

Miljøprojekt Nr. 538 2000

Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening

Rensning af kromforurenet jord ved hjælp af jernspåner og jernsulfat

Thomas Locht og Peter Kjeldsen
Danmarks Tekniske Universitet. Institut for Miljøteknologi

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

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.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
2 BAGGRUND	13
3 TEORI	15
3.1 KEMI.....	15
3.2 TILGÆNGELIGHEDEN AF FE	17
4 GENNEMFØRTE FORSØG	19
4.1 PRINCIPGENNEMGANG AF FORSØG	19
4.2 OPSUMMERING AF RESULTATER	20
4.3 RESULTATER OG DISKUSSION	21
4.3.1 <i>Anvendelsen af jernspåner til stabilisering af jorden</i>	21
4.3.2 <i>Partikelstørrelsens betydning</i>	22
4.3.3 <i>Karakteristik af jordprøverne</i>	23
4.3.4 <i>Anvendelse af jernsulfat til stabilisering af jorden</i>	24
5 PERSPEKTIVERING	31
6 KONKLUSION	35
7 REFERENCER	37
8 OVERSIGT OVER BILAG	39

Forord

Nærværende statusrapport er udarbejdet på Institut for Miljøteknologi (IMT), DTU for Roskilde Amt og Miljøstyrelsen af Thomas Lochter og Peter Kjeldsen. Projektet er udført under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening som en del af et tilskud til Roskilde Amts projekt på Sct. Clara Vej i Roskilde. Rapporten indeholder afrapportering over forsøg gennemført med det formål at undersøge muligheden for rensning af forskellige danske jordtyper for krom vha. jernsulfat og nulvalent jern (jernspåner).

Rapporten udgør sidste halvdel af et projekt hvoraf første halvdel omhandlede rensning af kromforurenede vand. I rapporten om det kromforurenede vand blev der taget udgangspunkt i rensning af oppumpet kromforurenede grundvand fra Sct. Clara Vej i Roskilde, som blev pumpet op i forbindelse med en midlertidig grundvandssænkning som muliggjorde bortgravning af kromforurenede jord. Rapporten om rensning af det kromforurenede vand er publiceret af Miljøstyrelsen som Miljøprojekt nr. 497 1999: ”*Reduktion af krom(VI) i grundvand vha. jernspåner*”.

Lyngby februar 2000.

Sammenfatning og konklusioner

Kromforurenet jord stammer ofte fra gammel industri, herunder bl.a. galvanoidustrier, garverier og træimprægneringsindustrier. Formålet med dette projekt har været, at undersøge mulighederne for rensning af sådanne forurenede jorde. Indledningsvist blev dette forsøgt ved hjælp af jernspåner, men dette blev hurtigt opgivet til fordel for i stedet at forsøge at anvende jernsulfat. Der er i projektet således gennemført forsøg med jordprøver indsamlet fra hhv. en nedlagt galvanoidustri, en nedlagt træimprægneringsindustri og endelig med et restprodukt fra et også nedlagt garveri. Sidstnævnte prøve skiller sig ud fra de to øvrige ved at være et decideret restprodukt og ved at have et meget højt krom- og kalkindhold hvilket har stor betydning for behandlingen.

På baggrund af indledende forsøg blev det hurtigt konkluderet, at behandling med jernspåner ikke synes realistisk idet der krævedes for store mængder jernspåner. Derfor vendtes fokus i stedet på anvendelsen af jernsulfat og resultaterne hermed var mere lovende. Det blev således demonstreret for alle tre jordprøver, at udvaskningen af krom(VI) kunne minimeres ved tilsætning af tilstrækkeligt jernsulfat. For den mest kromforurenede prøve kræves dog relativt store mængder jernsulfat (svarende til ca. 130 g Fe per kg prøve).

Det konkluderes, at jernsulfat nok har demonstreret sin evne til at reducere udvaskningen af krom(VI), men at der fortsat er flere uafklarede problemstillinger, herunder først og fremmest

- Langtidsstabiliteten af den behandlede jord. Udvaskes krom(VI) evt. alligevel på længere sigt ?
- Hvad betyder tilsætningen af jernsulfat for udvaskningen af andre komponenter (evt. andre skadelige metaller) fra jorden ?
- Hvad er den mest optimale måde at anvende / udnytte jernsulfaten på ?
- Hvordan håndteres spildevandsproblematikken, og betyder behandlingen af spildevandet, at metoden samlet ikke repræsenterer den optimale udnyttelse af ressourcerne ? Giver det evt. en bedre ressourceudnyttelse fra start at deponere jorden under passende forhold ? (Evt. med en membran af jernspåner)

Summary and conclusions

Chromium contaminated soils often originate from old industries such as plating industries, tanneries and wood preserving facilities. The purpose of this project has been to investigate the potential for treating such soils. Initially this was attempted by the use of zero-valent iron (iron fillings), but the main focus of this project was treatment of chromium contaminated soils by the use of iron sulfate, FeSO_4 . Three different soil/waste samples (from a plating industry, an old wood preserving facility and a waste disposal site for tannery waste) were collected, and tests were performed on these samples. The sample from the tannery waste disposal site is different from the other two in that it is an actual waste product rather than a contaminated soil. It also contains very large amounts of chalk and chromium with has consequences for the treatment of the sample.

Based on preliminary results it was soon concluded that treatment with zero-valent iron did not seem a realistic alternative due to the need of too large amounts of iron. The treatment of the soil samples with iron sulfate, however, were more promising. It was demonstrated for all three samples, that the leaching from the samples could be significantly reduced by addition of sufficient iron sulfate. For the most contaminated sample however, relatively large amounts of iron sulfate were needed (corresponding to approximately 130 grams of Fe per kg sample.) It is concluded, that iron sulfate may have demonstrated its ability to reduce the leaching of chromium. However there are still several unanswered questions, mainly:

- The long term stability of the treated soils. Will the chromium destabilize leading to leaching of chromium on a long time scenario?
- What is the effect of adding iron sulfate to the soils on the leaching of other compounds (for example other harmful metals in the soil) ?
- What is the optimal way to use the iron sulfate ?
- How is the wastewater problem handled ? And does the treatment of the wastewater mean that the overall use of the iron sulfate is not the optimal use of the allocated resources ? May disposal of the soils under safe conditions (i.e. with a membrane of zero-valent iron) represent a better use of the resources ?

1 Indledning

Jordforureninger med kromforbindelser findes mange forskellige steder i Danmark og stammer som oftest fra gamle industrier: Krom har været anvendt til konservering af forskellige organiske materialer som huden på garverier og af træ på træimprægneringsindustrier og har indgået i farve- og lakindustrien som pigment og har været anvendt til korrosionsbeskyttelse af metalemner (forkromning) på galvanindustrier. I de senere år er man blevet mere opmærksom på krom(VI)'s negative egenskaber: At der er tale om et tungmetal som ikke nedbrydes i naturen og, at stoffet under visse forhold er både mobilt, toksisk og karcinogent.

Krom forefindes i naturen sædvanligvis kun i to forskellige oxidationstrin: Som krom(III) eller som krom(VI). Der er meget stor forskel på egenskaberne af krom de to oxidationstrin imellem. Først og fremmest er krom(VI) mobilt hvorimod krom(III) så godt som altid vil udfælde. Derudover er krom(VI) et stærkt oxidationsmiddel hvorfor det relativt let omdannes (reduceres) til krom(III) såfremt en egent elektron donor er tilstede. Eksempelvis kan en jords indhold af organisk kulstof oxideres mens krom(VI) reduceres til krom(III). En sådan proces vil med andre ord omdanne mobilt krom(VI) til krom(III) som efter al sandsynlighed vil udfælde. Egenskaberne for hhv. krom(VI) og krom(III) betyder også at man i praksis (og også i de i dette projekt gennemførte forsøg) ofte kan betragte en målt koncentration, målt som totalt opløst krom, som koncentrationen af krom(VI) da tilstedeværende krom(III) vil være udfældet. Undtagelsen herfra er de sjældne tilfælde hvor pH- og potentialeforholdene muliggør tilstedeværelse af betydende mængder krom(III) i vandfasen.

En jordforurening med krom(VI) vil som oftest medføre en forurening af grundvandsressourcen i området ligesom forureningen sædvanligvis vil sætte store begrænsninger for arealanvendelsen på den forurenede lokalitet. I visse tilfælde er en bortgravning af jorden eneste acceptable løsning, men denne løsning har nogle betydelige ulemper. Grundlæggende fjernes eller uskadeliggøres forureningen ikke, men problemet flyttes blot til et andet sted idet jorden typisk vil skulle anbringes på deponi med store omkostninger til følge. Såfremt jorden i stedet kunne renses til en konkurrencedygtig pris ville dette således være af stor samfundsmæssig interesse. Alternativt, at jorden kunne 'for-renses' i den forstand at en relativ stor del af forureningen kunne fjernes for en relativ lille pris hvorved den efterfølgende behandling / håndtering kunne foregå under lempeligere forhold.

2 Baggrund

Forurening fra utætte beholdere

Kromforureninger kan have meget forskellige karakteristika bl.a. afhængig af hvordan forureningen oprindeligt er opstået. I mange tilfælde er der tale om beholdere indeholdende opløsninger med krom som er lækket hvorved strømmende væsker har forurennet jord og grundvand. Den forurenede jord vil igennem meget lang tid kunne forurene infiltrerende grundvand ligesom jorden selv naturligvis også vil vedblive at være forurennet gennem lang tid hvis ikke der foretages indgreb.

Forurening fra affaldsprodukter

En anden type kromforurening er den som ofte ses i forbindelse med gamle, garverier. Her er tale om et efterladt fast restprodukt, som er meget krom- og kalkholdigt. Det store kalkindhold forårsager et højt pH hvorfor produktet kan indeholde store mængder krom(VI). På deponeringstidspunktet formodes produktet at have været på en mere eller mindre flydende form – sandsynligvis som en slags slam hvorfor produktet i visse tilfælde vil fordele sig i et relativt tyndt lag over et relativt stort område. Der er dog både eksempler herpå og eksempler hvor produktet ligger som klumper i den øvrige jord. Produktet er med tiden hærdet således at det har opnået karakter (hårhed) som sandsten.

Et typisk eksempel herpå findes i Roskilde kommune på Sct. Clara Vej. Her er i 1930'erne blevet deponeret nævnte meget kromholdige restprodukt (herefter refereret til som *garverikalken*). Senere er der blevet fyldt op med fyldjord og et toplag med muld og området er blevet bebygget med parcelhuse. Grundvand og infiltrerende regnvand udvasker langsomt krom(VI) fra garverikalken og medfører stærkt forhøjede koncentrationer af krom(VI) i området. I visse kældre i området kunne der ligefrem konstateres gennemslag af krom som viste sig som gul-grønne pletter på væggene i kældrene. Det blev fra denne lokalitet besluttet at bortgrave den forurenede jord med henblik på en efterfølgende termisk behandling. For at kunne gennemføre bortgravningen var det nødvendigt midlertidigt at sænke grundvandsstanden i området hvilket betød, at der oppumpedes store mængder kromholdigt grundvand som skulle afledes til Roskilde Fjord. Udledningskriteriet for grundvandet blev fastsat lavt da fjorden allerede i forvejen er krombelastet. Rensningen af det oppumpede grundvand udgjorde således et problem, som måtte løses før end bortgravningen kunne påbegyndes. Første halvdel af nærværende projekt (den i forordet nævnte rapport) beskæftigede sig således med rensning af kromforurennet grundvand fra nævnte lokalitet men resultaterne er naturligvis mere bredt anvendelige. Det lykkedes med teoretisk baggrund i de såkaldte reaktive vægge til in situ afværgning af grundvandsforureninger med krom(VI) og/eller klorerede alifater, at fremstille et filter af jernspåner til rensning af det oppumpede grundvand. Filteret levede op til forventningerne og rensede det oppumpede grundvand tilstrækkeligt og i tilstrækkelig lang tid til at gennemføre bortgravningen af den forurenede jord. Yderligere information om arbejdet er publiceret af Miljøstyrelsen som Miljøprojekt nr. 497, 1999: ”*Reduktion af krom(VI) i grundvand vha. jernspåner*” og kan findes på Miljøstyrelsens hjemmeside på internettet (www.mst.dk).

De anvendte jordprøver

Denne rapport, som beskæftiger sig med forsøg på rensning af kromforurennet jord er således en naturlig fortsættelse på projektets første halvdel og garverikalk fra Sct. Clara Vej er også medtaget som modeljord for den pågældende type af forurening sammen med jord fra Sct. Clara Vej. Herudover er medtaget jordprøver fra to andre lokaliteter som repræsenterer

hhv. en galvanoidindustri (Hård Krom grunden i Kolding kommune) og en træimprægneringsindustri (Stenholtvang i Hillerød kommune).

Udgangspunktet var at undersøge om det var muligt, at rense jorden efter samme princip, som benyttedes til at rense grundvandet: Ved anvendelse af nulvalent jern i form af jernspåner at reducere kromen fra mobilt krom(VI) til stabilt krom(III). 'Metoden' blev dog undervejs modificeret således, at der i stedet for anvendelse af fast jern (i form af jernspåner) blev anvendt en opløsning af jernsulfat. Dvs. at der er gennemført batchforsøg først med jernspåner og senere med jernsulfat.

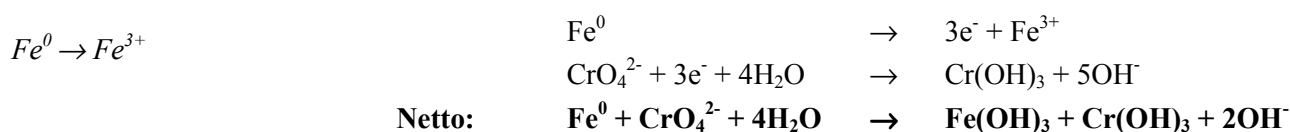
3 Teori

Kromforurennet grundvand er tidligere blevet rensat efter et princip som i en vis udstrækning svarer til den i dette projekt anvendte. Rensningen har bygget på en reducere af krom(VI) til krom(III) efterfulgt af tilsætning af NaOH som i kraft af den medførte pH-stigning sikrede udfældning af krom(III). Selve reducere af krom(VI) har typisk foregået ved lavt pH (2-3) hvor reaktionen har forløbet hurtigst og med et bredt udvalg af forskellige reduktionsmidler /1/. Som tidligere nævnt er ideen til at rense både vandet og jorden med jernspåner hentet fra den tilsvarende anvendelse heraf i reaktive vægge. I reaktive vægge anvendes jernspåner til in situ afværgeforanstaltninger typisk mod klorerede alifater og kromat men kan principielt anvendes mod alle forureningstyper, som kan uskadeliggøres ved kemisk reducere med nulvalent jern. Det oprindelige udgangspunkt med dette projekt var at rense jorden batchvis ved tilsætning af jernspåner for at opnå en stabilisering af jorden således at yderligere udvaskning af krom ikke ville finde sted. Undervejs i forløbet er det imidlertid blevet erkendt, at en 'opløsning' af jern i form af jernsulfat vil have nogle væsentlige fordele i forhold til de faste jernspåner.

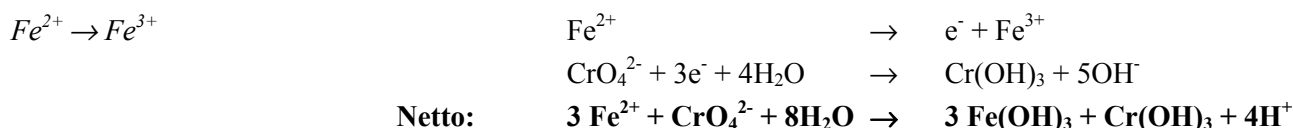
3.1 Kemi

Rensning vha. jernspåner og rensning vha. jernsulfat har det til fælles, at begge dele bygger på en reducere af kromen fra krom(VI) til krom(III) og i begge tilfælde oxideres jernet. Forskellen ligger i den tilstand hvori jernet som udgangspunkt forefindes. Når jernet tilsættes som jernspåner er det nulvalent og på fast form, når det tilsættes som jernsulfat gøres dette i form af en opløsning af jernsulfat og jernet findes således som Fe^{2+} - altså på ionform og et andet oxidationstrin. De kemiske reaktioner afviger en smule hvilket fremgår af nedenstående:

Ved anvendelse af nulvalent jern (jernspåner) sker reaktionen principielt iflg. nedenstående netto reaktionsskema:



Ved anvendelse af opløst jernsulfat fås nedenstående principielle netto reaktionsskema:



En del af krom(VI)-reduktionen ved anvendelse af nulvalent jern (jernspåner) må tillige formodes at forløbe via sidstnævnte reduktion i kraft af opløst ferrojern.

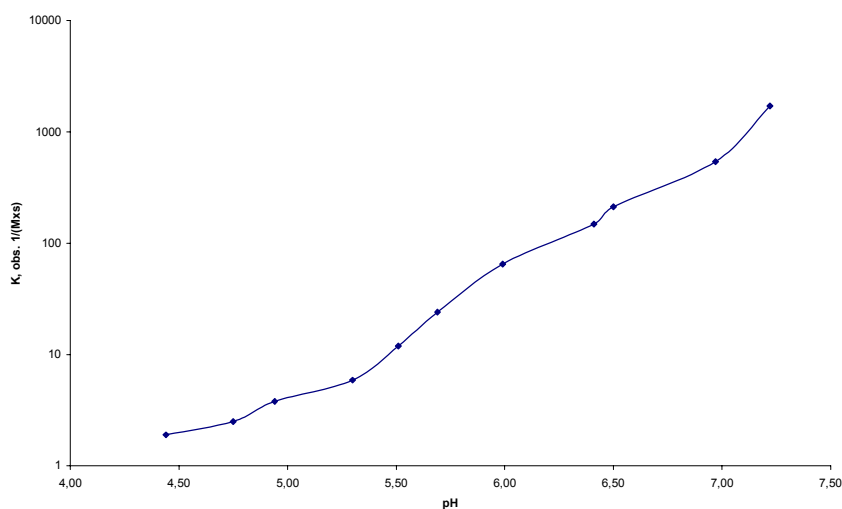
De i reaktionsskemaerne indikerede reaktionsprodukter skal tages som udtryk for at der dannes ikke alene de skitserede produkter, men tillige forskellige kromjernhydroxider, $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$. Eksakt hvilke forbindelser der dannes afhænger af flere faktorer, herunder potentiale og pH. *Buerge*,

J.I. & Hug, S.J. (1997) /2/ fandt under nærmere angivne forsøgsomstændigheder en sammensætning med følgende empiriske formel for kromjernhydroxiderne: $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}(\text{OH})_3$.

pH-forhold

Betragtes de to netto-reaktionsskemaer ses to betydelige forskelle. Dels ses, at der støkiometrisk kræves tre gange så meget jern i forhold til krom ved anvendelse af jernsulfat frem for de nulvalente jernspåner. Dette svarer til, at der ganske enkelt alt andet lige skal bruges tre gange så meget jern per masse krom som skal stabiliseres. Dels ses, at reaktionen med jernspåner er syreforbrugende mens reaktionen med ferrojern (jernsulfaten) er syreproducerende. Sammenligner man de to situationer hvor garverikalken renses med hhv. jernspåner og med jernsulfat ses, at rensningen med jernspåner vil hæmmes af det stadigt stigende pH forårsaget dels af garverikalken i sig selv og dels af den kemiske reaktion. Dette kommer til udtryk ved, at reduktionsraten falder kraftigt ved højt pH (~11) som ofte vil indtræde inden rensningen er afsluttet. Anvendelsen af jernsulfaten vil her have den fordel at reaktionen vil være syreproducerende og dermed modvirke det stigende pH som vil forekomme ved behandling af garverikalken. Altså en klar 'kemisk' fordel ved jernsulfaten frem for jernspånerne når der er tale om produkter (jorde) med tendens til højt pH.

At kemien vedrørende kromredueringen er pH-følsom er et kendt fænomen. Buerge, J.I. & Hug, S.J. (1997) /2/ har undersøgt reduktionsraten for krom(VI) til krom(III) med ferrojern under varierende pH-forhold. De finder, at reduktionen er voldsomt pH-afhængig (varierer med en faktor 2000 mellem pH=4,4 og pH=7,2) og at den forløber absolut langsomt ved pH omkring 4. Fig. 1 viser deres resultater hvor reaktionsraten er angivet som funktion af pH for pH > 4. Ved pH-værdier under ca. 4 ses igen en stigende reaktionsrate.



Figur 1: Reaktionshastighedens pH-afhængighed for $\text{Cr}(\text{VI}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ vha. Fe^{2+} . Baseret på data fra /2/.

Iflg. Buerge, J.I. & Hug, S.J. (1997) /2/ er reaktionen syreforbrugende ved surt pH, men allerede ved pH 4-6 er protonbalancen vendt og reaktionen er syreproducerende. Under de forhold, som forekommer i de i denne rapport omtalte forsøg er kun i enkelte batch målt pH-værdier under 4.

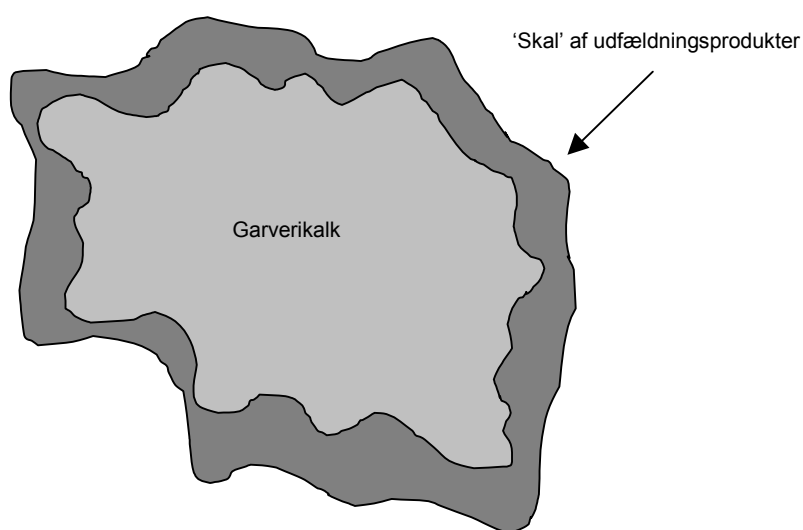
3.2 Tilgængeligheden af Fe

Fysisk kontakt mellem Fe og krom

En anden betydelig forskel mellem jernspånerne og jernsulfaten er deres tilgængelighed. For at de ønskede reaktioner mellem jern og krom kan forløbe er det i sagens natur nødvendigt at der er fysisk kontakt mellem de reagerende molekyler. Dette forsøges som udgangspunkt opnået ved at tilsætte vand således, at der opnås et system bestående af en vandfase, en 'jernfase' og en jordfase. Forudsætningen er da, at kromen og/eller jernet er (eller kommer) i vandig opløsning således, at der kan opnås fysisk kontakt mellem de reagerende molekyler.

Indkapsling

Ved anvendelse af jernspånerne er det almindeligt accepteret, at processerne primært forløber på overfladen af jernpartiklerne. Dette betyder med andre ord, at for at reaktionerne kan forløbe er det nødvendigt at kromen når frem til jernoverfladerne. Sålænge kromen findes i vandfasen som krom(VI) er dette sandsynligvis ikke et stort problem såfremt der i øvrigt er tilstrækkeligt med jernoverflade. Er kromen af den ene eller den anden årsag derimod sværere tilgængeligt således, at den ikke umiddelbart findes i en vandfase kan den fysiske kontakt derimod blive den begrænsende faktor for redueringen. Et godt eksempel herpå er garverikalken. Her er kromen bundet inde i kalken som tillige er ophærdet så der er tale om klumper i varierende størrelse. Dette kan meget let betyde, at det bliver transporten ud af nævnte klumper af garverikalk, som bliver begrænsende. En potentiel teoretisk måde at løse dette problem på er ved, at anvende opløst jernsulfat til rensning af garverikalken. Jernet vil således være i vandig opløsning og vil reagere med det krom(VI) som er tilgængeligt fra overfladerne på klumperne af garverikalk. Her vil reaktionsprodukterne udfælde og kan måske danne en skal som kan udgøre en indkapsling af den resterende mængde krom inde i garverikalkklumpen, se figur 2. Senere forsøg tilbageviser dog teorien. En sådan indkapsling kunne i de under dette projekt gennemførte forsøg observeres, men forsøgene viste også at denne indkapsling umiddelbart ikke havde den ønskede effekt på den videre udvaskning fra partiklerne. Dog ses en noget reduceret udvaskning fra klumperne behandlet med de højeste FeSO_4 -koncentrationer. Se evt. tabel 8 og afsnit 4.3.4.



Figur 2: Skitse af en teoretisk indkapsling af en klump garverikalk.

4 Gennemførte forsøg

4.1 Principgennemgang af forsøg

Dette afsnit indeholder en princip-gennemgang af de gennemførte forsøg mens den aktuelle, detaljerede fremgangsmåde for de enkelte forsøg er beskrevet i bilag A.

De gennemførte forsøg havde til formål at undersøge behandlingen af jord, dvs. dels at undersøge jorden før hhv. efter behandlingen for at fastslå effektiviteten af behandlingen. Dels at undersøge forskellige parametre ved behandlingen for at optimere denne. Endelig at undersøge to forskellige behandlingsformer: Behandling med jernspåner og behandling med jernsulfatopløsninger. Et komplet forsøg indeholder således tre faser:

- Fase 1 'Status' *før* behandlingen
- Fase 2 Behandling
- Fase 3 'Status' *efter* behandlingen

'Status' referer her til en bestemmelse af jordprøvens egenskaber. Dette kan være jordens samlede kromindhold eller bestemmelse af udvaskningen af krom(VI) fra prøven. Er der eksempelvis tale om bestemmelse af udvaskningen fra prøven kan dette gøres på mange måder og man må vælge en eller flere metoder (flere metoder = flere batch). Vælges i fase 1 et givet L/S-forhold (se bilag A) og varighed af udvaskningsforsøget bør vælges tilsvarende parametre i fase 3 således at resultaterne er så direkte sammenlignelige som muligt.

Fase 2, som repræsenterer selve behandlingen af jorden kan varieres på mange måder. Først og fremmest om der behandles med jernspåner eller med jernsulfatopløsning.

Anvendes jernspåner, er de vigtigste parametre den tilsatte mængde af jernspåner i forhold til mængden af jordprøve samt mængden af væske i forhold til mængden af jordprøve plus jernspåner. Det drejer sig naturligvis om at anvende så lille en mængde jernspåner som muligt samtidig med at der skal nås et tilfredsstillende behandlingsresultat. Tilsvarende medfører meget væske i systemet at der afslutningsvis vil være mere spildevand som skal håndteres på den ene eller anden måde hvorfor det også er ønskeligt at minimere vandtilsætningen.

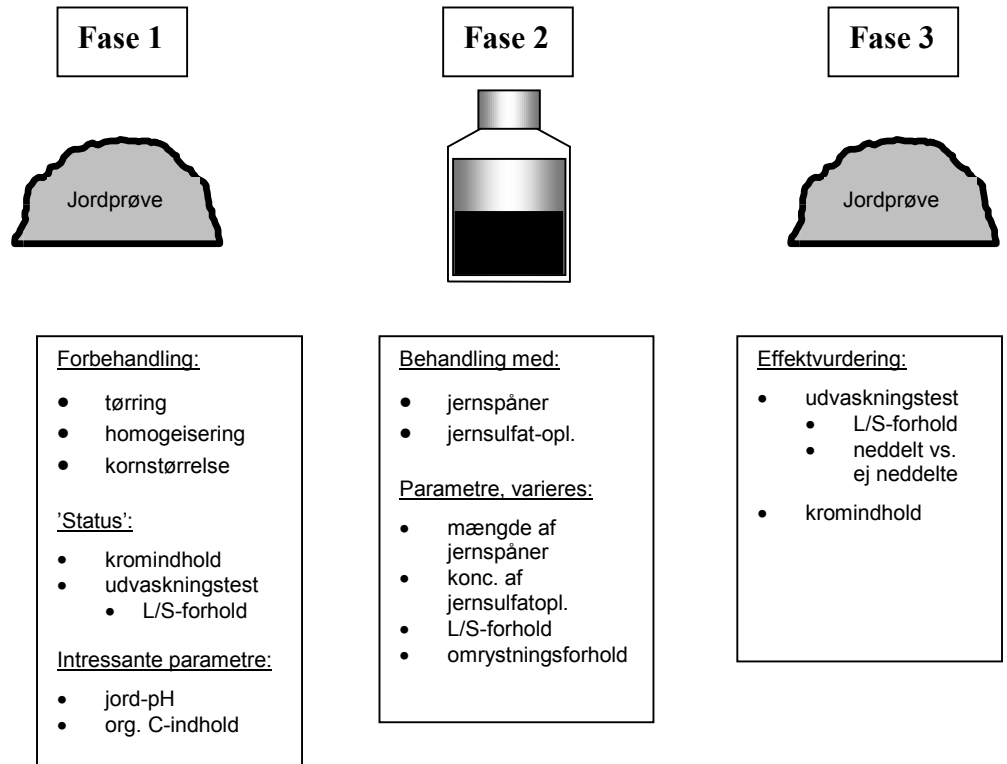
Anvendes jernsulfatopløsning er de vigtigste parametre: Koncentrationen af jernsulfatopløsningen og igen forholdet mellem væske og jordprøve. Igen gælder, at det er ønskeligt at minimere begge størrelser under forudsætning af tilstrækkeligt behandlingsresultat.

Uanset om prøverne behandles vha. jernspåner eller vha. jernsulfatopløsning, er prøvens tilberedning yderligere en parameter. Visse af de anvendte jordprøver er relativt hårde (karakter af sandsten), og det er her nødvendigt nøje at overveje kornstørrelsen som således bliver endnu en parameter som kan varieres. For andre prøver består tilberedningen primært i at sikre, at der er tale om en homogen prøvemængde til alle batch samt at sikre at der eksempelvis ikke er større klumper imellem, og i disse tilfælde bliver kornstørrelsen *ikke* som sådan en parameter som kan varieres. Ved til

sætning af vand opslemmes disse prøver fuldstændigt i vandet i modsætning til de før omtalte hårde prøver som typisk forbliver som 'klumper' behandlingen igennem.

Som en del af fase 1 kan tillige være en yderligere karakterisering af prøverne ligesom pH for eksempel kan måles til forskellige tidspunkter under behandlingsforløbet. Dette tjener til en bedre forståelse af hele forløbet. Således er også gennemført forsøg som alene havde til formål at belyse udvaskningen fra den ene ('hårde') jordprøve som funktion kornstørrelsen.

Forsøgsforløbet er skitseret i figur 3 herunder:



Figur 3: Oversigt over et standardforsøg.

Som tidligere nævnt findes den detaljerede forsøgsgennemgang i bilag A.

4.2 Opsummering af resultater

Dette afsnit indeholder for at lette overblikket en kort opsummering af de fundne forsøgsresultater.

Jernspåner

De indledende forsøg havde til formål hurtigt at vurdere potentialet i anvendelse af jernspåner til rensning af kromforurennet jord. Dette blev undersøgt ved at tilsætte jernspåner til jordprøver (op til 20% af prøvens masse) og derefter måle udvaskningen fra prøverne. På baggrund af forsøget konkluderedes det, at anvendelse af jernspåner *ikke* var den rette vej, idet der vil kræves urealistisk store mængder jern.

Partikelstørrelse

Den næste problemstilling, som blev belyst i forsøgsrækken omhandlede betydningen af partikelstørrelsen for udvaskningen og dermed behandlingen af garverikalken. Det viste sig som ventet, at desto større klumper der er tale om, desto langsommere er udvaskningen. Derudover blev det demonstreret, at omrøringen også har betydning for udvaskningen. Det blev vist, at

forskellen på stillestående batch og batch i rotérkasse faldt med faldende partikelstørrelse, - desto mindre partikelstørrelse, desto mindre betydning havde omrøringen.

Jernsulfat

De resterende forsøg havde til formål at undersøge potentialet for rensning / stabilisering af jorden vha. jernsulfat. Her fandtes det i første omgang i forsøg nr. 5, at udvaskningen fra garverikalken tilsyneladende kunne minimeres ved tilsætning af tilstrækkeligt kraftig jernsulfat-opløsning. Efterfølgende i forsøg nr. 6 blev det demonstreret, at dette også var muligt for de to øvrige prøver fra Hård Krom og fra Stenholtvang, dog krævedes væsentligt lavere niveauer for disse prøver. De 'rensede' prøver af garverikalk blev underlagt yderligere undersøgelser i form af en måling af det resterende kromindhold (efter 'behandlingen') samt udvaskningstest. Udvasningstestene blev gennemført dels på prøver som fortsat havde form af 'klumper' og dels på nedknuste prøver for herved at kunne vurdere om der var sket en effektiv indkapsling af krom inde i klumperne af garverikalk. Målingerne viste, at der ikke kunne påvises en forskel på de nedknuste og de ikke nedknuste prøver. Dette indikerer, at nævnte teori om en fysisk indkapsling af den resterende krom i klumperne af garverikalken ikke kunne påvises. En tilsvarende diskussion af indkapsling er meningsløs for de to øvrige prøver (Hård Krom og Stenholtvang) da disse prøver ikke danner klumper på samme måde. Det sidste forsøg bestod af en behandling samt en efterfølgende vurdering af udvaskningen fra de to resterende prøver fra Hård Krom og Stenholtvang. Forsøget viste, at udvaskningen efter behandlingen var ganske lav, men problematikken omkring detektionsgrænser betød at resultaterne var behæftet med en vis usikkerhed, ligesom det ikke kunne udelukkes at nogle af prøverne indeholdt krom(III) som ikke udvaskes som forklaring på at der ikke kunne konstateres den store effekt af behandlingen.

4.3 Resultater og diskussion

4.3.1 Anvendelsen af jernspåner til stabilisering af jorden

Forsøg nr. 1

Forsøg nr. 1 omfattede som tidligere nævnt forsøg med to forskellige dele af garverikalken samt en jordprøve fra Sct. Clara Vej i Roskilde. Den indledende del af forsøget bestod af en syreoplukning (måling af det samlede kromindhold, se bilag A) af prøverne til bestemmelse af kromindholdet i de aktuelle prøver. Resultaterne heraf fremgår af nedenstående tabel 1.

Tabel 1: Totalt kromindhold bestemt ved syreoplukning af prøverne. Forsøg 1.

Prøve	mg krom(tot) / kg prøve
Prøve A: Alm. garverikalk	11.970
Prøve B: 'Alternativ' prøve af garverikalk	7.761
Prøve C: Jordprøve udtaget over lag af garverikalk	512

Detaljerede forsøgsdata fra forsøg 1 fremgår af bilag B. De to øvrige dele af forsøg 1 var dels en udvaskningstest og dels et forsøg på behandling ved tilsættelse af jernspåner. Af tabel 2 og tabel 3 fremgår forsøgsparametre og resultater af hhv. udvaskningstest og behandling.

Tabel 2: Resultater af udvaskningstest med tre prøver fra Sct. Clara Vej, hver testet ved to forskellige L/S-forhold. Forsøg nr. 1.

Prøve	L/S	pH (start)	Udvaskning	
			mg krom (tot, opl) per kg prøve	% af målte totale kromindhold
Prøve A: Alm. garverikalk	2	11,5	105	1
		11,5	103	1
	10	11,4	481	4
		11,4	481	4
Prøve B: 'Alternativ' prøve af garverikalk	2	11,1	335	4
		11,0	341	4
	10	11,0	949	12
		11,1	994	13
Prøve C: Jordprøve	2	7,4	0,2	0,0
		7,4	0,3	0,1
	10	7,7	0,5	0,1
		7,7	0,5	0,1

Betragtes tabel 1 og tabel 2 fremgår det at garverikalken medfører et højt pH uanset hvilken del af garverikalken der er tale om (prøve A eller prøve B). Derudover ses, at udvaskningen fra de tre prøver er forskellig. Sammenlignes prøve A og prøve B (de to prøver af garverikalken) ses det at prøve B (med det laveste kromindhold) medfører den største udvaskning, både i mg krom udvasket per kilogram prøve og således også i procent af det målte kromindhold. Endelig ses det at der fra prøve C (jordprøven) kun udvaskes forsvindende mængder krom. Dette kan enten skyldes at den tilstedeværende mængde krom er stærkt bundet, eller at det evt. forefindes som stabilt krom(III) og dermed ikke udvasker. På baggrund heraf valgtes det ikke at inddrage denne prøve i behandlingsdelen af forsøg nr. 1.

Tabel 3: Resultater *efter* behandling i forsøg nr. 1. Alle prøver er behandlet ved L/S=2, men med varierende mængde jernspåner tilsat (3. kolonne). Forsøg nr. 1.

Prøve	Masseforhold: Prøve / Fe ⁰	Gram Fe / kg prøve (i behandlingen.)	% udvasket ifht. udvaskning uden Fe ⁰
Prøve A: Alm. garverikalk	5	200	116
	10	100	122
Prøve B: 'Alternativ' prøve af garverikalk	10	100	115
	5	200	111
	10	100	122
	20	50	92

Tabel 3 viser data fra behandlings- og vurderingsdelen af forsøg nr. 1. Af tabellens 2. kolonne fremgår forholdet mellem massen af prøven og massen af jernspåner tilsat. For alle prøver var L/S-forholdet 2. Tabellens 3. kolonne angiver udvaskningen fra prøven efter behandlingen i % af udvaskningen fra en ubehandlet prøve. Som det fremgår af tabellens sidste kolonne, kunne der kun i et enkelt tilfælde (sidste linie) observeres et svagt fald i udvaskningen fra prøverne. I den pågældende prøve var tilsat jernspåner svarende til en femtedel af jordprøvens masse. På baggrund heraf vurderedes det umiddelbart, at stabilisering vha. jernspåner ikke var en realistisk fremgangsmåde idet forbruget af jernspåner vil være urealistisk stort. Dette vil ikke alene fordyre metoden urealistisk, men tillige forøge mængden af forurenede (evt. dog stabiliseret) jord til efterfølgende håndtering.

4.3.2 Partikelstørrelsens betydning

Forsøg nr. 2 og forsøg nr. 3 havde til formål at belyse betydningen af partikelstørrelsen for udvaskningen af krom fra garverikalken. Baggrunden herfor var en formodning om, at størrelsen af partiklerne (klumperne) vil kunne være en begrænsende faktor ved rensning / stabilisering af garverikalken. Forsøg nr. 2 blev gennemført som en udvaskningstest med tre

forskellige størrelsesfraktioner af garverikalken (fra 1-20 millimeter). Alle prøver blev opstillet med et L/S-forhold på 5 og alle prøver blev placeret i roterkasse i ca. 24 timer. Ved forsøgets afslutning viste det sig imidlertid, at visse af prøverne var blevet pulveriseret undervejs i forsøget og dermed ikke kunne siges at have haft en veldefineret partikelstørrelse. Resultaterne af analyserne af kromindholdet i vandfasen synes svære at tolke på logisk vis og det blev derfor besluttet at gentage / udbygge forsøget. Resultaterne af forsøg nr. 2 fremgår af bilag C. I forhold til forsøg nr. 2 var både spænd og antal af størrelsesfraktioner udvidet således at der i forsøg nr. 3 var fem størrelsesfraktioner i intervallet fra 0,6 mm op til ca. 40 mm. For at kunne opnå brugbare resultater selv hvis klumperne igen skulle blive knust undervejs i forsøget blev et sæt prøver opstillet magen til de øvrige, men i stedet for at anbringes disse i rotérkasse blev prøverne opbevaret stillestående. Dette medfører en ringere omrøring, hvorved også denne parameter kunne belyses.

Alle test i forsøg nr. 3 blev gennemført ved L/S=5 og igen over ca. 24 timer. I modsætning til forsøg nr. 2 var resultaterne af forsøg nr. 3 mere klare. Resultaterne fremgår af tabel 4, detaljerede data om forsøget findes i bilag D. I tabel 2's 2. kolonne angiver 'R' at prøven har været placeret i rotérkasse mens et 'S' angiver at den har været stillestående. Sidste kolonne i tabellen angiver kromindholdet målt i vandfasen efter 24 timer.

Tabel 4: Udvaskning fra garverikalken som funktion af partikelstørrelse. Forsøg nr. 3.

Partikelstørrelse, ca. mm	Rotérkasse (R) el. Stillestående (S)	ppm, vandfase
0,6-2,0	R	220
	S	205
10	R	173
	S	90
20	R	134
	S	97
30	R	129
	S	78
40	R	120
	S	39

På baggrund af tabel 4 erkendes to parametre at påvirke udvaskningen fra klumperne af garverikalken. Først og fremmest som forventet størrelsen af partiklerne. Her ses, at udvaskningen viser en faldende tendens således, at udvaskningen er omvendt proportional med partikelstørrelsen. Dette er gældende for både de stillestående batch samt for batch i roterkassen. Dernæst påvirkes udvaskningen af omrøringen (rotérkasse eller stillestående). Her ses for alle partikelstørrelses vedkommende, at udvaskningen er større fra de prøver, som har været placeret i rotérkasse end de prøver som har stået stille. Samtidig ses det, at forskellen mellem prøverne fra rotérkassen og de stillestående prøver falder i takt med partikelstørrelsen. Dette harmonerer med teorien om at transporten ud af garverikalken meget vel ville kunne blive en begrænsende faktor, specielt såfremt oprensningen skal foregå vha. jernspåner. Her er kromen (som omtalt i teori afsnittet) nødt til at trænge ud af klumperne og ud i vandig opløsning og møde jernoverfladerne før en reduktion kan finde sted. Resultaterne sandsynliggør, at behandling med jernsulfat vil være en mere fremkommelig metode, i hvert fald til rensning / stabilisering af garverikalken.

4.3.3 Karakteristik af jordprøverne

Forud for forsøgene med egentlig rensning / stabilisering af prøverne som indgik i de resterende forsøg gennemførtes en kortfattet karakteristik af disse. Denne omfattede to uafhængige bestemmelser af det totale

kromindhold i prøverne, en glødetabsbestemmelse (organisk kulstofindhold) samt bestemmelse af jord-pH. Resultaterne af denne indledende karakteristik af de tre jordprøver fremgår af nedenstående tabel 5, detaljerede forsøgsdata fremgår af bilag E.

Tabel 5: Resultater af karakteristik af jordprøver: Kromindhold, glødetabsbestemmelse samt jord-pH. Forsøg nr. 4.

Prøve	Oplukninger (mg krom/kg prøve)			Glødetab %	Jord - pH
	A	B	Snit		
Sct. Clara Vej ^(*)	8.223	9.765	8.994	0,027	11,4
Hård Krom	152	196	174	0,007	8,9
Stenholtvang	82	17	50	0,005	6,0

^(*) Samme prøve som 'Prøve A' i forsøg nr. 1.

Som det fremgår af tabellen, har garverikalken det højeste kromindhold, det højeste pH samt det største glødetab af de tre prøver. Kromindholdet i prøverne fra de to øvrige lokaliteter er markant lavere end for garverikalkens vedkommende. Forsøgsteknisk havde det været en fordel med højere koncentrationer da dette i visse situationer ville have givet mindre usikkerheder. Omvendt vil man i en praktisk situation ofte opleve, at gennemsnitskoncentrationen vil være relativ lav selv om der i enkelte prøver er målt et højt forureningsniveau. Det vurderes derfor fortsat som relevant, at vurdere rensnings-/stabiliseringspotentialet i de to prøver på trods at deres noget lavere kromindhold.

Af tabellen ses specielt for Stenholtvang prøverne, at der kan være relativt store udsving i prøvernes kromindhold. Denne usikkerhedsfaktor er generelt forsøgt elimineret ved til de enkelte forsøg på forhånd at blande / homogenisere tilstrækkeligt med prøvemateriale til alle batch for derved at minimere eventuelle forskelle. Dette betyder, at sammenligning af resultaterne inden for de enkelte forsøg er rimelig, mens sammenligning 'på tværs' af de gennemførte forsøg er behæftet med en ikke ubetydelig usikkerhed.

4.3.4 Anvendelse af jernsulfat til stabilisering af jorden

Forsøg nr. 5

Første forsøg med stabilisering af jorden vha. jernsulfat var forsøg nr. 5. I forsøget blev alene indraget én størrelsesfraktion af garverikalken (fra 2 til 6 millimeter) og denne blev behandlet (i rotérkasse) i ca. 24 timer ved L/S-forhold på 5. Den tilsatte væske bestod af opløsninger af jernsulfat (i destilleret vand) på fra 0 til 100 gram (fugtig vægt) per liter. Forsøget er opsummeret herunder i tabel 6.

Tabel 6: Forsøg på stabilisering af garverikalken ved 'vaskning' med opløsninger af jernsulfat. Størrelsesfraktion: 2-6 millimeter, L/S-forhold for alle prøver: 5. Forsøg nr. 5.

FeSO ₄ gram per liter	Gram Fe per kg prøve	pH i opløsning			ppm Cr _{tot} _{opløst} 24 timer
		FeSO ₄ -opl.	Start	Slut	
0	0	6,3	11,4	12,0	31
5	6,7	3,8	11,2	11,8	59
10	13,4	3,2	6,1	11,8	51
25	33,4	2,8	5,6	11,7	89
100	134	2,3	3,6	6,3	0

Anden kolonne i tabel 6 angiver hvor meget jern den anvendte kombination af jernsulfatkoncentration og L/S-forhold svarer til i gram jern per kilogram prøve. Som det ses, er der tale om lavere koncentrationer end tilfældet var ved anvendelse af nulvalent jern (jernspåner).

Hovedkonklusionen fra forsøg nr. 5 ses af tabel 6's nederste højre hjørne: At det var muligt at reducere udvaskningen fra prøven til under

detektionsgrænsen på det anvendte udstyr (ca. 0,05 ppm). Herudover var resultaterne mindre entydige idet tilsætningen af mellem 5 og 25 gram jernsulfat per liter tilsyneladende gav anledning til en forøget udvaskning. Det kunne konstateres, at der ikke overraskende sker en umiddelbart pH-stigning i opløsningen i det øjeblik garverikalk og jernsulfatopløsning blandes. Det ses også, at pH i alle prøver efter de 24 timer var meget højt. Undtagelsen herfra er dog prøven hvori udvaskningen var minimeret hvor pH ved forsøges afslutning blev målt til 6,3. Baggrunden for den forøgede udvaskning kan være samspillet mellem opløsningens indhold af ferrojern og dens pH. Som det fremgår af tabellens 3. kolonne opnås en sur opløsning ved opløsning af jernsulfaten i destilleret vand. Denne syre kan forårsage en delvis opløsning af garverikalken hvorved frigivelsen af kromen herfra forøges. Er der samtidig ikke tilstrækkeligt med ferrojern i opløsningen opnås en forøget udvaskning, som ikke modsvares af en tilsvarende reducere / stabilisering af krom. Pga. reduktionens store pH-afhængighed som omtalt under teoriafsnittet er systemets dynamik ganske komplekst, og det kan ikke udelukkes, at kinetiske forhold også spiller ind. Ikke desto mindre rykker disse komplikationer ikke ved hovedkonklusionen - at udvaskningen fra prøver hvor der er anvendt 100 g jernsulfat tilsyneladende kunne reduceres ganske betydeligt. Det var således naturligt at fortsætte forsøgene med jernsulfat til stabilisering af garverikalken og de to øvrige jordprøver, hvilket blev gjort i forsøg nr. 6 og forsøg nr. 7.

Forsøg nr. 6

Forsøg nr. 6 startede således som en udvidet udgave af forsøg nr. 5 hvor prøverne fra Hård Krom og Stenholtvang inkluderedes. De forskellige kombinationer af L/S-forhold og jernsulfatkoncentrationer ses af tabel 7 hvori tillige er angivet pH-målinger samt den målte kromkoncentration (totalt opløst) i væskefasen ved forsøgets afslutning.

Tabel 7: Forsøgsdata og resultater, første del (rensning) af forsøg nr. 6.**Sct. Clara Vej**

FeSO ₄ gram / liter	Gram Fe per kg prøve	L/S- forhold	pH		ppm Cr,tot _{opløst} 24 timer
			Start	Slut	
0	0	2	11,0	11,5	136
	0	5	10,8	11,5	100
10	5,3	2	6,3	11,4	199
	13,4	5	5,8	11,1	154
25	13,4	2	6,0	11,0	148
	33,4	5	5,3	9,4	66
50	26,7	2	5,7	10,5	69
	66,9	5	3,5	7,5	3,2
100	53,5	2	5,0	8,9	1,2
	133,7	5	3,1	5,9	0,0
250	133,7	2	3,2	6,3	-
	334,3	5	2,7	5,3	0,1

Hård Krom

FeSO ₄ gram / liter	Gram Fe per kg prøve	L/S- forhold	pH		ppm Cr,tot _{opløst} 24 timer
			Start	Slut	
0	0	1	8,9	9,1	0,9
	0	2	9,0	9,3	1,2
	0	5	9,0	9,4	0,6
0,5	0,1	1	8,3	8,9	1,0
	0,3	2	7,9	8,8	0,6
	0,7	5	6,9	8,6	0,2
2,0	0,5	1	6,8	8,1	0,3
	1,1	2	6,5	7,8	0,1
	2,7	5	6,2	7,2	0,0
5,0	1,3	1	6,3	7,3	0,0
	2,7	2	6,1	6,9	0,0
	6,7	5	5,9	6,6	0,0

Stenholtvang

FeSO ₄ gram / liter	Gram Fe per kg prøve	L/S- forhold	pH		ppm Cr,tot _{opløst} 24 timer
			Start	Slut	
0	0	1	6,8	6,7	0,2
	0	2	6,8	6,7	0,2
	0	5	6,7	6,6	0,1
0,5	0,1	1	6,3	6,4	0,1
	0,3	2	5,8	6,3	0,2
	0,7	5	4,9	5,9	0,1
2,0	0,5	1	5,2	5,4	0,0
	1,1	2	4,7	5,0	0,0
	2,7	5	4,3	4,7	0,0
5,0	1,3	1	4,8	4,7	0,0
	2,7	2	3,8	4,6	0,0
	6,7	5	3,6	4,4	0,0
10,0	2,7	1	4,0	4,4	0,0
	5,3	2	-	-	-
	13,4	5	3,3	4,1	0,0

Tabel 7's anden kolonne angiver den tilsatte mængde jernsulfat udtrykt direkte som gram jern per kg prøve hvilket gør tallene sammenlignelige med tabel 3 hvor der i stedet for jernsulfat blev anvendt jernspåner og med tabel 6. Ved sammenligning ses, at tilsættelse af jern i form af jernsulfat har en betydeligt større effekt end tilsættelse af tilsvarende mængder jern i form af jernspåner.

Sammenholdes indledningsvist resultaterne for garverikalken med de tilsvarende resultater i tabel 5 ses en rimelig overensstemmelse. Der er dog visse afvigelser i pH-målingerne, men disse vurderes ikke som mere end

hvad kan forventes som en naturlig variation. Betragtes resultaterne fra Hård Krom og Stenholtvangprøverne ses, at udvaskningen fra disse prøver er ganske svag sammenlignet med udvaskningen fra garverikalken. Selv om niveauerne synes lave, kan eventuelle grænseværdier dog meget let overskrides. pH-målingerne ligger rimeligt på niveau med de i karakteristikken bestemte, højest for Hård Krom (bortset fra garverikalken) og lavest for Stenholtvang. Videre ses det, at der for helt at eliminere udvaskningen fra Hård Krom prøven skal der benyttes jernsulfatopløsningen på 5 gram per liter (svarende til ca. 1 gram Fe per kg prøve), mens det for Stenholtvangprøven er tilstrækkeligt med 2 gram per liter (svarende til ca. 0,5 gram Fe per kg prøve). I begge tilfælde absolut betydeligt mindre end hvad det kræves ved garverikalken. I dette forsøg findes for garverikalken (Sct. Clara Vej) krom i alle kombinationerne af L/S-forhold og jernsulfatkoncentration med undtagelse af en enkelt prøve. Der mindes her om, at der i det indledende forsøg fandtes en nul-koncentration ved anvendelse af jernsulfatopløsningen på 100 gram per liter.

De meget lave værdier for udvaskningen fra Stenholtvangprøverne (tabel 7) kan indikere, at den krom som findes i jorden evt. ikke er krom(VI) men derimod krom(III). Såfremt kromen findes som krom(III) vil den sandsynligvis være meget stabil og dermed ikke udvaskes i en test som denne. Dette synes som en sandsynlig forklaring og modstrides heller ikke af målingerne af kromindholdet (tabel 6) da disse målinger målte totalkrom. Pga. de lave niveauer (i forhold til detektionsgrænsen ved den anvendte metode) er det svært definitivt at afgøre om der er tale om krom(III).

I dette forsøg (forsøg nr. 6) bevarede klumperne af garverikalken deres størrelse (blev ikke pulveriserede undervejs). Eftersom den gennemførte 'vaskning' med jernsulfat betragtes som en behandling af prøverne var det af interesse, at vurdere *effektiviteten* af denne behandling. Dette blev som beskrevet i bilag A gjort ved først og fremmest at tørre garverikalken. Efter tørringen blev en del af hver prøve anvendt til at bestemme det totale, resterende kromindhold efter vaskningen. Den resterende prøvemængde blev herefter delt i to hvoraf den ene blev pulveriseret i en morter mens den anden forblev som den var (klumper på 0,6-2,0 mm). På disse prøver gennemførtes en udvaskningstest over 24 timer ved et L/S-forhold på 5 (for alle prøver). Resultatet heraf fremgår af tabel 8.

Tabel 8: Samlet kromindhold samt udvaskning fra behandlet garverikalk, forsøg. nr. 6.

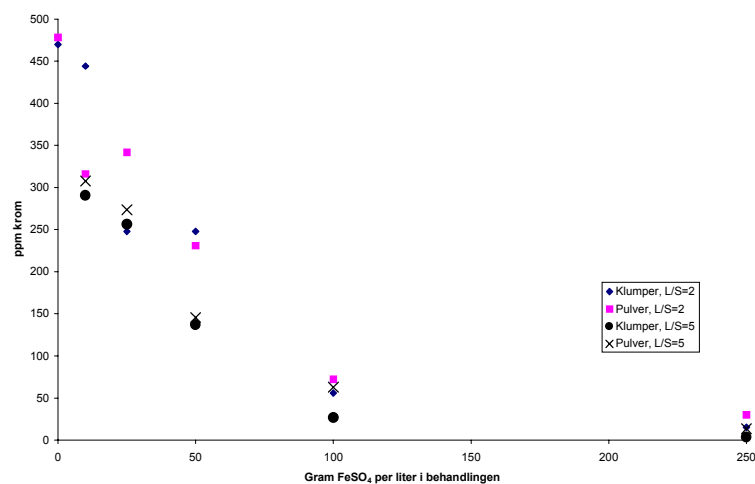
Behandlet ved L/S = 2				
Behandlet med:		Efter behandlingen:		
FeSO ₄ gram / liter	Gram Fe per kg prøve	Cr-indhold mg Cr / kg	Udvaskning, 24 timer (ppm):	
			Fra klumper	Fra pulver
0	0,0	10.457	470	478
10	5,3	11.570	440	316
25	13,4	10.384	248	342
50	26,7	10.724	248	231
100	53,5	11.453	56	72
250	133,7	9.647	15	30

Behandlet ved L/S = 5				
Behandlet med:		Efter behandlingen:		
FeSO ₄ gram / liter	Gram Fe per kg prøve	Cr-indhold mg Cr / kg	Udvaskning, 24 timer (ppm):	
			Fra klumper	Fra pulver
0	0,0	10.451	521	572
10	13,4	9.015	291	308
25	33,4	8.031	257	274
50	66,9	11.188	137	146
100	133,7	11.126	27	63
250	334,3	8.793	4	14

Det ses af tabel 8, at behandlingen (både ved L/S=2 og L/S=5) har haft en markant effekt på udvaskningen. Effekten har den forventede trend i og med, at koncentrationen i væskefasen efter 24 timer er kraftigt aftagende med stigende koncentration af jernsulfat i behandlingsdelen.

En anden ikke ventet og uønsket effekt af behandlingen er, at udvaskningen tilsyneladende generelt er betydelig højere i denne 'anden runde' undtagen i tilfældene hvor der er anvendt store mængder jernsulfat. Sammenlignes udvaskningen i nulprøverne med resultaterne i de øvrige forsøg ses i det hele taget en ganske stor variation som vanskeliggør sammenligninger på tværs af forsøgene. Således er der observeret fra 48 ppm (forsøg 1, bilag B) til 220 ppm (forsøg 3, bilag C) som slutkoncentration under udvaskningstest med prøver af garverikalk, som ikke har været underkastet en forudgående behandling. Der må naturligvis forventes en vis naturlig variation, men målingerne på prøvernes kromindhold ved syreoplukninger udviser ikke en tilsvarende variation. Udvasningstestene er gennemført med forskellige størrelsesfraktioner af garverikalken hvilket kan forklare dele af forskellene, men ikke dem alle. Det er således ganske bemærkelsesværdigt, at der i en blindprøve ('behandlet' med 0 gram jernsulfat per liter-opløsning) måles en slutkoncentration på hele 572 ppm. Dette kan pege i retning af, at der på en eller anden måde synes at ske en forøget udvaskning efter en udvasningsproces / tørring. Som nævnt betragtes dette ikke umiddelbart som ønskeligt, men såfremt det kan kvantificeres kan det muligvis udnyttes som en parameter i en eventuel behandlingsmetode. Det ses videre af tabel 8, at der ikke er den store forskel på det samlede målte kromindhold i prøverne sammenholdt med en ubehandlet prøve, - dog bortset fra prøverne med 250 gram jernsulfat per liter. Den krom som i denne situation vil 'mangle' i en massebalance antages at være fjernet som slam da det behandlede materiale og væskefasen (jernsulfatopløsningen) er blevet separeret efter endt behandling.

Såfremt den i teoriafsnittet omtalte teori om en indkapsling af klumperne med garverikalk skulle være sand og, at indkapslingen skulle kunne 'holde stand mod' nye udvasningstest måtte man forvente, at prøverne som var pulveriserede ville udvise en større udvaskning end de 'indkapslede' prøver (behandlede klumperne). Figur 4 viser koncentrationen i væskefasen ved forsøgets afslutning for hhv. 'klumper' og 'pulver' og for begge L/S-forhold.



Figur 4: Målte slutkoncentrationer (efter 24 timer) i udvasningstest på behandlet garverikalk. Signaturforklaringen angiver ved hvilket L/S-forhold prøven er behandlet, samt om prøven forud for udvasningstesten er pulveriseret eller som klumper.

Af figur 4 og tabel 8 ses, at der ikke er denne markante forskel da udvaskningen fra hhv. 'pulver' og 'klumper' er stort set ens. Det må således konkluderes, at nævnte fænomen ikke på baggrund af de foreliggende resultater kan dokumenteres. Dog ses (tabel 8) for de højeste FeSO₄-koncentrationer, hvor indkapslingen må formodes at være 'kraftigst', en tilsyneladende effekt.

Forsøg nr. 7

Det sidste forsøg gennemført under dette projekt, forsøg nr. 7 var et forsøg som svarer til forsøg nr. 6: Et forsøg på 'vaskning' af jorden med en efterfølgende vurdering af resultatet i form af nye udvaskningstests. I dette forsøg dog kun med de to resterende jordprøver fra hhv. Hård Krom og Stenholtvang. Fremgangsmåden var den samme som i forsøg nr. 6, dog var alle prøver af sig selv pulveriserede efter behandling således, at der ikke kan skelnes mellem 'pulver' og 'klumper'. Detaljerede forsøgsdata fremgår af bilag H, mens resultaterne er vist i tabel 9. I tabellen er ikke inddraget målingerne af krom-indholdet i vandfasen efter rensningsdelen ('vaskningen'), men disse fremgår af bilag H. Ved eftersyn vil det kunne ses, at de er af samme størrelsesorden som de i forsøg nr. 6 opnåede. Niveauet (udvaskningen efter 24 timer) er generelt relativt lavt, ca. 1 ppm og dermed markant lavere end fra garverikalken. Som omtalt under forsøg nr. 6 kan dette hænge sammen med at det målte kromindhold (totalt) evt. mere eller mindre forefindes som krom(III) og ikke som krom(VI).

Tabel 9: Samlet kromindhold samt udvaskning (udtrykt ved slutkoncentrationen efter 24 timer) efter endt behandling af prøver fra Hård Krom og Stenholtvang. Udvasningsstestene i tabellen er alle gennemført ved L/S=5.

Hård Krom			
Behandlet ved L/S = 2			
Under behandling:		Efter behandlingen:	
FeSO ₄ (ppm)	g Fe per kg prøve	Kromindhold mg / kg prøve	Cr, tot _{opløst} efter 24 timer, mg / Liter
0,0	0,0	131	0,09
2,5	1,3	114	0,01 (*)
5,0	2,7	129	0,03 (*)

Behandlet ved L/S = 5			
Under behandling:		Efter behandlingen:	
FeSO ₄ (ppm)	g Fe per kg prøve	Kromindhold mg / kg prøve	Cr, tot _{opløst} efter 24 timer, mg / Liter
0,0	0,0	118	0,08
2,5	6,7	151	0,01 (*)
5,0	13,4	164	0,01 (*)

Stenholtvang			
Behandlet ved L/S = 2			
Under behandling:		Efter behandlingen:	
FeSO ₄ (ppm)	g Fe per kg prøve	Kromindhold mg / kg prøve	Cr, tot _{opløst} efter 24 timer, mg / Liter
0,0	0,0	38	0,03 (*)
2,5	1,3	38	0,03 (*)
5,0	2,7	39	0,00 (*)

Behandlet ved L/S = 5			
Under behandling:		Efter behandlingen:	
FeSO ₄ (ppm)	g Fe per kg prøve	Kromindhold mg / kg prøve	Cr, tot _{opløst} efter 24 timer, mg / Liter
0,0	0,0	40	0,03 (*)
2,5	6,7	39	0,00 (*)
5,0	13,4	40	0,00 (*)

(*) Analyserne giver så lave værdier, at de fundne koncentrationer reelt ligger under detektionsgrænsen hvorfor analyserne er behæftet med en ikke uvæsentlig usikkerhed.

Det fremgår af tabel 9, at den anden udvaskningstest afslører en temmelig lav udvaskning, selv fra de prøver som er blevet 'vasket' med vand uden jernsulfat. Dog ses, at udvaskningen fra de behandlede batch tilsyneladende er reduceret, men denne konklusion er svagt funderet da flere af prøverne ligger meget tæt på eller under detektionsgrænsen på det anvendte apparatur (ca. 0,05 ppm). Eftersom prøverne fra Stenholtvang har det laveste kromindhold fra start er problematikken med lave niveauer / detektionsgrænse størst for disse prøve. Ikke desto mindre er det i prøverne med den højeste jernsulfatkoncentration, at vi observerer de laveste værdier for udvaskningen. For Hård Krom prøverne ses udvaskningen fra de ikke behandlede prøver at ligge over detektionsgrænsen, mens de behandlede prøver ligger herunder. Altså en detekterbar effekt af rensningen.

En samlet konklusion på forsøgene med jernsulfat må være, at resultaterne peger på en applikerbar effekt af rensningen med jernsulfat. Den mere praktiske beslutning om hvordan man rent faktisk vil anvende jernsulfaten er ikke belyst ved forsøget, da de aktuelle krav/ønsker til rensningsprocessen kan variere: Skal koncentrationen være nul eller er det tilstrækkeligt med en betydelig reduktion i udvaskningen ? Endelig kan jernsulfaten eksempelvis anvendes 'over flere gange' – altså med gentagne 'vaskninger'. Hvad der er den optimale metode for en specifik forureningssituation kræver således yderligere undersøgelser / optimering.

5 Perspektivering

Det grundlæggende formål med det gennemførte forsøgsarbejde har været at finde metoder til en økonomisk og miljømæssig fornuftig håndtering af kromforurenede jord. Der er taget udgangspunkt i, at der skal foregå en eller anden form for rensning eller stabilisering af jorden således at man så vidt muligt opnår et mere eller mindre 'harmløst' produkt. Altså en opgravning og efterfølgende behandling af jorden. Ofte vil det dog være muligt i stedet at etablere en in situ afværgeforanstaltning i form af en reaktiv væg med jernspåner. Dette er den teknologi som dannede teoretisk udgangspunkt for indledningsvist at anvende jernspåner. Metoden har bl.a. den grundlæggende fordel, at den ikke som sådan forsøger at hindre udvaskningen fra selve den forurenede jord, men derimod efterfølgende (nedstrøms) opfanger forureningen. Alternativt kan man lede drænvand fra området gennem en filter af jernspåner og herved rense grundvandet. Ved forsøg på at rense jorden efter opgravning vil man uvilkaarligt få problemer med inhomogeniteter (eks.vis størrelse af klumper af garverikalk) o.lign. som vil gøre det vanskeligt at bringe det endelige resultat op på niveau med hvad der kan nås ved en reaktiv væg. I visse tilfælde er etablering af en reaktiv væg eller et jernspånefilter til drænvandet ikke muligt (eksempelvis situationer hvor den forurenede jord ligger højt og der er risiko for umiddelbar, direkte kontakt med mennesker) og en bortgravning er derfor nødvendig. Det er i sådanne tilfælde, at en egentlig rensning af jorden bliver relevant.

Det gennemførte forsøg med jernspåner og garverikalk (forsøg nr. 1) viste at selv ved tilsætning af jernspåner på op til 20% af massen af forurenede jord opnåedes ikke en reduktion af udvaskning af betydning. Tilsætning af så store mængder jernspåner vil være endog meget omkosteligt. Alene udgiften til jernspåner vil koste over 500 DKR / ton rensede jord og mængden (massen) af jord (med tilsatte jernspåner) vil efterfølgende være forøget med 20% ligesom udvaskningen ikke vil være reduceret af betydning. Eftersom den påkrævede mængde jernspåner er betydeligt højere end de nævnte 20% vurderes det som usandsynligt, at denne metode skulle være rentabel for garverikalkens vedkommende. Det kan dog ikke udelukkes, at anvendelsen af jernspåner vil være mere rentabelt i forbindelse med mindre forurenede jorde.

Betragtes anvendelsen af jernsulfat ud fra et økonomisk synspunkt, og under forudsætning af at der ønskes opnået en markant reduktion i udvaskningen af krom(VI), kan man betragte tilfældet hvor jorden vaskes med en 100 gram jernsulfat per liter opløsning ved et L/S-forhold på 2. Med en pris for jernsulfat på ca. 350,00 DKR/ton fås:

Per 1000 kg jord:

Volumen jernsulfat opløsning	2000 liter
Masse af jernsulfat (vådt)	200 kg FeSO ₄
Pris, jernsulfat	70 kroner

Altså en udgift til jernsulfat på under 100 kroner per ton. Det er klart, at indkøb af jernsulfat ikke vil være den eneste udgift, ligesom det meget vel i en konkret situation ville kunne vise sig at der skal bruges mere (eller mindre) jernsulfat end i regneeksemplet. Såfremt man arbejder videre med metoden, kan man muligvis forbedre udnyttelsen af jernsulfaten: Eftersom det muligvis alligevel vil være nødvendig at 'vaske' / skylle jorden af flere

omgange, kunne man muligvis 'genbruge' det dræned vand fra den anden vaskning af et batch til en indledende vaskning af den næste batch osv.

Det fremgår af ovennævnte, at jernsulfaten i kraft af at det er så billigt et reduktionsmiddel over for krom, umiddelbart vurderes at have et potentiale til rensning af jord. Det fremgår også, at såfremt det skal finde anvendelse uden for laboratoriet, er yderligere forsøg påkrævet hvor der fokuseres på hvad målet med rensningen er (specifikke lave krav til udvaskningen eller 'blot' en generel sænkning af udvaskningen fra jorden).

Størstedelen af det gennemførte arbejde har haft fokus på at vurdere potentialet for anvendelse af jernsulfat og har dermed ikke fokuseret på at belyse eventuelle negative elementer ved metoden. På baggrund af teoretiske overvejelser kan man imidlertid bl.a. forestille sig følgende problemer:

- Afhængigt af hvor store mængder jernsulfat der anvendes, må dette forventes at påvirke udvaskningen af øvrige stoffer fra jorden. Hvilke salte der dannes og hvad der i sidste ende udvaskes fra jorden vil selvfølgelig ikke mindst afhænge af den konkrete jord og hvad denne indeholder men det er klart, at sulfat vil være til stede. Betragtes således garverikalken som eksempel må det forventes at der bl.a. dannes calciumsulfat, CaSO_4 (gips) og magnesiumsulfat MgSO_4 .
- De store udsving i pH kan tillige medføre ikke ubetydelige ændringer i opløseligheden af eksempelvis andre metaller hvorved udvaskningen af disse kan forøges. Denne problemstilling er ej heller belyst i denne rapport og vil i øvrigt hænge nøje sammen med hvad den aktuelle jord indeholder, som potentielt kan udvaskes.
- Eftersom metoden grundlæggende bygger på en overførsel af krom fra jorden til vandfasen og fra krom(VI) til krom(III) har metoden uvilkårligt det problem, at der genereres spildevand som efter al sandsynlighed vil kræve behandling. Såfremt krom(III) er den eneste kritiske komponent heri, kan et sandfilter sandsynligvis benyttes som tilstrækkelig rensning heraf. Indeholder spildevandet andre problematiske komponenter, er det derimod ikke sikkert at et sandfilter alene er tilstrækkeligt. Endelig repræsenterer filteret igen kun en 'opkoncentrering' af krom(III) i et veldefineret volumen af sand som således også skal slutdisponeres.
- Såfremt der måtte være krom(VI) i spildevandet kan et filter bestående af jernspåner være en rensningsmulighed. Skal et jernfilter i sidste ende alligevel opsamle kromen, bør det dog vurderes om ikke ressourcerne er bedre udnyttet ved fra start at deponere jorden over en membran af jernspåner eller tilsvarende foranstaltning til opfangelse af forureningen.
- Endelig er langtidsstabiliteten af den rensede jord fortsat ukendt. Man kan meget vel forestille sig, at det er svært at opnå en rensningsgrad, som sikrer at selv små mængder krom ikke på sigt vil kunne udvaskes fra den rensede jord. Dette vil i mange tilfælde kunne have alvorlige konsekvenser.
- Metoden kræver en del energi, dels til selve opgravningen og transport, men også til drift af nødvendige pumper, blandingsanlæg osv.

Metodens fordele er mindre klare. Principielt kan man sige, at der reelt ikke er ret mange alternative løsninger hvilket i sig selv gør metoden interessant. Det ultimative mål med metoden er, at kunne rense jorden så meget at den efterfølgende vil kunne anvendes frit. Dette anses dog ikke som umiddelbart forstående (dog afhængig af hvilken jord der er tale om og hvor forurenede den er), og et mere realistisk mål er formentligt at opnå et markant fald i udvaskningen hvorved jorden kan behandles under lempeligere forhold. Det er imidlertid her at en konfrontation opstår: Viser det sig, at der alligevel er

behov for yderligere foranstaltninger (membran under deponeringsstedet eller ligende) efter behandlingen er det sandsynligt at det i sidste ende bliver for omkosteligt at 'vaske' jorden først, - at det alligevel bedre kan betale sig fra start at deponere jorden med de rette sikkerhedsforanstaltninger i form af membraner / reaktive vægge.

Endelig kan man forestille sig en potentiel arbejdsmiljømæssig fordel ved forud for gravearbejdet at vande området med en opløsning af jernsulfat. Herved vil gravearbejdet støve mindre og dele af den tilstedeværende krom(VI) vil allerede her kunne reduceres til krom(III) som repræsenterer en arbejdsmiljømæssigt væsentligt mindre problematisk komponent.

6 Konklusion

Der er i denne rapport beskrevet gennemførte forsøg med afvendelse af nulvalent jern (jernspåner) og jernsulfat til rensning af kromforurenede jord. Det er blevet forsøgt, at gennemføre rensninger på tre forskellige jordprøver, som repræsenterer henholdsvis nedlagte garverier, galvanindustrier og træimpregneringsindustrier. Den anvendte prøve fra det nedlagte garveri er den absolut mest forurenede af de tre prøver og udgøres primært af et decideret restprodukt fra produktionen. Produktet er meget krom- og kalkholdigt, med et kromindhold på ca. 10 gram krom per kg 'jord'. Dette i modsætning til de to øvrige prøver, som er egentlige *jordprøver*, der er forurenede af gennemstrømmende kromholdigt vand.

De indledende forsøg blev gennemført med anvendelse af jernspåner i håb om vha. disse at kunne opnå en stabilisering af kromen i prøverne. På trods af tilsætning af op til 20% (masse) jernspåner til jorden, kunne der ikke konstateres en tilfredsstillende effekt heraf på udvaskningen fra prøverne. Dette i kombination med prisen på jernspånerne ledte til den konklusion, at anvendelse af jernspåner på den skitserede måde ikke synes som en farbar vej til rensning af jorden. I de efterfølgende forsøg blev anvendelsen af jernspåner således ikke yderligere undersøgt.

Forsøg med det såkaldte garverikalk viste, at udvaskningen (over 24 timer i batchforsøg) herfra hænger sammen med størrelsen af 'klumperne' af produktet. Det blev videre demonstreret, at også omrøringen/omrystningen havde betydning samt, at desto finere partikelstørrelsen er, desto mindre betydning havde omrystningen.

Forsøg med alle prøver viste, at tilsætning af jernsulfat i tilstrækkeligt mængde kunne minimere udvaskningen af krom(VI) fra prøverne. Den påkrævede mængde jernsulfat prøverne imellem varierede meget. Efterfølgende udvaskningstest til at demonstrere udvaskningen efter behandlingen viste, at også den efterfølgende udvaskning er reduceret.

Det konkluderes samlet,

- at stabilisering eller vaskning med jernsulfat har et potentiale i forbindelse med rensning af kromforurenede jord.
- at det dog i hvert enkelt tilfælde nøje bør overvejes, først og fremmest om en bortgravning overhovedet er påkrævet, og
 - om en evt. deponering med membran eller lign. er et sikre og billigere alternativ samt
 - om behandlingen evt. kan foregå on site

Såfremt metoden skal finde anvendelse, er yderligere undersøgelser inden for nedenstående emner relevante:

- Hvilke øvrige stoffer bringes evt. til udvaskningen som resultat af tilsætning af den påkrævede jernsulfat ?
- Hvorledes behandles spildevandet ? (Hænger bl.a. sammen med hvilke øvrige stoffer, som evt. måtte udvaskes.)
- Hvorledes er langtidsstabiliteten af den behandlede jord ?
- Hvorledes optimeres processen / ressourceforbruget ? Skal jorden 'vaskes af flere omgange' ? Skal jorden forbehandles ? Evt. homogeniseres ? Kan processen foregå on-site ? Skal metoden anvendes som en slags mellembehandling forud for afsluttende behandling ?

7 Referencer

- /1/ Gould., J.P. (1982)
The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron.
Water Resources
Vol. 16, No. 6, side 871-877.
- /2/ Buerge, J.I.; Hug, S.J. (1997)
Kinetics and pH dependence of Chromium(VI) reduction by Iron(II)
Environmental Science & Technology, Vol. 31, No. 5, side 1426-1432.
- /3/ Locht, T.; Kjeldsen, P. (1999)
Reduktion af krom(VI) i grundvand vha. jernspåner
Miljøprojekt nr. 497, 1999. Miljøstyrelsen
- /4/ Klingberg, J.; Locht, T. (1998)
Reaktive vægge til remdiering af grundvandsforureninger med TCE og kromat. Kolonnestudier af kromatreducerings effekter på nulvalent jern.
Eksamensprojekt udarbejdet ved Institut for Miljøteknologi, DTU 1998.
- /5/ Materiale (resultater af analyser) vedhæftet til
Notat nr. 2 vedr.: Geologiske og grundvandsmæssige forhold i "Det øvre Magasin" under Hårdkrom-grunden, Kolding.
Udarbejdet af Gudike Primdahl, Vejle Amt, 18.09.1997.
- /6/ Materiale (resultater af analyser) fremsendt af Povl. A. Rasmussen,
Frederiksborg Amt.

8 Oversigt over bilag

Bilag A	Detaljeret fremgangsmåde i forsøg, herunder 'metoder og materialer' og samt 'de anvendte jordprøver'.
Bilag B	Forsøgsresultater, forsøg nr. 1
Bilag C	Forsøgsresultater, forsøg nr. 2
Bilag D	Forsøgsresultater, forsøg nr. 3
Bilag E	Forsøgsresultater, forsøg nr. 4
Bilag F	Forsøgsresultater, forsøg nr. 5
Bilag G	Forsøgsresultater, forsøg nr. 6
Bilag H	Forsøgsresultater, forsøg nr. 7

1 Metoder og materialer

1.1 De anvendte jernspåner

I de indledende forsøg blev anvendt nulvalent jern i form af jernspåner i forsøg på at rense / stabilisere jordprøver. Selv om erfaringen viser, at der er forskel på reaktiviteten imellem de forskellige jernprodukter gennemførtes kun forsøg med et jernspåneprodukt. Dette produkt havde dog i tidligere forsøg til rensning af kromforurennet vand med jernspåner vist sig som det mest reaktive i forhold til dets masse (af de tre undersøgte produkter) /3/. Produktet kommer fra den amerikanske producent Conelly-GPM Inc. i Chicago, Illinois. Det pågældende produkt har bl.a. været anvendt til etablering af en in situ afværgeinstallation (reaktiv væg) mod klorerede opløsningsmidler på Godsbanegården i København og til et on site filter til rensning af kromforurennet grundvand på Sct. Clara Vej Roskilde. Detaljer om produktet fremgår af nedenstående:

- Partikelstørrelse Flager på ca. 1-3 mm, indeholder også en fin 'støvfraktion'
- Specifik overflade Opgivet til fra 1,0 til 1,8 m²/gram /4/
- Porøsitet 0,65 /4/
- Farve Mørk grå, rødligt skær (tilsyneladende let oxideret efter opbevaring)
- Pris per ton Ca. 385 USD + transport
- Kemisk sammensætning (%) (Iflg. dataark fra producenten)

Jern	89,82
Total kulstof	2,85
Mangan	0,60
Svovl	0,107
Fosfor	0,132
Silicium	1,85
Nikkel	0,05-0,21
Krom	0,03-0,17
Vanadium	-
Molybdæn	0,15
Titan	0,004
Kobber	0,15-0,20
Aluminium	Spor
Kobolt	0,003

1.2 Jernsulfaten

Jernsulfat kan fremskaffes i varierende renhed og til forskellige priser. I dette projekt er anvendt jernsulfat indkøbt fra Superfoss. Produktet indeholder en rest af svovlsyre. I denne sammenhæng (jordrensning) anses svovlsyreresten som en fordel idet forhøjet pH ofte er et problem for de relevante kemiske processer. Baggrunden for anvendelse af netop det pågældende produkt var at produktet var kommercielt tilgængeligt, umiddelbart tilgængeligt (til stede i laboratoriet) og billigt (oplyst ca. pris: 350,00 kroner / ton). Produktet leveres i fugtig tilstand, er tilsyneladende drænet for væske men ikke decideret tørt. De i denne rapport omtalte masser af jernsulfat henviser i alle tilfælde (hvis ikke andet er angivet) til vådvægt af jernsulfaten. For at kunne relatere vådvægten til tørvægten af produktet er fugtindholdet estimeret ved en simpel tørring af produktet. Denne viste et tørstofindhold på 73%.

1.3 Analyser etc.

De i projektet gennemførte analyser er alle analyser af totalt kromindhold i vandig opløsning, svarende til krom(VI) under de relevante omstændigheder. Alle analyser er gennemført på Institut for Miljøteknologi på en Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS-flammedetektor). Data om anvendte apparatur fremgår af nedenstående:

Model	5000 Atomic Absorption Spectrophotometer
Producent	Perkin Elmer
Brænder	Perkin Elmer Burner Control, Perkin Elmer
Lampe	Intensitron™ Lamp, Part #303-6021 Serial # 248303
Producent, lampe	Ukendt
Standardrække	I ppm (mg/liter): 0,1; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00
'Fuel'	Acetylen, fra Hede Nielsen A/S

2 De anvendte jordprøver

Kromforurenet jord i Danmark spænder naturligvis bredt og det er umuligt at fremskaffe jordprøver som repræsenterer dette brede spænd fuldstændigt. I dette projekt er valgt at fokusere på tre forskellige jordprøver som repræsenterer for tre forskellige typer af industrier, som er typiske steder hvor man finder kromforurenet jord. Der er fremskaffet jordprøver fra en træimpregneringsindustri, en galvanoidindustri samt fra en forurening som udgøres af et deponeret restprodukt fra et garveri. Der er meget store forskelle de tre prøver imellem, ikke alene i forureningsgrad men også i tekstur samt måden hvorpå forureningen er opstået.

2.1 Garveriet

Den første jordprøve består af det tidligere omtalte 'garverikalk', som er et restprodukt fra produktionen på et nedlagt garveri. 'Produktet' er således typisk for garverier og er også fundet flere andre steder, både herhjemme og i udlandet. Som navnet antyder, er produktet meget kalkholdigt og har et meget højt kromindhold på op imod 10.000 ppm. I det konkrete tilfælde er produktet i sin tid blevet deponeret og har formentligt været på mere eller mere flydende form (drænet kalk) således, at det har fordelt sig i linser, ses dog også som 'klumper'. Der er senere fyldt yderligere jord ovenpå og området er efterfølgende blevet bebygget. Garverikalken er i tidens løb hærdet således, at det fremstår som et hårdt (som sandsten) fast og meget grønligt materiale. Prøven består af 'ren' garverikalk (uden andet fyldjord iblandet) og fremtræder dermed meget homogen.

Den konkrete prøve er udtaget 3. marts 1999 i forbindelse med bortgravningen af forurenet jord på Sct. Clara Vej nr. 54 i Roskilde Kommune. Under gravearbejdet var det tydeligt visuelt, at skelne garverikalken fra den øvrige jord om end det ikke i praksis var muligt (ved selve bortgravningen) at separere faserne og dermed isolere garverikalken. Den omkringliggende jord er således også forurenet, dels i kraft af at der er sket en vis opblanding af garverikalken i den øvrige jord, dels i kraft af gennemstrømmende vand som med tiden har opløst noget af kromen og dermed forurenet den jord som vandet senere gennemstrømmer. Som omtalt i teori afsnittet anses det for sandsynligt, at størrelsen af klumperne af garverikalk vil være en begrænsende faktor for rensningen af jorden. Det vurderes således samlet i en situation som den foreliggende, at det er fraktionen af garverikalk som er problematisk og ikke i samme grad den omkringliggende kromforurenede jord.

2.2 Galvanoidindustrien

Ud over garverier er gamle galvanoidindustrier en typisk kilde til kromforureninger. Krom har her været anvendt til forkromning af metalemner og har typisk været opbevaret i (nedgravede) tanke eller bade. I mange tilfælde har disse beholdere vist sig ikke at have været tætte hvorved beholdernes indhold af kromholdige opløsninger gennem lang tid er strømmet ned og har forurenet undergrunden. Altså en anden dannelseshistorie end for garverikalken.

Som repræsentant for gruppen af galvanoidustrier blev der den 26. maj 1999 udtaget prøver fra Hård Krom grunden, som er beliggende i Kolding Kommune. Grunden har tidligere huset en nu nedrevet galvanoidustri, som har forurennet undergrunden med bl.a. krom. Prøverne fra grunden blev udtaget ca. 80-100 centimeter under terræn og havde et kromindhold på ca. 150-200 ppm (mg krom per kg prøve). Dette niveau er noget lavere end håbet, men dog forventeligt. Der er i enkelte jordprøver fra grunden fundet helt op til 3000 ppm, men i over halvdelen af prøverne er ikke målt over 100 ppm /5/ hvorfor prøven anses som rimelig repræsentativ for gennemsnittet. Prøven fra Hård Krom ligner i modsætning til garverikalken 'rigtig jord', som ikke umiddelbart ser forurennet ud. Jordprøven bestod af sandet jord med mange småsten i varierende størrelse.

2.3 Træimprægneringsindustrien

En sidste typisk kilde til kromforureninger er gamle træimprægneringsindustrier. Her har kromholdige opløsninger været anvendt til træimprægnering og forureningerne kan således også her stamme fra beholdere, men ikke mindst fra såkaldte dryppladser. Dryppladser er de steder hvor de fugtige emner er hængt til afdrypning / tørring for de kromholdige opløsninger. Forureninger fra sådanne dryppladser vil således typisk være meget overfaldenære og meget synlige da de hæmmer vegetationen. Et eksempel på en sådan lokalitet er fundet ved Stenholtvang i Hillerød Kommune. Her er et stort antal dryppladser hvor vegetationen er tydeligt påvirket: Visse steder gror der ganske enkelt ingen ting, andre steder er det kun græs der kan gro. Fra en af disse dryppladser blev der den 10. juni 1999 udtaget en prøve i ca. 15-30 centimeters dybde. Jorden på stedet var mere leret end prøven fra Hård Krom grunden, uden sten og mere homogen. Prøven indeholdte nogle få små tynde rødder, formentlig fra den sparsomme bevoksning med græs.

2.4 Behandling af prøverne

Forbehandlingen af prøverne forud for forsøgsstart har varieret en smule fra forsøg til forsøg (anvendte størrelsesfraktion) og er nærmere angivet i forbindelse med beskrivelsen af de enkelte forsøg.

Generelt er garverikalken blevet tørret igennem min. 1 uge ved stuetemperatur forud for forsøgsstart og er neddelt i forskellig grad i de enkelte forsøg. For de to øvrige jordprøver (fra Hård Krom og fra Stenholtvang) gælder, at disse prøver er tørret ved stuetemperatur i min. 2 døgn forud for anvendelse i forsøgene.

3 Forsøgsgennemgang

Det overordnede formål med dette projekt har været, at vurdere mulighederne for at rense kromforurennet jord i Danmark. Således ikke at nå frem til en færdig metode eller rensningsteknologi men, at pege på metoder eller principper, som synes værd at arbejde videre med.

Det indledende laboratoriearbejde i projektet fokuserede på at vurdere muligheden for at anvende nulvalent jern i form af jernspåner til stabilisering af jord. Forsøgene blev gennemført allerede inden de to jordprøver fra hhv. Hård Krom og Stenholdvang var fremskaffet, men inkluderede til gengæld yderligere to jordprøver fra St. Clara Vej. På baggrund af resultaterne fra de indledende forsøg blev det besluttet at arbejde videre med mulighederne for rensning af jord vha. jernsulfat i vandig opløsning. Til de restende forsøg blev anvendt de tre nævnte jordprøver (Sct. Clara Vej-garverikalk, Hård Krom samt Stenholtvang). De gennemførte forsøg er gennemgået i de følgende afsnit og omfatter:

- Forsøg nr. 1: Indledende forsøg, behandling med jernspåner
- Forsøg nr. 2: Partikelstørrelsens betydning - I
- Forsøg nr. 3: Partikelstørrelsens betydning - II
- Forsøg nr. 4: Karakteristik af de tre jordprøver
- Forsøg nr. 5: Behandling med jernsulfat - I
- Forsøg nr. 6: Behandling med jernsulfat - II
- Forsøg nr. 7: Behandling med jernsulfat – III

3.1 Formål og fremgangsmåde ved de enkelte forsøg

3.1.1 Forsøg nr. 1: Indledende forsøg, behandling med jernspåner

Til det indledende forsøg med behandling med jernspåner blev anvendt tre jordprøver fra Sct. Clara Vej. Den ene af de tre prøver (*prøve A*) var en prøve af ren garverikalk. Den næste prøve (*prøve B*) bestod af en anden del af garverikalken, mindre homogen og beige i farven med et rødligt skær. Den sidste af de tre prøver (*prøve C*) var en jordprøve, udtaget over laget af garverikalk. Prøverne fra Hård Krom og Stenholtvang var således ikke inkluderet i dette forsøg. Formålet med forsøget var på relativ hurtig vis, at vurdere om det overhovedet synes realistisk at behandle / stabilisere kromforurennet jord vha. jernspåner.

Alle forsøg blev gennemført som batchforsøg. Dette første forsøg indeholdte tre dele: Først og fremmest en 'syreoplukning' hvorved kromindholdet i prøverne bestemmes. Herefter en udvaskningstest ved to forskellige L/S-forhold (se figur A1) og endelig en 'behandling' af jorden efterfulgt af måling på udvaskningen fra prøverne.

L/S-forhold: Liquid/Solid – forhold - forholdet mellem tilsat væske og mængde jordprøve (plus evt. jernspåner)



L/S = 1



L/S ≈ 4

Figur A1: Illustration af begrebet L/S-forhold. Bemærk, at L/S-forholdet i denne rapport angiver *masseforhold*, mens figuren implicit illustrerer et *volumetrisk L/S-forhold* (eller at massefylden af begge faser er ens).

'Syreoplukning' (måling af kromindhold)

Målingen af kromindholdet i prøverne ('syreoplukningen') gennemførtes ved at afveje ca. 1 gram prøve i en *BlueCap*-flaske, opløse dette i ca. 20 mL 7 N HNO₃ og koge blandingen i ca. 30 min. i autoklave ved 125 grader celsius. Herefter dekanteres prøven over i en målekolbe af passende størrelse (typisk 100 mL). Flasken skylles med ionbyttet destilleret vand (herefter refereret til som 'ID vand') og dette dekanteres igen til målekolben. Proceduren gentages et par gange (3-5 gange) således at den tilbageværende mængde krom i flasken er så forsvindende som muligt. Til sidst efterfyldes målekolben med ID vand til mærket og kromindholdet i denne fortynding måles. På baggrund heraf beregnes mængden af krom i målekolben hvilket derefter relateres til den afmålte masse af prøven og kromindholdet (eks. vis angivet i mg krom / gram jordprøve) nås.

Udvaskningstest

Udvaskningstestene gennemførtes for alle tre prøver ved to forskellige L/S-forhold, L/S=2 og L/S=10. Udvaskningstesten udføres som batchforsøg og som beholdere anvendtes 50 mL PE-flasker med skruelåg. Til hver prøveflaske afvejedes 10 gram prøve og der blev tilsat ID vand til det rette L/S-forhold var nået. Prøverne placeredes på rystebord i ca. 40 timer hvorefter der blev udtaget prøver fra vandfasen. Disse prøver analyseredes på AAS for totalt opløst krom.

Behandling

Behandlingen af prøverne gennemføres principielt på tilsvarende vis som udvaskningstestene idet her blot tilsættes jernspåner til blandingen af ID vand og jordprøve. Alle batch blev opstillet med samme L/S-forhold på 2. Prøverne omrystedes i dette tilfælde på rystebord i 24 timer og der blev tilsat jernspåner i mængder på 5-20% af prøvens masse. Mængden af jernspåner tilsat var vurderet på baggrund af kapaciteter for jernspånerne fundet ved tidligere forsøg /3/. I disse forsøg var jernspånerne dog anvendt til rensning af kromholdigt vand og ikke som her til rensning af kromholdigt jord. Efter omrystningen centrifugeredes prøverne og en vandprøve blev analyseret for totalt opløst krom. I behandlingsdelen blev prøven med det laveste kromindhold udeladt.

3.1.2 Forsøg nr. 2: Partikelstørrelsens betydning – I

For garverikalkens vedkommende var det på forhånd formodet, at partikelstørrelsen ville have en stor betydning for udvaskningen og dermed også for behandlingen af prøven. For nærmere at undersøge dette blev forsøg nr. 2 gennemført. Klumper af garverikalken blev neddelt i størrelser fra 1-20 millimeter. Af alle størrelsesfraktioner afvejedes ca. 3,5 gram og tilsattes ID vand til et L/S -forhold på 5 var nået. Prøveflaskerne (PE-flasker) blev placeret i rotérkasse ved 15 grader celsius i ca. 24 timer. Udvaskningen blev efterfølgende vurderet ved at måle kromindholdet i en vandprøve fra prøveflasken.

3.1.3 Forsøg nr. 3: Partikelstørrelsens betydning – II

Efter gennemførelse af forsøg nr. 2 synes resultaterne ikke at vise det ventede ligesom de i det hele taget synes svære at forklare. Det blev derfor besluttet at gentage forsøget med et par ændringer. Principielt blev forsøget gennemført på samme vis som forsøg nr. 2, men de undersøgte partikkelstørrelser blev ændret fra intervallet 1-20 millimeter til fra 0,6 millimeter op til ca. 40 millimeter. Herudover blev der opstillet en række 'parallelle batch' som stod stille frem for at blive placeret i rotérkasse. Dette dels for at undersøge betydningen af omrøringen men også for undgå at partiklerne blev pulveriseret undervejs i forsøget som det var tilfældet i visse batch i forsøg nr. 2.

3.1.4 Forsøg nr. 4: Karakteristik af de tre jordprøver

De egentlige forsøg med behandling med jernsulfat blev gennemført på de tre jordprøver beskrevet i dette bilag: Garverikalk fra Sct. Clara Vej (svarende til 'Prøve A' i forsøg nr. 1) samt prøverne fra Hård Krom og Stenholtvang. For at kunne sammenligne resultaterne af behandlingen med jernsulfat på de tre jordprøver er gennemført en kortfattet grundlæggende karakteristik af de tre prøver. Karakteristikken omfatter foruden selve deres baggrund (hvor de stammer fra) bestemmelse af kromindholdet i prøverne, glødetabsbestemmelse (organisk kulstofindhold) samt jord-pH. Bestemmelsen af kromindholdet blev gennemført som to separate bestemmelser for at opnå større sikkerhed på resultatet samt indtryk af spredningen. Spredningen på resultatet ville tilvejebringe et billede af variationen inden for den samme prøve. Denne forventedes ikke at være stor for garverikalkens vedkommende, da denne synes meget homogen, men var ukendt for de to øvrige prøver som synes mere uhomogene end garverikalken. Glødetabsbestemmelsen gennemførtes ved at tørre prøverne i ca. 24 timer ved 105 grader celsius og derefter gennemføre glødetabet ved 550 grader celsius i 2-3 timer. Bestemmelse af prøvernes pH gennemførtes ved at opslemme ca. 3 gram prøve i 0,01 M CaCl_2 til et L/S-forhold på ca. 1. Efter ca. 30 min målte pH i vandfasen. For et af replikaterne af garverikalken blev tilsat CaCl_2 -opløsning til et L/S-forhold på 2 for at have en mere tilstrækkelig mængde væskefase at måle på (garverikalken er vandsugende). Dette medførte dog ikke afvigelser fra resultatet ved L/S=1.

3.1.5 Forsøg nr. 5: Behandling med jernsulfat I

På baggrund af de mindre lovende resultater i forsøg nr. 1 med behandling med jernspåner blev det besluttet i stedet at undersøge potentialet i behandling af jorden vha. jernsulfat. Dette forsøg blev gennemført alene med én veldefineret størrelsesfraktion af garverikalken (0,6-2,0 millimeter) og ved L/S=5. L/S-forholdet var valgt tilstrækkeligt højt til ikke at få problemer med for lidt væskefase til at udtage vandprøver fra. Der blev benyttet opløsninger af jernsulfat i destilleret vand fra 0-100 gram per liter (fugtigt, se afsnittet om Metoder og Materialer i dette bilag). Der blev målt pH i alle batch hhv. før og efter de ca. 24 timer batchene tilbragte i rotérkasse. Kromindholdet blev målt i vandfasen efter 24 timer.

3.1.6 Forsøg nr. 6: Behandling med jernsulfat - II

På baggrund af de lovende resultater fra forsøg nr. 5 blev prøveantallet udvidet således at der i forsøg nr. 6 indgik prøver fra de tre lokaliteter (Sct. Clara Vej i Roskilde, Hård Krom og Stenholtvang). Prøverne fra Hård Krom og Stenholtvang blev i dette forsøg testet ved tre forskellige L/S-forhold (L/S= 2, 5 og 10), mens der for Sct. Clara Vej alene blev testet ved L/S=2 og L/S=5 idet garverikalken suger så meget væske, at et L/S-forhold på under ca. 2 ikke giver rimelig mulighed for udtagelse af en vandprøve. Der anvendtes samme størrelsesfraktion af garverikalken som i forsøg nr. 5: 0,6-2,0 millimeter. De tre jordprøver blev forsøgt behandlet med forskelligt

koncentrationsspænd af jernsulfat. Sct. Clara Vej blev testet ved jernsulfatkoncentrationer på fra 0-250 gram per liter, Hård Krom fra 0-5 gram per liter og for Stenholtvang fra 0-10 gram per liter. I alle batch blev pH målt hhv. før og efter behandlingen.

Efter behandlingen blev der på prøverne fra Sct. Clara Vej gennemført nye test for at undersøge udvaskningen efter endt behandling. Væskefasen fra prøverne blev hældt fra og den fugtige 'rensede' garverikalk blev lagt til tørring på papirservietter. Efter tørring i ca. 10 dage ved stuetemperatur gennemførtes nye udvaskningstest på den behandlede garverikalk. For hvert L/S-forhold (L/S=2 eller L/S=5) og for hver jernsulfatkoncentration hvorved der er 'renset' (0-250 gram per liter) deltes prøven op i tre: En fraktion blev anvendt til bestemmelse af den resterende mængde krom i prøven (ved syreoplukning som i forsøg 1). Af de to øvrige prøver blev den ene neddelt til pulverform mens den anden forblev som den var (klumper på 0,6-2,0 millimeter). På disse to hhv. nedknuste og ikke-nedknuste prøver gennemførtes udvaskningstest over 24 timer i rotérkasse. Alle prøver (uanset ved hvilket L/S-forhold de var behandlet) blev tilsat ID vand til et L/S-forhold på 5. Prøverne fra Hård Krom og Stenholtvang blev underlagt en tilsvarende undersøgelse i forsøg nr. 7.

3.1.7 Forsøg nr. 7: Behandling med jernsulfat – III

Formålet med forsøg nr. 7 var at gennemføre en rensning af de to jordprøver fra Hård Krom og Stenholtvang efterfulgt af endnu en udvaskningstest for at belyse stabiliteten efter endt behandling. Som udgangspunkt kunne forsøget være gennemført umiddelbart i forlængelse af forsøg nr. 6, men af praktiske årsager (små prøvemængder) valgtes i stedet at 'rense' nye prøver og derefter vurdere stabiliteten af disse. I forhold til forsøg nr. 6 kunne koncentrationsspændet for jernsulfatopløsningerne indsnævres en smule og både Hård Krom og Stenholtvangprøverne blev således behandlet med jernsulfatkoncentrationer fra 0 til 5 gram (vådvægt) per liter. Der blev for hvert jernsulfatkoncentration i behandlingsdelen opstillet batch med to forskellige L/S-forhold, L/S= 2 og L/S=5. Ved den efterfølgende udvaskningstest blev alle batch (som for garverikalken i forsøg nr. 6) testet ved et L/S-forhold på 5. Efter endt 'behandling' gennemførtes en syreoplukning til bestemmelse af det totale kromindhold i prøverne forud for den afsluttende udvaskningstest. En opdeling af prøverne i nedknuste og ikke-nedknuste var ikke relevant da alle prøverne efter endt behandling var pulveriseret / omdannet til 'mudder'.

Resultater fra forsøg nr. 1

Jord A (JA)
Affald A (AA)
Affald B (AB)

Fyldjorden fra St.Clara Vej over lag med garveriaffald,
Grønt garveriaffald samt,
Rødt, beige garveriaffald

Udvaskning:

Materialerne er udvasket ved L/S=2 og 10 i ca. 40 timer på rystebord.
pH måles umiddelbart efter forsøgsstop.

Der er i alle batches brugt 10,0 g prøvemateriale

Prøve	L/S	pH	Fort.	Absorbans		ppm	Udvasket		
				A	B		mg	mg/kg	%
JA	2	7,4	1	8	-	0,11	0,00226	0,23	0,0%
JA	2	7,5	1	9	-	0,14	0,00270	0,27	0,1%
JA	10	7,7	1	5	-	0,05	0,00459	0,46	0,1%
JA	10	7,7	1	5	-	0,05	0,00459	0,46	0,1%
AA	2	11,5	100	27	26	52,5	1,05059	105	1%
AA	2	11,5	100	26	26	51,4	1,02830	103	1%
AA	10	11,4	100	25	24	48,1	4,80704	481	4%
AA	10	11,4	100	25	24	48,1	4,80704	481	4%
AB	2	11,1	100	76	80	167,4	3,34706	335	4%
AB	2	11,0	100	79	80	170,7	3,41394	341	4%
AB	10	11,0	100	45	46	94,9	9,48915	949	12%
AB	10	11,1	100	45	50	99,4	9,93507	994	13%

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	6	13	25	49	119	225

Syreoplukning:

Der er afvejet ca. 1 g over i en bluecap flaske (100 ml), hvor der er tilsat 20 ml 7 N salpetersyre. Flasken opvarmes i autoklave. Efter opvarmning i 30 min dekanteres væsken over i en 100 ml kolbe, der fortyndes til mærket.

Prøve	Gram	Fort.	Absorbans		ppm	Krom		Snit
			A	B		mg	mg/kg	
JA	1,00	2	114	117	5,0	0,5	501,9	512
JA	1,00	2	120	120	5,2	0,5	522,0	
AA	1,04	100	58	62	127,2	12,7	12232,7	11.970
AA	1,02	100	56	57	119,4	11,9	11707,5	
AB	1,00	100	41	41	84,9	8,5	8485,8	7.761
AB	1,00	100	35	34	70,4	7,0	7036,6	

Standardrække: Samme standardrække som ovenfor anvendes.

Behandling med nulvalent jern

Til en kendt prøvemængde tilsættes en kendt mængde jern, hvor mængden er vurderet ud fra batchforsøg med tre jerntyper (kapacitet på 0,5 mg/g). Batchene omrystes ved L/S=2 i ca. 24 timer, hvorefter en væskeprøve er udtaget efter centrifugering.

Prøve	Masse (g)		Prøve/ Jern	Fort	Abs.		ppm	Udvaskning		
	Prøve	Jern			A	B		Forv.(mg)	Målt (mg)	%
AA	20	2,0	10,0	100	68	69	60,2	2,1	2,4	116
AA	20	2,1	9,8	100	73	70	63,4	2,1	2,5	122
AA	10	2,0	5,0	100	69	67	59,6	1,0	1,2	115
AB	20	2,0	9,8	100	193	180	187,6	6,8	7,5	111
AB	20	1,0	20,1	100	205	203	206,5	6,8	8,3	122
AB	10	2,0	5,0	100	160	155	156,3	3,4	3,1	92

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	13	31	58	114	265	465

Resultater fra forsøg nr. 2

Udvaskning fra forskellig partikelstørrelser:

Prøve	Str. (mm)	Masse (g)		L/S	Fort	Abs	ppm		Bemærkninger
		Prøve	ID-Vand				Prv.	Snit	
IA	15-20	3,5	17,7	5,0	100	75,0	136	132	Prøven pulveriseret
IB	15-20	3,6	17,9	5,0	100	71,0	128		Klumpen intakt
IIA	7	3,7	18,6	5,1	100	62,0	112	128	Prøven pulveriseret
IIB	7	3,3	16,6	5,0	100	79,5	144		Prøven pulveriseret
IIIA	1-2	3,5	17,5	4,9	100	26,5	46	48	Prøven pulveriseret
IIIB	1-2	3,3	17,1	5,1	100	29,0	51		Prøven pulveriseret

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	6	16	28	56	139	271

Resultater fra forsøg nr. 3

Serie A+B: Placeret i roterkasse, kølerum
 Serie C: Placeret stående uden omrøring, kølerum

Prøve	Ca. str. (mm)	Flaske str. (mL)	Antal klumper	Afvejning (g)		L/S	pH		Abs	(*) ppm
				Prøve	Vand		Start	Slut		
1A	40	250	2	29,8	148,7	5,0	11,1	12,1	80	125,9
1B		250	2	28,7	143,9	5,0	-		73	114,7
1C		250	2	29,2	146,8	5,0	-	11,8	29	38,8
2A	30	250	2	18,1	90,5	5,0	11,1	12,2	79	125,1
2B		250	2	15,3	76,7	5,0	-		83	132,0
2C		250	2	12,9	64,1	5,0	-	12,0	52	77,6
3A	20	250	4	21,3	106,3	5,0	11,1	12,2	77	120,8
3B		250	4	19,1	96,5	5,0	-		92	146,6
3C		250	4	14,4	71,6	5,0	-	12,0	63	97,5
4A	10	50	6	6,6	32,8	5,0	11,0	12,2	113	183,7
4B		50	6	6,0	29,8	5,0	-		100	161,3
4C		50	6	6,3	31,3	5,0	-	11,8	59	89,7
5A	0,6-2	50	-	2,9	14,4	5,0	12,2	12,2	134	220,4
5B		50	-	2,8	13,8	5,0	-		134	219,1
5C		50	-	3,1	15,7	5,0	-	11,9	126	205,3

(*) Alle prøver fortyndet 100 x.

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	12	27	37	60	159	293

Resultater fra forsøg nr. 4

Syreoplukning 1:

Prøve	Gram prøve	Kolbe (ml)	Read	Fort	ppm	mg Cr i alt	mg Cr / kg
Sct.Clara Vej	1,07	100	89	100	100,5	10,1	9.440,6
	1,07	100	68	100	74,9	7,5	7.005,3
							8.223
Haard Krom	1,09	100	18	10	1,6	0,2	142,3
	1,05	50	33	10	3,4	0,2	161,5
							152
Steholtvan g	1,08	100	118	1	1,4	0,1	125,3
	1,05	50	72	1	0,8	0,0	37,9
							82

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	11	25	50	93	202	353

Bemærk: Højeste standard (5 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Syreoplukning 2:

Prøve	Gram prøve	Kolbe (ml)	Read	Fort	ppm	mg Cr i alt	mg Cr / kg
Sct.Clara Vej	1,01	100	120	100	97,2	9,7	9.640,8
	1,02	100	125	100	101,0	10,1	9.889,9
							9.765
Haard Krom	1,07	100	23	10	1,5	0,2	141,2
	1,01	100	35	10	2,5	0,3	250,0
							196
Steholtvan g	1,07	100	29	1	0,2	0,0	19,3
	1,06	100	24	1	0,2	0,0	15,5
							17

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	7	17	35	66	150	261

Bemærk: Højeste standard (5 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Glødetabsbestemmelse:

Prøve	Før 24h ved 105°C			Dagle+pr,550°C		Tab, vand		Glødetab		
	Digle	Prøve	I alt	Før	Efter	Gram	%	Gram	%	
Sct.Clara Vej	10,739	3,155	13,894	13,750	13,297	0,144	1,0	0,453	0,033	0,027
	15,002	3,208	18,209	18,060	17,663	0,150	0,8	0,397	0,022	
Haard Krom	10,811	4,879	15,690	15,690	15,548	0,000	0,0	0,143	0,009	0,007
	12,542	3,672	16,213	16,180	16,091	0,033	0,2	0,090	0,006	
Steholtva ng	10,732	3,918	14,649	14,638	14,557	0,011	0,1	0,081	0,006	0,005
	12,600	4,524	17,124	17,112	17,033	0,012	0,1	0,079	0,005	

Jord pH:

Prøve	Prøvemgd. (gram)	CaCl ₂ -opl. (mL)	CaCl ₂ + prøve (gram)	L/S- forhold	Målt pH		
					Eft. 30 min.		
Sct.Clara Vej	7,56	7,26	14,82	1,0	11,36	11,4	
	3,70	7,37	11,07	2,0	11,39		
Haard Krom	5,03	5,67	10,70	1,1	8,80	8,9	
	6,06	7,35	13,41	1,2	8,90		
Steholtva ng	5,25	7,37	12,62	1,4	5,94	6,0	
	5,61	4,77	10,38	0,9	6,02		

Resultater fra forsøg nr. 5

Udvaskning:

Materialerne er udvasket ved L/S=2 og 10 i ca. 40 timer på rystebord. pH måles umiddelbart efter forsøgsstop.

Der er i alle batches brugt 10,0 g prøvemateriale

Prøve	L/S	pH	Fort.	Absorbans		ppm	Udvasket		
				A	B		mg	mg/kg	%
JA	2	7,4	1	8	-	0,11	0,00226	0,23	0,0%
JA	2	7,5	1	9	-	0,14	0,00270	0,27	0,1%
JA	10	7,7	1	5	-	0,05	0,00459	0,46	0,1%
JA	10	7,7	1	5	-	0,05	0,00459	0,46	0,1%
AA	2	11,5	100	27	26	52,5	1,05059	105	1%
AA	2	11,5	100	26	26	51,4	1,02830	103	1%
AA	10	11,4	100	25	24	48,1	4,80704	481	4%
AA	10	11,4	100	25	24	48,1	4,80704	481	4%
AB	2	11,1	100	76	80	167,4	3,34706	335	4%
AB	2	11,0	100	79	80	170,7	3,41394	341	4%
AB	10	11,0	100	45	46	94,9	9,48915	949	12%
AB	10	11,1	100	45	50	99,4	9,93507	994	13%

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	6	13	25	49	119	225

Syreoplukning:

Der er afvejet ca. 1 g over i en bluecap flaske (100 ml), hvor der er tilsat 20 ml 7 N salpetersyre. Flasken opvarmes i autoklave. Efter opvarmning i 30 min dekanteres væsken over i en 100 ml kolbe, der fortyndes til mærket.

Prøve	Gram	Fort.	Absorbans		ppm	Krom		Snit
			A	B		mg	mg/kg	
JA	1,00	2	114	117	5,0	0,5	501,9	512
JA	1,00	2	120	120	5,2	0,5	522,0	
AA	1,04	100	58	62	127,2	12,7	12232,7	11.970
AA	1,02	100	56	57	119,4	11,9	11707,5	
AB	1,00	100	41	41	84,9	8,5	8485,8	7.761
AB	1,00	100	35	34	70,4	7,0	7036,6	

Standardrække: Samme standardrække som ovenfor anvendes.

Behandling med nulvalent jern

Til en kendt prøvemængde tilsættes en kendt mængde jern, hvor mængden er vurderet ud fra batchforsøg med tre jerntyper (kapacitet på 0,5 mg/g). Batchene omrystes ved L/S=2 i ca. 24 timer, hvorefter en væskeprøve er udtaget efter centrifugering.

Prøve	Masse (g)		Prøve/ Jern	Fort	Abs.		ppm	Udvaskning		
	Prøve	Jern			A	B		Forv.(mg)	Målt (mg)	%
AA	20	2,0	10,0	100	68	69	60,2	2,1	2,4	116
AA	20	2,1	9,8	100	73	70	63,4	2,1	2,5	122
AA	10	2,0	5,0	100	69	67	59,6	1,0	1,2	115
AB	20	2,0	9,8	100	193	180	187,6	6,8	7,5	111
AB	20	1,0	20,1	100	205	203	206,5	6,8	8,3	122
AB	10	2,0	5,0	100	160	155	156,3	3,4	3,1	92

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	13	31	58	114	265	465

Resultater fra forsøg nr. 6

Behandling:

Sct. Clara Vej

Prøve	FeSO ₄ -opl.		Prøve (gram)	L/S	pH		Fort.	Read	Konc. (ppm)
	(g/L)	(mL)			Start	Slut			
1	0	20	10,0	2	11,0	11,5	200	71	136
2		25	5,0	5	10,8	11,5	200	52	100
3	10	20	10,0	2	6,3	11,4	200	102	199
4		25	5,0	5	5,8	11,1	200	80	154
5	25	20	10,1	2	6,0	11,0	200	77	148
6		25	5,1	5	5,3	9,4	200	35	66
7	50	20	10,0	2	5,7	10,5	200	37	69
8		25	5,1	5	3,5	7,5	10	35	3,2
9	100	20	10,0	2	5,0	8,9	10	14	1,2
10		25	5,0	5	3,1	5,9	1	5	0,0
11	250	20	10,1	2	3,2	6,3	-	-	-
12		25	5,0	5	2,7	5,3	1	11	0,1

Haard Krom

	FeSO ₄ -opl.		Prøve (gram)	L/S	pH		Fort.	Read	Konc. (ppm)
	(g/L)	(mL)			Start	Slut			
0	10	10,3	1	8,9	9,1	10	11	0,9	
	20	10,0	2	9,0	9,3	10	14	1,2	
	25	5,1	5	9,0	9,4	1	63	0,6	
0,5	10	9,9	1	8,3	8,9	10	12	1,0	
	20	10,2	2	7,9	8,8	1	67	0,6	
	25	5,0	5	6,9	8,6	1	25	0,2	
2	10	10,0	1	6,8	8,1	1	37	0,3	
	20	10,1	2	6,5	7,8	1	8	0,1	
	25	5,0	5	6,2	7,2	1	3	0,0	
5	10	10,1	1	6,3	7,3	1	3	0,0	
	20	10,1	2	6,1	6,9	1	4	0,0	
	25	5,0	5	5,9	6,6	1	4	0,0	

Stenholtvang

	FeSO ₄ -opl.		Prøve (gram)	L/S	pH		Fort.	Read	Konc. (ppm)
	(g/L)	(mL)			Start	Slut			
0	10	10,0	1	6,8	6,7	1	24	0,2	
	20	10,1	2	6,8	6,7	1	27	0,2	
	25	5,1	5	6,7	6,6	1	10	0,1	
0,5	10	10,0	1	6,3	6,4	1	16	0,1	
	20	10,1	2	5,8	6,3	1	18	0,2	
	25	5,0	5	4,9	5,9	1	9	0,1	
2	10	10,0	1	5,2	5,4	1	3	0,0	
	20	10,0	2	4,7	5,0	1	2	0,0	
	25	5,1	5	4,3	4,7	1	1	0,0	
5	10	10,0	1	4,8	4,7	1	2	0,0	
	20	10,2	2	3,8	4,6	1	2	0,0	
	25	5,1	5	3,6	4,4	1	2	0,0	
10	10	9,8	1	4,0	4,4	1	4	0,0	
	25	4,9	5	3,3	4,1	1	5	0,0	

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	12	29	54	101	215	363

Bemærk: Højeste standarder (2,5 og 5 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Syreoplukning af prøver efter behandling: (Kun garverikalken)

Efter behandling med FeSO₄ i et døgn er vandet (FeSO₄-opløsningen) hældt fra prøverne og de er lagt til tørring på en serviet. Herefter er afvejet ca. 1 gram fra hver batch til syreoplukning for resterende Cr-indhold efter behandlingen.

Prøve Navn	Gram	Kolbe (ml)	Read	Fort.	mg/liter	Cr i alt (mg)	mg Cr per kg tør jord	Snit
1	1,07	100	63	200	111,6	11,2	10.457,0	10.454
2	1,00	100	59	200	104,5	10,5	10.451,3	
3	1,01	100	66	200	116,8	11,7	11.569,8	
4	1,01	100	52	200	91,4	9,1	9.015,2	10.293
5	1,07	100	63	200	111,6	11,2	10.384,0	9.207
6	1,00	100	45	200	80,0	8,0	8.030,6	10.956
7	1,00	100	61	200	107,2	10,7	10.724,1	
8	1,01	100	64	200	112,4	11,2	11.188,4	
9	1,01	100	66	200	116,0	11,6	11.453,4	11.290
10	1,05	100	66	200	116,8	11,7	11.125,8	
11	1,01	100	55	200	97,5	9,8	9.647,1	9.220
12	1,03	100	51	200	90,5	9,1	8.793,3	

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	9	28	59	113	267	444

Bemærk: Højeste standarder (2,5 og 5 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Udvaskning fra prøver efter behandling: (Kun garverikalken)

Efter behandling med FeSO₄ i et døgn er vandet (FeSO₄-opl.) hældt fra prøverne og de er lagt til tørring på en serviet. Ca. 2 gram prøve er afvejet som det var (klumper) og ca. 2 gram er nedknust i morter.

1-12 IKKE nedknuste prøver.
13-24 Nedknuste prøver.
Pr.1 L/S i behandlingen = 2,
Pr.2 L/S i behandlingen = 5 osv.

Prøve	FeSO ₄ -opl. (Opr.)	Gram prøve	Tilsat ID- vand (mL)	L/S	Fort.	Std. rk.	Read	mg per liter
1	0	2,52	12,77	5,1	2000	B	27	469,8
13		2,54	12,64	5,0	2000	B	27	478,3
2		2,00	10,20	5,1	2000	B	30	521,0
14		1,51	7,70	5,1	2000	B	33	572,2
3	10	2,49	12,50	5,0	2000	B	25	444,2
15		2,64	13,24	5,0	2000	B	18	316,2
4		1,97	10,26	5,2	2000	B	16	290,6
16		1,88	9,37	5,0	2000	B	17	307,7
5	25	2,49	12,52	5,0	2000	B	14	248,0
17		2,85	14,24	5,0	2000	B	19	341,8
6		1,79	9,25	5,2	2000	B	14	256,5
18		2,24	11,79	5,3	2000	B	15	273,6
7	50	2,75	13,70	5,0	2000	B	14	248,0
19		2,50	12,70	5,1	2000	B	13	230,9
8		2,04	10,37	5,1	2000	B	7	137,1
20		2,35	11,88	5,1	2000	B	8	145,6
9	100	2,86	14,25	5,0	200	A	31	56,0
21		2,94	14,61	5,0	200	A	40	72,3
10		2,24	11,15	5,0	200	A	14	26,9
22		2,56	12,78	5,0	200	A	35	62,8
11	250	3,02	16,15	5,3	100	B	17	15,4
23		2,71	13,62	5,0	200	A	16	30,3
12		2,07	10,35	5,0	10	B	44	3,8
24		3,52	17,83	5,1	100	B	15	13,7

Standardrække A:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	8	25	58	109	264	434

Bemærk: Højeste tre standarder (1,00 og 2,5 og 5,0 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Standardrække B:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	11	27	59	105	252	400

Bemærk: Højeste tre standarder (1,00 og 2,5 og 5,0 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Resultater fra forsøg nr. 7

Behandling:

Haard Krom

Prøve nr.	FeSO ₄ -opl. (g/L)	Prøve (mL)	Prøve (gram)	L/S	Fort.	Read	Konc. (ppm)
1	0	20	9,96	2,0	1	70	0,57
2		40	8,07	5,0	1	28	0,22
3	2,5	20	10,01	2,0	1	3	0,01
4		40	8,06	5,0	1	2	0,00
5	5,0	20	9,97	2,0	1	3	0,01
6		40	8,06	5,0	1	3	0,01

Stenholtvang

Prøve nr.	FeSO ₄ -opl. (g/L)	Prøve (mL)	Prøve (gram)	L/S	Fort.	Read	Konc. (ppm)
7	0	20	10,04	2,0	1	29	0,23
8		40	8,08	5,0	1	17	0,12
9	2,5	20	10,03	2,0	1	2	0,00
10		40	8,00	5,0	1	2	0,00
11	5,0	20	9,96	2,0	1	3	0,01
12		40	8,00	5,0	1	2	0,00

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	13	33	66	120	283	486

Bemærk: Højeste standarder (2,5 og 5 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Syreoplukning af prøver efter behandling:

Efter behandling med FeSO₄ i et døgn er vandet (FeSO₄-opl.) hældt fra prøverne og prøverne har henstået uden låg i ca. 14 dage til tørring. Herefter er afvejet ca. 2 gram fra hver batch til syreoplukning for resterende Cr-indhold.

Haard Krom

Prøve Nr.	Prøve Gram	Kolbe (ml)	Read	Fort.	mg Cr per liter	mg Cr i alt	mg Cr per kg tør jord	Snit
1	1,07	100	20	10	1,40	0,14	130,7	124
2	1,06	100	18	10	1,25	0,13	118,2	
3	1,00	100	17	10	1,14	0,11	114,4	
4	1,02	100	22	10	1,54	0,15	151,3	133
5	1,03	100	19	10	1,33	0,13	128,7	146
6	1,03	100	24	10	1,69	0,17	164,0	

Stenholtvang

Prøve Nr.	Prøve Gram	Kolbe (ml)	Read	Fort.	mg Cr per liter	mg Cr i alt	mg Cr per kg tør jord	Snit
7	1,04	100	55	1	0,39	0,04	37,9	39
8	1,06	100	60	1	0,43	0,04	40,3	
9	1,04	100	55	1	0,39	0,04	37,6	38
10	1,05	100	57	1	0,41	0,04	38,9	39
11	1,08	100	59	1	0,42	0,04	38,9	
12	1,03	100	57	1	0,41	0,04	39,7	

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	14	38	69	118	311	522

Bemærk: Højeste tre standarder (1,00 og 2,5 og 5,0 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

Udvaskning fra prøver efter behandling:

Efter behandling med FeSO₄ i et døgn er vandet (FeSO₄-opl.) hældt fra prøverne og prøverne har henstået uden låg i ca. 14 dage til tørring. Herefter gennemført udvaskningsforsøg over 24 timer.

Haard Krom

Prøve nr.	Prøve afvejet (gram)	ID-vand (mL)	L/S	Fort.	Read	Konc. (mg/liter)
1	4,98	25,1	5	1	12,5	0,09
2	5,28	26,9	5	1	10,5	0,08
3	5,24	26,2	5	1	1,5	0,01
4	5,05	25,4	5	1	2,0	0,01
5	5,18	26,1	5	1	3,5	0,03
6	5,12	26,1	5	1	1,5	0,01

Stenholtvang

Prøve nr.	Prøve afvejet (gram)	ID-vand (mL)	L/S	Fort.	Read	Konc. (mg/liter)
7	5,12	26,1	5	1	4,0	0,03
8	4,97	26,1	5	1	4,0	0,03
9	5,3	26,1	5	1	4,0	0,03
10	5,15	26,1	5	1	0,0	0,00
11	5,03	26,1	5	1	0,0	0,00
12	5,21	26,1	5	1	0,5	0,00

Standardrække:

Standard (ppm)	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Absorbans	14	34	67	107	274	456

Bemærk: Højeste tre standarder (1,00 og 2,5 og 5,0 ppm) ikke indraget i standardkurve da højeste read ligger væsentligt herunder.

