



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Pilot-test af kviksølvfjernelse fra jord på Høfde 42

Kviksølv og pesticider fjernet ved konduktiv opvarmning

Miljøprojekt nr. 2103

September 2019



Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Søren Eriksen

Jesper Holm, Krüger A/S

Fotos:

Bjarne Hansen, Thyborøn: Forsidefoto

Søren Eriksen: Øvrige

ISBN: 978-87-7038-110-9

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledende resumé	4
2.	Baggrund	5
3.	Forureningens sammensætning	6
4.	Procesdesign	7
4.1	Kviksølv	7
4.2	Pesticider	7
4.3	Organiske opløsningsmidler	8
4.4	Bi-, mellem- og nedbrydningsprodukter	8
4.5	Svovl	8
4.6	Antændelsesrisiko	8
4.7	Opvarmningsforløb	8
4.8	Udstyr	9
5.	Udførelse af pilotforsøg	11
5.1	Specieringsundersøgelse af kviksølv ved Høfde 42	11
5.2	Opvarmningsforløb	12
5.3	Erfaringer med drift af katalytisk oxidizer	13
5.4	Håndtering af fordampet svovl	13
5.5	Opsamling af kviksølv	14
5.6	Monitorering af brandbare gasser	14
5.7	Monitorering af flygtige stoffer	15
5.8	Prøvetagning af jord under behandling	15
5.9	Driftserfaringer med udstyr	15
5.10	Forslag til forbedret design af pilotudstyr	17
6.	Resultater	18
6.1	Kviksølvfjernelse fra jord	18
6.2	Kviksølv-massebalance	19
6.3	Speciering af restkviksølv	20
6.4	Pesticidfjernelse fra jorden	20
6.5	Pesticid-massebalance	21
6.6	Resultater - øvrige miljøfremmede stoffer	21
7.	Kommerciel betydning	22
7.1	Forretningspotentiale for oprensning af kviksølv	22
7.2	Fuldskala oprensning af Høfde 42 depotet	22
7.2.1	In-situ konduktiv termisk behandling af Høfde 42 depotet	22
	"In pile" konduktiv termisk behandling af Høfde 42 depotet	23
7.3	Øvrigt forretningspotentiale	23
8.	Konklusion	24
9.	Referencer	25

1. Indledende resumé

25 m³ stærkt forurenede jord (sand) fra depotet ved Høfde 42 er varmebehandlet i et pilotforsøg. Kviksølvindholdet er reduceret fra gennemsnitligt 366 mg/kg (300-440 mg/kg) tørstof til gennemsnitligt 1,8 mg/kg (0,5 - 4,8 mg/kg) tørstof, svarende til en reduktion af kviksølvindholdet på 99,5 %. De bedste resultater blev opnået i den del af jorden, der nåede 500 °C.

Indholdet af pesticider er fjernet fuldstændigt fra godt 1.400 mg/kg til under detektionsgrænsen på 0,05 mg/kg. Dette resultat blev opnået allerede ved 200 °C. Øvrige organiske forureningsstoffer er ligeledes fjernet til under detektionsgrænsen.

Pilotforsøget viser, at det er muligt at rense jorden (sandet) fra Høfde 42 depotet termisk on-site til et niveau, der tillader genanvendelse med ingen eller få begrænsninger.

Projektet er gennemført med støtte fra MUDP 2017.

2. Baggrund

Store mængder meget giftigt materiale er deponeret i klitterne ved Høfde 42 over en årrække i 1950'erne og 60'erne. Siden er en række afværgeforanstaltninger gennemført for at beskytte det omliggende naturbeskyttelsesområde og havmiljøet. Status er at langt hovedparten af forureningen er kapslet inde ved hjælp af spuns og membran i Høfde 42 depotet, som indeholder 87.000 m³ jord, heraf de 27.000 m³ stærkt forurenede. Forureningsmassen er estimeret til 110 tons forureningsstoffer, heraf 70 tons parathion og 7 tons kviksølv. En lignende forurening findes på den gamle fabriksgrund beliggende under 2 km fra depotet.¹

Grundet den blandede forurenings sammensætning har hidtil afprøvede in-situ metoder ikke været tilstrækkeligt effektive, især effekten på kviksølv har været meget begrænset.^{2 3} Hidtil har den eneste mulige effektive løsning til at fjerne forureningen fra Høfde 42 depotet derfor været opgravning og bortkørsel til termisk behandling ex-situ (nærmeste egnede facilitet er i Nyborg 265 km væk). Med udgangspunkt i de 27.000 m³ (49.000 tons) stærkt forurenede jord vil den termiske ex-situ behandling resultere i 39.000 tons kviksølvforurenede materiale som efterfølgende skal deponeres, forventeligt på Langöya i Norge. Energiforbruget til ex-situ termisk behandling udgør 2.400 kWh/tons.⁴

Krüger A/S har i en årrække udført konduktiv termisk oprensning, i de senere år også på komplekse blandingsforureninger indeholdende blandt andet dioxin og bekæmpelsesmidler. Med den baggrund er kviksølvforurening et skridt videre i udviklingen af den konduktive termiske oprensningsteknologi.

Høfde 42 depotets kviksølv findes i overvejende grad som kviksølv sulfid og må derfor anses som vanskeligt at rense op, og er dermed et egnet mål for et pilotprojekt som udfordrer metoden. On-site konduktiv termisk behandling indebærer flere miljøfordele sammenlignet med ex-situ behandling, blandt andet minimal håndtering og transport af giftigt materiale samt et lavere energiforbrug som i vidt omfang kan tilpasses så overskydende vindmøllestrøm udnyttes. Ved opstilling af mulige fuldskala oprensningsscenerier er energiforbruget anslået til 280-450 kWh/tons, hvilket udgør en besparelse på 81-88% i forhold til ekstern termisk behandling. Derfor tjener pilotforsøget både til at eftervise effektiviteten af konduktiv termisk desorption til oprensning af kviksølvforurening, og til at undersøge alternativer til bortkørsel og ekstern behandling/deponering af Høfde 42 forureningen.

3. Forureningens sammensætning

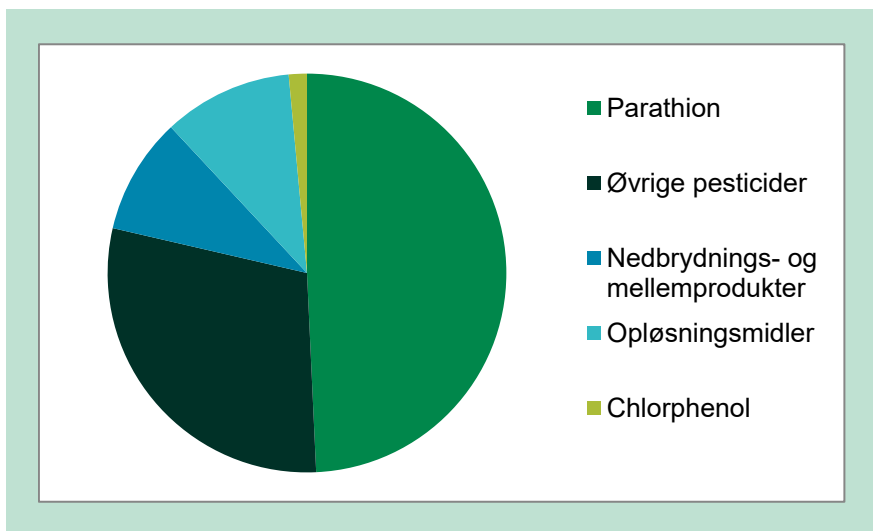
De fleste eksisterende rapporter om Høfde 42 depotet angiver kun den totale mængde kviksølv.

Specieringen af kviksølv, det vil sige hvilke kemiske forbindelser kviksølvet findes som, i Høfde 42 depotet er undersøgt af Ramsey *et al.* Resultaterne er ikke entydige, men det konkluderes at en stor del af kviksølvet kan være bundet som kviksølvulfid.⁵

Methyl-kviksølv er påvist i en grundvandsprøve fra Høfde 42 depotet (19 µg/l), mens hverken dimethylkviksølv, ethylkviksølv eller diethylkviksølv er påvist.⁶

Høfde 42 depotet indeholder betydelige mængder svovl, men den samlede mængde er ikke undersøgt.⁷ Stoffet er typisk ikke medtaget i oversigter over forureningen, da det ikke er så problematisk som de øvrige forureningsstoffer. Svovl fordamper ved 200-240 °C, så det vil fordampe og fjernes fra jorden under den termiske oprensning, og skal derfor håndteres i behandlingsanlægget.

De organiske stoffer i forureningen er primært organofosfat-pesticider og deres nedbrydningsprodukter samt mellemprodukter fra produktionen af pesticiderne. Derudover findes en del organiske opløsningsmidler, primært ekstraktionsbenzin og xylene. Sammensætningen af den fri fase i depotet er gengivet i FIGUR 1.



FIGUR 1. Sammensætning af den fri fase i Høfde 42 depotet.⁸

4. Procesdesign

Ved termisk jordrensning varmes jorden op, så forureningsstofferne fordampes. Poreluften med de dampformige forureningsstoffer ekstraheres og passerer gennem et luftbehandlingsanlæg, hvor forureningsstofferne udskilles og tilbageholdes inden den rensede luft udledes. De opsamlede forureningsstoffer sendes til destruktions hos en godkendt modtager.

Procesdesignet til pilotforsøg med jord fra Høfde 42 depotet skal tilgodese en række forhold:

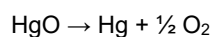
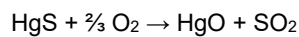
- Fjernelse af kviksølv fra jorden
- Fjernelse af pesticider fra jorden
- Sikker håndtering af de meget giftige forureningsstoffer
- Sikker håndtering af brandbare dampe (organiske opløsningsmidler og svovl samt gasudvikling fra dekomponering af pesticider),
- Effektiv destruktions eller opsamling af stoffer fjernet fra jorden.

4.1 Kviksølv

Tidligere laboratorieforsøg udført på jord fra Høfde 42 depotet viser, at kviksølvet fjernes delvis (86% reduktion) ved 300 °C.⁹

Metallisk kviksølv er flygtigt og ved 160 °C opnås et damptryk på 10 mbar, så forureningsstoffet ved mætning kan udgøre 1% af poreluften. Da jorden indeholder store mængder svovl er det tvivlsomt om kviksølvdampe vil undslippe eller blot reagere med svovl under dannelse af kviksølv sulfid, så længe der er svovl til stede (svovl fordampes ved 200-240 °C).

Kviksølv bundet som sulfid er ikke flygtigt. Derfor må sulfidet ristes, dvs. opvarmes med adgang til oxygen for at omdanne det til oxid, som derefter kan dekomponeres termisk.



Metoden anvendes ved udvinding af kviksølv fra sulfidmalm.

Termodynamiske beregninger viser, at temperaturen skal op på 350 °C for at få et ligevægtsdamptryk af kviksølv på 10 mbar.

Kviksølv(II)chlorid er flygtigt og 10 mbar damptryk nås ved ca. 180 °C.

Af hensyn til fjernelsen af kviksølv bundet som sulfid via ristning til oxid, designes systemet så jordvolumenet ventileres effektivt under opvarmningen.

4.2 Pesticider

Pesticiderne er termisk ustabile og nedbrydes ved opvarmning til 100-150 °C til lettere og mere flygtige molekyler. Fjernelse af disse stoffer er således udelukkende et spørgsmål om at opnå tilstrækkelig høj temperatur. De tidligere udførte laboratorieforsøg med jord fra Høfde 42 depotet viser, at pesticidstofferne fjernes fuldstændigt ved 300 °C.⁹

Dekomponering af pesticiderne er varmeudviklende (exoterm) og autokatalytisk (nedbrydningsprodukterne fremmer yderligere nedbrydning) og udvikler brandbare gasser. Ved opvarmning er der således en risiko for, at nedbrydningen bidrager med yderligere varmeudvik-

ling, som accelererer nedbrydningen yderligere. For de rene pesticider og deres handelsformuleringer kan nedbrydningen få et eksplosivt forløb,^{8 10 11 12} og der er risiko for at få antændelige blandinger af gasser og luft.

Af sikkerhedshensyn overvåges indholdet af brandbare gasser i luftbehandlingsanlægget og holdes langt under den nedre tændgrænse (LEL - lower explosion limit) ved at opretholde tilstrækkelig ventilation (fortynding) i forhold til gasudviklingen (opvarmningshastighed, effekt til varmelegemer). I nødstilfælde kan nitrogen blæses ind for at fortrænge oxygen, så (for) høje koncentrationer af brandbare gasser ikke kan antændes. De brandbare stoffer kan med fordel destrueres ved hjælp af en katalytisk oxidizer (svarer til katalysator på biler).

For at kunne tilrettelægge pilotforsøget med en kontrollerbar og sikker opvarmningshastighed simuleres gasudviklingen ved forskellige opvarmningshastigheder fra 110 °C, hvor dekomponeringen af pesticider bliver af betydning. Der er anvendt en lump capacity model med konstant opvarmningshastighed, dvs. hele jordvolumenet på alle tidspunkter regnes som havende samme (konstant stigende) temperatur.

Simuleringen viser, at den maksimalt tilladelige opvarmningshastighed er 0,2 °C/dag af hensyn til kapaciteten af luftbehandlingsanlægget og koncentrationen af brandbare gasser.

4.3 Organiske opløsningsmidler

De organiske opløsningsmidler er forholdsvis flygtige og fordampes i vidt omfang samtidig med jordens vandindhold. Brandbarhed er den primære udfordring.

4.4 Bi-, mellem- og nedbrydningsprodukter

Depotet indeholder en betydelig mængde fosfat- og thiophosphatrestre. Disse er termisk stabile og fordampes i vidt omfang uden at nedbrydes. Giftigheden er generelt lavere end for pesticiderne, men er ikke kendt for alle stofferne.

4.5 Svovl

Svovl er flygtigt og 10 mbar damptryk nås ved ca. 240 °C. Svovldampene er imidlertid brandbare og flammepunktet er 205 °C (den temperatur hvor mættede dampe kan antændes, dvs. at koncentrationen af mættet svovldamp er lig LEL). Hvis svovl fordampes ved 200 °C kan den skønnede svovlmængde i pilot-testen på 40 kg fordampes i løbet af 10 dage ved en ventilationsmængde på 10 m³/h.

Fjernelse af svovl vurderes at være nødvendigt for at kunne fjerne kviksølv, idet kviksølvdampe vil kunne reagere med svovl under dannelse af det ikke flygtige kviksølvulfid.

4.6 Antændelsesrisiko

På grund af risiko for ophobning af brandbare gasser, forsynes anlægget med LEL-sensor (Dräger, model HT M, erstattes senere med Bieler+Lang, model HC150). Alarmgrænsen sættes ved 10% af LEL. Da den nedre tændgrænse i jordens poreluft kan nås på nogle timer uden ventilation, designes systemet med dubletter af udstyr, som er kritisk for opretholdelse af ventilation (oxidizer, vandinjektion, kondenser, filtre og blæser). Ved fejl på blæser eller svigtende flow kobles reserveblæser automatisk ind.

Som ekstra sikkerhed forsynes pilotanlægget med kvælstofforsyning fra trykflaske, som automatisk udløses ved kritiske alarmer, samt en nødgenerator som kan forsyne blæsere og styring/overvågning i tilfælde af længerevarende strømafbrydelse.

4.7 Opvarmningsforløb

Under opvarmning af jorden vil vand og forureningsstoffer fordampe. TABEL 1 giver en oversigt over fordampningen af forureningsstoffer med stigende temperatur.

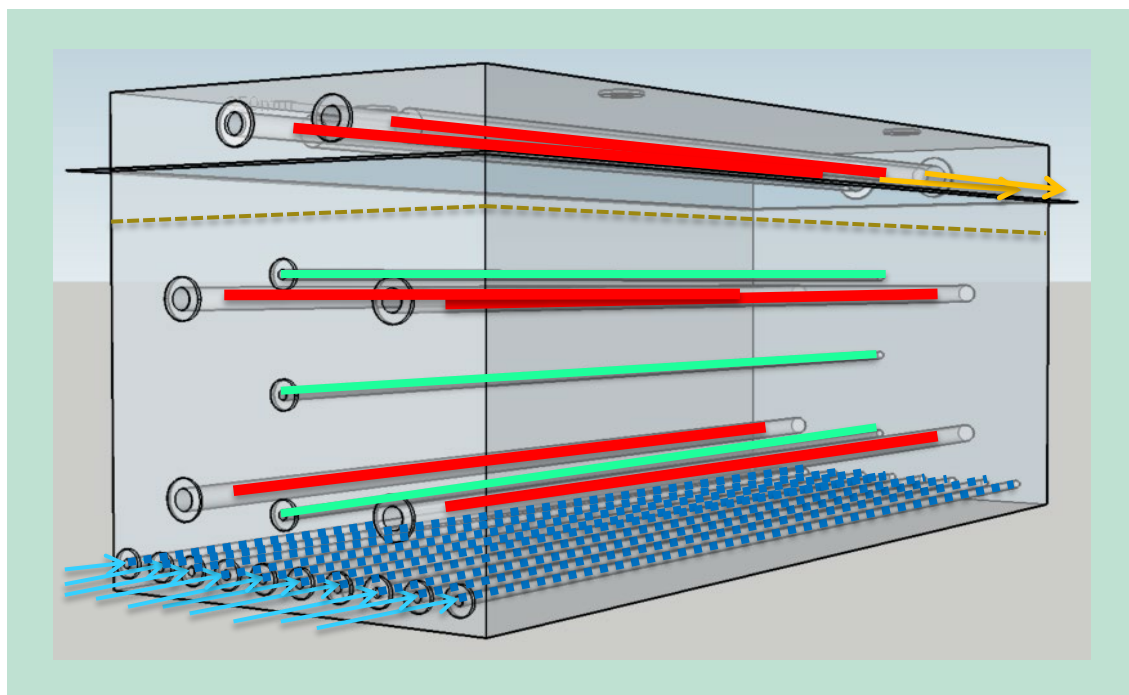
Gasudvikling fra dekomponering af pesticider må påregnes indtil al jord har nået 150 °C. Brændbare dampe må påregnes indtil al jord har nået 240 °C.

TABEL 1. Oversigt over fordampningen af forureningsstoffer under opvarmning af jord fra Høfde 42 depotet.

Temperatur / °C	Forureningsstof	Risici
70-100	Organiske opløsningsmidler	Brandbare dampe, Sundhedsfare
70-120	Fosfater-mellemprodukter	Sundhedsfare
100-150	Pesticider (dekomponering)	Akut forgiftningsfare Udvikling af brandbare gasser
140-200	Para-nitrophenol	Sundhedsfare Brandbare dampe
200-240	Svovl	Brandbare dampe og aflejringer. Tilstopning
>350	Kviksølv(sulfid)	Akut forgiftningsfare

4.8 Udstyr

For med sikkerhed at kunne håndtere risici vedrørende udslip af giftige stoffer og risiko for antændelse af brandbare dampe, er jordvolumenet i pilotforsøget indesluttet i en lukket stål-kasse. Kassen er udformet som en container, hvor låget svejses på efter påfyldning af forurennet jord, FIGUR 2.



FIGUR 2. Layout af container til varmebehandling af jord i pilotforsøget. — Varmelegemer, — Indblæsning af luft via perforerede rør, — Temperaturovervågning, — Opvarmet udsugning, - - - Jord påfyldt til den stiplede brune streg.

Jordbehandlingscontaineren er forstærket til at modstå over- og undertryk på op til 300 mbar og forsynet med sikkerhedsventil mod overtryk. Afgang fra sikkerhedsventil er forbundet til et filter med svovlimprægneret aktivt kul for at forhindre emissioner hvis sikkerhedsventilen åbner.

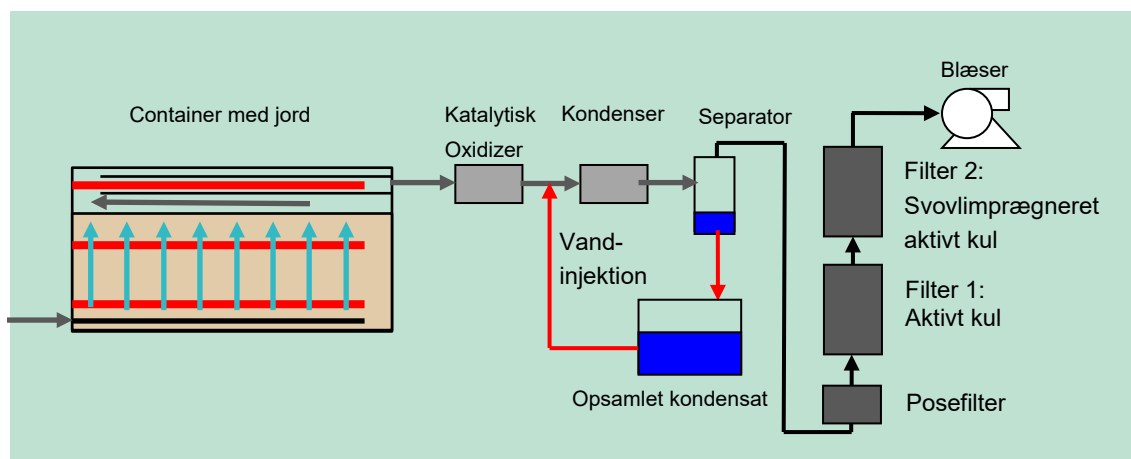
Luft fra jordbehandlingscontaineren suges gennem et luftbehandlingsanlæg bestående af katalytisk oxidizer, vandinjektion (recirkuleret kondensat), kondenser, 3-fase væskeudskiller (let, vand, tung), filter med aktivt kul, filter med svovlimprægneret aktivt kul for tilbageholdelse af

kviksølv og blæser. Kondensat opsamles i en palletank. For at sikre uafbrudt drift er der to parallelle linjer (oxidizer, vandinjektion og kondenser) og to parallelle filter linjer (filtre og blæser), se FIGUR 3.

Erstatningsluft ledes ind via perforerede rør i bunden af jordbehandlingscontaineren.

Jordvolumenet opvarmes af fire varmelegemer af samme design som anvendes ved termisk oprensning in-situ.¹³

Luftvolumenet over jorden er opvarmet af yderligere to varmelegemer (samme type som i jorden), et i hvert af de to afgangsrør mod luftbehandlingsanlæggets to linjer. Ved at anbringe varmelegemerne inde i afsugningsrørene og holde luftvolumenet varmt kan mest muligt af pesticiderne dekomponeres in-situ, og luften varmes tilstrækkeligt op til, at den katalytiske oxidizer er aktiv.



FIGUR 3. Pilotanlæg i oprindelig konfiguration: Opvarmet container og behandlingsanlæg bestående af katalytisk oxidizer, vandinjektion (recirkuleret kondensat), kondenser, væskeudskiller, kondensattank, kulfiltre og blæser.

5. Udførelse af pilotforsøg

Ved modtagelse af jorden til pilotforsøget analyseres denne for kviksølv (Eurofins) og pesticider (Cheminova FMC). Desuden undersøges specieringen af kviksølv, det vil sige hvilke kviksølvforbindelser der findes i jorden (ALS).

Under selve pilotforsøget varmes jorden gradvist op indtil gasudvikling, kondensation af faste stoffer eller andet dikterer, at temperaturen holdes konstant eller ligefrem sænkes.

I løbet af driften konfigureres anlægget om nogle gange, TABEL 2. Konfigurationen med katalytisk oxidizer svarer til FIGUR 3, katalysatorelementet er fjernet ved drift uden oxidizer, opstillingen med udfældningstank er vist i FIGUR 7 og endelig kan udfældningstanken tilføres calcium- eller natriumhydroxid for at neutralisere sure gasser fra oxidationen af svovl.

TABEL 2. Rekonfiguration af pilotanlæg i løbet af forsøgsperioden

Tidspunkt	Kondenserlinie 1	Kondenserlinie 2	Filterlinie 1	Filterlinie 2
Start	Katalytisk oxidizer	Uden oxidizer	Alm. + S imp. kul	Alm. + S imp. kul
Stabil oxidizer drift	Katalytisk oxidizer	Katalytisk oxidizer	Alm. + S imp. kul	Alm. + S imp. kul
Svovl kondensering	Uden oxidizer	Udfældningstank	Alm. + S imp. kul	Alm. + S imp. kul
Svovl oxidation	Uden oxidizer	Udfældningstank med neutralisering	S imp. Kul	S imp. kul

5.1 Specieringsundersøgelse af kviksølv ved Høfde 42

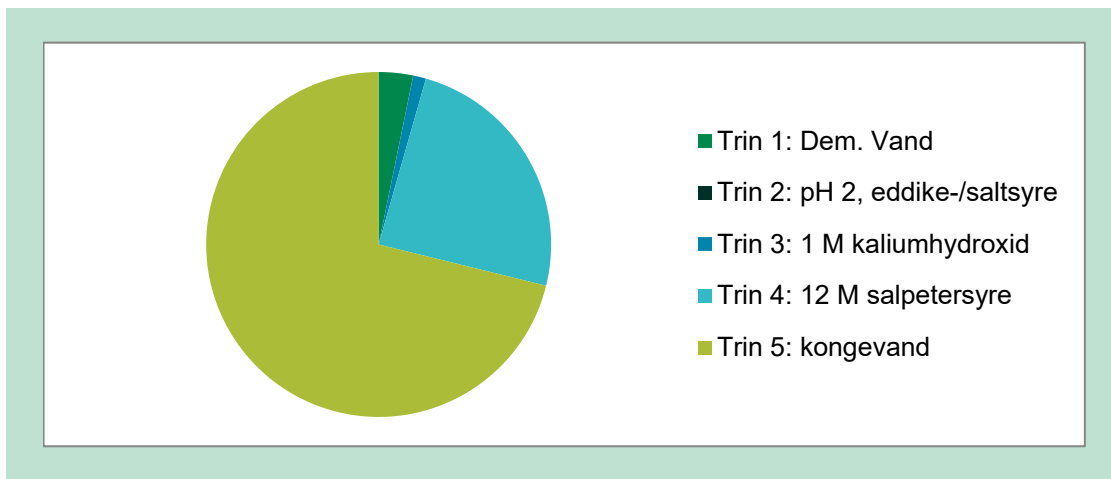
Af hensyn til udførelsen af pilotforsøget er kviksølvets speciering, det vil sige hvilke kemiske forbindelser kviksølv indgår i, undersøgt på en blandingsprøve af det opgravede jord til forsøget. Analysemetoden er 5 trins selektiv sekventiel ekstraktion (SSE),^{14 15} som tidligere har været anvendt på sediment fra Høfde 42 depotet.⁵ Ved denne metode udvaskes en jordprøve trinvis med forskellige vandige opløsninger, som selektivt udvasker forskellige kviksølvspecier, se TABEL 3.

TABEL 3. Oversigt over 5 trins sekventiel selektiv ekstraktionsanalyse. Kviksølvforbindelser markeret med * fordeles i flere ekstraktionstrin.¹⁴

Trin	Ekstraktionsmiddel	Typiske kviksølvspecier
1	Demineraliseret vand	HgCl ₂ *, HgSO ₄ *, HgO*
2	pH 2 (0.1 M eddikesyre + 0.01 M saltsyre)	HgSO ₄ *, HgO*, HgAu*
3	1 M kaliumhydroxid	Hg ₂ Cl ₂ *, Hg-humus*
4	12 M salpetersyre	Hg ⁰ (metal), Hg ₂ Cl ₂ *, Hg-humus*
5	Kongevand (konc. salpetersyre + konc saltsyre 1:3)	HgS, HgSe, HgAu*

Resultatet af 5 trins SSE-analysen udført på blandeprøven af jord til pilotforsøget er gengivet i FIGUR 4. Tilordning af kviksølv ekstraheret i de fem trin er ikke entydig, idet flere kviksølvspecier opløses i samme trin og nogle specier fordeles over mere end et trin.

Ud fra TABEL 3 og baggrundsviden om Høfde 42 depotet tolkes fordelingen således: 3% af kviksølv findes i form af vandopløselige salte, sandsynligvis kviksølv(II)chlorid eller -sulfat, 2% er bundet til humus, 24% er metallisk kviksølv og 71% er bundet i kviksølvulfid.

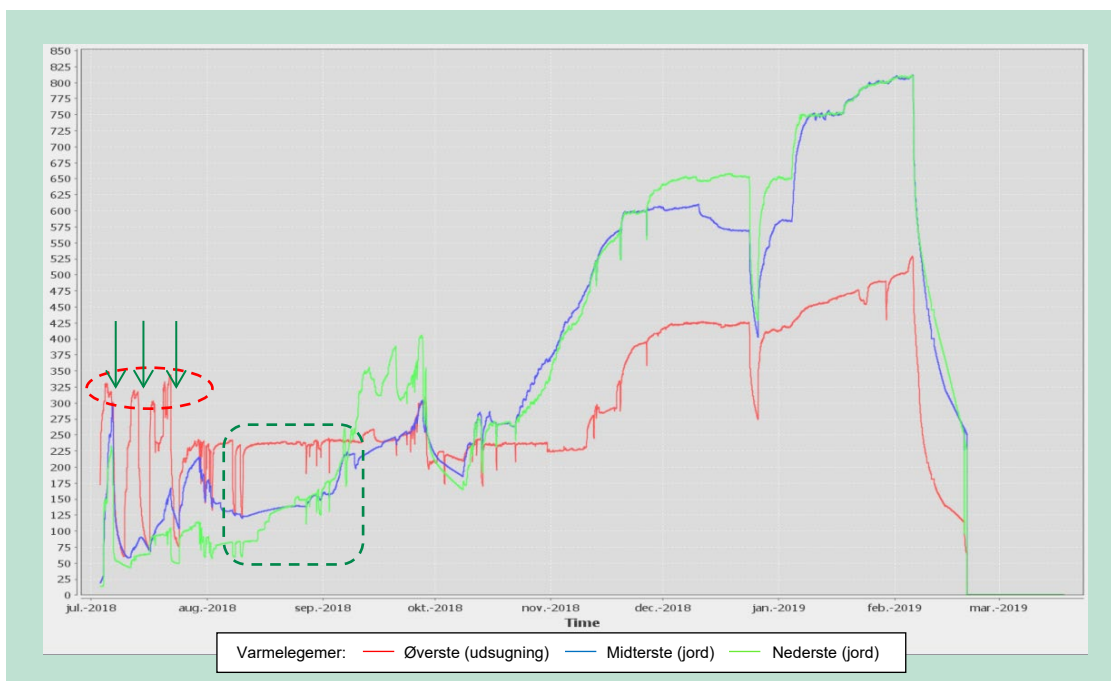


FIGUR 4. Fordeling af kviksølvforureningen på de 5 ekstrakter før varmebehandling. Fordelingen minder om resultater rapporteret af Ramsey *et al.*⁵

5.2 Opvarmningsforløb

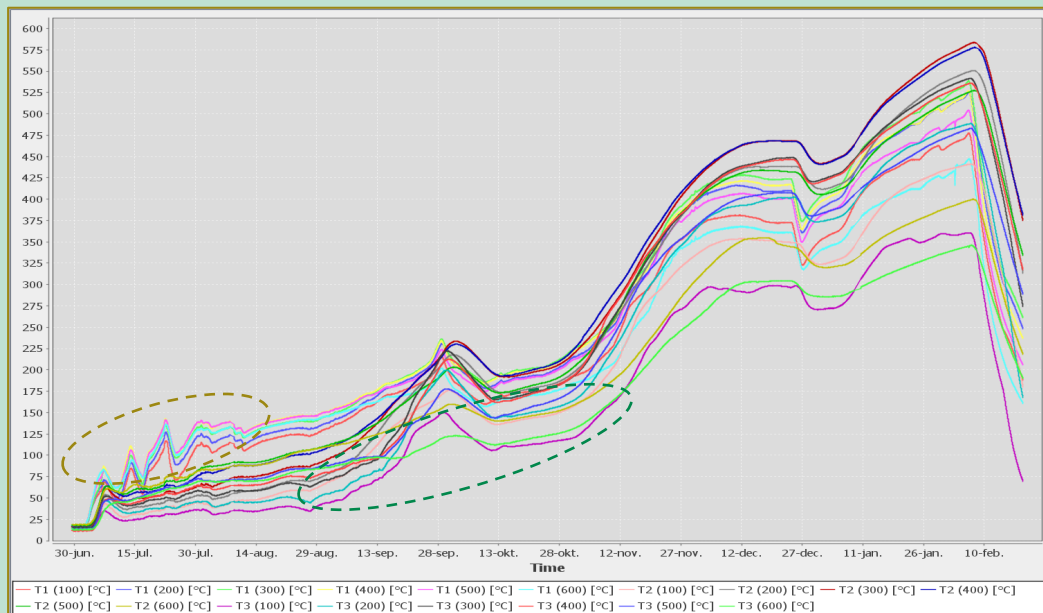
Under opvarmningen af jorden vil hvert enkelt delvolumen gennemgå fordampningssekvensen i TABEL 1. Foruden forureningsstofferne vil også jordens vandindhold fordampe i intervallet 80-100 °C.

For at aktivere den katalytiske oxidizer og fremme in-situ destruktion af parathion, opvarmes udsugningszonen i toppen af behandlingscontaineren og afgangsluften til over 300 °C hurtigst muligt ved pilotforsøgets start, FIGUR 5.



FIGUR 5. Varmelegemernes temperatur under pilotforsøget. De øverste varmelegemer (luftvolumenet i jordcontainerens top og udsugningsrørene) opvarmes hurtigst muligt til 300 °C for at opvarme luften til aktiveringstemperaturen for den katalytiske oxidizer på 150 °C. I starten af forsøget afbrydes opvarmningen nogle gange for at få bremset damp- og gasudvikling indtil et stabilt driftspunkt findes med udsugningen opvarmet til 235 °C og varmelegemerne i jorden på 75 – 125 °C.

Som en følge af den hurtige opvarmning af containerens top opvarmes det øverste lag af jorden ret hurtigt, FIGUR 6, hvorved udtørring, fordamning af opløsningsmidler og dekomponering af parathion forløber relativt hurtigt i dette begrænsede jordvolumen. Samtidig fordampes noget svovl, som dels omsættes i den katalytiske oxidizer og dels fortættes og forårsager tilstopning.



FIGUR 6. Temperaturer målt i jordbehandlingscontaineren (temperaturmonitorering markeret med stiplede lysegrønne linier i FIGUR 2).

- Målepunkterne øverst i containeren (T1) opvarmes og udtørres relativt hurtigt
- Målepunkterne nederst i containeren (T3) opvarmes langsommere.

5.3 Erfaringer med drift af katalytisk oxidizer

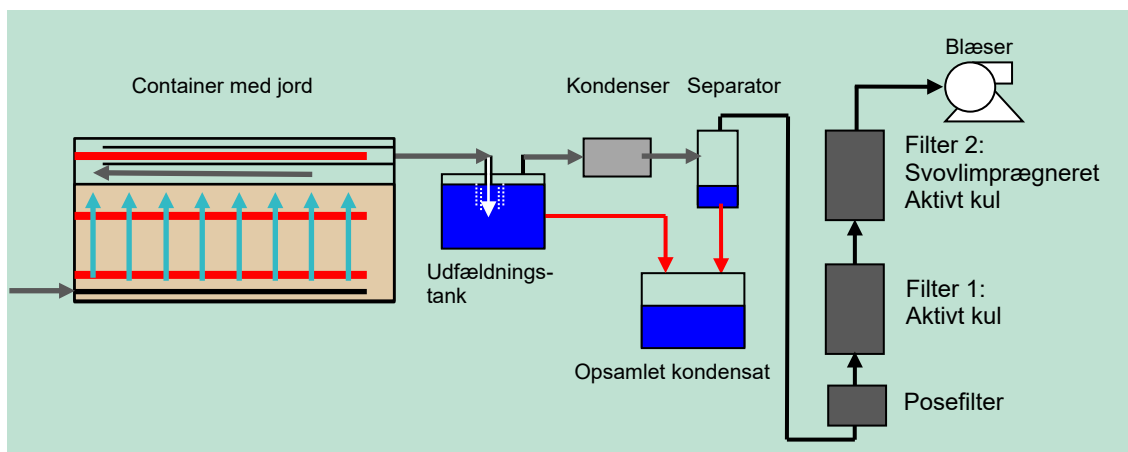
Efter indledende opstartsvanskeligheder kommer den katalytiske oxidizer til at fungere: Der er tydelig varmeudvikling, og mængden af opløsningsmidler reduceres med 80-90% ved passage af oxidizeren. En destruktionsgrad svarende til de forventede 98% er ikke målt. Det antages at den katalytiske oxidizer har omsat en del svovl til svovldioxid/svovltrioxid baseret på følgende observationer: 1) Kondenserlinje 1 med oxidizer stopper ikke nær så hurtigt til som linje 2 uden. 2) Posefiltre lugter af SO₂. På den baggrund monteres katalysator element i kondenserlinje 2, så der er to ens linjer til rådighed.

Efter 3 uger er oxidizer elementet fuldstændigt tilstoppet i fast materiale. Efter rensning og regenerering kommer de katalytiske oxidizere ikke til at virke igen. Katalysatoren er tilsyneladende deaktiveret enten under drift eller regenerering.

5.4 Håndtering af fordampet svovl

Ved forøget temperatur i behandlingscontaineren og udfald af oxidizer stiger mængden af svovl i behandlingsanlægget. Ret hurtigt nås en uholdbar driftssituation, hvor rørstykket med vandinjektion skal renses for svovl 1-3 gange dagligt. Også resten af luftbehandlingsanlægget er belastet af fast svovl, som sætter sig på alle overflader i kondensere, separator og rør samt blokerer filtre og strainere. Problemerne med kondenserende svovl, som stopper anlægget til, bliver markante efter 4 uger, da de første varmelegemer i jorden når 215 °C (udsugningsrør er 240 °C og højeste temperatur målt i jorden er 135 °C). På dette tidspunkt er det øverste tynde lag jord samt jord umiddelbart rundt om varmelegemerne i temperaturintervallet 200-240 °C, hvor svovl fordampes med betydelig hastighed.

I første omgang reduceres opvarmingshastigheden for at reducere fordampningen. Senere ombygges den ene kondenserlinje så vandinjektion erstattes med en udfældningstank, hvor forurenet luft fra behandlingscontaineren bobles gennem vand. Derved afkøles luften og svovl (og fine sandpartikler) udskilles effektivt. Pilotanlæggets opbygning efter ombygningen ses på FIGUR 7. Efter gennembobling i udfældningstanken kan resten af luftbehandlingsanlægget holdes stort set rent for svovl.



FIGUR 7. Pilotanlæg efter ombygning: Opvarmet container og behandlingsanlæg bestående af udfældningstank (luft bobles gennem væske), kondenser, væskeudskiller, kondensattank, kulfiltre og blæser.

Efter 13 ugers drift konstateres en betydelig oxidation af svovl i jordvolumenet, der ses som en markant forsurening af vandet i udfældningstanken. I luften fra jordbehandlingscontaineren til udfældningstanken måles 7.000 ppm SO₂. På det tidspunkt er varmelegemerne i jorden 300-400 °C og de målte jordtemperaturer er 160-300 °C. Herefter tilsættes base til udfældningstanken løbende for at holde væsken basisk og dermed svovldioxid i opløsning, og forhindre høje svovldioxid koncentrationer i luftbehandlingsanlægget og deraf følgende korrosionsproblemer.

5.5 Opsamling af kviksølv

Tidligt i forsøget under opvarmningen af jorden er små mængder kviksølv påvist i behandlingsanlægget: Lave koncentrationer er målt i luftprøver fra containeren og nogle få vægtprocent er påvist i diverse aflejringer og tilstopninger fra rør.

Efter 17 uger, hvor varmelegemerne i jorden har nået 600 °C og de fleste målepunkter i jorden er over 350 °C, ses frit kviksølv i form af små dråber for første gang. Herefter opsamles løbende kviksølv fra rør, slanger og udfældningstank under driften.

5.6 Monitorering af brandbare gasser

Koncentrationen af brandbare gasser i anlægget er en kritisk parameter som overvåges konstant. Under pilotforsøget reduceres opvarmingshastigheden, hvis koncentrationen af brandbare gasser overskrider 10 % af nedre tændgrænse (LEL). Hvis ikke reduceret opvarmingshastighed er tilstrækkeligt til at sænke koncentrationen af brandbare gasser, kan nitrogen blæses ind i stedet for luft for at fortrænge luftens oxygen og dermed forhindre antændelse.

Begge de anvendte LEL-målere er baseret på katalytisk oxidation og viser sig at have en begrænset levetid, sandsynligvis på grund af svovldioxid i processen. Ved skiftevis at måle procesgassens sammensætning og skiftevis gennemskylle LEL-måleren med ren luft opnås en mere stabil visning, en løbende kontrol af nulpunkt og en voldsomt forbedret levetid af instrumentet. Omskiftning mellem måling og skylning foretages med timer. Der måles en gang i timen.

Den katalytiske LEL-måler er ikke gasspecifik, til gengæld er den i modsætning til spektroskopiske detektorer, følsom for stort set alle brandbare gasser.

5.7 Monitorering af flygtige stoffer

Overvågning af gassammensætningen suppleres med håndholdt photoioniseringsinstrument (PID-måler). PID-målingen er ikke specifik, men kan bruges til at sammenligne forureningsniveauet af forskellige gasstrømme, samt ikke mindst til at udelukke at afkast er forurenset.

5.8 Prøvetagning af jord under behandling

Under pilotforsøget prøvetages jorden i behandlingscontaineren løbende via tre luger i jordbehandlingscontainerens top.

5.9 Driftserfaringer med udstyr

Udstyret har overordnet set vist sig egnet til formålet under driften.

Designet af jordbehandlingscontaineren, varmelegemerne og deres placering medførte en meget uensartet opvarmingshastighed af jorden under pilotforsøget. Især jorden i den nederste del af jordbehandlingscontaineren tog lang tid at varme op og tørre ud.

Grundet varmelegemernes konstruktion afgives ingen varme i de yderste 600 mm fra hver ende af jordbehandlingscontaineren.

Placeringen af varmelegemerne har også betydning for den temperatur der kan opnås i de forskellige delvolumener af jorden i løbet af forsøget: Hjørner, kanter og randen langs siderne, enderne og bunden når ikke samme høje temperaturer som målt i midten. Bagvæggen og især dens nederste del haltede mest bagefter og havde den laveste temperatur ved forsøgets afslutning.

Den katalytiske oxidizer havde en meget kort levetid. Efter at være fuldstændig blokeret af udfældninger blev katalysatorelementerne udsat for en ret hårdhændet rengøring, som kan have skadet overfladen. Desuden er katalysatorelementet platinbaseret, så tilstedeværelsen af svovl, phosphor og kviksølv som alle virker deaktiverende (katalysatorgifte) kan have bidraget til problemet.

Undervejs er luftbehandlingsanlægget ombygget for at kunne håndtere udfældningen af svovl, FIGUR 7.

Efter afslutningen af pilotforsøget er udstyret gennemgået for skader og nedbrydning. Selve jordbehandlingscontaineren har overfladiske tæring indvendig. Tæringerne er mest udbredt, hvor jorden er tørret ud sidst det vil sige, hvor væggen har været i kontakt med vådt sand i længst tid.



FIGUR 8. Jordbehandlingscontaineren indvendig efter pilotforsøget. Enden væk fra luftindblæsningen (venstre) som var længst tid om at tørre ud har overfladiske korrosionsskader. Enden med luftindblæsning som tørrede hurtigst ud er stort set upåvirket (højre).

Overfladen på varmelegemerne (ulegeret stålør) i jorden er dækket af en tyk glødeskal, som skaller af under udgravning af jorden fra containeren. Tykkelsen af glødeskallen svarer til ca. 2 mm godstykkelse. Den oprindelige godstykkelse er 3,2 mm og rørene er tydelig svækkede (giver sig under afmontering), men holder alle tæt, så der er ingen gennemtæringer.



FIGUR 9. Varmelegemernes yderrør er noget svækket efter pilotforsøget og bliver let klemt og bøjet (venstre) og tykke stykker glødeskaller af jernoxid falder af ved håndteringen (højre).

De 4 varmelegemer i jorden har været over 500 °C i 3 måneder og nået den højest tilladelige arbejdstemperatur på 800 °C, så oxidationen på røret er forventelig. Varmelegemerne i udsugningsrørene som maksimalt nåede 525 °C har kun et tyndt lag fastsiddende glødeskal. Selve modstandstråden i varmelegemet (rustfri højtemperaturstål) er upåvirket.

Rørene til luftindblæsning er voldsomt tærede, og en del af indblæsningshullerne er reduceret i størrelse eller helt blokeret. Alle huller i de yderste 1,5 m, hvor jorden var længst tid om at tørre ud, er hel blokerede af fastsiddende rust/glødeskal.



FIGUR 10. Indblæsningsrør til beluftning af jorden under opvarmningen. Rørene er tydeligt tæ-
rede og en del huller til indblæsning er reduceret i størrelse eller helt blokeret af rust.
I de yderste 1,5 m er alle huller på alle 10 rør blokeret af fastsiddende rust.

5.10 Forslag til forbedret design af pilotudstyr

For at opnå en mere ensartet opvarmingshastighed skal varmelegemerne placeres længere ude mod jordbehandlingscontainerens sider og de nederste skal placeres så lavt som muligt.

Problemet med at varmetråden ikke når helt ud til enderne af containeren kan kompenseres ved at booste enderne. I praksis indsættes en tyndere varmetråd med højere modstand i begge ender af varmetråden. Da den samme strøm løber gennem hele varmetråden, vil de tynde sektioner afsætte en højere effekt per længdeenhed.

Varmelegemernes yderrør kan med fordel fremstilles af tykkere materiale, f.eks. 5,6 mm eller 8 mm, så der er tilstrækkeligt korrosionstillæg til at modstå længerevarende opvarmning til højere temperaturer.

Indblæsningsrør bør fremstilles i rustfrit stål for at undgå at korrosionsprodukter tilstopper indblæsningshullerne, og dermed sikre at den ønskede fordeling af indblæsningsluft opretholdes i hele testperioden.

Udfældningstanken med god plads til kondensation og udskillelse af faste stoffer løste effektivt problemerne med tilstopning. Under udtørringen af jorden ville brug af udfældningstanken kræve, at vandstanden løbende reguleres for at kompensere for kondenseret vand. Et sådan design ville til gengæld kunne anvendes gennem hele forsøget uden ombygning af anlægget.

Ved termisk oprensning af kviksølvforurenet jord skal luftbehandlingsanlægget designes med henblik på at skille kondenseret kviksølv ud tidligst muligt. Rør skal have fald, og samlinger skal udføres uden spring i dimensioner eller spalter som kan tilbageholde kviksølv.

6. Resultater

6.1 Kviksølvfjernelse fra jord

Kviksølvkoncentrationen i jorden ved forsøgets start er målt i prøver udtaget af de enkelte portioner jord (10 portioner á 4 tons) i forbindelse med påfyldning af jorden ved pilotforsøgets start.

Under opvarmningen (over 200 °C) er der løbende udtaget jordprøver fra den øverste del af jorden via prøvetagningsluger i jordbehandlingscontainerens top.

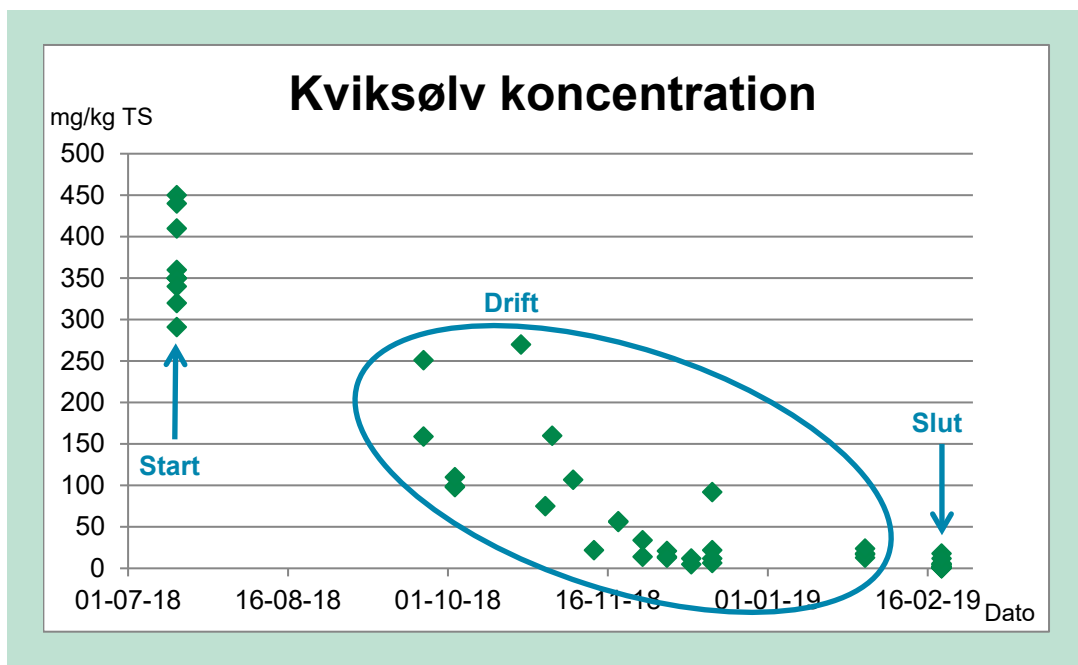
Ved pilotforsøgets afslutning er der udtaget prøver på 9 forskellige positioner langs rørene til temperaturovervågning samt ved midten af hvert af de 4 varmelegemer i jorden. Jorden efter behandling er lys, løs og fri for lugt.

Ved udgravning af jorden kunne det konstateres, at jorden op ad bagvæggens nederste del (der hvor jorden var dårligst beluftet og meget længe om at tørre ud og blive varm) var mørkere og havde tendens til at hænge lidt sammen. Derfor blev en ekstra prøve udtaget her.

Forløbet af kviksølvkoncentrationen under opvarmningen er gengivet i FIGUR 11.

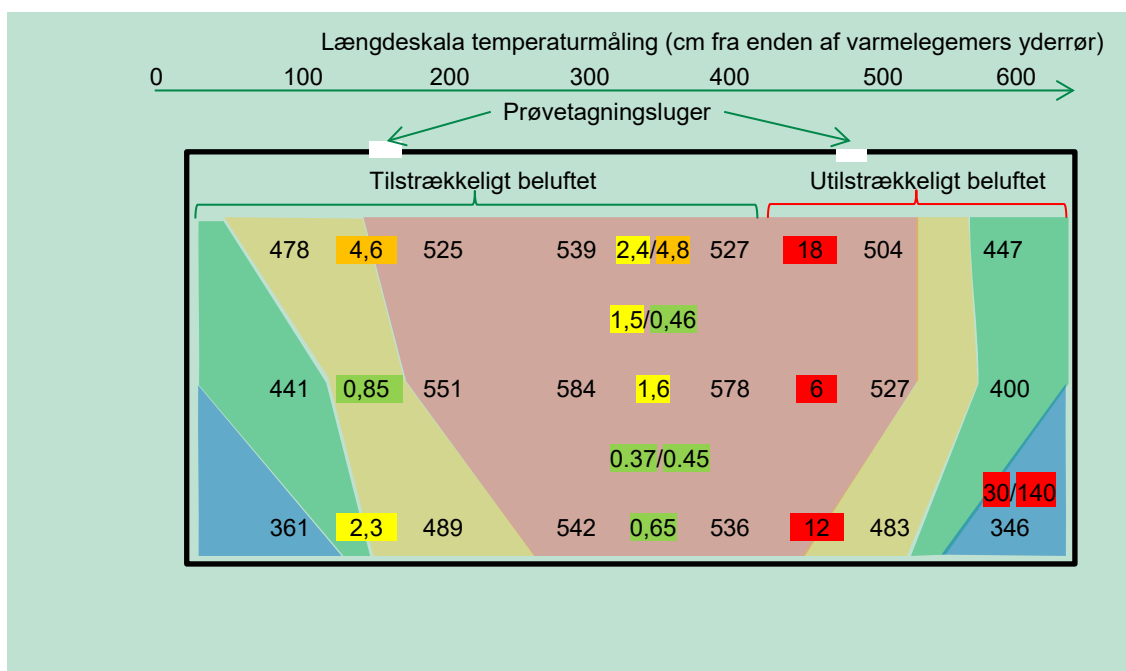
Gennemsnitskoncentrationen for jorden ved forsøgets start ligger på 366 ± 28 mg/kg TS.

I driftsperioden ses en faldende kviksølvkoncentration over tid svarende til, at temperaturen stiger hen gennem forsøget. Variationerne på samme prøvetagningstidspunkt afspejler forskelle mellem de forskellige områder i jordbehandlingscontaineren, f.eks. er enderne koldere end midten og beluftningen væsentligt reduceret i de bageste 1,5 m af containeren (hullerne i indblæsningsrørene er blokeret af korrosionsprodukter).



FIGUR 11. Kviksølvkoncentrationen i jorden: Pilotforsøgets start, jordprøver udtaget under drift fra toppen af jordbehandlingscontaineren (midt september 2018 til slut januar 2019) og efter afslutningen.

Kviksølvkoncentrationerne i de 13 forskellige prøver udtaget efter endt opvarmning og afkøling er gengivet med position, højest opnåede temperatur og beluftningsforholdene på stedet i FIGUR 12. De målte koncentrationer varierer mellem 0,37 mg/kg TS og 18 mg/kg TS. Den ekstra prøve af den mørkere jord op ad bagvæggen viste 30 hhv. 140 mg/kg TS ved en dobbeltbestemmelse. Summen af koncentrationer fra 5 trins ekstraktion er 64 mg/kg TS.



FIGUR 12. Sammenligning af højeste temperaturer målt og analyseresultater ved forsøgets afslutning.

Temperatur >500°C 450-500°C 400-450°C <400
 Analyseresultater i mg Hg/kg TS: <1, 1-3, 3-5, >5

Gennemsnitskoncentrationen for den tilstrækkeligt behandlede jord (grøn klamme i FIGUR 12) ved forsøgets afslutning ligger på 1,8 mg/kg TS, svarende til at 99,5% af kviksølvet er fjernet. Koncentrationerne varierer mellem 0,5 og 5 mg/kg. De laveste koncentrationer findes, hvor temperaturen har været høj og beluftningen optimal.

Betydningen af både høj temperatur og tilstrækkelig beluftning ses i FIGUR 12, hvor en temperatur omkring 500 °C resulterer i koncentrationer fra 0,85 til 18 mg/kg TS. Behandlingstemperatur og beluftning kan til dels kompensere for hinanden: Nederst, hvor beluftningen er bedst nås 2,3 mg/kg ved ca. 420 °C, mens oppe midt i jorden nås 6 mg/kg ved 560 °C trods utilstrækkelig beluftning.

6.2 Kviksølv-massebalance

Jorden i pilotforsøget indeholdt ved forsøgets start 366 ± 28 mg/kg TS bestemt ud fra de 10 delprøver udtaget under opgravningen. Det svarer til samlet $13,8 \pm 1,1$ kg kviksølv i hele jordvolumenet.

Resultatet af en blandeprøve udtaget af de 10 prøver gav 440 mg/kg TS svarende til samlet mængde på 16,5 kg. Summen af kviksølv i de fem ekstrakter fra specieringsanalysen udført på samme blandeprøve gav 291 mg/kg TS svarende til samlet 10,9 kg kviksølv.

Det opsamlede kviksølv udgør 10,6 kg fordelt på:

- Metal 6,3 kg
- Slam fra udfældningstank og andet fast materiale 3,3 kg
- Spildevand (kondensat og vand fra udfældningstank) 0,2 kg
- Kulfiltre 0,8 kg

Den utilstrækkeligt behandlede del af jorden indeholder en rest på 1,4 kg, bestemt ud fra en gennemsnitlig koncentration på 37 mg/kg TS i jorden efter forsøget (bestemt ud fra blandedprøve af 10 prøver udtaget af den samlede jordmængde forud for deponering).

Dermed kan der redegøres for 12,0 kg i form af opsamlet metallisk kviksølv samt affald, der er analyseret og vejjet.

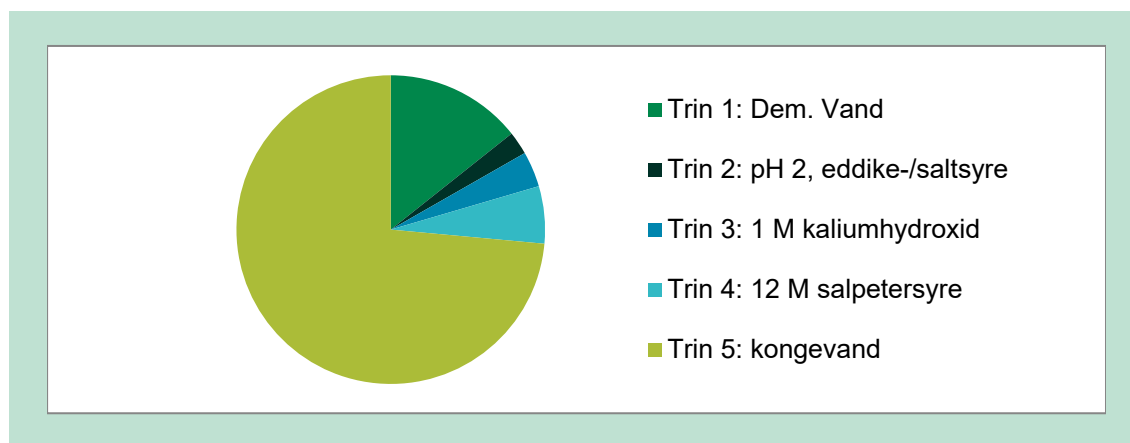
En del affald er sendt til destruktion uden at blive analyseret (værnemidler, slanger, støvsugere og mindre mængder fast affald uden synlige kviksølvdråber, herunder ikke-misfarvet svovlaffald). En del af dette affald (f.eks. værnemidler og støvsugerslanger) havde synlige kviksølvdråber, som rent praktisk ikke lod sig indsamle og veje.

Dette "tab" udgør skønsmæssigt 200-500 g.

I forhold til usikkerheden forbundet med bestemmelsen af kviksølvindholdet i de forskellige fraktioner, må massebalancen betragtes som tilfredsstillende løst.

6.3 Speciering af restkviksølv

Jorden fra det utilstrækkeligt behandlede delvolumen (rød klamme på FIGUR 12) er undersøgt ved 5 trins ekstraktion ligesom ved forsøgets start. Resultaterne fremgår af FIGUR 13



FIGUR 13. Fordeling af restkviksølv på de 5 ekstrakter efter varmebehandling ved 350 °C med utilstrækkelig beluftning.

Ved at tilordne kviksølv målt i de forskellige ekstrakter, ligesom før varmebehandling, konkluderes det, at kviksølvet fordeler sig med 16% kviksølv(II) salte, sandsynligvis hovedsagligt kviksølv(II)oxid, eller -sulfat (trin 1 og 2), 5% humusbundet kviksølv (de 4% i trin 3 plus 1% fra trin 4), 5% metallisk kviksølv (trin 4 minus 1% tilordnet humusbundet kviksølv) og 74% kviksølvulfid.

6.4 Pesticidfjernelse fra jorden

Prøvetagning under driften viser, at pesticiderne samt paranitrophenol, som er et nedbrydningsprodukt dannet under opvarmningen, er fjernet ved 200 °C

6.5 Pesticid-massebalance

Samlet set destrueres 99,95 % af pesticiderne in-situ (inde i jordbehandlingscontaineren) under opvarmningen, hvilket er en stor fordel med hensyn til sundhed og sikkerhed under arbejdet samt i forhold til behandling af spildevandet i stor skala.

TABEL 4. Pesticidkoncentrationer målt under forsøget. Koncentrationer i procesluft (afsugningen fra jordbehandlingscontaineren) og spildevand er højeste værdi målt under forsøget.

	Parathion	Methyl-parathion	Malathion	Sulfotep
Jord, start mg/kg TS	1171	245	59	12
Jord, 200°C mg/kg TS	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Procesluft mg/m ³	0,6	0,025	<0,002	0,006
Spildevand mg/L	1,9	0,04	<0,05	0,2

TABEL 5. Massebalance for pesticider i pilotforsøget. Højeste procesluftkoncentration målt i afsugningen fra jordbehandlingscontaineren under pilotforsøget er anvendt som worst case skøn for mængden af pesticiddampe i behandlingsanlægget.

Masse / g	Parathion	Methyl-parathion	Malathion	Sulfotep	Total pesticider
Jord, start	44000	9200	2200	440	55840
Jord, 200°C	<1,8	<1,8	<1,8	<1,8	<7,2
Procesluft	9,5	0,2	<0,4	0,3	<10,4
Spildevand	8,6	0,4	0,0	0,1	9,1
In situ destruktion	>99,95%	>99,97%	>99,9%	>99,5%	>99,95

6.6 Resultater - øvrige miljøfremmede stoffer

Øvrige phosphatestre, svovl, BTEX og kulbrinter samt chlorphenoler og chlorphenoxysyre herbicider fjernes effektivt fra jorden. Ingen af disse stoffer kan påvises efter varmebehandlingen. Prøverne for organiske stoffer er taget nederst i det delvolumen hvor jorden nåede 350 °C og hvor luftgennemstrømningen var reduceret (rød klamme i FIGUR 12).

Phosphatestre kondenserer i betydeligt omfang i behandlingsanlægget. Der dannes en tung fri fase i separatoren som indeholder phosphatestre, phenoler og en række uidentificerede stoffer. Den fri fase udgør 100 g fra hele forsøget.

Svovl fordampes og fortættes uomsat eller oxideres til svovldioxid og svovltrioxid afhængig af temperaturen i jorden og udsugningssystemet.

Der er tilsat 300 kg NaOH til neutralisering af SO₂/SO₃ under pilotforsøget, svarende til 120 kg svovl oxideret. Forud er gået en periode med opsamling af uomsat svovl i udfældningstanken, foruden det svovl der er rensat ud af rør og slanger, oxideret i katalytisk oxidizer samt i jorden indtil forsuren blev så markant, at neutralisering blev nødvendig. I alt er skønsmæssigt fjernet i omegnen af 200 kg svovl.

BTEX og alifatisk kulbrinter kondenserer sammen med vand i behandlingsanlægget. Koncentrationerne er ikke høje nok til at der udskilles en fri fase.

7. Kommerciel betydning

7.1 Forretningspotentiale for oprensning af kviksølv

Pilotforsøget er et led i Krüger A/S's fortsatte udvikling af konduktiv termisk jordrensning - in situ eller i forbindelse med opgravet jord der renses on-site.

Resultaterne af pilotforsøget er formidlet på konferencer i løbet af foråret 2019: ATV Jord og Grundvands vintermøde (Vingsted, Danmark), Interpore (Valencia, Spanien) og AquaConSoil (Antwerpen, Belgien) som første led i markedsføringen af kviksølvoprensning.

Pt. arbejdes med en international kunde om udførelse af laboratorie- og pilotforsøg med henblik på fuldskalaoprensning af kviksølvforureningen efter en chloralkalifabrik.

Behovet for afværgeforanstaltninger i forbindelse med historiske udledninger af kviksølv fra chloralkalilæg er betydeligt. Det anslås at der alene i Europa er 56-93 forureninger med samlet mellem 3.000 og 19.000 tons kviksølv¹⁶. On site termisk rensning af opgravet jord samt i nogle tilfælde in-situ rensning, er relevant for en del af disse.

En konduktiv termisk oprensning udgør typisk en omsætning for Krüger A/S på 10-100 mill. kroner afhængigt af det jordvolumen der skal renses.

7.2 Fuldskala oprensning af Høfde 42 depotet

I en dansk sammenhæng repræsenterer resultaterne en attraktiv mulighed for at rense Høfde 42 depotet og den tilsvarende forurening på Cheminovas gamle fabriksgrund med væsentligt lavere miljøpåvirkning end den hidtidigt anbefalede metode:

- 265 km kørsel med 1.650 lastbillæs giftig jord undgås
- Deponering af kviksølvholdigt restprodukt undgås
- Energiforbruget til behandling af jorden reduceres markant i forhold til de 2.400 kWh/ton som kræves ved ekstern behandling og grøn elektricitet kan til dels erstatte fuelolie.

Konduktiv termisk oprensning kan udføres på to måder:

- In-situ, hvor den forurenede jord opvarmes og behandles der hvor den er uden opgravning.
- In "pile", hvor den forurenede jord opgraves og anbringes i en indesluttet bunke/mile hvor den opvarmes og behandles.

For Region Midtjylland er opstillet en række scenarier for oprensning af Høfde 42 depotet og Cheminovas gamle Fabriksgrund.

7.2.1 In-situ konduktiv termisk behandling af Høfde 42 depotet

In-situ metodens store fortrin er, at opgravning og håndtering af giftig jord undgås. Desuden undgås opfyldning med erstatningsjord samt transport af erstatningsjord og rensed jord. In-situ metodens udfordringer er kontrol med grundvand og opnåelse af tilstrækkelig temperatur. Grundet varmetab må et større energiforbrug påregnes sammenlignet med behandling in "pile".

Da oprensningen af Høfde 42 depotet kræver opvarmning til væsentligt over 100 °C skal det behandlede volumen kunne udtørres og dermed skal indtrængen af grundvand (stort set) forhindres. Høfde 42 depotet er allerede indesluttet af en tæt spunsvæg og et tæt lerlag og muliggør derfor termisk in-situ oprensning.

Der er opstillet to scenarier for in-situ oprensning af Høfde 42 depotet:

1. Den del af jorden i depotet, der er stærkt forurenede.
2. Al jorden i depotet.

Prisen for at rense Høfde 42 depotet in situ er anslået til 1.100 – 3.200 DKK/ton afhængig af den behandlede mængde jord. Dertil kommer omkostningerne til energiforbruget som anslås til 320-450 kWh/ton, ligeledes afhængig af den behandlede jordmængde.

”In pile” konduktiv termisk behandling af Høfde 42 depotet

”In pile” metoden har betydelige procestekniske fordele: Den opbyggede ”pile” kan isoleres termisk og ved hjælp af indeslutningen kan massestrømme let kontrolleres. Yderligere kan den jord, der skal behandles, opdeles og samles i batches, så infrastrukturen udnyttes optimalt. I forbindelse med Høfde 42 depotet betyder det, at forurenede jord fra Den gamle Fabriksgrund vil kunne behandles i samme setup i forlængelse af en oprensning af Høfde 42 depotet. Derved kan også opnås fordele i forhold til disponering af rensede jord, som kan bruges som erstatningsmateriale ved opgravning af efterfølgende etaper.

Der er opstillet to scenarier for ”in pile” oprensning af Høfde 42 depotet:

3. Den del af jorden i depotet, der er stærkt forurenede.
4. Al jorden i depotet.

Samt to scenarier for oprensning af både Høfde 42 depotet og Den gamle Fabriksgrund:

5. Den stærkt forurenede del af jorden fra depotet samt den mest forurenede del af jorden fra Den gamle Fabriksgrund.
6. Al jord fra depotet samt den mest forurenede del af jorden fra Den gamle Fabriksgrund.

Prisen for at rense jorden fra Høfde 42 depotet og/eller Den gamle Fabriksgrund ”in pile” er 1.200 – 2.900 DKK/ton afhængig af den behandlede mængde jord. Dertil kommer omkostningerne til energiforbruget som anslås til ca. 290 kWh/ton samt opgravning og genfyldning med erstatningsmateriale.

Opvarmningen vil i alle scenarier kunne tilrettelægges, så vindmøllestrøm udnyttes optimalt når den er i overskud til gavn for miljø og omkostningerne til energi.

7.3 Øvrigt forretningspotentiale

Kompetencerne vedrørende højtemperatur pilotforsøg udbydes ligeledes kommercielt og resultaterne af Høfde 42 forsøget har påvirket interessen positivt. Krüger udfører pt. laboratorieforsøg med henblik på pilotforsøg på rensning af PFAS-forurenede jord efter spild i forbindelse med oplag af brandslukningsskum.

De termiske oprensningsopgaver udføres primært i Europa, men også i Asien og Australien.

Der er ikke indleveret patentansøgninger på baggrund af pilotforsøget.

8. Konklusion

Pilotforsøget har vist, at jorden fra Høfde 42 depotet kan renses termisk on-site ved hjælp af konduktiv opvarmning med elektriske varmelegemer: Alle pesticider og andre organiske stoffer fjernes til under detektionsgrænsen, og kviksølv indholdet kan reduceres så jorden klassificeres som ren eller lettere forurenset.

Pilotforsøget har givet værdifulde erfaringer, som vil kunne anvendes ved design af en eventuel fuldskala oprensning af Høfde 42 depotet og i forbindelse med andre lignende projekter:

- Frit svovl skal fjernes for at kunne fjerne kviksølv. Tilbageværende svovl i jorden kan binde kviksølvdampe under dannelse af kviksølvulfid.
- Både høj temperatur på 350-500 °C og effektiv beluftning er nødvendig for at fjerne kviksølv bundet som kviksølvulfid.
- Ved tilstrækkelig opvarmning af ekstraheret poreluft kan en effektiv destruktion af organofosfatpesticider opnås, hvilket forbedrer sikkerheden ved håndtering af kondensat og vedligehold af udstyr.
- Kviksølvdråber tilbageholdes let i aflejringer og samlinger i rørsystemer. Udstyr skal designes så kviksølv ikke bliver "fanget" før det ønskede opsamlingsvolumen.

De risici, der er forbundet med at opvarme jord fra Høfde 42 depotet, kan håndteres i praksis:

- Udviklingen af brændbare gasser ved dekomponering af pesticiderne er løbende monitoreret og kontrolleret, således at risikoen for antændelse er elimineret.
- Ved at sikre en effektiv opvarmning af den ekstraherede poreluft, er det lykkedes at destruere 99,99 % af pesticiderne in-situ.
- Kviksølvet er dels kondenseret som frit metal og dels opsamlet på svovlimprægneret aktivt kul.

Det er Krügers klare forventning, at resultaterne af pilotforsøget kan give adgang til markedet for oprensning af kviksølvforurede grunde. Vi oplever allerede en vis interesse og er i gang med konceptuelt design og overslag på oprensning efter et nedlagt chloralkalilæg i samarbejde med en udenlandsk partner.

Sammenlignet med det hidtil eneste effektive løsningsforslag med bortkørsel til ex-situ termisk behandling (forbrænding) vil energiforbruget kunne reduceres væsentligt ved en on-site termisk oprensning. Samtidig vil transport af 49.000 tons meget farligt affald (svarende til 1.650 lastvognstog) samt deponering af 39.000 tons kviksølvholdigt materiale undgås. Yderligere vil vindmøllestrøm til dels kunne erstatte fuelolie.

9. Referencer

- ¹ Overblik over forureningen på Harboøre Tange. Notat i forbindelse med politisk temamøde om Høfde 42. Region Midtjylland 2016
- ² Pilot experiments on the remediation technology In Situ Alkaline Hydrolysis at groyne 42. Final report. Region Midtjylland 2014
- ³ Bæredygtighedsvurdering af løsningsalternativer for kemikaliedepotet ved Høfde 42. DTU Miljø November 2014
- ⁴ Bæredygtighedsvurdering af løsningsalternativer for kemikaliedepotet ved Høfde 42. DTU Miljø November 2014, side 71
- ⁵ Loren Ramsay et al.: Kvikslølvforurening i jord - Et litteraturstudie, Miljøprojekt nr. 1513, Miljøstyrelsen 2014, s. 38
- ⁶ Plan for sikkerhed og sundhed - Høfde 42 depot og kulhus, 2016 Region Midtjylland
- ⁷ Mundtlig kommunikation med Anja Melvej, Region Midtjylland
- ⁸ Safety Data Sheet Free Phase, Cheminova, October 201
- ⁹ Steffen Griepke Nielsen, Tom Heron, Freddy Steen Petersen og Gorm Heron: Miljøprojekt Nr. 1193 2007: Termisk assisteret oprensning af høfdedepotet, Høfde 42, Harboøre Tange.
- ¹⁰ R. Andreozzi et al., Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 12 (1999) 315–319
- ¹¹ Safety Data Sheet Methyl Parathion Technical, Cheminova november 2009
- ¹² Safety Data Sheet Fyfanon Technical, Cheminova november 2009
- ¹³ Vinegar og Stegemeier: Heater element for use in an in situ thermal desorption soil remediation system. EP 1 272 290, figur 6 og 13,
- ¹⁴ Nicolas S Bloom, Jodie Katon: Application of Selective Extractions to the Determination of Mercury Speciation in Mine Tailings and Adjacent Soils, https://www.researchgate.net/publication/228479568_Application_of_selective_extractions_to_the_determination_of_mercury_speciation_in_mine_tailings_and_adjacent_soils
- ¹⁵ Nicolas S. Bloom, Eve Preus, Jodie Katon, Misti Hiltner: Analytica Chimica Acta 479 (2003) 233–248
- ¹⁶ Thomas Brinkmann et al., Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali, Report EUR 26844 EN, 2014, s 124

**Pilot-test af kviksvølvfjernelse fra jord på Høfde 42 -
Kviksvølv og pesticider fjernet ved konduktiv opvarmning**

25 m³ stærkt forurenede jord (sand) fra depotet ved Høfde 42 er varmebehandlet i et pilotforsøg.

Kviksvølvindholdet er reduceret fra gennemsnitligt 366 mg/kg (300-440 mg/kg) tørstof til gennemsnitligt 1,8 mg/kg (0,5 - 4,8 mg/kg) tørstof, svarende til en reduktion af kviksvølvindholdet på 99,5 %. De bedste resultater blev opnået i den del af jorden, der nåede 500 °C.

Indholdet af pesticider er fjernet fuldstændigt fra godt 1.400 mg/kg til under detektionsgrænsen på 0,05 mg/kg. Dette resultat blev opnået allerede ved 200 °C. Øvrige organiske forurenings-stoffer er ligeledes fjernet til under detektionsgrænsen.

Pilotforsøget viser, at det er muligt at rense jorden (sandet) fra Høfde 42 depotet termisk on-site til et niveau, der tillader genanvendelse med ingen eller få begrænsninger.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk