA IVF gjorde 2009 (Ref nr 5080916) där olika silverimpregnerade klädesplagg tvättades 10 gånger i 40° under kontrollerade former. Dessa plagg släppte mellan 1,7 mg silver/kg plagg och 100 mg silver/kg plagg under tvättcykeln. Om invånarna i de sex kommunerna tvättar ett kg var av denna typ av plagg varannan vecka så motsvarar det ett silverutsläpp av mellan i det lägsta fallet 0,25 kilo silver per år (0,5*1,7 x 52/10 x 658144/1000000) och i det högsta fallet 171 kg silver/år (0,5*100 x 52/10 x 658114/1000000). Vilket motsvarar mellan 0,6 % och 399 % av silverb mängden i Ryaverkets slam under ett år.

Slutsats

Räknat på de silverbehandlade plaggen med minst silversläpp så avger de under ovan givna förutsättningar ca 10 gånger mer silver per år än vad duschning med silversmycke beräknats till och plaggen med mest silversläpp avger 7 000 gånger mer silver per år än duschning med silversmycke.

Polering av silver

Här kan konstateras att metoden att smeta på polermedel godset och sedan skölja av med vatten leder till betydligt större utsläpp av silver jämfört med metoden att använda aluminiumkärl och bikarbonat. Utsläppen vid användning av polerpasta är drygt tio gånger större per ytenhet silvergods än vid användning av metoden med aluminiumkärl (0,423/0,041). Metoden med aluminiumkärl och bikarbonat släpper ungefär samma mängd silver som om man bara diskar godset tvål och vatten, 0,041 mg/100 cm² respektive 0,051 mg/100cm². Aluminiumsläppet från aluminiumkärlet är dock mycket stort. Vid disk av godset i vatten och tvål så får man inte bort silversulfiden på silvret så det är inget alternativ till polering i någon form.

En disk med polerpasta innebär att drygt 9,7 miljoner diskar av 13 matskedar och 18 teskedar (42833 g / 0,0044g) motsvarar den silvermängd som finns i Ryaverkets slam under ett år vilket motsvarar ca 15 sådana diskar per ansluten person och år. Om man istället använder metoden med aluminiumkärl så behöver man diska drygt 100 miljoner diskar av 13 matskedar och 18 teskedar (42833/0,00043) för att ”få ihop” silvermängden i Ryaverkets slam under ett år vilket motsvarar ca 150 st diskar per ansluten person och år.

Man kan också se att en rengöring med polerpasta av de 7 matskedar och 18 teskedar som användes i delprojekt B generade lika mycket silver som genomsnittsinvånaren i de sex kommunerna genererar på 25 dagar (4,4/65*365), ca 4,4 mg. Om man använder metoden med aluminium och bikarbonat på en ungefär lika stor godsyta så genererar man lika mycket silver till avlopp som genomsnittsinvånaren i de sex kommunerna gör under 2 dagar ((1038/944*0,388)/65*365), ca 0,43 mg.

Slutsats

Oavsett vilken metod som används så kan man konstatera att det inte behövs några enorma mängder disk i varje hushåll för att generera icke försumbara mängder silver till avlopp.

Resultat i tabellform

| Utsläpp vid dusch | Om alla duschar 1 g/dag med 1 smycke | Medelutsläpp Gryaabs kommuner | Antal duschar/dag för att motsvara silvermängden i slam |
|---------------------------------|---|----------------------------------|---|
| 0,001 mg Ag/100 cm ² | 24 g Ag/år | 65 mg Ag/pers/år | 1800 |
| 0,0001 mg Ag/dusch | 0,6 ‰ av Ag i slam | | |
| 0,036 mg Ag/pers/år | | | |

| Försök SWEREA IVF | Silveravgång | Om alla tvättar 24 kg/år, <u>min</u> | Om alla tvättar 24 kg/år, <u>max</u> | Silverläpp i förhållande till dusch |
|----------------------|--------------------|---|---|---|
| Tvätt 10 ggr 40° | 1,7 – 100 mg Ag/kg | 2,9 kg Ag/år | 171 kg/år | 100 – 7 000 ggr |

| Kemisk polering | Antal diskar/år för att nå Ag-mängden i slam | Antal diskar/pers/år för att nå Ag-mängden i slam | 1 disk motsvarar antal dagens Ag-utsläpp från medelinvånaren |
|-----------------|---|---|--|
| Polerpasta | 9,7 miljoner | 15 | 25 |
| Al + bikarbonat | 100 miljoner | 150 | 2 |

Bilaga 1:**Metod för undersökning av silversläpp vid kemisk och normal disk av silverprodukter****Bakgrund**

Hur mycket silver som släpps vid användning av silver som baktericid har diskuterats i olika sammanhang. Ett argument som framförs är att silverimpregnerade kläder inte släpper mer silver än när någon duschar iklädd ett silversmycke. Att låta någon duscha iklädd silversmycke innebär komplikationer med att samla upp vattnet och även om detta problem inte är oöverstigligt så skulle koncentrationen silver i vattnet på grund av den relativt stora mängden vatten sannolikt bli långt under detektionsgränsen. Istället diskas matskedar i en liter vatten med tvål (vanlig handtvål).

Produkter för kemisk polering finns i olika former. Den typ som avses testas här är polermedel som smetas på produkten och därefter sköljs av i vatten. Produkten som används här är "Bistro silverputs". Ytterligare en metod som avses undersökas är metoden att polera med hjälp av bikarbonat och aluminium. Genom kontakt mellan silvret och aluminiumet så vandrar elektronerna till beläggningen på silverytan (silversulfid) och reducerar den till rent silver som återgår till silverprodukten. Således ingen förlust av silver. Vid försöket används bakpulver som innehåller ca 50 % bikarbonat.

Material

Hopsamlat familjesilver bestående av ca 13 matskedar och 36 teskedar i varierande grad av misskött polering.

Handtvål, Plum no. 14, tillverkare Plum A/S, Danmark.

Bistro silverputs inköpt hos Wranges Juvelerare AB i Göteborg 2011-06-28. Tillverkare Sterling Polish Company A/S, Danmark. Inköpt hos Wranges Juvelerare AB 2011-06-28 (pris 119 kr/150 ml).

Bomullshandukar.

Tork torkpapper. Tillverkare SCA, Sverige.

Bakpulver.

Genomförande

A. 13 matskedar vägs med 1 grams noggrannhet och diskas i ett kärl med ca en liter (mätnoggrannhet +/- 1 g) rent vatten och flytande tvål under 5 minuter. Halten silver i vattnet analyseras på µg-nivå. Därefter sköljs alltihop i så lite varmvatten som möjligt som sedan analyseras m a p silver och vattnet vägs upp enligt tidigare. Därefter torkas besticken noga av med ren handduk. Handduken tillsammans med oanvänd duk som nollprov sparas under kontrollerade former. Om sköljbadet innehåller silver så kan man fundera på om vi skall försöka tvätta ur silvret ur linnehandduken för analys.

B. Sex matskedar och 18 teskedar vägs tillsammans med +/- 1 grams noggrannhet och smetas in med produkten "Bistro silverputs" på ren svamp och sköljs därefter av i en så liten mängd vatten som möjligt. Även svampen som användes för att smeta på putsen kramas ur i sköljvattnet. Skedarna torkas

av med torkpapper som sparas för eventuell senare analys. När processen genomförts så mäts mängden vatten med +/- 1 g noggrannhet. Lämplig provmängd tas sedan ut för analys av silverhalt på μg -nivå.

C. Sex matskedar och 18 teskedar vägs tillsammans med 1 grams noggrannhet och läggs i för ändamålet avsedd kakform av aluminium eller, om denna anses för liten, i annat kärl klätt med aluminiumfolie. Kokande vatten hålls över silvergodset till nivån ca två centimeter över godset. Därefter hålls ca 4 teskedar bakpulver på. Vattenmängden mäts med +/- 1 g noggrannhet och silverhalten analyseras på μg -nivå. Därefter sköljs silvergodset med varmt vatten över ytterligare ett kärl. Även sköljvattenmängden mäts (mätnoggrannhet +/- 1 g) och silverhalten analyseras på μg -nivå. Skedarna torkas av med torkpapper som sparas för eventuell senare analys.

Referens

Det dricksvatten som används vid försöken analyseras m a p silver och aluminium på μg -nivå

Resultat

Halterna i de undersökta vattenfaserna relateras till godsvikten och godsytan i respektive försök och därmed kan en ”släppfaktor” uttryckt i mg släpp/kg silverprodukt och mg släpp/ 100 cm² silverprodukt definieras.