

GEOKEMISKE KONSEKVENSER AF ISTD OPRENSNING

Henrik Aktor, AKTOR innovation ApS
Hans Skou, Region Syddanmark
Ole Kiilerich, Miljøstyrelsen
Henrik Steffensen, NIRAS

ATV Jord og Grundvand

Vintermøde om jord- og grundvandsforurening

Vingstedcentret
10. – 11. marts 2009

RESUME

Danmarks første fuldskala ISTD oprensning af klorerede opløsningsmidler er gennemført i 2008 i Højby ved Odense (Region Syddanmark). I et projekt støttet af Teknologi Udviklings Puljen er der undersøgt naturlige og accelererede geokemiske processer der kan tilskrives ISTD afværgeanlægget. Det er blevet påvist at op imod 35 % af det naturlige indhold af sedimenternes indhold af pyrit er fjernet ved in-situ oxidation og det vurderes at dette har været medvirkende årsag til korrosionsproblemer i ekstraktionsboringer, rørforbindelser, osv. En meget omfattende nedbrydning af PCE ved reduktiv deklorering kunne ligeledes påvises ud fra grundvandets indhold af klorid. Det har ikke været muligt at påvise in-situ pyrolyse af klorerede opløsningsmidler og naturligt organisk kulstof

BAGGRUND OG FORMÅL

Målinger på flere projekter i udlandet med In Situ Termisk Desorption (ISTD) har indikeret, at der ekstraheres væsentligt mere kulstof end det umiddelbart kan forklares ud fra afgang af kuldioxid og metan ved vandets opvarmning. Dette indikerer, at in-situ oxidation og pyrolyse kan spille en væsentlig rolle for forureningsfjernelsen. Dette er af stor forståelsesmæssig betydning, og hvis fænomenet viser sig at være en markant fjernelsesvej for forureningen, kan det ligeledes pege i retning af anvendelse af termiske metoder overfor svært flygtige stoffer, hvor der så primært sigtes efter en in-situ destruktion.

Der er derfor behov for at kunne beskrive omfanget af disse processer kvantitativt gennem målinger før, under og efter oprensning med ISTD

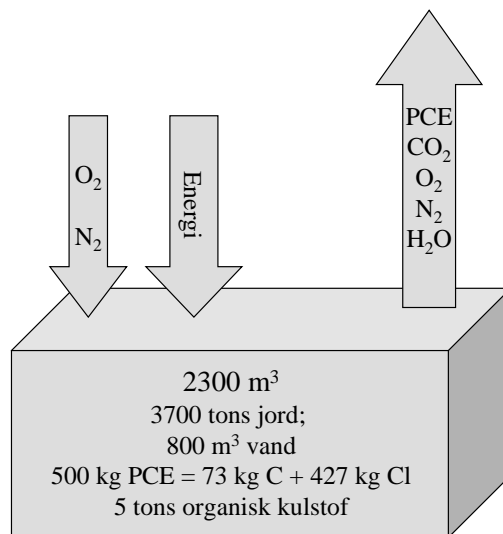
Disse problemstillinger har indgået i evalueringen af et termisk oprensningsprojekt på Knullen 8, Odense. Ejendommen er forurenede med klorerede opløsningsmidler som følge af langt tids renseridrift. Projektet er gennemført som en termisk oprensning med en kombination af ISTD og dampstripping. Det er første gang på verdensplan at de to termiske metoder benyttes i kombination.

Region Syddanmark har fået midler fra Miljøstyrelsens Teknologipulje til gennemførelse af supplerende målinger. En del af disse midler er blevet målrettet mod at opstille massebalancer for naturligt og miljøfremmede organisk stof samt andre relevante naturligt forekommende stoffer som pyrit og klorid – og det er resultaterne af disse undersøgelser der præsenteres i dette indlæg.

TEORI OG METODE

For at dimensionere de målemetoder der skulle anvendes i ”massebalanceprojektet” var det nødvendigt indledningsvist at vurdere stofmængderne på lokaliteten på baggrund af den tilgængelige viden før oprensningen.

I nedenstående figur 1 er der vurderet nøgletal for situationen ved lokaliteten på Knullen 8 samlet (sedimentets egenskaber er baseret generelle erfarings tal for moræneler (vandmættet porøsitet ca. 35 %, organisk kulstof ca. 0,15 % w/w).



Figur 1. Overordnet massebalance og "før-vi-går-i-gang-gæt" på forekomsten af relevante stoffer på lokaliteten Ved afværgemetoden tilføres store mængder af termisk energi. Samtidigt tilføres ilt i forbindelse med vakuumentileringen. I forbindelse med oprensning viste det sig at forureningsmængden var op imod 4 tons /ref. 1/

Massebalance for kulstof

En beskrivelse af massestrømmen for kulstof ved oxidation og pyrolyse af PCE bliver besværliggjort af tilstedeværelsen af betydelige mængder af organisk og uorganisk kulstof i moræneler matricen. Som følge af vakuumeekstraktionen vil der blive trukket atmosfærisk ilt ned gennem de udtørrede sprækker, hvorfra det ved diffusion kan bevæge sig ind i matrix.

1. Ved opvarmning vil opløst uorganisk kulstof i vandet afgasse pga. faldende opløselighed af CO_2 og CaCO_3 ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$) - en proces der vil bidrage med 2 – 4 mol/m³ porevand.
2. Under tilstedeværelse af ilt i poreluften vil organisk kulstof blive delvist oxideret i sedimentet ved temperaturer over 100 °C og ved temperaturer omkring 550 °C er processen stort set fuldstændig (udglødning). Det må forventes at 5 – 50 % af det naturlige organiske kulstof vil blive oxideret afhængigt af tilstedeværelsen af ilt. Indhold af naturligt organisk kulstof er ca. 0,15 % w/w.
3. Ved høj temperatur og tilstedeværelse af ilt i poreluften vil pyrit oxidation blive kraftigt accelereret og den producerede svovldioxid vil blive delvist adsorberet på CaCO_3 i sedimentet som calciumsulfid (tør adsorption). Det vurderes, at mellem 5 og 50 % af det naturlige pyrit indhold kan omdannes (0,005 – 0,05 % w/w):

$$5\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{FeS}_2 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$$

$$\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaSO}_3$$
4. Som forudsætning og udgangspunkt for vurderingerne forudsættes 20 % af PCE forureningen (svarende til 100 kg) omdannet til kuldioxid og saltsyre:

$$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{HCl}$$

Disse fire processer bidrager sammen med CO₂ i poreluften i umættet zone alle med et tab af kulstof i form af kuldioxiden hvilket er samlet i nedenstående summering

<u>Proces for 2300 m³ moræneler</u>	<u>C-CO₂ (kg)</u>
CO ₂ i poreluft	< 1
PCE (20 % oxideret = 100 kg)	15
Oxidation af naturligt organisk kulstof	250 – 2500
Fordampning af uorganisk kulstof – Opløst	20 – 40
Udsyring af uorganisk kulstof – Fast fase	140 – 1400

Det fremgår af ovenstående beregning at en kulstof massebalance på den konkrete lokalitet kan beskrive væsentlige geokemiske processer. Imidlertid vil pyrolyse og oxidation af PCE kun påvirke massebalancen marginalt.

Massebalance for klorid

En tilsvarende massebalance for klor/klorid er baseret på tilstedeværelse af naturligt opløst klorid, samt klorid frigivet ved pyrolyse eller oxidation af PCE. For opløst klorid kan der antages 100 mg/l som en typisk værdi for recent grundvand under befæstede arealer – til indholdet skal også medregnes løst adsorberet klorid i lermineralernes elektriske dobbeltlag. Ved beregningen af massestrømmen for klorid er frigivelse fra lermineralernes krystalstruktur ignoreret, da dette primært vurderes at være væsentligt ved temperaturer over 600 °C:

<u>Proces for 2300 m³ moræneler</u>	<u>Cl (kg)</u>
PCE (20 % oxideret = 100 kg)	85
Klorid opløst i porevand og elektrisk dobbeltlag	80
Klorid i lermineraler	<1 ?

Det fremgår af denne massebalance, at kloridfrigivelse fra en evt. oxidation eller pyrolyse af PCE vil kunne give en markant forøgelse af klorid, som kan udvaskes med destilleret vand efter afværge på lokaliteten.

Stabile isotoper

Det blev på forhånd vurderet ikke at være muligt at anvende analysen af stabile isotoper ($\delta^{13}\text{C}$ eller $\delta^{37}\text{Cl}$) til en kvantificering af in-situ omdannet PCE. Det skyldes at transport processer (diffusion) og omdannelses processer (oxidation/pyrolyse) i dette tilfælde vil give modsat rettede isotopeffekter. Desuden vil omdannelsen af naturligt kulstof og tilstedeværelsen af klorid give væsentlige baggrundseffekter der kan være vanskelige at kvantificere.

Metoder

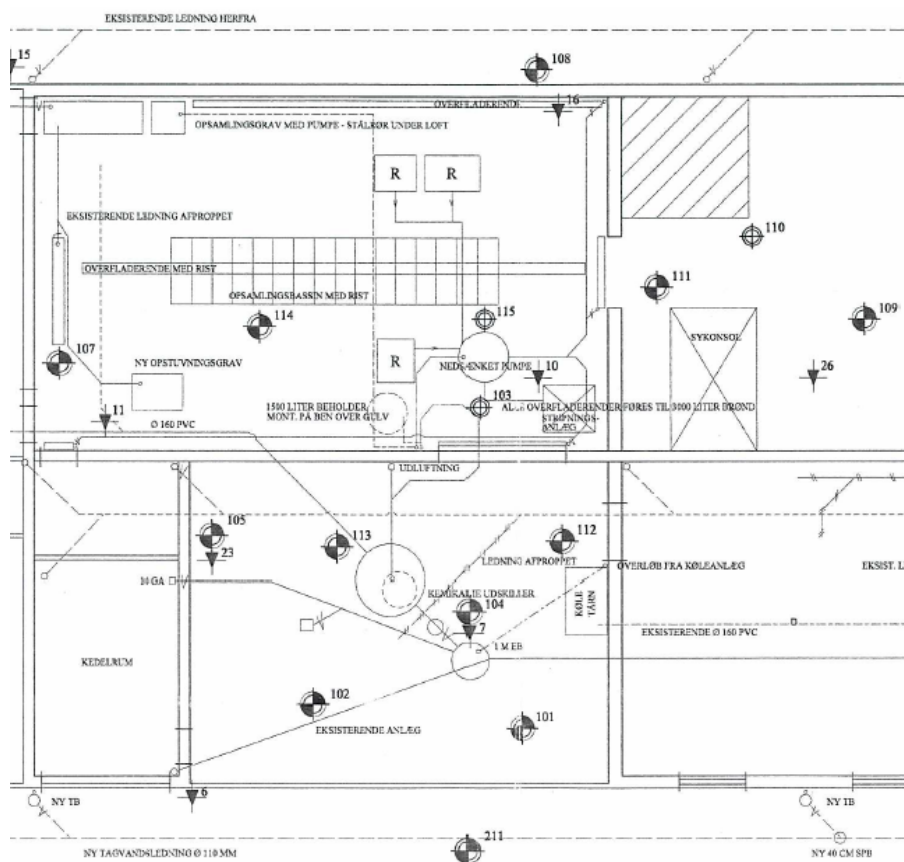
Før afværge blev der etableret filtre til vandprøvetagning og udtaget sedimentprøver til analyse for indhold af pyrit og organisk kulstof (TOC). I forbindelse med gennemførelsen af afværgeprojektet blev der monitoreret for poreluftens sammensætning i observationsboringer og ekstraheret poreluft (O₂, CO₂, CH₄, klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter) Efter afslutning af afværge blev der udtaget sedimentprøver til dokumentation af oprensningsniveau og geokemiske parametre. Dette gav betydelige tekniske vanskeligheder for den konventionelle snegleboring i den stærkt udtørrede moræneler .

RESULTATER OG DISKUSSION

Som reference grundlag for situationen før start af afværge projektet blev der indsamlet vandprøver fra borerer indenfor og udenfor det forurenede område på lokaliteten. En del af disse vandprøver er indsamlet fra filtre i (sandet) moræneler og det har selvsagt været vanskeligt at få tilstrækkeligt med prøvemateriale. Udvalgte resultater for klorid, calcium, natrium, klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter er vist i tabel 1 nedenfor.

Tabel 1 Udvalgte resultater fra analyse af grundvands prøver før start af afværge på Knullen 8. Boring B211 og B108 er reference målinger udenfor det mest forurenede område (alle tal mg/l, i.m. = ikke målt).

Boring	Klorid	Calcium	Natrium	Vinylklorid	1,2cisDCE	TCE	PCE
B211	78	120	15	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
B108	6,1	57	5,2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
B107	440	i.m.	i.m.	0,043	5,3	0,92	12
B114	1200	520	200	0,0042	5,2	0,78	17
B109	330	i.m.	i.m.	<0,001	0,022	0,023	0,39
B111	360	190	160	0,19	1,6	0,37	2,7
B112	660	240	210	0,49	1,2	0,17	8,9
B104	250	210	130	9,9	50	1,7	250
B105	2300	680	630	0,018	0,085	0,012	2,7
B113	1400	540	280	6,6	49	2,5	87

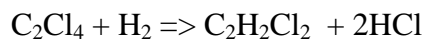


Figur 2. Filtersatte borerer der indgår i prøvetagningsprogrammet. Boring B108 og B211 der ligger udenfor det forurenede område (under selve bygningen) er de eneste borerer med klorid på baggrundsniveau.

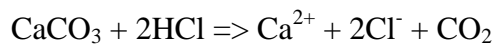
Disse resultater trækker en del af tæppet væk under den planlagte øvelse med massebalance for klorid. Det viser at de forventede lave baggrundsværdier kun er opnået i referenceboringer placeret udenfor det værst forurenede område (B211 og B108, se også figur 2 ovenfor).

De meget høje klorid indhold kan stamme fra spildevandsstrømme fra blødgøring, som jo er en almindeligt anvendt proces på vaskerier. Man fjerner typisk af calcium og magnesium ved en ionbytning på et harpiks der regenereres med en kraftig opløsning af NaCl (jf. processen i en almindelig husholdningsopvaskemaskine). Analyserne viser imidlertid at indholdet af calcium er væsentlig større end man ville forvente i en sådan "brine".

En anden mulighed er at de høje klorid indhold er genereret af reduktiv deklorering. Det fremgår af tabel 1, at der i nogle vandprøver er endog meget høje indhold af typiske nedbrydningsprodukter fra reduktiv deklorering – specielt cisDCE. Denne proces er også syredannende f.eks. med omdannelse af PCE til cisDCE vha. brint som eksempel:

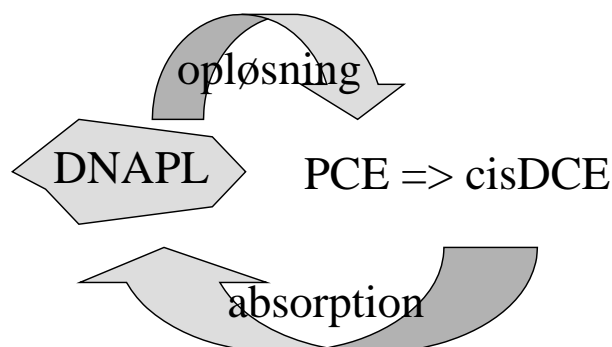


Den syredannende proces kan neutraliseres af sedimentets naturlige kalk indhold:



Imidlertid vil omdannelsen af en næsten mættet opløsning af PCE til cis DCE ikke kunne føre til særligt store indhold af klorid – f.eks. vil omdannelse af 166 mg PCE g/l kun bidrage med 71 mg klorid pr. liter hvilket er ca. en faktor 10 mindre end de typiske indhold jf. tabel 1.

Hvis denne proces skal have betydning må der kontinuert fjernes opløst PCE og fjernes nedbrydningsprodukter som vist nedenfor i princip på figur 3. Under de lokalitetsspecifikke forhold er dette faktisk meget sandsynligt. De mest forurenede områder ligger under en bygning, hvor der er praktisk taget ikke er grundvandsdannelse og dermed lang opholdstid for vandfasen. Vandprøvernes høje indhold af PCE viser at der er en aktive transport fra fri fase til vandfase formentlig til dels styret af koncentrationsgradienter. Koncentrationsgradienten for nedbrydningsprodukterne er modsatrettet, da det fri produkt som udgangspunkt primært indeholder PCE

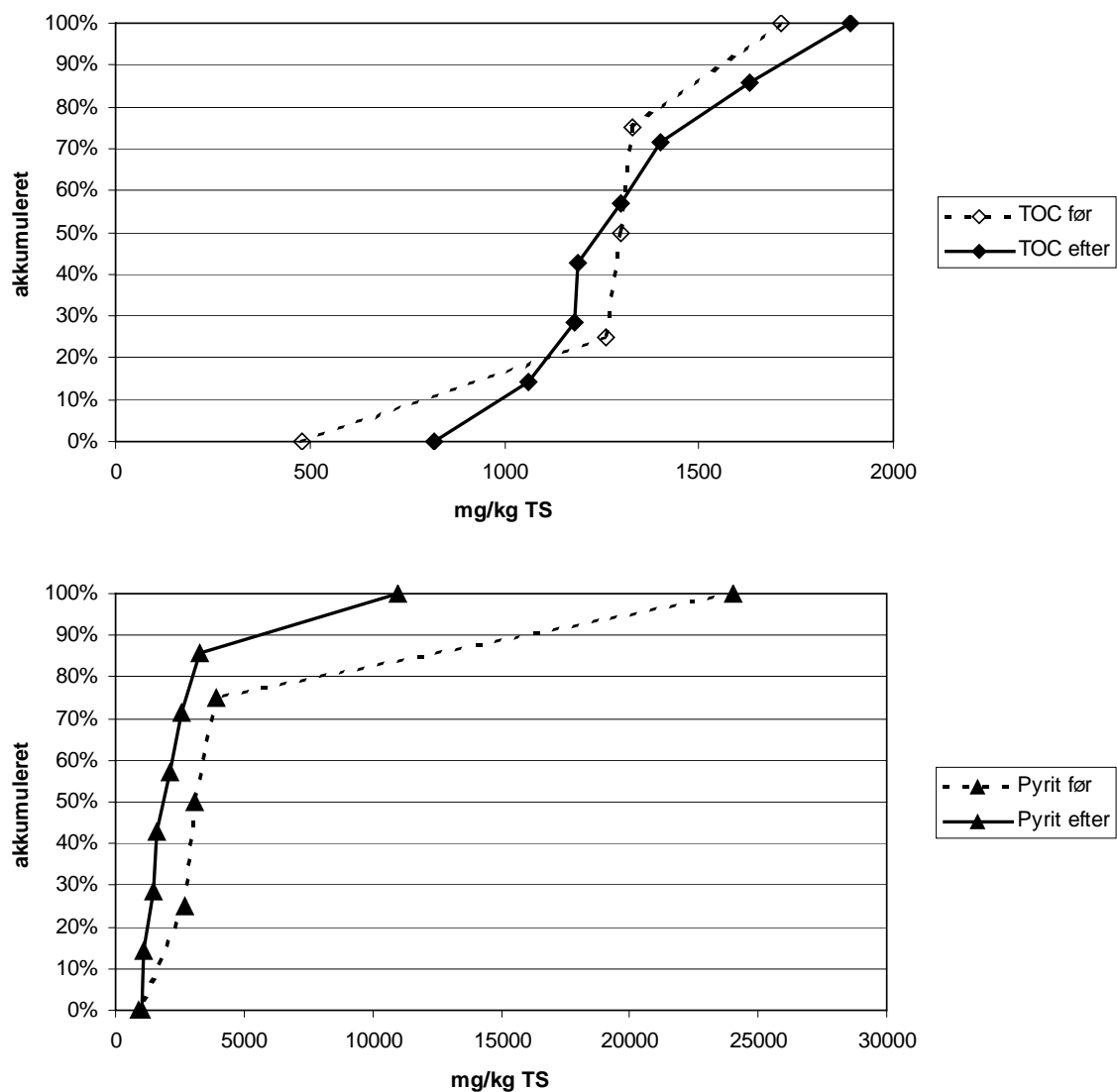


Figur 3. Principtegning af sekventiel opløsning af PCE, deklorering og absorption af nedbrydningsprodukter

De udvalgte resultaterne i tabel 1 viser, at de opløste koncentrationer af cisDCE typisk udgør 10 – 50 % af PCE koncentrationen. I den ekstraherede poreluft (vakuump ventilation) er indholdet af cisDCE typisk 1 – 2 % af PCE indholdet, men der er målinger, hvor indholdet er lige så stort som PCE. Målingerne understøtter således at en væsentlig del af den fundne klorid skyldes reduktiv deklorering.

Massebalance for pyrit og organisk kulstof

Nedenfor i figur 4 er der vist resultaterne af målinger af indholdet af organisk kulstof (TOC) og pyrit i sedimenterne hhv. før og efter den termiske oprensning. Resultaterne er præsenteret som akkumulerede kurver, hvilket ofte er velegnet metode til geokemiske data pga. den store naturlige variation. I ”før”-prøverne er der medtaget en sedimentprøve udtaget over redox-grænsen i rødder fra oxideret zone – alle øvrige prøver er udtaget i dybder fra 6 – 9 m.u.t, der er repræsentative for reduceret miljø.



Figur 4. Akkumulerede indhold af total organisk kulstof (TOC) og pyrit før og efter termisk oprensning

Det fremgår af figur 4 at der ikke er nogen signifikant ændring i sedimenternes indhold af organisk kulstof. Resultaterne er i øvrigt i god overensstemmelse med de ca. 0,15 % som er forudsat i beregningerne i afsnittet om massebalance for kulstof.

Derimod er der en signifikant formindskelse af indholdet af pyrit på over 1000 mg/kg TS, hvilket er noget højere end forudsat i beregningerne i afsnittet om massebalance for kulstof. Den målte forskel svarer til forbrænding af 3 – 4 tons pyrit for hele det forurenede volumen (2300 m³). Dette er en ganske betydelig mængde der har ført til dannelse af 5 – 7 tons koncentreret svovlsyre. Den væsentligste del af dette er formentlig blevet adsorberet i magasinet på CaCO₃, men en betydelig del kan være blevet ekstraheret som de korrosive gasarter svovldioxid (SO₂) og svovltrioxid (SO₃). Disse gasarter kan have bidraget til de betydelige korrosionsproblemer man har observeret i vakuumventilation systemet /ref. 1/.

KONKLUSION

De udførte målinger viser, at de geokemiske konsekvenser af ISTD kan være ganske betydelige og specielt bør der tages hensyn til betydningen af pyritoxidation som har optimale forhold ved den kraftige opvarmning og kontinuert tilførsel af ilt.

Den intensive oxidation af pyrit fører til forurening og giver høj risiko for betydelige korrosion i vakuumventilation systemerne. Pyrit er samtidigt en kilde til tungmetaller som nikkel og arsen der kan udgøre et vandkvalitetsmæssigt problem hvis de mobiliseres. I moræner er mobiliseringsrisikoen ikke så stor pga. adsorptionskapaciteten i lerminerale. Derimod kan den kombinerede effekt af forurening og tungmetalfrigivelse udgøre en høj forureningsrisiko i sand/grus grundvandsmagasiner..

På den aktuelle lokalitet kunne der ikke påvises in-situ nedbrydning af PCE i grundvandsmagasinet som en følge af de termiske metoder. De lokalitetsspecifikke forhold med meget høje indhold af klorid i grundvandet forhindrede også en anvendelse af klorid som målestok for in-situ nedbrydning. Dette forhold vurderes at være en samlet effekt af på den ene side lokal forurening med regenereringsvæske fra blødgøring (ionbytning) og på den anden side reduktiv deklorering kombineret med absorption af de dannede nedbrydningsprodukter i den fri fase.

REFERENCER

- /1/ Skou, Hans et al. (2009): Oprensning af forurening med PCE ved kombination af ISTD- og dampoprensning, Knullen 8, Odense. ATV Vintermøde Vingstedcenteret 10 – 11. marts 2009.