

Miljøprojekt Nr. 626 2001

Elektrodialytisk rensning af jord fra træimprægneringsgrunde

Lisbeth M. Ottosen og Arne Villumsen
Danmarks Tekniske Universitet, Kemitorvet

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	11
1 INTRODUKTION	15
2 ELEKTROKINETISK OG ELEKTRODIALYTISK JORDRENSNING	17
2.1 ELEKTROKINETISKE FÆNOMENER	17
2.2 ELEKTROKINETISK JORDRENSNING	17
2.3 ELEKTRODIALYTISK JORDRENSNING	19
2.4 GENINDVINDING AF TUNGMETALLER	20
3 TILPASNING AF ELEKTROKEMISKE METODER	23
3.1 FORSKELLE MELLEM TUNGMETALLER	23
3.2 JORDPARAMETRE MED BETYDNING FOR ELEKTROKEMISK RENSNING	24
3.3 FORHOLD AF BETYDNING FOR RENSNINGSHASTIGHEDEN	25
4 ERFARINGER MED ELEKTROKEMISK JORDRENSNING	27
4.1 ERFARINGER MED ELEKTROKINETISK JORDRENSNING	27
4.2 ERFARINGER MED ELEKTRODIALYTISK JORDRENSNING I LABORATORIE- OG PILOTSKALA	29
4.3 DISKUSSION AF DEN PRAKTISKE ANVENDELSE AF ELEKTRODIALYTISK JORDRENSNING	31
4.3.1 <i>Hvad kan elektrodialytisk jordrensning</i>	32
4.3.2 <i>Opdeling af den forurenede jord</i>	32
4.3.3 <i>Problematiske jorde for elektrodialytisk jordrensning</i>	33
4.3.4 <i>Rensning in-situ eller ex-situ</i>	33
5 VIDEREUDVIKLING AF METODEN TIL JORD FRA TRÆIMPRÆGNERINGSAREALER	35
5.1 PRÆSENTATION AF PROJEKT	36
5.2 TILPASNING AF DEN ELEKTRODIALYTISKE METODE	36
5.3 RENSNING I LABORATORIESKALA MED AMMONIAK SOM ADDITIV	38
5.4 RENSNING AF DANSK A-TRÆ MED ANDRE ADDITIVER END AMMONIAK	40
5.4.1 <i>Ammoniak og oxidationsmiddel</i>	40
5.4.2 <i>Ammoniumcitrat</i>	41
6. LILLE PILOTANLÆG	43
6.1 STARTVÆRDIER	43
6.2 MEGALAB. KØRSELSPERIODE 1.	44
6.2.1 <i>Beskrivelse af anlæg</i>	44
6.2.2 <i>Opstart</i>	44
6.2.3 <i>Driftsperiode</i>	45
6.2.4 <i>Metalfjernelse</i>	45

6.3 MEGALAB. KØRSELSPERIODE 2.	48
6.3.1 <i>Beskrivelse af anlæg</i>	48
6.3.2 <i>Opstart</i>	48
6.3.3 <i>Driftsfase</i>	49
6.3.4 <i>Metalfjernelse</i>	49
6.4 SAMMENLIGNING AF DE TO MEGALABKØRSLER	51
7. STORT PILOTANLÆG	53
7.1 STARTKONCENTRATIONER	53
7.2 BESKRIVELSE AF ANLÆG	53
7.3. OPSTART	54
7.4 DRIFTSFASE	55
7.4.1 <i>Sektion A</i>	56
7.4.2 <i>Sektion B</i>	57
7.4.3 <i>Sektion C</i>	58
7.4.4 <i>Sektion D</i>	59
7.5 SAMMENLIGNING AF DE 4 SEKTIONER	59
7.6 FORBEDRINGER AF ANLÆG TIL NÆSTE DRIFTSFASE	60
8. DISKUSSION	61
9. REFERENCER	65

Bilag A: Analysemetoder

Bilag B: Lab. eksperiment med Dansk A-træ med ammoniak som additiv

Bilag C: Lab. eksperiment med Collstrup/Køge med ammoniak som additiv

Bilag D: Lab eksperiment med Dansk A-træ med ammoniak og brintperoxid som additiv

Bilag E: Lab. eksperiment med Dansk A-træ med ammoniumcitrat som additiv

Forord

Denne rapport er udarbejdet under Miljøstyrelsens Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening. Rapporten formidler resultaterne fra projektet "Videreudvikling af den elektrodialytiske metode til rensning af forurenede træimprægneringsgrunde". Rapportens første del omhandler elektrokemiske jordrensningsmetoder generelt, både hvad angår anvendelsesområder og erfaringer, medens anden del af rapporten specifikt omhandler forurenede træimprægneringsarealer.

Rapporten er udarbejdet af Lisbeth M. Ottosen, Institut for Geologi og Geoteknik (DTU), dog er 4.2 Erfaringer med elektrodialytisk jordrensning, udarbejdet i samarbejde med Rune D. Jespersen, AS Bioteknisk Jordrens SOILREM, og kapitel 4.3 Diskussion af den praktiske anvendelse af elektrodialytisk jordrensning, er udarbejdet af Rune D. Jespersen alene.

Projektets styregruppe har bestået af:

Preben Bruun, Miljøstyrelsen (Formand fra februar 1999)
Stig Rasmussen, Miljøstyrelsen (Formand indtil februar 1999)
Kenny Hebo Nielsen, KAVO
Jens A. Nord, AS Bioteknisk Jordrens SOILREM
Poul Aabo Rasmussen, Frederiksborg Amt
Arne Villumsen, Institut for Geologi og Geoteknik, DTU
Lene Hansen, Institut for Geologi og Geoteknik, DTU

Niels Andersen og Jacob Kirkeskov, Vestsjællands Amt, deltog begge i et enkelt styregruppemøde.

Sammenfatning og konklusioner

I starten af 1990erne rapporterede Geokinetics, Holland om de første in-situ jordrensningsanlæg til fjernelse af tungmetaller, som byggede på en elektrokemisk metode. Disse anlæg gav en rimelig succes, men de understregede også, at der var mange parametre, som skulle undersøges nærmere, inden rensningsforløbet med rimelighed kunne forudsiges. Efterfølgende blev hovedparten af det videre udviklingsarbejde, som de elektrokemiske metoder er blevet underlagt, udført i laboratorieskala. Omfanget af undersøgelser er steget gennem 90erne, idet der fra ganske få grupper i starten af 90erne nu er mere end 60 grupper verden over, som arbejder med forskellige aspekter indenfor elektrokemisk jordrensning.

Fælles for alle elektrokemiske jordrensningsmetoder er, at de bygger på de transportprocesser, som opnås ved at påtrykke jorden et elektrisk felt. Dette kan anvendes til at fjerne tungmetaller fra forurenede jord, idet den elektriske strøm, modsat et hydraulisk flow, hovedsagelig vil passere jorden i de fine porer, og det er netop her, hvor tungmetallerne adsorberer i størst udstrækning. Dette resulterer i, at elektrokemiske metoder er særlig velegnet til rensning af meget finkornede jorde.

Der har været brugt flere forskellige navne for processerne, men mest anvendt er elektrokinetisk jordrensning.

Under den elektrokemiske rensningsproces opkoncentreres tungmetallerne i væsker rundt om elektroderne, efterhånden som de fjernes fra jorden. Fra disse væsker kan tungmetallerne evt. genindvindes, f.eks. er det muligt ved elektrolyse af fælde Cu, Zn, Pb og Cd i metallisk form.

I Danmark er der blevet udviklet et specielt koncept, hvor elektrokinetisk jordrensning sammenkobles med elektrodialyseprocessen, og denne metode kaldes for elektrodialytisk jordrensning. I metoden anvendes der ionbyttermembraner til at adskille jorden fra de procesvæsker, hvori tungmetallerne bliver opkoncentreret under rensningsprocessen. Ionbyttermembranerne sikrer, at den strømmængde, som sendes gennem jorden, bruges til at fjerne ioner fra jorden, således at der ikke spildes energi på at transportere ioner mellem procesvæskerne. Metoden er testet succesfuld i laboratorieskala på en række forskellige jorde og forureningstyper. En prototype på elektroder til et fuldskalaanlæg er blevet testet med succes.

Den elektrodialytiske jordrensningsmetode bør tilpasses hver enkelt sag for at opnå et godt rensningsforløb. Efter en karakteristik af jord og forureningstype vælges det, hvorvidt jorden skal forbehandles med et additiv eller ikke.

Ud over det meste af verden ligger der arealer, som er forurenede som følge af træimprægneringsindustri. Til træimprægnering har CCA-baserede midler (imprægneringsmidler indeholdende Cu, Cr og As) været de mest udbredte uorganiske salte. Alene i Danmark skønner Miljøstyrelsen, at der er 150 arealer, som har huset eller huser en træimprægneringsvirksomhed.

De elektrokemiske metoder kan ikke benyttes direkte til en jord forurenet med både Cu, Cr og As, idet de tre elementer ikke er mobile i det elektriske felt i de samme pH-intervaller. Derfor er det nødvendigt at tilsætte jorden et additiv, som kan mobilisere alle elementerne samtidig. I hosliggende rapport foreligger der resultater fra rensningseksperimenter fra tre forskellige træimprægneringsjorde. Eksperimenterne er udført i laboratorieceller (ca. 1 kg jord), i et lille pilotanlæg med 200 kg jord og i et pilotanlæg til ca. 8 ton jord.

Ammoniak blev ud fra teoretiske overvejelser valgt som additiv, idet ammoniaktilsætning til jorden vil sikre jorden en høj pH-værdi, hvor As er mobil. Cr er også mobil som Cr(VI), medens ammoniakken kan danne ladede amin-komplekser med Cr(III). Ammoniak kan også danne ladede amin-komplekser med Cu, således at Cu ikke fælder ud trods den høje pH i jorden. Derfor blev det vurderet, at ammoniak var et additiv, som kunne mobilisere Cu, Cr og As samtidig.

Ammoniak blev testet i laboratoriet til jord fra Collstrup, Stenholtvang. Cr-indholdet i Collstrupjorden var 160 mg/kg, hvilket er under jordkvalitetskriteriet på 500 mg Cr/kg. Derfor koncentreredes arbejdet med denne jord sig om Cu og As. Gennem laboratorieeksperimenter blev det fundet, at en 2,5% ammoniakopløsning var et brugbart additiv, idet As koncentrationen blev reduceret fra 900 mg/kg til 90 mg/kg samtidig med at Cu koncentrationen blev reduceret fra 830 mg/kg til ca. 300 mg/kg, hvor koncentrationen tilsyneladende stagnerede, men denne koncentration er også under jordkvalitetskriteriet på 500 mg Cu/kg. As-niveauet var ikke stagneret, og det tydede på, at As niveauet kunne reduceres yderligere. Det blev besluttet at anvende ammoniak som additiv til rensning af jord fra Collstrup/Stenholtvang i det lille pilotanlæg.

Jord fra Galgebakken/Sorø blev i starten af 1990'erne deponeret på KAVOs (Kommunale Affaldsselskaber Vestsjællands Område) losseplads ved Vemmelev. Det var planlagt, at jord fra Galgebakken skulle være underlagt en tilsvarende laboratorieundersøgelse som Collstrup/Stenholtvang og efterfølgende behandles i pilotanlægget, men der opstod et problem med at finde jord forurenet med As og Cr i depotet. Der blev udført flere prøvegravninger, som kun viste et lidt forhøjet Cu indhold i forhold til jordkvalitetskriteriet. Til sidst begyndte en systematisk tømning af depotet, med løbende målinger for Cu, Cr og As. I alt blev der fjernet 3900 m³ jord, som blev brugt til slutfaldning på lossepladsen.

I stedet for jord fra Galgebakken blev jord fra Dansk A-træ/Allerød behandlet i et stort pilotanlæg udlånt af KAVO. Valget faldt på jord fra Dansk A-træ/Allerød, idet en jordprøve udtaget derfra viste en ekstrem forurening med Cu 8780 mg/kg, Cr 8420 mg/kg og As 14.000 mg/kg. Jordtypen varierede fra Collstrup/Stenholtvang idet jorden havde et organisk indhold på næsten 10% mod kun knap 4% i Collstrup/Stenholtvang, og desuden var finfraktionen af jorden 49% mod 33% for Collstrup/Stenholtvang. Et laboratorieeksperiment med jord fra en anden Collstrup grund (i Køge) blev tillige udført. Denne jord har et meget højt karbonatindhold, 24%, i forhold til de to andre jorde, som har et karbonatindhold på under 1%. Med disse tre jorde kom undersøgelsen til at omhandle tre meget forskellige danske jordtyper.

Rensningseksperimenterne på de to jorde, Dansk A-træ og Collstrup/Køge, gav, trods deres tydelige forskelligheder, et ret entydigt billede. Cu blev fjernet tilfredsstillende. As lidt langsommere, men alligevel blev der fundet

reduktioner på totalt 46% fra den ekstremt forurenede Dansk A-træ og 60% fra Collstrup, Køge. I den førstnævnte blev den As mængde, som blev fjernet fulgt som funktion af tiden, og det kunne heraf ses, at der stadigvæk kom As ud af jorden med rimelig høj hastighed ved eksperimentets afslutning, men en så forurenede jord vil tage lang tid at rense. Desværre var det entydigt for de to jorde, at der kun blev fjernet ca. 3-4% Cr. Den Cr, som blev fjernet var fjernet mod anoden, og dvs. sandsynligvis som Cr(VI). Ammoniakken var ikke stærk nok til at mobilisere Cr(III) ved dannelse af amin-komplekser.

Tilsætning af andre reagenser til jord fra Dansk A-træ/Allerød sammen med ammoniakken blev testet i yderligere laboratorieeksperimenter. Det blev undersøgt, om en oxidation af Cr(III) til den mobile Cr(VI) var mulig ved at tilsætte brintperoxid til jorden, og eksperimentet viste en forøget mobilitet i forhold til ammoniak som reagens alene, men Cr var ikke tilstrækkelig mobil. Jorden fra Dansk A-træ har et meget højt indhold af organisk stof, og det er sandsynligt, at oxidationsmidlet er brugt op til at oxidere det inden Cr(III) oxideres. Det er muligt, at additivet kan bruges til jorde med et mindre indhold af organisk stof. Ammoniumcitrat med pH på 8 blev testet som additiv til Dansk A-træ. Ideen var, at citraten skulle kompleksbinde med Cr(III) og her var resultatet meget lovende. I løbet af kun 1 måned blev der fjernet 65% Cu, 33% Cr og 66% As fra den ekstremt forurenede jord. Der forestår nu en optimering af koncentration og pH for ammoniumcitrat som additiv til Dansk A-træ.

I et lille pilotanlæg (Megalab) hvor der skulle renses ca. 200 kg jord fra Collstrup/Stenholtvang, blev der udført rensning i to faser. I den første fase stod anlægget udendørs. Jorden blev her forbehandlet med 2,5% ammoniak ud fra de gode resultater, som var blevet fundet i laboratoriet. Første fase varede i 9 ½ måned. I den anden fase blev jorden gravet op og blandet godt op med koncentreret ammoniak. Anlægget blev af praktiske grunde flyttet indendørs i et stinkskab, og elektrodeafstanden blev reduceret fra 90 cm til 60 cm. Anden periode varede i knap 9 måneder. Rensningen i anden periode forløb meget bedre i anden periode end i den første. Hovedårsagen hertil vurderes at være den højere ammoniakkoncentration i jorden. I den første periode blev der fjernet 24 g Cu fra jorden mod 37 g Cu i den anden periode. Der blev fjernet ca. 25 g As i den første periode mod 35 g As i den anden. Jorden var ikke forurenede med Cr, men Cr koncentrationerne blev alligevel fulgt og det viste ikke uventet, på baggrund af laboratorieeksperimenterne, at der kun blev fjernet meget lidt Cr: 2,3 g i første fase og 1,4 g i anden fase. Slutkoncentrationen for Cu i jorden efter de to faser var 450 mg/kg og for As 630 mg/kg.

Det store pilotanlæg har på rapporteringstidspunktet kørt i 6 mdr. Pilotanlægget var 4 meter langt og 1,3 m bredt. Der var placeret 4 elektrodepar på den lange side af containeren, og hvert elektrodepar dækkede således ca. 1 m³ jord. I pilotanlægget var energiforbruget mellem 25 og 48 kWh/t jord, og der blev i alt fjernet ca. 430 g Cu. As koncentrationerne var tydeligt lavere (ca. 50%) ved katodeenhederne end i resten af jordvoluminet for de to elektrodepar, som kørte uden afbrydelser i de 6 mdr., men som det kunne forventes på baggrund af laboratorieeksperimenterne, var der ingen profildannelse for Cr. Anlægget kom aldrig til at køre optimalt, men der blev gjort flere værdifulde erfaringer, som vil blive indført i anlægget inden den næste rensningsfase opstartes.

De tre træimprægneringsjorde på hvilke, der blev udført rensningseksperimenter, var meget forskellige hvad angik jordtype. De

resultater, som blev fundet var tilsyneladende ikke afhængige af selve jordtypen men snarere af forureningens styrke – kraftig forurening medfører længere rensningstid. Det betyder, at det nu er rimeligt at fortsætte optimeringen på en træimprægneringsjord, idet resultaterne bør være generaliserbare til andre jordtyper.

På baggrund af de udførte forsøg foreslås følgende anlægsforbedringer: (I) Der bør være kortere afstand (max. 30 cm.) hvorover tungmetallerne skal transporteres i jorden, hvilket kan opnås ved at fjerne tungmetallerne løbende forskellige steder i jorden mellem elektroderne, (II) kontinuert fjernelse af tungmetaller fra elektrolytter bør foretages således at der, hvis der skulle opstå utætheder, ikke løber tungmetaller tilbage i jorden, (III) god forbehandling af jorden med reagens (sandsynligvis ammoniumcitrat i tilfælde af Cu, Cr og As), (IV) højere strømtæthed end der blev benyttet i det store pilotanlæg, det vurderes at ca. 3-4 A/m² vil være passende, medens der i det store pilotanlæg blev rensset med 0,3 til 0,5 A/m² og (V) tæt overdækning af jord for at undgå fordampning af ammoniak og mindske forbruget.

Når anlægget forbedres på foreslåede punkter, vurderes det, at det vil være muligt at rense en træimprægneringsjord med ca. 3000 mg/kg af hver af de tre elementer på 6 mdr. med en strømtæthed på 3 A/m². Spændingen skønnes, ved denne strømtæthed og ved god tilledning af reagens, at ligge på ca. 20 V, hvilket svarer til et effektforbrug på 259 kWh/m³. Med en massefylde på 1,6 ton/m³ svarer det til 160 kWh/ton.

Summary and conclusions

Dette afsnit skal konsekvensrettes i forhold til det danske resumé. In the early 1990s the first in-situ soil remediation plants based on the electrokinetic phenomenon was reported by Geokinetics, The Netherlands. The remediation success was quite good in these first plants, but the results underlined that it was necessary to do more detailed investigations to predict the progress of the action better. After these first in-situ plants most research has been carried out in laboratory scale. An increasing number of researchers are working in the field. From only a few teams in the beginning of the 1990s there are now more than 55 teams working with different aspects of electrochemical soil remediation.

Electrochemical soil remediation methods are based on the transport processes that occur when an electric current is passed through a soil. The electric current tends to pass the soil in the micropores due to the lower resistance here and this means that the current is acting exactly where the heavy metals are mainly adsorbed in the soil. Thus the electrochemical methods are especially suitable for fine-grained soils. Different names are used for these electrochemical techniques but the most common is electrokinetic soil remediation.

During the electrochemical soil remediation processes the heavy metals are concentrated in electrolyte solutions in which the electrodes are placed. It is possible to reuse the heavy metals from these solutions by different techniques. In the case of e.g. Cu, Zn, Pb and Cd electroprecipitation in metallic form can be done.

In Denmark a special concept for electrochemical soil remediation has been developed, in which the electrokinetic method is combined to the process of electro dialysis. Ion exchange membranes are used to separate the soil and solutions where the heavy metals are concentrated. This means that current will not be wasted in carrying harmless ions from one electrode compartment to the other, but the current will carry ions out from the soil only. The electro dialytic soil remediation method has shown its feasibility in laboratory scale to remediate different soil and pollution types, and electrode units for a full-scale plant has been developed and tested with success in a pilot plant.

It has been found that it is beneficial to characterize the soil and the pollution type in each case and on basis of this characterization it is chosen whether the soil should be pretreated with an enhancement solution prior to the electro dialytic treatment.

Many sites worldwide are polluted from wood preservation plants and the combination of inorganic salts most wide spread for wood preservation is CCA (Cu, Cr and As), which are also the pollutants that are found in the soil polluted from the process. Miljøstyrelsen amounts the number of wood preservation sites to 150 in Denmark alone.

The electrochemical soil remediation methods cannot be used directly to treat soils polluted with Cu, Cr and As at the same time, because the three elements

are not mobile in the electric field in the same range of pH. Thus it is necessary to add an enhancement solution to the soil in order to remediate it.

Miljøstyrelsen supported an investigation where an enhancement solution to a soil from the former Collstrup wood preservation plant in Stenholtvang, Hillerød, should be found. Besides this, a 4 m³ pilot plant, in which soil from the former impregnation plant Galgebakken in Sorø should be remediated, was supported by KAVO. The soil from Galgebakken was deposited at the landfill of KAVO in Vemmelev in the beginning of the 1990s.

From theoretical considerations it was decided to test ammonia as enhancement solution. The ammonia ensures a high pH in the soil which mobilizes As. Cr(VI) is mobile at high pH, too, and in the case of Cr(III) ammonia can form amin-complexes that carries a charge and is thus mobile. Amine-complexes will also be formed with Cu preventing Cu precipitation, even at high pH values.

Ammonia was tested as enhancement solution for Collstrup/Stenholtvang in laboratory scale. The Cr concentration in the soil was 160 mg/kg that corresponds to a class 2 soil and thus the work was concentrated on Cu and As. It was found that a 2,5% ammonia solution was a useful enhancement solution. The As concentration in the soil was reduced from 900 mg/kg to 90 mg/kg and the Cu concentration was reduced from 830 mg/kg to about 300 mg/kg where the Cu concentration stabilized. This concentration of 300 mg Cu/kg is less than the target value of 500 mg Cu/kg. The concentration profiles of As did not show any tendency that the final obtainable level of As had been reached and it was decided to use ammonia as enhancement solution in the next phase of the project, which was remediation of about 200 kg soil from Collstrup/Stenholtvang.

While the laboratory investigation was carried out with the soil from Collstrup/ Stenholtvang it had been planned that a similar investigation with soil from Galgebakken should have been made. Meanwhile a problem finding Galgebakke soil polluted with Cu, Cr and As in the landfill arised. Several investigations in different depths were made, but it was found that the soil only contained Cu in slightly increased concentrations compared to the target level. Finally it was decided to remove the soil from the landfill and use it as cover soil for an other part of the landfill. A total of 3900 m³ soil was removed. During this work continuously monitoring of Cu, Cr and As concentrations were made. Neither of the soil samples contained Cr and As in concentrations that exceeded the class 3 level and thus no Galgebakke soil was found for the pilot plant.

KAVO kindly allowed that the pilot plant was used for remediation of another wood preservation soil. To make the test valuable for comparison, the soil type should differ from Collstrup/Stenholtvang and it should be polluted with As and Cu as well as Cr. Soil from Dansk A-træ in Allerød was chosen. A sample from this site was extremely polluted with Cu 8780 mg/kg, Cr 8420 mg/kg and As 14,000 mg/kg. The soil varied from Collstrup/Stenholtvang in a high organic content and a fine fraction of 49% compared to 33% for Collstrup/Stenholtvang.

It was decided to do laboratory experiments on a third soil, too. This soil should be rich in carbonates, which neither of the first two soils were. Collstrup/Køge was chosen because the carbonate content in this soil was 24%

and it was polluted with all three elements. The investigation did now cover three very different Danish soil types.

The remediation experiments with the soil from Dansk A-træ and Collstrup/Køge did show similar results even though they were so different in soil type. Cu was removed well from both soils. The removal of As was slower, but a total reduction of 46% from the extremely polluted Dansk A-træ and 60% from Collstrup/Køge, was obtained. In the experiment with Dansk A-træ the removal of As was measured as a function of time and it was seen, that at the time the experiment was ended As still was removed at an acceptable rate. Unfortunately Cr had not been removed to more than 3-4% in both soils. The small amount of Cr that had been removed was found in the anode compartment and Cr-amine complexes should have been found at the cathode. The ammonia was thus not an enhancement solution that could be used for remediation of soils polluted with Cr(III).

Addition of a combination of ammonia and H_2O_2 to the soil from Dansk A-træ was tested as enhancement solution to oxidize Cr(III) in order to mobilize it. More Cr was removed than in the case with ammonia alone and in the soil slice next to the anode 30% Cr was removed but in the rest of the soil, the concentration level was in the same range as initially. This result must be linked to the fact that this soil was very rich in organics and instead of oxidizing Cr(III) the enhancement solution could have oxidized the organic matter. The enhancement solution might be useful for soils with less organic matter.

Ammonium citrate with a pH of 8 was tested as enhancement solution for soil from Dansk A-træ, too, and the result was very promising. In an experiment of only one month 65% Cu, 33% Cr and 66% As was removed from this extremely polluted soil sample. Still optimisation of the ammonia citrate concentration and pH should be carried out.

In the small plant for remediation of 200 kg soil (Megalab) the remediation was carried out in two steps. In the first step the plant was situated outdoors and the soil was pre-treated with 2.5% ammonia solution. The duration of this step was 9 ½ month. For the second step the soil was digged up from the plant and mixed well with a concentrated ammonia solution. The plant was moved indoor and the distance between the electrodes was reduced from 90 cm to 60 cm. The duration of second step was 9 month. The progress of the remediation was much better in the second step than in the first. The main reason for this is expected to be the higher ammonia concentration in the soil in the second step. In the first step a total of 24 g Cu and 30 g As was removed from the soil whereas in the second step 37 g Cu was removed and xx g As was removed. The soil was a class 2 soil according to Cr but still the Cr concentrations was measured. Not surprisingly, after knowing the laboratory results, only little Cr was removed, and it was removed as anions. The final concentrations in the soil after the two steps of the remediation were 450 mg Cu/kg and 630 mg As/kg.

The large pilot plant for about 8 tonne of soil has lasted 6 month at the time of this report. The pilot plant was 4 meter long and 1.3 meter wide. Four pairs of electrode units were placed in the soil and thus each pair of electrode covered about 1 m³ of soil. The energy consumption in the pilot plant varied between 25 kWh/t and 48 kWh/t and a total of 430 g Cu was removed.

Soil was sampled for this investigation from three wood preservation sites. The soil types varied considerably but this had no influence on the remediation results. The main parameter of importance was found to be the pollution level – high pollution, longer remediation time. This means that the optimization from now can be done with one soil, because it should be possible to generalize the results to other soils.

The trial of pilot plants were not optimal but several inputs to improve the plant for the next trial was found:

- (I) the heavy metals should not be transported about 1 meter in the soil, they should be collected in the soil in-between the electrodes to decrease the duration of the action
- (II) the heavy metals should be continuously removed from the electrolyte solutions to avoid heavy metals to be distributed back into the soil if the electrodes should leak
- (III) it must be ensured that all soil is mixed well with the enhancement solution
- (IV) the current density must be increased compared to the pilot plant, where 0.3 A/m^2 to 0.5 A/m^2 was applied, to about 3 A/m^2
- (V) the soil must be covered in order to avoid evaporation and loss of ammonia.

If these improvements are made the energy consumption is estimated to about 160 kWh for remediation of 1 tonne of soil polluted to a level of 3000 mg/kg of each of the elements.

1 Introduktion

Når en jord forurenes med tungmetaller, bindes disse generelt hårdt til jordpartiklerne. Der findes en række forskellige bindingstyper, og hvilke, der har afgørende betydning for tilbageholdelsen af et tungmetal i en specifik jord, varierer meget fra jordtype til jordtype og endvidere tungmetallerne imellem. Bindingstyperne er også under indflydelse af fysisk-kemiske forhold i jorden, så som f.eks. pH og redoxforhold. Tungmetalforurenede jorde er således meget komplekse medier at arbejde med, se f.eks. (Kjeldsen og Christensen, 1996). Når tungmetaller skal fjernes fra et forurenede jordvolumen, er det nødvendigt at bryde disse bindinger og adskille tungmetaller og jord.

I (Miljøstyrelsen, 1998) blev fire metoder til behandling af tungmetalforurenede jord diskuterede. Metoderne var stabilisering, jordvask/ekstraktion, phytooprensning, og elektrokemisk jordrensning.

Når stabilisering anvendes på et tungmetalforurenede areal, vil tungmetallerne ikke blive fjernet fra jordvolumenet, men de vil blive transformeret til en mere stabil form, således at de ikke udvaskes fra jorden. Efter jordvask/ekstraktion vil tungmetallerne oftest findes opkoncentreret i meget finkornet slam, som må deponeres. Ved phytooprensning optages tungmetallerne af planter, som høstes og fjernes fra arealet. Planterne kan enten brændes, hvorved tungmetallerne går over i asken, eller komposteres, så slutproduktet er en tungmetalholdig kompost eller aske, som skal deponeres. Ved elektrokemiske metoder fjernes tungmetallerne fra jorden ud i en separat væske, hvorfra de eventuelt kan genindvindes ved brug af forskellige teknikker.

Elektrokemiske jordrensningsmetoder har opnået stigende interesse gennem 1990'erne, dels på grund af de lovende resultater, som er opnået gennem laboratoriarbejde og dels på baggrund af de pilot/fuldskala tests som er blevet udført, om end det stadigvæk er få.

En af hovedforberne for de elektrokemiske metoder er, foruden det at tungmetallerne transformeres til en direkte genanvendelig form, at de er særlig egnede for finkornede aflejringer. Modsat et hydraulisk flow, som hovedsagelig løber i de største porer i en jord, vil den elektriske strøm løbe i de mindste porer, fordi der her er den laveste elektriske modstand. Det betyder, at den elektriske strøm løber netop der, hvor tungmetallerne sidder bundet i størst udstrækning.

Denne rapport omhandler elektrokemisk jordrensning og specielt en særlig type heraf, elektrodialytisk jordrensning. Sidstnævnte er en dansk metode, og principperne i disse forskellige elektrokemiske metoder beskrives først kort og resultaterne, som hidtil er opnået, opsummeres. Herefter vil resultaterne fra selve projektet "Videreudvikling af den elektrodialytiske jordrensningsmetode til rensning af jord forurenede fra træimprægneringsarealer" blive givet og diskuterede.

2 Elektrokinetisk og elektrodialytisk jordrensning

De elektrokemiske metoder elektrokinetisk jordrensning og elektrodialytisk jordrensning er baseret på de elektrokinetiske fænomener, som opstår, når der sendes en elektrisk strøm gennem jord.

2.1 Elektrokinetiske fænomener

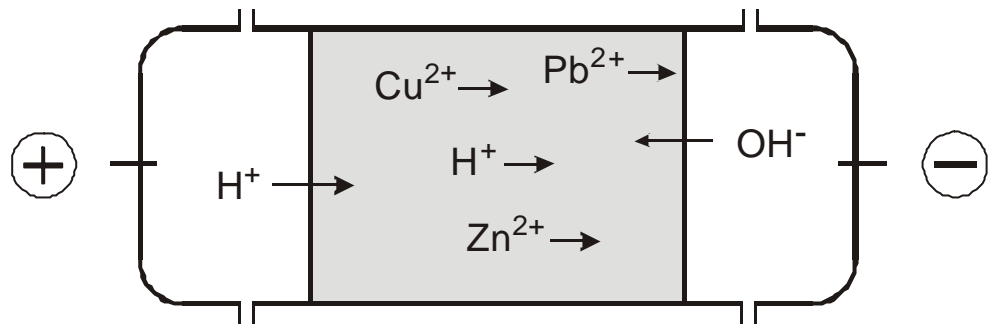
I metalliske ledere bliver elektrisk strøm båret af elektroner, men når strømmen ledes gennem væsker, så er det derimod ioner, som er ladningsbærere. Positive ioner (kationer) vil blive transporteret mod den negative elektrode (katoden) og negative ioner (anioner) vil blive transporteret mod den positive elektrode (anoden). Denne bevægelse af ioner i en væskefase i et påtrykt elektrisk felt kaldes for elektromigration. Når elektroderne sænkes ned i en væske, vil elektrodeprocesser omdanne den elektronbårne strøm i den metalliske leder til strøm båret af ioner i væsken. Det er en meget bred vifte af elektrodeprocesser, som kan forekomme afhængig af ioner i væsken, spændingsforskel m.m. For elektrokemisk jordrensning resulterer de væsentligste elektrodeprocesser dog i en pH-sænkning ved anoden og en pH-stigning ved katoden, se f.eks. (Acar, 1993).

Når en jord påtrykkes et elektrisk felt vil den elektriske strøm blive båret af elektromigrerende ioner i væskefasen, og hvis der i jordvæsken er tungmetaller, vil disse bevæge sig mod elektroderne, hvor de opkoncentreres, og det er netop på denne måde, at jordrensningen forløber.

I tillæg til elektromigrationen vil der også i jorden foregå et væskeflow i jorden i retning fra anode mod katode. Denne væskestrøm kaldes elektroosmose, og den kan være med til at fjerne de tungmetaller, som ligger opløst i væskefasen. Væskestrømmen kan også benyttes til at lede forskellige additiver, der kan være med til at bryde de bindinger, som fastholder tungmetallerne til jordpartiklerne, ind i selv de fineste porer i den forurenede jord.

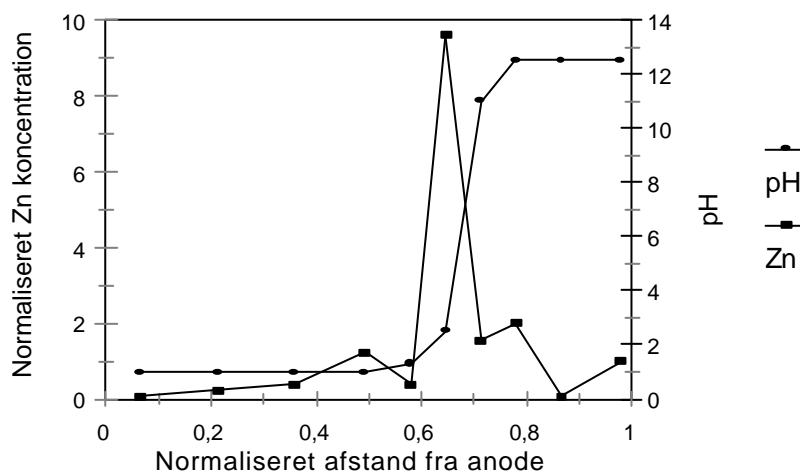
2.2 Elektrokinetisk jordrensning

Princippet for elektrokinetisk jordrensning er vist på figur 2.1. Figuren illustrerer en laboratoriecelle, som er inddelt i tre kamre. Den tungmetalforurenede jord er placeret i det midterste, og i hvert af de to yderste kamre er der placeret en elektrode, og der cirkuleres en elektrolyt rundt i kammeret. Når rensningen er fuldført, vil tungmetallerne være at finde i disse væsker.



Figur 2.1: Princippet for elektrokinetisk jordrensning

Når den elektriske strøm påtrykkes, vil de frie ioner i jorden blive transporteret mod en af elektroderne alt efter ladning. Yderligere vil der fra anodesiden, forekomme en forsuring af jorden, fordi der produceres H^+ -ioner på overfladen af anoden, og disse H^+ -ioner vil blive transporteret ind i jorden af strømmen. På tilsvarende måde vil der produceres OH^- -ioner på overfladen af katoden, og de vil blive transporteret ind i jorden fra den anden side. Herved opbygges der et pH-profil i jorden, hvor pH er lav fra anodeenden og høj fra katodeenden. Generelt vil tungmetaller som Cu, Zn, Pb og Cd desorbere under sure forhold og adsorbere til jordpartiklerne ved højere pH-værdier. Der hvor de to fronter mødes, er der en stor pH-ændring indenfor en lille afstand. På figur 2.2 vises et sådant pH-profil. Figuren er taget fra en af de tidligste publikationer (Probstein, 1993) hvor det aktuelt handlede om at fjerne Zn fra kaolinit, og den viser, at der udløses et problem, hvis pH får lov til at udvikle sig på denne måde. Når pH sænkes i jorden fra anodesiden desorberes Zn og fjernes fint i retningen mod katoden, men der hvor jordens pH igen bliver neutral udfælder og adsorberer Zn til jorden, bliver immobil. Den Zn mængde som er fjernet fra anodesiden af jorden akkumuleres således i pH-springet. Hovedformålet med at få Zn ud i katodekammeret er altså ikke løst.



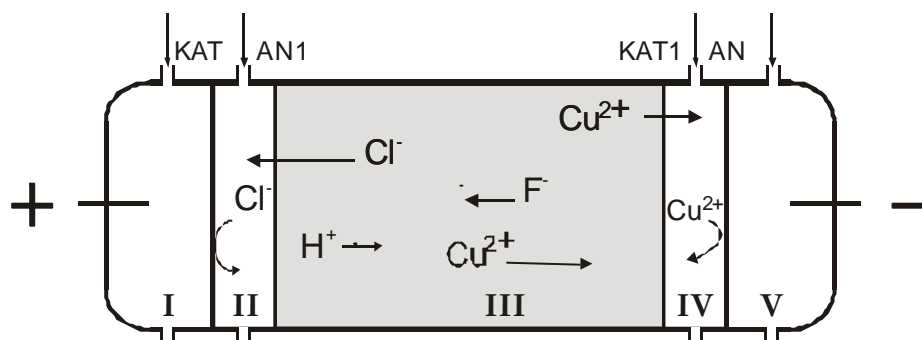
Figur 2.2: Udvikling af pH og Zn koncentrationsprofil i jorden ved uoptimeret elektrokinetisk jordrensning (Efter Probstein, 1993)

Ud fra de tidlige resultater, som det ovenfor nævnte eksempel, blev det klart, at det var nødvendigt at forhindre udviklingen af den basiske front i jorden. Dette gøres typisk ved at tilsætte syre kontinuerligt til væsken i katodekammeret. På Danmarks Tekniske Universitet er processen yderligere optimeret, og den danske metode kaldes elektrodialytisk jordrensning

2.3 Elektrodialytisk Jordrensning

I elektrodialyse-processer er den mest centrale ting ionbyttermembraner – anionbyttermembraner (AN), som kun tillader passage af anioner og kationbyttermembraner (KAT), som kun tillader passage af kationer. I ionbyttermembraner er væggene i porerne ladede og for at opveje dette vil der i porevæsken være en tilsvarende ladning fordelt på frie ioner. Det betyder at ionerne i porevæsken kun kan udbyttes med andre ioner af samme ladning.

Der benyttes et system på op til fire ionbyttermembraner. Der placeres en anionbyttermembran (AN1) for enden af jorden i anodesiden og der placeres en kationbyttermembran (KAT1) for enden af jorden mod katodesiden, se figur 2.3.



Figur 2.3: Princippet i elektrodialytisk jordrensning (AN = anionbyttermembran, KAT = kationbyttermembran)

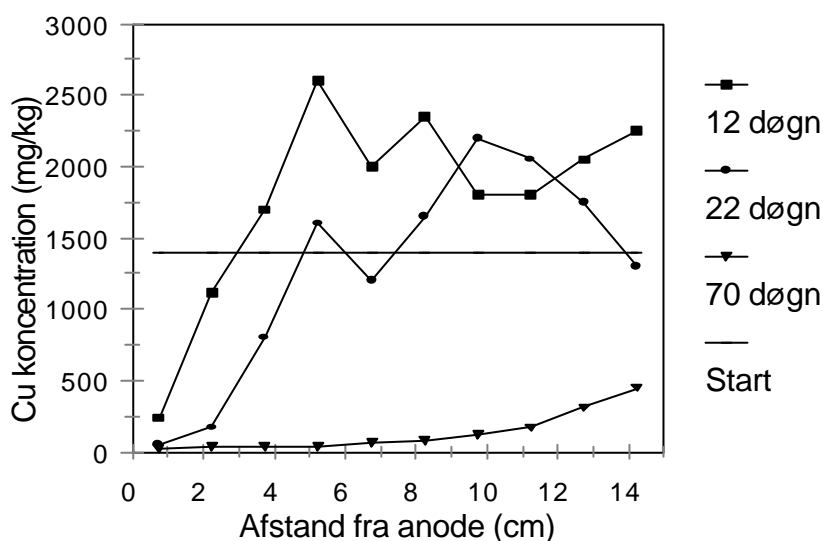
Dette sæt af de inderste ionbyttermembraner (AN1 og KAT1) i elektrodialytisk jordrensning har flere formål: (a) at forhindre den basiske front i at udvikle sig ind gennem jorden og (b) at øge den del af strømmen, som går til at fjerne tungmetaller. Ionbyttermembranerne forhindrer transport gennem jorden af harmløse ioner fra elektrolytterne som cirkuleres i kammer (II) og (IV), f.eks. Na^+ fra kammer (II) gennem jorden til kammer (IV). Det betyder, at strømmen kun bliver brugt til at transportere ioner, som oprindeligt kommer fra jorden. Ionbyttermembranerne betyder i praksis, at den slutkoncentration af tungmetaller i jorden som kan opnås efter rensning, er lavere for elektrodialytisk jordrensning end for elektrokinetisk jordrensning, fordi der ikke er konkurrence mellem de meget mobile ioner fra elektrolytterne og tungmetalionerne i jorden (Hansen et al, 1997).

På trods af AN1 vil jorden blive forsuret fra anodesiden. Denne forsurening skyldes egenskaber ved anionbyttermembranen, som gør at den splitter vand

til H^+ og OH^- . Mekanismerne bag denne vandsplitning er ikke undersøgt til bunds, men vandsplitningen er også fundet indenfor andre anvendelsesområder for anionbyttermembraner. Brintionerne vil af strømmen blive ført gennem jorden, medens hydroxylionerne vil blive transporteret ud i kammer (II) (Ottosen et al., 2000).

Det yderste sæt af ionbyttermembraner skal sikre, at elektrodeprocesserne kan styres. De kationer, som er fjernet fra jorden kan ikke komme til at indgå i elektrodeprocessen på katoden pga. AN_2 . Det betyder, at f.eks. Cu ikke kan komme til at udfælde på katoden, og få denne til at vokse ukontrolleret. I den modsatte ende forhindres anionerne fra jorden i at komme ud til anoden af KAT2. Dette er hensigtsmæssigt i nogle tilfælde, f.eks. hvis jorden indeholder F^- idet denne ion vil vandre mod anoden, hvor der vil dannes flussyre som ødelægger anoden. Fluor har f.eks. været benyttet under træimprægning. I hver enkelt sag vurderes det, hvorvidt alle fire membraner er nødvendige.

På figur 2.4 vises Cu-koncentrationsprofiler i jordkammeret til tre forskellige tidspunkter under rensningen. Det ses, at Cu fjernes fra anodesiden mod katodesiden. Den Cu, som er fjernet fra de første skiver akkumulerer i de efterfølgende skiver, og hvor langt ind i jorden Cu er fjernet, er bestemt af hvor langt den sure front er nået, fordi Cu kun er mobil i den sure del af jorden. Når den sure front er nået igennem jorden, er hele voluminet rent. I det aktuelle tilfælde var det efter 70 døgn. I modsætning til det resultat, som blev vist på figur 2.2, med elektrokinetisk rensning, blev alt Cu transporteret ud i væsken ved katoden i denne opstilling.



Figur 2.4: Cu profiler i jorden under elektrodialytisk rensning (efter Ottosen et al., 1997)

2.4 Genindvinding af tungmetaller

Under den elektrokinetiske og elektrodialytiske rensningsproces vil tungmetaller blive opkoncentreret i elektrolytopløsningerne i opkoncentringskammerne. Fra disse opløsninger kan tungmetallerne genindvindes ved brug af forskellige teknikker.

Elektrolyseprocessen kan bruges til at fælde f.eks. Cu, Zn, Pb og Cd som metal på en katode. På figur 2.5 vises Cu-klumper, som er udfældet ved

elektrolyse fra elektrolytvæsker. Kobberet er oprindeligt blevet fjernet fra en forurenet jord med den elektrodialytiske proces.



Figur 2.5: Metallisk kobber udfældet ved elektrolyse af elektrolytter fra opkoncentreringskammer.

3 Tilpasning af elektrokemiske metoder

Siden starten af 1990'erne, hvor de første fuldskalaanlæg med elektrokemisk jordrensning blev rapporteret, (Lageman, 1993) har der været en periode, hvor hovedparten af forsøgene er udført i laboratoriet. Dette skyldes sandsynligvis, at de første in-situ resultater var meget varierende, og lå til grund for erkendelsen af, at metoden bør/skal tilpasses hver enkelt sag. I de seneste år er hovedvægten af arbejdet med at udvikle de elektrokemiske metoder således foregået i laboratorieskala, hvor der er blevet arbejdet med at optimere metoderne.

3.1 Forskelle mellem tungmetaller

De fleste tungmetaller så som Cu, Pb og Zn frigives fra jordpartiklerne i øget grad, hvis pH i jorden sænkes. Generelt gælder, at Zn vil frigives ved et højere pH end Cu, som igen vil frigives ved et højere pH end Pb. Når disse tungmetaller er blevet frigivet som resultat af en pH-sænkning, vil de i overvejende grad vandre mod katoden som kationer. Cr opfører sig anderledes, idet oxidationstrinnet for Cr er bestemmende for, om Cr vil vandre mod katoden eller anoden, idet Cr(III) hovedsagelig findes som kationer medens Cr(VI) hovedsagelig findes i negative forbindelser.

For As er oxidationstrinnet er bestemmende for, hvorvidt elementet er mobilt under sure eller basiske forhold. Det kan være nødvendigt at tilføre jorden et additiv hvis As findes som As(VI) – enten et additiv som reducerer As(VI) til As(III) som er mest mobil under sure forhold, eller et additiv, som sikrer høj pH i jorden.

Også for Hg-forurenede jorde er det ikke nødvendigvis nok blot at påtrykke jorden et elektrisk felt, idet Hg ofte findes på metallisk form i jorden, og det metalliske Hg skal oxideres, inden det er mobilt i det elektriske felt. En sænkning af pH kan være med til at opløse en mindre mængde af metallisk Hg, men det er en meget langsom proces (Thöeming et al. 2000). For at oxidere metallisk Hg, kan jorden eventuelt løbende tilsættes hypochlorit, som under en ekstraktionsproces er vist meget effektiv til mobilisering af Hg fra forurenede jord (Thöeming et al. 1998), men additivet er ikke testet i forbindelse med elektrodialytisk/elektrokinetisk jordrensning.

En optimering af rensningsprocessen på baggrund af sammensætningen af de tungmetaller, som jorden er forurenede med, er således nødvendigt, for at opnå et godt rensningsresultat, idet der er tilfælde, hvor det er nødvendigt at tilsætte jorden et additiv.

3.2 Jordparametre med betydning for elektrokemisk rensning

I tabel 3.1 er der en kort oversigt over de jordparametre, som har en generel betydning for tungmetallernes opførsel i en jord. Parametrenes betydning for den elektrokemiske rensningsproces er angivet.

Jordparameter	Betydning for rensningsprocessen
Jordens finfraktion	Det er hovedsagelig i jordens finfraktion, at tungmetallerne bindes. Det er nødvendigt at metoderne kan bryde disse bindinger, for at opnå en god rensningsproces. De fleste laboratorieeksperimenter, som er udført med elektrokinetisk jordrensning, er udført med rensning af lerarten kaolinit, som forinden er blevet forurenede med tungmetaller i laboratoriet. I disse eksperimenter er der opnået gode rensningsresultater, f.eks. fjernelse af 75-95% Pb (startniveau 118-145 mg/kg) (Hamed et al. 1991), 92-100% Cd (start 112 mg/kg) (Acar et al, 1994) og 85-100% Cd, Co, Ni, Sr (start mellem 395 og 1084 mg/kg) (Pamucku et al, 1992). Også fjernelse af Sr fra en anden lerart Na-montmorillonite er vist (Pamucku og Wittle, 1992). Trods det, at de resultater, som er opnået med disse rene lerarter, ikke kan overføres direkte til rensning af inhomogene jordvoluminer, er resultaterne alligevel af betydning, fordi de understreger, at metoderne kan anvendes i de mest finkornede jorde. (Jensen, 2000) lavede en sammenlignende undersøgelse af elektrodialytisk rensning af forskellige danske Pb forurenede jorde og fandt en sammenhæng mellem rensningens hastighed og lerindholdet, idet højt lerindhold gav hurtigst rensning.
Organisk indhold	Tungmetaller binder generelt hårdt til den organiske fraktion af jorden. Der er ikke udført nogen systematiske undersøgelser af, hvordan det organiske indhold influerer på en elektrokemisk rensning, men der er f.eks. med den elektrodialytiske metode rensset jord, med organisk indhold på ca. 3%, fra 1400 mg Cu /kg ned til et niveau på <10 mg Cu/kg (Ottosen et al., 1997), så bindingerne til det organiske stof kan brydes. (Jensen, 2000) fandt, at der ikke var nogen sammenhæng mellem det organiske indhold i en jord og rensningshastigheden for Pb forurenede jorde.
Kalkindhold	I kalkholdige jorde reagerer tungmetallerne med kalken. Cu kan f.eks. danne kobberkarbonat. Yderligere har kalkindholdet stor betydning for jordens bufferkapacitet, dvs. at i kalkholdige jorde vil den sure front fra anodesiden udvikles langsomt, og dermed vil rensningsprocessen foregå langsommere. Ellers har kalkindholdet ikke vist sig at have nogen begrænsende effekt på hvilket slutniveau, der kan renses til (Hansen et al., 1997)
Bygningsaffald	Bygningsaffald er almindeligt på nedlagte industrigrunde, og delene vil influere det elektriske felt under elektrokemisk rensning. Metalliske dele vil kortsutte rensningen, fordi den elektriske modstand i metallet er mindre end i jorden, og derfor vil strømmen tendere til at løbe i metallet (Lageman, 1993). Beton har i sig selv et højt pH, og fordi strømmen gerne løber gennem betonen er der risiko for, at tungmetallerne vil akkumulere i betonen pga. den høje pH værdi (Eriksson, 1999). Mursten influerer tilsyneladende ikke rensningen (Eriksson, 1999).

Tabel 3.1: Centrale parametre for tungmetalltilbageholdelse i en forurenede jord og deres betydning for elektrokemisk rensning

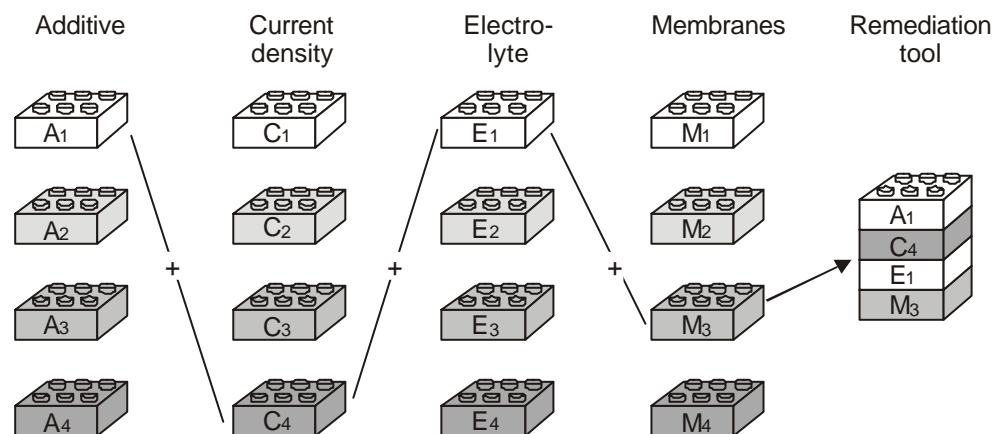
I en specifik sag, er det meget afgørende at undersøge jordens bufferkapacitet. Hvis jorden f.eks. har et højt kalkindhold, så kan det være fordelagtigt at tilsætte en kompleksbinder til jorden, som muliggør en mobilisering af den

aktuelle forurening ved et højt pH. På den måde undgås en opløsning af kalken, og det er hensigtsmæssigt, fordi der ellers vil blive spildt meget strøm på at transportere harmløse Ca^{2+} ud fra jorden.

Et eksempel på en sag, hvor en kompleksbinder er hensigtsmæssig er beskrevet i (Ottosen et al., 1998). Her drejer det sig om en jord forurenet med Cu fra kabelproduktion (20.000 mg/kg) med et kalkindhold på 11%. Der blev udført to eksperimenter, som varierede ved, at jorden i det ene eksperiment blev tilsat 2,5% ammoniak, hvor i mod det andet eksperiment blev udført uden ammoniaktilsætning. I eksperimentet med ammoniak var der efter 21 døgn fjernet 77% Cu, medens der i eksperimentet uden ammoniak ikke var blevet fjernet Cu fra jorden totalt set efter 26 døgn. I denne sag var ammoniaktilsætning til jorden altså forskellen mellem succes og fiasko. En jords bufferkapacitet er den mest betydende jordparameter, og jorde med en høj bufferkapacitet kan i de fleste tilfælde med fordel tilsættes et additiv, som kan mobilisere tungmetallet under neutrale til basiske forhold.

Hvis en jord indeholder større mængder af bygningsaffald, bør disse sorteres fra inden rensningen.

Fordi det er så væsentligt at vælge de rigtige rensningsparametre (additiv, strømstyrke, elektrolytter i elektrode- og opkoncentreringskamre samt membrantype) for jorde, som skal renses med den elektrodialytiske metode, er der på DTU blevet lavet en rutine, hvor jorden først karakteriseres mht. nogle nøgleparametre. På baggrund heraf vælges det, hvorvidt jorden skal tilsættes additiv og i bekræftende fald hvilket. Når additivet er valgt, er det vigtigt at have væsker i elektrodekammerne, som virker godt sammen med additivet. Endelig skal der vælges membraner ud fra elektrolytter og additiver, og de elektriske parametre som strømstyrke skal optimeres til det aktuelle system, se figur 3.1.



Figur 3.1: Valg af rensningsværktøj til specifik jord

3.3 Forhold af betydning for rensningshastigheden

Forhold, som spiller ind på rensningshastigheden, ud over jordtype eller tungmetal, er startkoncentrationen og det ønskede oprensningsniveau, størrelsen af det elektriske felt og jordtemperaturen.

Jo mere forurennet en jord er, jo længere kan rensningsprocessen forventes at vare. I en meget forurennet jord vil der være en øget strømmængde, som bæres af tungmetalioner i forhold til i en mindre forurennet jord, men den strømmængde, som skal til for at nå ned på de ønskede koncentrationer i en meget forurennet jord, er totalt set større.

Sammenhængen mellem strømtætheden i jorden og rensningshastigheden er næsten lineær indenfor et bestemt interval. Den nedre grænse bestemmes af størrelsen af den mindste kraft, som kan få tungmetalionerne til at flytte sig. Den øvre grænse for intervallet bestemmes for elektrokinetisk jordrensning af ionernes maksimale hastighed, men for elektrodialytisk jordrensning er det forholdene (strømtæthed, mængde og sammensætning af kationer) ved kationbyttermembranen, som er bestemmende. En tommelfingerregel er, at strømtætheden ikke bør overskride $0,5 \text{ mA/cm}^2$ i systemer, hvor der ikke bruges additiver i jorden (Ottosen, 2000B).

Temperaturen har betydning for rensningshastigheden. Der er endnu ikke udført nogen systematisk undersøgelse omkring emnet, men (Kristensen, 1999) og (Krause et al, 1995) nåede begge frem til den konklusion, at en øget temperatur kunne afkorte rensningstiden (den højeste temperatur i undersøgelserne var 40°C).

Hvis jorden bundfryser, vil rensningsprocessen uden tvivl gå i stå. Imidlertid lader det til, at blot det, at der løber en strøm gennem jorden, forhindrer den i at fryse. På DTU har der været eksperimenteret med en udendørs opstilling, og i den var jorden ikke frosset selvom lufttemperaturen var under frysepunktet i omkring to uger (Hansen et al, 1998).

4 Erfaringer med elektrokemisk jordrensning

De fleste erfaringer med de elektrokemiske jordrensningsmetoder er opnået ud fra laboratorieeksperimenter. Kun få pilot- og fuldskala anlæg har været testet. Blandt de ca. 60 grupper verden over, som arbejder med elektrokemisk jordrensning er der dannet et netværk, og dette netværk har en fælles litteraturliste (som kan fås ved henvendelse til Lisbeth M. Ottosen på igglo@pop.dtu.dk). Et udpluk af resultater, indenfor først elektrokinetisk jordrensning og derefter elektrodialytisk jordrensning gives i det følgende.

4.1 Erfaringer med elektrokinetisk jordrensning

Hovedparten af de laboratorieresultater, som er blevet publiceret med elektrokinetisk jordrensning, har været rensning af kaolinit, som er blevet forurenede i laboratoriet, umiddelbart før rensningseksperimenterne blev udført. En del resultater er også publiceret med andre typer jorde. For sådanne jorde opnås der næsten altid en rensningsprocent på 95-100% uanset hvilket tungmetal, det drejer sig om. Disse altid gode resultater opnås, dels fordi tungmetallerne er mobile fra starten af eksperimentet, idet de ikke har nået at binde til mineralerne, og dels fordi jorden bestod af meget få eller måske endda kun en mineraltype.

I tabel 4.1 gives der eksempler på resultater for elektrokinetisk rensning af jordprøver, som er taget på forurenede arealer. Resultaterne fra laboratorieforurenede prøver er udeladt, fordi de alligevel kun vanskeligt kan relateres til rigtige rensningsproblematikker.

	Start konc. (mg/kg)	Fjernet (%)	Jordtype	Forureningens oprindelse	Additiv	Kilde
As	1760	100	Leret sand		Na-hypochlorit	Le Hécho et al. 1998
Cd	319	90	Leret sand			Lageman et al. 1989
Cr	221	91	Leret sand			Lageman et al. 1989
Cu	570	91	Leret sand			Lageman et al. 1989
Hg	334 250	67 45	Leret sand Leret sand, 11% org.		Jodkrystaller	Lageman et al. 1989 Cox et al. 1996
Ni	227 56	85 91	Leret sand Flodslam			Lageman et al. 1989 Lageman et al. 1989
Pb	638	64	Leret sand			Lageman et al. 1989
Zn	937 901 1875	81 94 72	Leret sand Flodslam Mix af sand og slam			Lageman et al. 1989 Lageman et al. 1989 Kahn et al 1994

Tabel 4.1: Resultater opnået i laboratoriet med elektrokinetisk rensning af jordprøver, som er blevet udtaget på forurenede arealer.

I starten af 90'erne blev der af Geokinetics, med R. Lageman i spidsen, udført fire in-situ rensningsprojekter. På baggrund af disse projekter blev opstillet nogle tommelfingerregler til, hvornår en on-site løsning er at foretrække frem for in-situ: (I) hvis forureningen ikke kan bringes på opløst form ved pH værdier på 4-5, (II) hvis jorden indeholder større mængder af metalliske eller isolerende dele, eller (III) hvis forureningen ligger i jorden som store udfældninger eller på fast form, som f.eks. malingsrester. I (Lageman, 1993) gives der en oversigt over de fire in-situ rensninger, og resultaterne herfra er sammenfattet i tabel 4.2 sammen med resultater fra andre to pilotanlæg.

	Start koncentration (mg/kg)	Slutværdier	Jordtype	Anlægsstørrelse (længde L, bredde B, dybde, D)	Energiforbrug (kWh/ton)	Kilde
Pb Cu	300-5000 500-1000	Reduceret med 70% Reduceret med 80%	Muld	70 m L, 3 m B	38	1
Zn	Middel 2410	Middel 1620 mg/kg	Lerjord	15 m L, 6 m B	160	1
As	Middel 110	Ikke angivet	Ler	To delarealer: 10 m L, 10 m B og 10 m L, 5 m B	Ikke angivet	1
Cd	2-74	<1 - 40	Jord/slam	70 m L, 40 m B	Ikke angivet	1
Cr(VI)	0,4-6890	Fjernet 200 g	Ikke angivet	3,5 m L, 3,5 m B 2-4 m D	Ikke angivet	2
Zn Cd	5200 800	Fjernet 36% Fjernet 31%	Søsediment	10 m ³ *	100	3

Tabel 4.2: Oversigt over rapporterede elektrokinetiske in-situ projekter samt *on-site pilotanlæg (1) Lageman, 1993; 2) EPA, 1999; 3) Kubal et al. 2000)

Der er p.t. igen ved at blive opført forskellige pilotanlæg. F.eks. er et 2 m³ pilotanlæg ved at blive opført i Spanien (Bonilla et al. 1999), der udføres felttests i Tyskland (Haus et al, 1999) hvor formålet er at stabilisere et Cr forurenet areal ved at reducere Cr(VI) til Cr(III). Yderligere er der i Californien blevet bygget et demonstrationsanlæg, hvor der fokuseres på effektiviteten af den elektrokinetiske proces til fjernelse af tungmetaller fra et tidevandsareal (Wills et al. 1999). En søgning på internettet på elektrokinetisk jordrensning lader ane, at der foregår mere indenfor området, end der kan læses i videnskabelige publikationer, idet der er flere firmaer, som tilbyder at rense tungmetalforurenede arealer med elektrokinetik. Der er dog ingen af disse firmaer, som fremlægger nogen form for dokumentation for effektiviteten.

4.2 Erfaringer med elektrodialytisk jordrensning i laboratorie- og pilotskala

(I samarbejde med Rune D. Jespersen, AS Bioteknisk Jordrens, SOILREM)

I laboratorieskala er der på DTU opnået gode resultater med elektrodialytisk jordrensning. En oversigt med eksempler på nogle af resultaterne er givet i tabel 4.3.

	Start (mg/kg)	Slut (mg/kg)	Fjernet (%)	Jordtype	Forureningens oprindelse	Additiv	Kilde
As	900	90	90	Leret sand, kalkindhold < 0,1%	Træimprægnering	Ammoniak	1 og \square
Cr	330 7500	73 2500	78 33	Leret sand, kalkindhold < 0,1% Leret, 10% organisk stof	Træimprægnering Træimprægnering	Ammoniumcitrat	2 \square
Cu	2300	575	75	Leret sand, kalkindhold 3,5%	Kobbervelseværk	Ammoniak Salpetersyre	3
	1360	30	98	Leret sand, kalkindhold < 0,1%	Træimprægnering		4
	20000	1400	93	Sand, kalkindhold 11%	Kabelproduktion		5
	1680	504	70	Bundsediment fra sø	?	6	
	2980	450	85	Leret sand, kalkindhold 9%	Kabelproduktion	6	
	5400 830	110 300	98 64	Leret sand, kalkindhold < 0,1%	Kabelproduktion Træimprægnering	Ammoniak	6 1 og \square
Pb	830	330	60	Leret sand, kalkindhold 3,5%	Kobbervelseværk		3
	1190	95	92	Morænesilt, kalkindhold 0,5%	Skrotbearbejdning		7
	2060	270	87	Morænesand, kalkindhold 5%	Slam + industriaffald		7
	380	85	78	Leret sand, kalkindhold 9%	Kabelproduktion		6
Zn	2400	240	90	Leret sand, kalkindhold 3,5%	Kobbervelseværk		3
	1430	15	99	Sand	Batteriproduktion		6
	500	75	85	Moræneler	Autolakering		7
	1090	10	99	Leret sand, kalkindhold 9%	Kabelproduktion		6

Tabel 4.3: Udpluk af rensningsresultater opnået i laboratoriet med elektrodialytisk jordrensning. 1.) Ottosen et al, 2000A, 2) Hansen et al. 1997, 3) Jensen et al. 1993, 4) Ottosen et al. 1997, 5) Ottosen et al. 1998, 6) Ottosen 2000 upublicerede data, 7) Jensen, 2000, \square) hosliggende rapport

A:S Bioteknisk Jordrens, SoilRem (ABJ) har licens fra DTU til at udnytte den elektrodialytiske jordrensningsmetode kommercielt. I større skala har ABJ arbejdet med pilotanlæg i størrelsen 1 m³, 15m³ og 43 m³ jord, hvor der er arbejdet med to forskellige elektrodekoncepter. Der er udviklet en spydmodel, se figur 4.1, til in-situ løsninger og et princip med plane elektroder til batch løsninger.



Figur 4.1: Pilotforsøg med elektrodespyd i en 1m³ palletank.

I tabel 4.4 er resultaterne opstillet.

Nr	Stof	Startkonc. mg/kg	Slutkonc. mg/kg	Rensningsgrad i %	Jordtype	Mængde i tons	Princip	Forbrug KWh/ton	Fjernet mængde i kg	Tid i mdr
1	Cu	35.000	18.000	51	Sandet ler	1,5	Spyd	123	25,5	2,5
2	Cu	27.300	6.290	77	Sandet ler	78	Spyd	359	-	36
	Zn	1.904	421	78						
	Pb	1.309	416	68						
3	Cu	1.432	407	57	Fjord-sediment	27	Spyd	26	11	3
	Pb	174	103	37						
	Zn	1.259	368	34						
4	Cu	3.787	900	76	Leret sand	1,1	Plan	73	5,6	3,5

Tabel 4.4: Resultater fra pilotanlæg med elektrodialytisk jordrensning

Ad 1) Spydelektroderne (se figur 4.1) blev udviklet med henblik på in-situ løsninger, da de er 1 m lange, og man generelt vil forvente at metalforureninger bliver bundet i den øverste meter af jorden. Der er dog undtagelser, f.eks. ved meget sandede og kalkfrie jorde. Kørslen blev stoppet efter 2½ måned, da resultaterne skulle analyseres og benyttes i erhvervsforskerprojekt EF503: Elektrokinetisk Jordrensning af Rune Dyre Jespersen fra 1996.

Ad 2) Denne kørsel benytter 36 spydelektroder. Den meget lange rensningstid her er et udtryk for en vanskelig geometri i det elektriske felt, som elektroderne danner, når de placeres i en matrix med skiftevis anoder og katoder med en meters afstand. Betingelserne for kørslen har været revideret undervejs for at øge effektiviteten. Systemet er stadig i drift, og der forventes en afslutning inden for et år. Den fjernede mængde kan ansættes til omkring et par hundrede kilo.

Ad 3) Denne kørsel blev lavet som et dokumentationsprojekt i Stockholm (Naturvårdsverket, 1999). Dette projekt blev gennemført med fjernkontrol af anlægget, hvilket vil sige at alt andet en opfyldning af kemikalier på anlægget foregik fra Danmark. Den samme teknik kunne benyttes til on-site eller in-situ sager.

Ad 4) Dette pilotanlæg benytter plane elektroder, hvis formål er at sikre en kort rensningstid og en simpel geometri. Disse elektroder er udviklet til batchvis kørsel i kar og containere og vil kunne bruges ex-situ. Primært vil de blive benyttet på egentlige behandlingspladser rundt om i landet. Anlægget er i skrivende stund stadig i drift og forventes at komme under 500 mg/kg kobber.

4.3 Diskussion af den praktiske anvendelse af elektrodialytisk jordrensning

Indtil i dag har man i Danmark typisk deponeret metalforurenede jord. Ligeledes er deponier i udlandet blevet benyttet. Elektrodialytisk jordrensning er udviklet med henblik på at jorden kan genanvendes og at metallerne i jorden kan bringes i anvendelse igen.

Teknisk kan jorden renses til fri anvendelse, men da rensningshastigheden falder med lavere koncentration i jorden med deraf følgende stigende omkostninger per kg oprenset metal, vil det nok være samfundsøkonomisk mere rimeligt at rense jorden til et niveau, hvor den kan anvendes under en eller anden form. F.eks. til anlægsprojekter.

4.3.1 Hvad kan elektrodialytisk jordrensning

Elektrodialytisk jordrensning, er en "all round" metode, der kan anvendes til de fleste opgaver med at fjerne tungmetaller fra jord og andre porøse materialer. Den typiske jord, som metoden er velegnet til at behandle, er en leret jord - gerne med høje metalkoncentrationer. Andre jordtyper kan også med fordel renses med elektrodialytisk jordrensning. Gode resultater er fundet for:

- Ler
- Moræne ler og sand
- Muld
- Sandede og grusede jorde
- Mursten og brokker

Der er ikke fundet nogen øvre grænser for startkoncentrationen i jorden, men kompleksiteten af opgaven afhænger af en række parametre, som omtalt i afsnit 3, herunder specielt jern- og kalkindholdet samt tilstedeværelsen af frit metal. De metaller, der for nærværende er fundet løsning til at rense, er givet i tabel 4.5.

Stof	Højeste testede niveau i mg/kg	Stof	Højeste testede niveau i mg/kg	Stof	Højeste testede niveau i mg/kg
Arsen	14.000	Krom	1.000	Zink	7.000
Cadmium	500	Nikkel	3.900		
Kobber	72.000	Bly	8.000		

Tabel 4.5: De højest testede koncentrationer for de metaller, som der for nærværende er fundet løsning til at rense

Andre metaller har været afprøvet i laboratorium med fornuftige resultater, men de ovenstående metaller er de mest forekommende forureningskomponenter, der for nærværende har skullet behandles med elektrodialytisk jordrensning.

4.3.2 Opdeling af den forurenede jord

Ved rensning med elektrodialytisk rensning skal metallerne først mobiliseres som ioner, før det elektriske felt kan transportere dem ud af jorden. Denne mobilisering kan, afhængig af hvordan metallerne er bundet i jorden, være en træg proces, da den er styret af kemiske ligevægte for det pågældende metal. Det kan ikke forventes at man kan mobilisere 100% af forureningen på én gang. Det vil være en fordel at opdele den forurenede jord i fraktioner, da dette simplificerer opgaven.

- Jorden opdeles i kategorier der giver mindst mulig blanding af forskellige metaller.
- Jorden opdeles efter om den er sandet eller leret.
- Jorden opdeles i 2-4 kategorier efter forurenings grad. F.eks. (Klassificering jf. "Vejledning i Håndtering af forurenede jord på Sjælland", januar 2000)

4.3.3 Problematiske jorde for elektrodialytisk jordrensning

Mange forurenede jorde har ofte i større eller mindre grad et indhold af affald. Det kan være betonbrokker, aske, slagge og metalskrot eller lign.

Betonbrokker, metalskrot og andet affald kan i mange tilfælde kunne frasorteres, men aske og slagge vil der ofte ikke være mulighed for at frasortere mekanisk. Dersom jorden indeholder aske eller slagge skal der i hvert tilfælde tages stilling til om jorden er rensningseget, hvilket kan gøres med simple laboratorietests. Man kunne forvente at opskummede porøse slagge typisk er mulige at rense mens sintrede glasagtige slagge typisk ikke kan renses. Erfaringerne i forbindelse med rensning af aske og slagge er begrænsede og der kan ikke for nærværende tages generelt stilling til muligheden for at fjerne tungmetallerne fra dem.

Har jorden et højt indhold af andre mobile ioner, kan det også være nødvendigt at lave en forundersøgelse af jordens rensningsegethed. Det kunne være saltvandsedimenter eller f.eks. jordlag med højt indhold af kalk eller jern.

Kviksølv optræder overvejende på metallisk form eller som uladede forbindelser i jorden hvorfor det elektriske felt har begrænset effekt. Der må findes andre løsninger, der er mere oplagte til håndtering af kviksølv. Et princip, hvor hypochlorit med god virkning bringes i anvendelse, er som tidligere nævnt været afprøvet i laboratoriet. Det er dog ikke et kemikalie der arbejdsmiljømæssigt er forenelig med en åbenkars batch-løsning.

Blykromat kan optræde i forbindelse med f.eks. farve- og lakfabrikker. Blykromat er en yderst stabil forbindelse, der ikke lader sig mobilisere med simple midler, hvilket også vil gøre en elektrodialytisk rensning tvivlsom.

4.3.4 Rensning in-situ eller ex-situ

Ved behandling af jorden på centrale behandlingsanlæg vil typisk kunne opnås den største sikkerhed imod udsivning, idet sådanne ofte er kontrollerede pladser med perkolatopsamling. Jorden bliver i forbindelse med opgravning, forbehandling og efterbehandling homogeniseret, således at slutdokumentationen med stor sikkerhed vil være repræsentativ for jordpartiet.

On-site kunne man løse opgave batch-vis i kar eller containere. I dette tilfælde vil det blot kræve mobilt udstyr, evt. fjern-overvågning og tilstrækkelig plads på området. Man har samme høje sikkerhed for slutdokumentation og mulighed for efterbehandling. Skal man alligevel grave jorden op, er det tvivlsomt om der er noget økonomisk at spare ved at rense on-site i stedet for off-site på jordrensnings anlæg. Det miljø tilsyn og jævnlig behov for maskinkraft der vil være til on-site opgaver skal vejes mod prisen til at transportere jorden til et off-site anlæg.

In-Situ fjernelse af metaller og andre forureningskomponenter er en mulighed med Elektrodialytisk jordrensning. Der er dog flere forudsætninger at tage i betragtning, hvis man ønsker at benytte elektrodialytisk jordrensning in-situ:

- Det elektriske felt mobiliserer og transporterer metallerne på ionform i jorden. Transportvejen mellem anode og katode kunne være via et vandførende jordlag, der på grund af det hydrauliske flow i laget kunne transportere de mobiliserede ioner ud af det elektriske felt.

- Den elektriske strøm vil kunne korrodere metalemner i jorden (rør, fundamenter m.m.) selv mange meter væk afhængig af de lokale geologiske forhold.
- Forbehandling af jorden i form af frasortering af metaldele, større sten og brokker kan ikke lade sig gøre, ligesom en konditionering af jorden med hensyn til fugt, pH m.m. kun vil kunne lade sig gøre med det elektriske felt.
- Der foregår ingen homogenisering af jorden i forløbet, hvorfor en monitorering undervejs og slutdokumentering af jorden vil være kostbar.
- Evt. restkoncentrationer af metallerne vil i nogen tilfælde være mere mobile efter endt rensning end før. En efterbehandling i form af pH regulering eller lign. kan vanskeligt foregå in-situ.

Dét, der kunne tale for in-situ rensning, er:

- Mange industrispild lokaliseres til enkelte hot-spots, der kunne renses intensivt på lokalt.
- Rensningstiden er ikke nødvendigvis en kritisk parameter.
- Flytning af træer og huse er ikke en nødvendighed for lokale forureninger

Generelt kan man sige om in-situ løsningen, at det bestemt er muligt, der skal blot være de rette betingelser til stede. Ofte er der kun økonomi til at løse forureningsopgaven, når et nyt byggeprojekt er parat, hvorfor der så ikke er tid til at løse opgaven in-situ.

5 Videreudvikling af metoden til jord fra træimprægneringsarealer

Imprægnering med metalsalte startede i Danmark i 1861 og frem til 1936 var det hovedsagelig kobbersulfat, som blev anvendt. I 1936 begyndte man endvidere at benytte As til imprægneringen, og ca. i 1960 begyndte man at anvende Cr. I perioden fra 1960 til 1993 blev der i Danmark imprægneret træ med CCA (Cu, Cr, As) baserede midler (Miljøstyrelsen, 1991). Alt efter i hvilken periode et areal har været anvendt til træimprægnering kan forureningen således bestå af Cu alene, Cu og As, eller endelig alle tre metaller. I 1993 blev det forbudt at anvende As, og i 1996 blev der indgået en frivillig aftale mellem miljømyndighederne og træbranchen om også at udelukke Cr fra imprægneringen.

Frem til 1954 blev der anvendt en imprægneringsmetode, som blev kaldt boucheriemetoden. Denne metode forårsagede en voldsom forurening af jorden på imprægneringsanlæggene. Boucheriemetoden blev i midten af 1950'erne erstattet af saftfortrængningsmetoden, som også forårsagede jordforurening i stor udstrækning. Endelig i ca. 1959 begyndte trykimprægnering og lidt senere vakuumimprægnering at vinde indpas, og jordforureninger hidrørende fra nutidens træimprægnering er elimineret.

I (Miljøstyrelsen, 1991) er der en fin beskrivelse af de jordforureningsmæssige konsekvenser, der har været fra træimprægnering i Danmark. Det angives, at der er ca. 150 arealer, som har eller stadigvæk huser træimprægneringsanlæg.

Træimprægneringsarealer udgør en gruppe, som kræver en metodetilpasning, før de kan håndteres med elektrokemiske metoder. Det er blevet fundet [Ottosen, 1995] at de tre elementer Cu, Cr og As ikke kan fjernes samtidig fra den forurenede jord med elektrisk strøm, uden at der tilsættes et additiv til jorden.

Under den elektrodialytiske rensningsproces vil pH i jorden falde, hvilket mobiliserer Cu og Cr, men As vil hovedsagelig findes som H_3AsO_3 i uladede molekyler, som ikke er mobile i det elektriske felt. Under basiske forhold vil As derimod hovedsagelig findes på formen $H_2AsO_4^{2-}$, som er elektrisk ladet og derfor mobil i det elektriske felt. Cr(VI) kan også være mobil under basiske forhold, som en anionen, hvorimod Cr(III) vil være immobil. Cu vil under basiske forhold fælde ud som f.eks. $Cu(OH)_2$ og således være immobil. Det er således ikke muligt samtidig at fjerne Cu, Cr og As fra en forurenede jord ved en simpel pH justering af jorden.

CCA baserede midler har været anvendt til træimprægnering i store dele af verden og i mange tilfælde har imprægneringen forårsaget en kraftig forurening af jorden på de ældre anlæg. Der er således en lang række arealer, forurenede med Cu, Cr og As, som den elektrodialytiske metode med fordel kunne videreudvikles til at kunne rense.

5.1 Præsentation af projekt

Under rammeprogrammet “Program for Teknologiuudvikling, Jord- og Grundvandsforurening” har Miljøstyrelsen givet støtte til dette projekt om at få videreudviklet den elektrodialytiske metode til at kunne benyttes på forurenede træimprægneringsgrunde. Projektet blev oprindeligt delt op i 3 faser:

- Forureningsklarlægning og valg af rensningsparametre til elektrodialytisk rensning af jord fra Collstrup/Stenholtvang ud fra laboratorieeksperimenter
- Optimering af procesparametre og vurdering af den rensede jords kvalitet på baggrund af rensning af jord fra Collstrup/Stenholtvang i lille pilotanlæg
- Vurdering af den elektrodialytiske jordrensningsmetodes generelle anvendelighed til træimprægneringsgrunde. Resultaterne fra fase 1 og 2 sammenholdes med resultaterne fra et sideløbende projekt med et stort pilotanlæg til rensning af jord fra Galgebakken/Sorø. Sidstnævnte projekt udføres af DTU i samarbejde med KAVO.

Under projektet blev det imidlertid nødvendigt at ændre i planen vedrørende det store pilotanlæg. Jorden til pilotanlægget skulle graves ud fra KAVOs losseplads ved Vemmelev, hvor jorden fra Galgebakken i Sorø blev deponeret i starten af 90'erne. Pilotanlægget skulle opstilles på lossepladsen. Imidlertid blev der ikke fundet jord, som indeholdt As i en væsentlig forhøjet koncentration. Under arbejdet med at finde jord til pilotanlægget, blev der gravet 3900 m³ jord ud fra depotet.

Fase 1 blev afsluttet i januar 1999 med rapporten “Forureningsklarlægning og fastsættelse af rensningsparametre til elektrodialytisk rensning af Collstrup fra Stenholtvang” For at få et bredere vurderingsgrundlag til fase 3, blev der udført rensningseksperimenter i laboratorieceller på endnu to jorde fra andre træimprægneringsarealer. Jorderne skulle være forskellige mht. jordtype, men stadigvæk repræsentere typiske danske jorde. De tre jorde blev Collstrup/Stenholtvang, Dansk A-træ/Allerød og Collstrup/Køge.

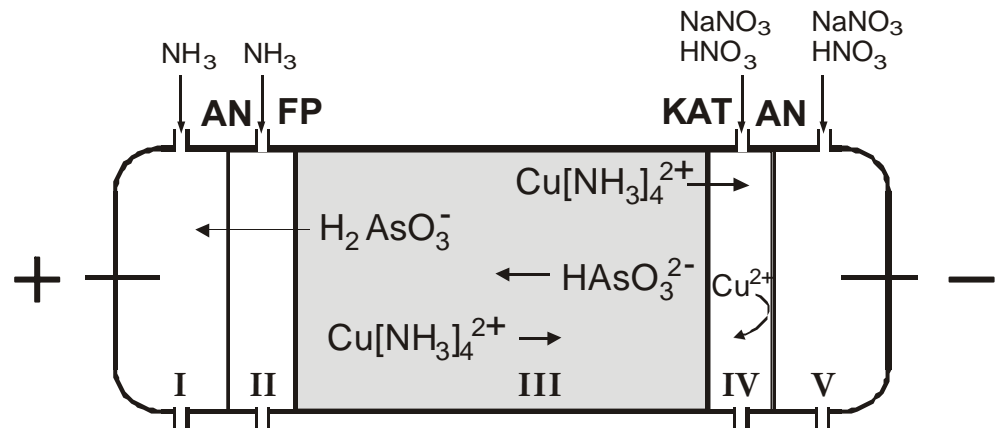
Pilotanlægget, som var planlagt anvendt på KAVO, blev kørt til DTU, hvor der blev udført en test på Dansk A-træ/Allerød. Opstarten for piloteksperimentet var imidlertid blevet forsinket i forhold til den oprindelige plan, og det blev besluttet at slutafrapportere når pilotanlægget viste, at tendenserne i rensningen fulgte laboratorieeksperimenterne.

5.2 Tilpasning af den elektrodialytiske metode

Ud fra teoretiske overvejelser kan en tilsætning af ammoniak til jorden forventes at mobilisere de tre elementer samtidig i det elektriske felt. Ammoniakken vil give basiske forhold i jorden, hvor As er mobil. Cr(VI) kan som beskrevet være mobil som anion under basiske forhold, og endvidere kan Cr(III) danne ladede amminkomplekser. Der vil blive dannet $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ komplekser mellem ammoniakken og Cu, således at udfældning af Cu forhindres, og fordi disse komplekser er ladede, er de mobile i det elektriske felt.

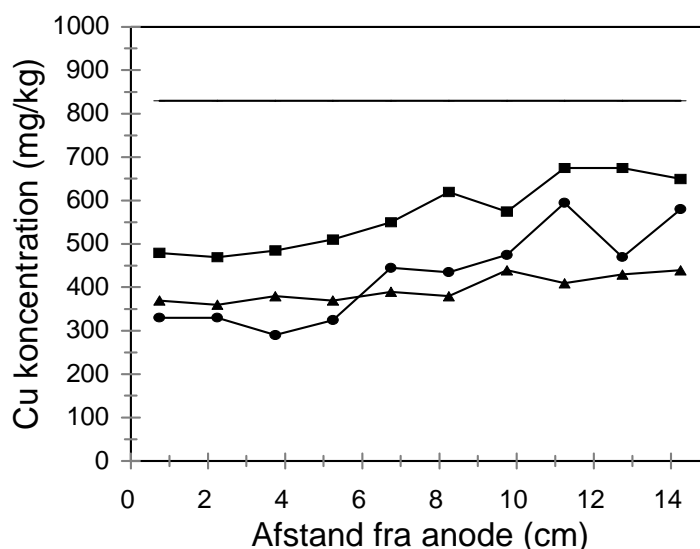
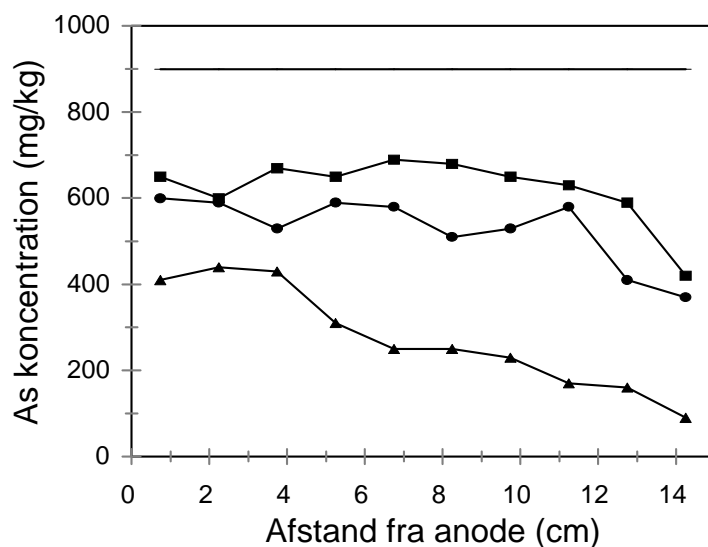
For at muliggøre en kontinuerlig tilledning af ammoniak til jorden i laboratorieceller måtte princippet fra figur 2.4 modificeres. Opbygningen af

en laboratoriecelle hvor ammoniaktilledning er mulig vises på figur 5.1. Den består igen af 5 kamre: (I) et anode kammer, (II) et ammoniak-tillednings-kammer (III) et jordkammer, (IV) katodeopkoncentringskammer og (V) et katodekammer. Det er kun kammer (II), som er blevet ændret. Mellem jorden og kammer (II) er der indført et filterpapir, hvorover ammoniakken frit kan penetrere ind i jorden, dels ved diffusion og dels ved elektrosmose. Mellem kammer (I) og kammer (II) er der placeret en anionbyttermembran. Det betyder, at anionerne fra jorden i denne type celle ender i anodekammeret (I) og opkoncentreres her.



Figur 5.1: Principskitse af den benyttede laboratoriecelle til elektrodialytisk rensning af jord forurenede fra træimpregneringsindustri (AN=anionbyttermembran, KAT=kationbyttermembran, FP=filterpapir)

For at teste ammoniakken som additiv ved CCA-forureninger blev der udført tre eksperimenter med jord fra Collstrup/Stenholtvang. Eksperimenterne varierede indbyrdes kun i den ladningsmængde, som blev sendt gennem cellen (angivet som Coulomb dvs. strømstyrke (A) \times tid (s)). Jorden blev inden eksperimenterne tilsat en 2,5% ammoniakopløsning, således at jorden var vandmættet. Ammoniaktilsætningen svarede til, at vandindholdet i jorden steg fra 11,5% til 16%. Resultaterne er publiceret i [Ottosen et al., 2000]. Den aktuelle jord var kun forurenede med Cu og As (Cr koncentrationen var 100 mg/kg), og koncentrationsprofilerne for de to elementer i jorden efter de tre eksperimenter ses på figur 5.2.



Figur 5.2: As og Cu profiler i jorden på tre forskellige tidspunkter under rensningsprocessen. (■ 64.000 C, ● 124.000 C, ▲ (forkert signatur) 251.000 C) (Ottosen et al., 2000)

Det ses af figur 5.2, at det er muligt at mobilisere Cu og As samtidig ved at benytte ammoniak som additiv. Cu-koncentrationen stabiliseres tilsyneladende på omkring 300 mg/kg TS, hvilket er under jordkvalitetskriteriet på 500 mg Cu/kg. Arsenkoncentrationen blev reduceret med 90% nærmest katoden til en slutkoncentration på 90 mg/kg. Denne koncentration er over jordkvalitetskriteriet på 20 mg As/kg, men profilerne for As antyder, at slutniveauet for As kunne reduceres yderligere.

5.3 RENSNING I LABORATORIESKALA MED AMMONIAK SOM ADDITIV

Til en mere generel vurdering af anvendelsen af ammoniak blev der udført laboratorierensningeksperimenter på jordprøver på såvel Dansk A-træ/Allerød og Collstrup/Køge. Først en kort beskrivelse af de tre arealer:

Collstrup/Stenholtvang

Jord fra Collstrup/Stenholtvang er meget velbeskrevet på Institut for Geologi og Geoteknik, idet der er arbejdet med jord fra dette areal siden 1993, se f.eks. (Ottosen, 1995). Der er blevet imprægneret træ på arealet i perioden 1936 til 1976, og der er i den periode blevet brugt en række forskellige uorganiske træimprægneringsmidler, med CCA som mest anvendte, men i en kort periode blev der også anvendt Zn.

Dansk A-træ/Allerød

I perioden fra 1960 - 1981 blev grunden brugt til imprægnering. I hele perioden blev der imprægneret med Boliden, som består af 34% As, 26% Cr og 15% Cu (Samfundsteknik, 94). Der blev udtaget jordprøver på et areal, hvor der ikke var plantevækst, antagelig pga. en kraftig forurening af As, Cu og Cr. Efter indledende undersøgelser af jordtypen, blev jorden valgt til det eksperimentelle arbejde, fordi jorden afveg meget fra Collstrup/Stenholtvang m.h.t. finfraktion og organisk indhold.

Collstrup/Køge

Collstrup Køge afviger fra de to andre jorde ved det høje karbonationdhold. Det er tidligere vist, at Cu kan fjernes effektivt elektrodialytisk fra en karbonatrig jord med kontinuert tilsætning af ammoniak [Ottosen et al, 1998], men det er ikke kendt, hvordan As og Cr vil opføre sig i en karbonatholdig jord, derfor blev også denne jord valgt til laboratoriefasen.

De tre jorde blev karakteriseret mht. de centrale jordparametre, se tabel 5.1, og det ses, at jordene varierer indbyrdes på flere væsentlige punkter.

	Collstrup, Stenholtvang	Dansk A-træ, Allerød	Collstrup, Køge
Cu (mg/kg TS)	810 840 830 830	8350 8860 9120 8780	4000 4100 3400 3800
Cr (mg/kg TS)	80 130 110 120	8510 8370 8370 8420	1390 1460 1160 1340
As (mg/kg TS)	860 940 910 900	14000* 14000	3500 2900 2600 3000
Karbonatindhold (%)	<0,1 <0,1 <0,1 <0,1	0,8 0,6 0,5 0,6	24,2 23,3 24,6 24,0
PH	5,8 5,8 5,7 5,8	6,7 6,7 6,7 6,7	7,4 7,4 7,4 7,4
Organisk indhold (%)	3,7 3,4 3,6 3,6	9,6 10,4 9,1 9,7	3,0 3,5 3,7 3,4
Finfraktion (<63µm)	33,9 32,8 33,3	46,4 51,2 48,8	23,4 23,4

Tabel 5.1: Karakteristik af de jorde, som der er blevet udført rensningseksperimenter på i denne rapport. (*Tre prøver blev blandet før analyse)

Der blev udført laboratorieforsøg med Dansk A-træ/Allerød og Collstrup/Køge. For Collstrup/Stenholtvang blev der foruden de

laboratorieeksperimenter, som blev beskrevet i afsnit 5.2, udført et forsøg i et

Der blev udført et rensningseksperiment på jordprøven fra Dansk A-træ (se bilag B), og som det ses i tabel 5.1, er denne jordprøve ekstremt forurenet. I forhold til jordkvalitetskriteriet, er grænseværdierne overskredet med 18 gange for Cu, 17 gange for Cr og 700 gange for As. I løbet af 73 døgn, blev der i et laboratorierensningseksperiment fjernet 89% Cu og 46% As fra jorden. Af Cr blev der derimod kun fjernet 4%. Bortset fra Cr er der således blevet reduceret meget i metalmængden under eksperimentet, men ikke uventet, så tager det lang tid, at rense en så forurenet jord. Under eksperimentet blev der udtaget prøver fra elektrolytkamrene (resultatet ses i bilag B), og det kunne tydeligt ses, at der ikke var tegn til, at rensningen var gået i stå for hverken As eller Cu, idet koncentrationerne i opkoncentringskamrene steg gennem hele eksperimentet.

Der blev udført et rensningseksperiment på Collstrup, Køge (bilag C), som varede i 70 døgn. Her var strømmængden kun det halve af, hvad den var i eksperimentet med Dansk A-træ. I Collstrup, Køge blev der fjernet ca. 90% Cu til et slutniveau på under 500 mg/kg, altså omkring jordkvalitetskriteriet.

stadigvæk højt. Der blev kun fjernet 3% Cr fra denne under dette eksperiment.

Sammenfattende for rensningseksperimenter med de tre vidt forskellige jordprøver fra træimprægneringsarealer kan det siges, at resultaterne var forholdsvis entydige. Der blev kun fjernet meget små mængder Cr, As blev fjernet, men det er en langsommere proces at fjerne As end Cu, som til gengæld blev fjernet tilfredsstillende i alle tre jorde. Ammoniak er et additiv, som kan benyttes, når forureningen omfatter As og Cu, men hvis jorden tillige er forurenet med Cr, er dette ikke tilstrækkeligt. Det blev besluttet at udføre laboratorieeksperimenter, hvor formålet var at finde et additiv, som kunne tilsættes jorden samtidig med ammoniakken, således at Cr var mobil sammen med Cu og As.

5.4 Rensning af Dansk A-træ med andre additiver end ammoniak

5.4.1 Ammoniak og oxidationsmiddel

Det blev noteret under det første eksperiment, med ammoniak som additiv til Dansk A-træ, at den mindre mængde af Cr, som blev mobiliseret, blev fjernet fra jorden som anioner, dvs. sandsynligvis som Cr(VI). Det blev derfor besluttet, at udføre et eksperiment hvor jorden foruden ammoniakken, blev tilsat et oxidationsmiddel for at oxidere Cr(III) til Cr(VI). Det blev valgt at teste et stærkt oxidationsmiddel først for at se, om det havde nogen effekt. Hvis ikke, var ammoniak og oxidationsmiddel ikke et brugbart additiv.

Der blev udført et laboratorieeksperiment af 40 dages varighed hvor jorden, efter at være blevet lufttørret, blev tilsat 8,8 M H_2O_2 til et vandindhold på ca. 10%. Dagen efter blev jorden yderligere tilsat 5% NH_3 , således at vandindholdet var 20% ved rensningseksperimentets start. Ved rensningseksperimentets afslutning, blev der målt Cu og Cr koncentrationer i jorden, se bilag D.

Det viste sig, at der var sket en yderligere mobilisering af Cr i forhold til, at der ikke var tilsat oxidationsmiddel, men stadigvæk var det ikke en tilstrækkelig mængde. I jordskiven nærmest anoden, var der fjernet ca. 30% Cr, medens niveauet i resten af jorden var det samme, som i starten af eksperimentet. Cu koncentrationen var blevet reduceret fra 3700 mg/kg til et niveau på omkring 1050 mg/kg i hele jordvoluminet. Der blev ikke målt As koncentrationer, idet eksperimentet ikke havde vist en succesfuld Cr fjernelse.

Oxidationsmiddel og ammoniak var ikke et brugbart additiv til jorden fra Dansk A-Træ, men det er ikke nødvendigvis et resultat, som er repræsentativt for alle træimprægneringsarealer, idet det må relateres til, at det organiske indhold i denne jord var meget højt, og oxidationsmidlet kan muligvis være blevet brugt på at oxidere det organiske stof frem for Cr(III). I jordtyper med et lille indhold af organisk stof, kan additivet måske være brugbart.

5.4.2 Ammoniumcitrat

Det blev valgt at teste ammoniumcitrat ved pH på ca. 8 (justeret med ammoniak) som additiv. Additivet har en ammoniakdel, som kan kompleksbinde Cu i aminkomplekser, som i ren ammoniak, og yderligere kan citratdelen danne komplekser med Cr(III). Citrat kan også kompleksbinde med Cu. Idet pH holdes svagt basisk, burde As også være mobil.

Der blev udført et rensingseksperiment af 30 døgn varighed. Resultaterne fra eksperimentet ses i bilag E. Der blev fjernet 33% Cr, 65% Cu og 66% As, så de tre elementer var mobile samtidig. Eksperimentet blev udført på Dansk A-træ, og derfor var startkoncentrationerne meget høje, så resultatet er virkelig godt, for et eksperiment af 1 måneds varighed. Tilsyneladende har As været mere mobil i dette eksperiment, end i eksperimenterne med ammoniak som additiv.

Ammoniumcitrat ser ud til at være et meget lovende additiv for Dansk A-træ til elektrodialytisk rensning. Det næste skridt bliver at optimere koncentrationen for additivet samt at finde den optimale pH værdi for additivet, og det må gøres ud fra en serie af laboratorieeksperimenter.

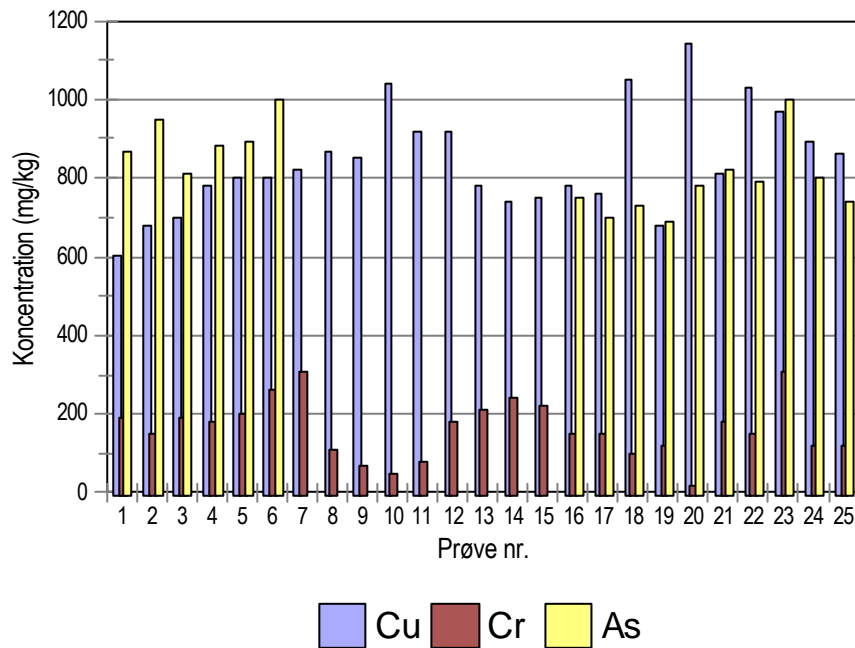
6. Lille pilotanlæg

Der blev opført et lille pilotanlæg til ca. 200 kg jord. Anlægget blev bygget efter et princip beskrevet i (Hansen, 1998), og benævnes i det følgende Megalab.

Jorden blev behandlet i to omgange. Den første Megalab opstilling stod udendørs, og den anden indendørs. De to rensningsperioder, bliver i det følgende beskrevet hver for sig, men først angives startkoncentrationerne for jorden.

6.1 Startværdier

Jorden blev udtaget i en dybde på op til 30 cm. Jorden blev blandet rundt ved at fordele den i 5 portioner, som blev homogeniseret ved omrøring. De 5 portioner blev efterfølgende blandet igen, og der blev udtaget 15 jordprøver, inden jorden blev fyldt i Megalabanlægget, og endnu 10, medens jorden blev fyldt på. Koncentrationerne af Cu, og Cr blev målt i alle disse 25 prøver, medens As koncentrationen blev målt i 16 prøver. Koncentrationerne er vist på figur 6.1.



Figur 6.1: Startkoncentrationer i Megalab. Der er ikke målt As i prøverne 7 til 15.

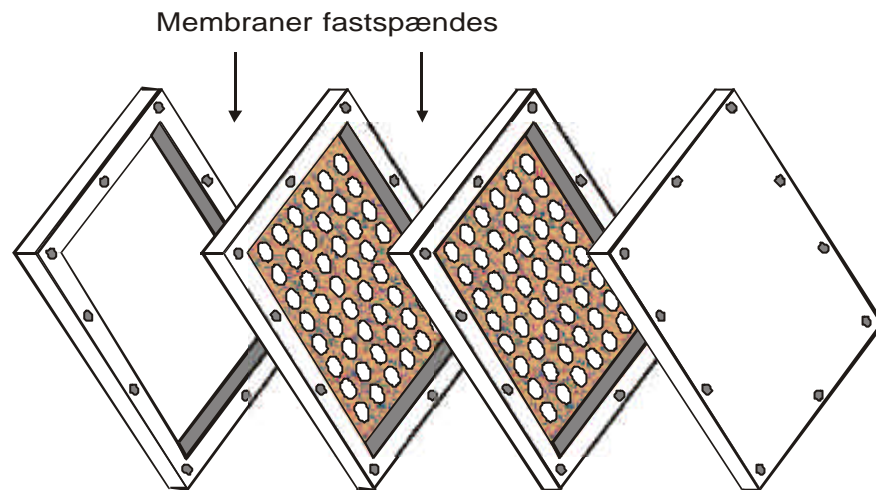
Middelværdien for Cr i de 25 prøver var 160 mg/kg, hvilket er under jordkvalitetskriteriet. Middelværdien for Cu var 840 mg/kg og for As var middelværdien 830 mg/kg.

6.2 Megalab. Kørsel periode 1.

6.2.1 Beskrivelse af anlæg

Det jordvolumen, som blev anvendt til Megalabanlægget var 90 x 50 x 26 cm, dvs. 0,117 m³ jord. Med en vægtfylde på 1,6 kg TS/l (beregnet ud fra laboratorie-eksperimenter) var der 190 kg tør jord i anlægget. Beregnet ud fra middelværdierne på startkoncentrationerne var der således ca. 30 g Cr, 160 g Cu og 160 g As.

I hver ende af et kar, blev der placeret en plan elektrodeenhed parallelt med hinanden. Elektrodeenhederne blev konstrueret af fire PVC plader, hvoraf den bagerste var massiv, de to næste var fræset ud efterladende et rum til elektrolytvæske. I den tynde plade, som udgjorde bunden efter udfræsningen, blev der boret en række huller. Den forreste plade blev fræset helt ud, således at der kun var en ramme tilbage, se figur 6.2. De ydre mål af enhederne var 45 cm bred, 35 cm høj og 10 cm dyb. Membranoverfladearealet var 38 cm x 28 cm. Der var 90 cm mellem elektrodeenhederne.



Figur 6.2: Dele til elektrodeenhed. Forrest i billedet er bagpladen til enheden.

Rundt i kanten af hver af de overflader som skulle fastholde en membran var der en rille, hvori der lå en svampegummiliste for at holde enheden tæt. Ionbyttermembranerne blev placeret som vist på figur 6.2 inden elektrodeenhederne blev boltet sammen. I toppen af enhederne var der studse til cirkulation af elektrolytvæske, og endvidere var der et hul til elektroden.

Elektrodeenhederne blev placeret i hver ende af en plastkasse. Anlægget stod ude, og dunkene til de cirkulerende elektrolytvæsker stod indendørs. Plastkassen udendørs blev dækket af en PVC plade.

6.2.2 Opstart

Jorden blev påfyldt karret d. 01.12.98. For hver 10 cm jord blev der hældt et lag af 2,5% ammoniak og 1 M NaOH. Under påfyldningen blev der på denne måde brugt 4 l ammoniak og 1 l NaOH. Efter en uge blev der fra oven tilsat yderligere 40 l 2,5% ammoniak. I hvert kammer i elektroderne blev der fyldt 25 l elektrolytopløsning. I de to kamre ved anoden blev der benyttet 2,5% ammoniak, medens der i de to kamre ved katoden blev brugt HNO₃, med en

pH værdi på 2. Efter 3 måneders drift blev elektrolytterne i katodeenheden udskiftet til 2,5% ammoniak. Det elektriske felt blev påtrykt d. 07.12.98.

6.2.3 Driftsperiode

Første driftsperiode strakte sig fra 07.12.98 til 24.09.99. Strømstyrken blev fra start sat til 200 mA og blev gradvist øget til 500 mA indenfor de første 2 måneder, hvorefter strømstyrken lå konstant på 500 mA. Endelig blev strømstyrken øget til 900 mA i de sidste 2 ½ måned. Strømstyrke og spænding blev noteret tre gange ugentligt, og fra disse aflæsninger kan det beregnes, at energiforbruget til denne fase var 340 kWh/ton ved en jord med et vandindhold på 20%.

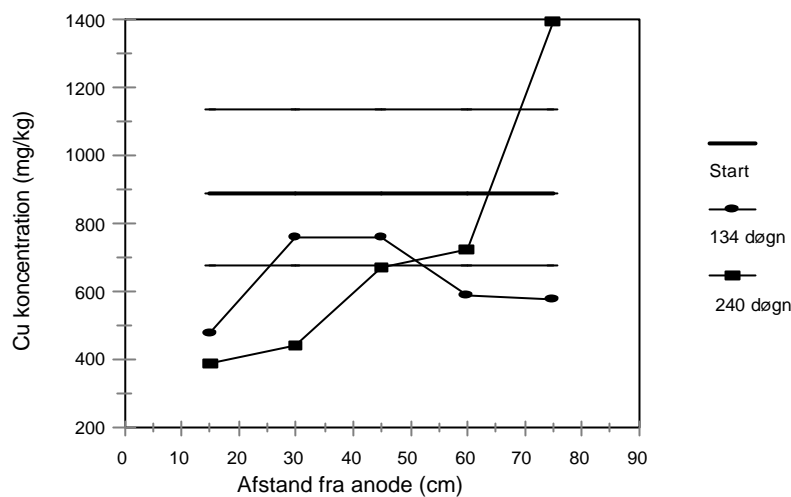
Under eksperimentet blev der jævnlige hældt en ammoniakopløsning ud over jorden. I alt blev der påfyldt hvad der svarer til 17,2 l koncentreret ammoniak i perioden.

Under kørslen opstod der flere problemer.

- Anoden havde tendens til at gå i opløsning. Årsagen til dette er ikke afklaret, men det kan skyldes, at der er kommet fluor fra jorden ud i anodekammeret. Det vides, at fluor kan forårsage problemer med denne type elektroder, endvidere har fluor været anvendt under imprægneringsprocessen på Stenholtvang, og kan derfor have været til stede i denne jord i forhøjet koncentration. Anoden blev skiftet flere gange under kørslen.
- Elektrodeenhederne blev utætte. Efter ca. 7 1/2 måneder blev det konstateret, at katodeenheden var utæt. Den blev gravet op, fik skiftet membraner og blev sat i igen en uge efter. Der var løbet ca. 30 l væske ud fra enheden ud på jorden.
- Efter 9 måneders kørsel var anodeenheden utæt. Også denne enhed blev gravet op, fik skiftet membraner, og anlægget kom atter i drift efter en uges ophold.
- Endelig var der problemer med at få en tilstrækkelig ammoniaktilledning til hele jordvoluminet, idet den ammoniak, som blev hældt ud over jorden ikke fordelte sig ned gennem hele jordlaget.

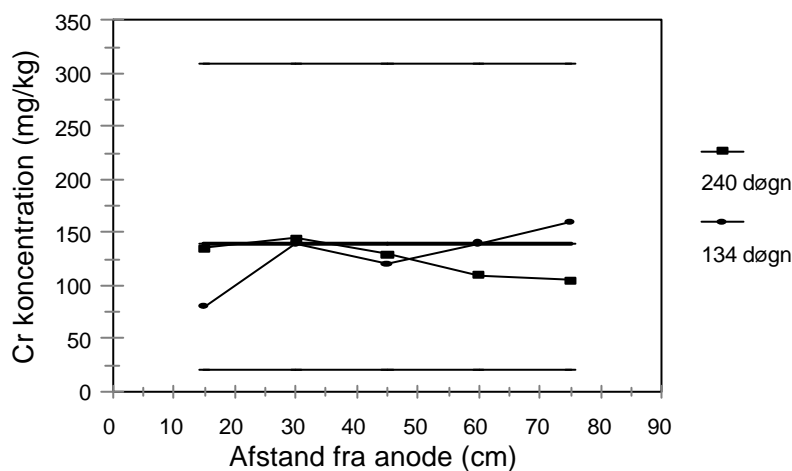
6.2.4 Metalfjernelse

Der blev udtaget jordprøver den 24.04.99, efter 134 dages drift, og igen den 24.09.99 efter 240 dages drift. Jordprøverne blev taget i fem rækker med tre prøver i hver. Prøverne i hver række havde samme afstand til anoden. Koncentrationsprofilerne for de to prøvetagningstidspunkter ses på figur 6.3 til 6.5.



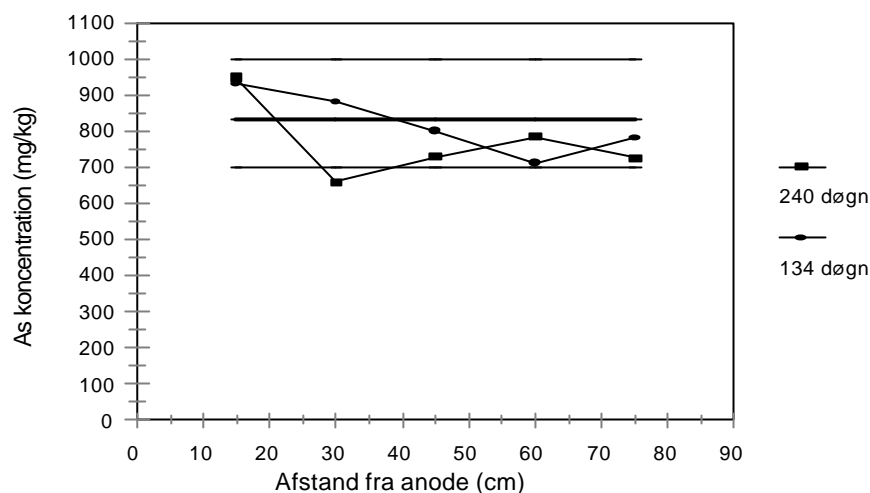
Figur 6.3: Cu koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 1 til to forskellige tidspunkter. Middel, højeste og mindste målte startværdi er angivet.

Koncentrationsprofilerne viser et forløb for Cu fra anodesiden, som ligner de forløb, som blev fundet i laboratorieeksperimenter. De første to rækker er rensede ned til under jordkvalitetskriteriet efter 240 døgn. Derimod ses en meget forhøjet Cu koncentration i prøverne tættest ved katoden efter 240 døgn. Dette skyldes sandsynligvis den utæthed, som gjorde, at der var diffunderet 30 l væske ud fra katodeenheden, væske som indeholdt Cu, som allerede var fjernet fra jorden.



Figur 6.4: Cr koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 1 til to forskellige tidspunkter. Middel, højeste og mindste målte startværdi er angivet.

Cr-niveauet var fra start lavt i jorden. Der er ikke nogen tydelig dannelse af profiler for Cr (figur 6.4), men det stemmer også fint overens med, at der ikke fjernes Cr i større mængde i laboratoriecellerne.



Figur 6.5: As koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 1 til forskellige tidspunkter. Middelt, højeste og mindste målte startværdi er angivet.

Der ses ingen tydelig tendens for As. Profilet for As efter de 240 døg er skæmmet af, at anodeenheden havde været utæt kort før prøverne blev udtaget. Der var derfor sevet As holdig væske ud i den første jordskive, som derfor kan forventes at have en forhøjet koncentration af As, i forhold til koncentrationen før denne utæthed. Generelt må det siges, at der ikke var en succesfuld rensning for As.

Middelkoncentrationen for de prøver, som blev udtaget d. 24.09.99 (efter 240 døg), var 740 mg Cu/kg, 125 mg Cr/kg og 770 mg As/kg. I forhold til middelstartkoncentrationerne svarer det til en reduktion på 12% for Cu, 21% for Cr og 7% for As.

I elektrolytvæsker og på katoden blev der genfundet 23,7 g Cu og det svarer til en rensningsprocent på 15% i forhold til de 160 g Cu, som blev skønnet fra starten. Masseballancen for Cu stemmer således fint overens. For Cr derimod, er der kun blevet fjernet 2,3 g, svarende til 8% i forhold til det vurderede startindhold på 30 g Cr. Alt den fjernede Cr blev fundet i anodeenheden. Massebalancen for Cr stemmer således dårligere overens, men skyldes sandsynligvis den store koncentrationsvariation på startprøverne. Af As blev der fundet ca. 25 g i anodeopkoncentreringskammeret, og det svarer til, at der skulle være blevet fjernet ca. 15% As, og der er således fjernet dobbelt så meget As, som det ser ud til ud fra jordanalyserne.

Rensningsprocenterne ville have været bedre, hvis ikke de to enheder var blevet utætte. Pga. utæthederne løb der både Cu og As tilbage på jorden, som allerede var blevet fjernet en gang.

Der blev målt pH i de jordprøver, som blev udtaget d. 24.09.99, og det blev fundet, at pH i alle prøverne lå mellem 8 og 8,5. Erfaringsmæssigt er det fundet ud fra laboratorieeksperimenter, at pH bør være mere end 9,5 hvis Cu skal fjernes med ammoniak som additiv. Det blev besluttet at grave jorden op og blande den godt op med ammoniak, og påbegynde en ny rensningsperiode.

6.3 Megalab. Kørselsperiode 2.

6.3.1 Beskrivelse af anlæg

Jorden fra Megalab, kørselsperiode 1 (udendørs) blev gravet op den 4.10.99 og med det samme fyldt i et nyt kar, som er placeret i et stinkskab indendørs. Der var flere grunde til denne omrokering. Den første var, at rensningshastigheden var blevet meget lav, fordi jorden ikke indeholdt nok ammoniak. Ammoniakken kan ikke tilsættes i stor nok mængde fra oven, og derfor var det hensigtsmæssigt at grave jorden op og blande den godt op med ammoniak. En anden årsag var, at der var uhensigtsmæssig langt mellem elektroderne i det første kar (90 cm), og denne afstand kunne med fordel mindskes, således at rensningstiden, som i forvejen er lang, kunne afkortes. I det nye kar er der 60 cm mellem elektroderne, og jorden ligger i et højere lag (33 cm). Jordvolumenet i Megalab (2) var 60 x 33 x 52 cm dvs. 103 L, svarende til 165 kg TS.

Foruden at tilføre ammoniak fra oven på jorden, var der placeret 8 perforerede rør lodret i jorden, hvori ammoniak også blev tilledt. Figur 6.6 viser opstillingen.



Figur 6.6: Megalab, kørselsperiode 2. Opstillingen er placeret indendørs i et stinkskab

6.3.2 Opstart

Jorden blev blandet godt med 4 l konc. ammoniak under påfyldningen, og der blev udtaget 9 jordprøver jævnt fordelt i jorden. Gennemsnitskoncentrationerne var 720 mg Cu/kg, 100 mg Cr/kg og 810 mg As/kg. Disse koncentrationer for Cu og Cr ligger lidt under det, som blev fundet som gennemsnitlig slutværdi for Megalab, kørselsperiode 1, medens As niveauet er lidt højere.

6.3.3 Driftsfase

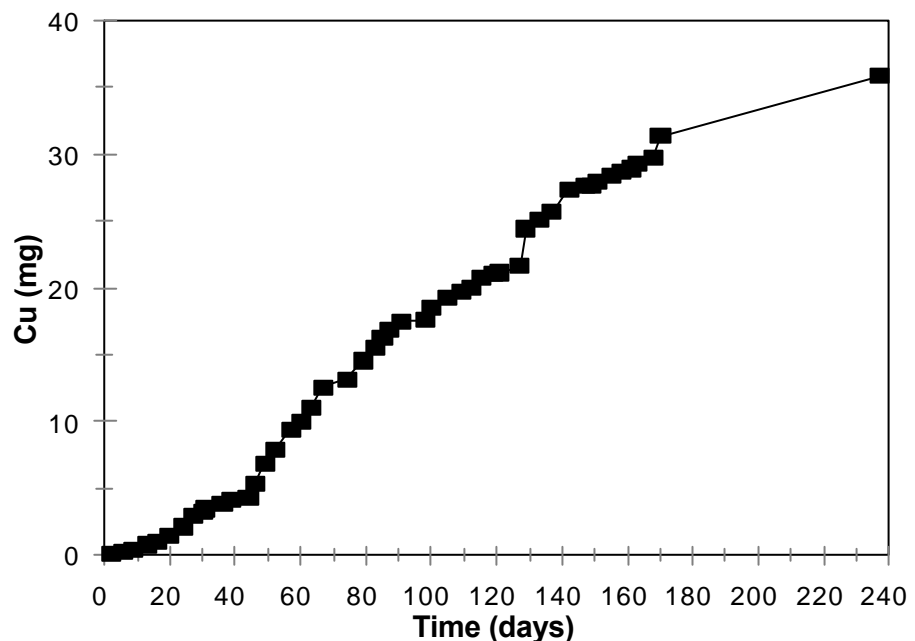
Strømstyrken var fra start 265 mA, men blev langsomt sat op i løbet af den første 1 ½ måned til 1 A. De efterfølgende 3 måneder var strømstyrken konstant 1 A og spændingen ca. 25 V. Herefter blev der problemer med strømforsyningen, og den blev udskiftet. Resten af perioden blev der rensset med en strømstyrke på 500 mA.

Perioden varede i 237 døgn og energiforbruget var 380 kWh/ton. Der er blevet tilført jorden hvad der svarer til 17 l koncentreret ammoniak under eksperimentet. Hovedparten af den ammoniak blev tilført som 2,5% opløsning. Jorden tørrede hurtigt ud i forhold til Megalab, kørselsperiode 1 pga. udsuget i stinkskebet.

Efter 170 døgn blev der konstateret et lille læk i katodeenheden, og den blev gravet op og fik skiftet membraner, inden anlægget igen blev startet.

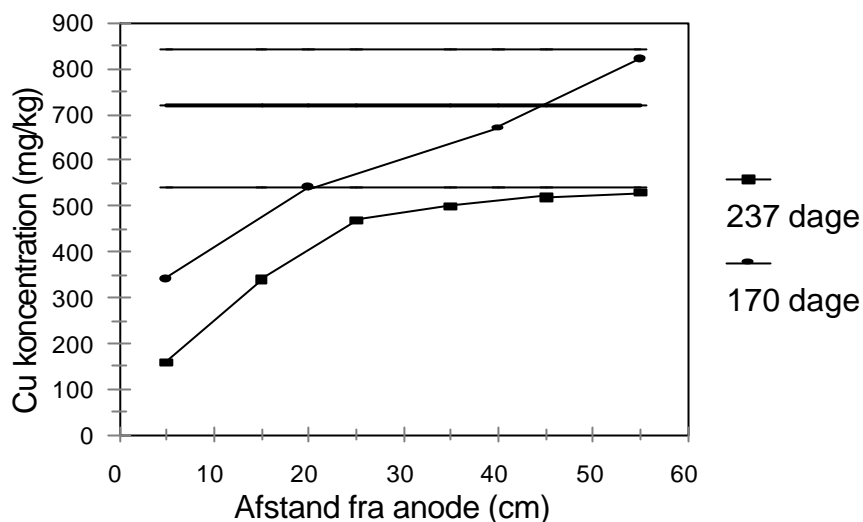
6.3.4 Metalfjernelse

Der blev udtaget prøver hver uge fra elektrolytterne hvor Cu og Cr koncentrationerne blev fulgt. På figur 6.7 ses den fjernede kobbermængde som funktion af tiden. Cr er ikke indtegnet, idet der kun er fjernet 1,4 g Cr i hele perioden. Den Cr mængde, som er blevet fjernet, er genfundet i anode opkoncentringskammeret.



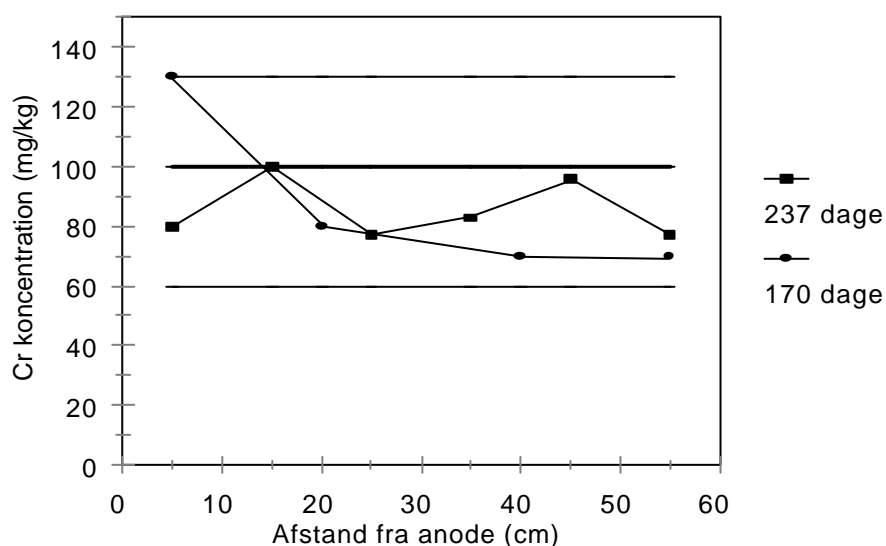
Figur 6.7: Cu mængde opsamlet i katode opkoncentringskammer som funktion af tiden for Megalab (2). Efter 170 døgn blev membranerne i enheden skiftet, og den anionbyttermembran, som adskilte opkoncentrings-kammer fra elektrodekammer, var tydeligvis defekt, idet der fra dette tidspunkt blev målt Cu i elektrodekammeret på op til 140 ppm. Cu er derfor udfældet på katoden i denne periode, og derfor er perioden repræsenteret ved det sidste punkt, hvor Cu mængden på katoden er medtaget.

Jordprøver blev udtaget efter 170 dages drift og igen efter 237 dages drift. Koncentrationsprofilerne vises på figur 6.8 til 6.10.



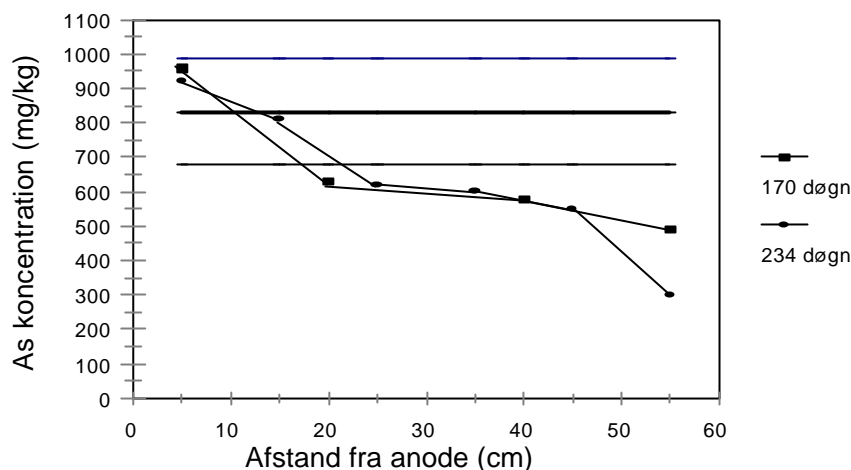
Figur 6.8: Cu koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 2, til to forskellige tidspunkter. Middel, højeste og mindste målte startkoncentration er indtegnet.

Det ses på figur 6.8, at Cu koncentrationen er faldet fint mellem 170 døgn og 237 døgn. De 35 første cm af jorden er under 500 mg/kg efter de 237 døgn. Middelværdien i jorden efter 237 døgn er 450 mg Cu/kg hvilket svarer til en reduktion på 38%. Beregnet ud fra jordkoncentrationer er der fjernet 44 g Cu, og ud fra koncentrationer i katodeopkoncentringskammer og katode er der fjernet ca. 37 g Cu. Der er forholdsvis stor forskel på de to tal, men det skyldes sandsynligvis de store variationer, som der er på de udtagne jordprøver og endvidere er der fjernet mere Cu, end den mængde som er fundet i elektrolytter og på katode idet der ses tydeligt Cu udfældninger på den del af overfladen af kationbyttermembranen, som sidder over jordoverfladen.



Figur 6.9: Cr koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 2, til to forskellige tidspunkter. Middel, højeste og mindste målte startkoncentration er indtegnet.

Der er ingen entydig profildannelse for Cr i jorden, hvilket stemmer overens med resultatet fra første kørsel. Cr niveauet ligger indenfor det interval, som blev målt fra start.



Figur 6.10: As koncentrationsprofiler i Megalab, kørselsperiode 2 til to forskellige. Middel, højeste og mindste målte startkoncentration er indtegnet.

De to As profiler minder en del om hinanden, idet de begge viser den laveste koncentration i katodesiden og den højeste i anodesiden. Den laveste koncentration på 310 mg As/kg blev målt i katodesiden efter 234 døg og gennemsnittet var på 630 mg As/kg svarende til en reduktion på 23%.

6.4 Sammenligning af de to Megalabkørsler

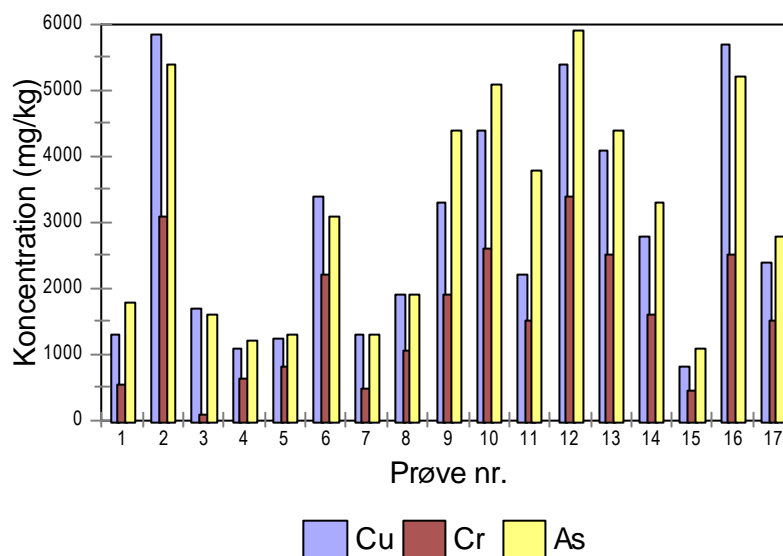
De to kørsler af megalabanlægget var af ca. samme varighed - 9 mdr. Ammoniakforbruget var i begge kørsler hvad der svarer til 17 l konc. ammoniak, men under kørselsperiode 2 blev der brugt mest ammoniak under forbehandlingen. Energiforbruget var også sammenligneligt i de to kørsler: 340 kWh/t for kørselsperiode 1 og 380 kWh for kørselsperiode 2.

De forbedringer, som blev gjort i kørselsperiode 2 med hensyn til en bedre forbehandling og en kortere elektrodeafstand gav et klart bedre rensningsresultat. I fase 1 blev der totalt fjernet 23,7 g Cu hvorimod der i fase 2 blev fjernet 37 g Cu. Af Cr blev der kun fjernet få gram i begge faser, medens der blev fjernet 11 g As i første fase og 32 g As i anden fase.

7. Stort Pilotanlæg

7.1 Startkoncentrationer

Der blev udtaget 17 jordprøver fra jorden under påfyldningen af pilotanlægget, og der blev målt startkoncentrationer for kørslen i disse jordprøver, se figur 7.1. Det ses, at der er meget store koncentrationsforskelle mellem prøverne. Det ses endvidere, at forholdet mellem de tre elementer imellem de forskellige jordprøver er rimelig konstant.



Figur 7.1: Startkoncentrationer af Cu, Cr og As i de 17 jordprøver, som blev udtaget ved påfyldning af jord i pilotanlægget.

Middelværdierne for de tre metaller var i de 17 jordprøver 2900 mg Cu/kg, 1580 mg Cr/kg og 3150 mg As/kg. I karret var der ca. 4 m³ jord, og med en massefylde på 1,6 ton/m³ svarer det til, at der er ca. 6,4 ton tørstof i karret. Beregnet ud fra middelværdierne var der således 18,5 kg Cu, 10 kg Cr og 20 kg As i pilotanlægget.

7.2 Beskrivelse af anlæg

Der er blevet fremstillet en container med de indvendige mål: 1,3 m bred, 4 m lang og 1,1 m dyb. Containeren er indvendig foret med et lag 2,5 mm polyester, således at containeren ikke i sig selv kan lede strøm.

I bunden af containeren blev der lagt et ca. 5 cm tykt lag af drængrus, som blev dækket af et lag geotextil, inden den forurene jord blev fyldt i karret. I bunden af containeren var der lavet to huller til afløb. Ideen var at sørge for, at dette drænlag ikke var vandmættet, ved at tappe væske fra det med jævne mellemrum, således at den ammoniak som skulle penetrere ned gennem jorden kunne ledes bort gennem dette gruslag.

I hver side i længderetningen er der placeret 4 elektrodeenheder, 4 katodeenheder i den ene side og 4 anodeenheder i den anden.

Elektrodeenhederne er konstrueret efter det samme princip som elektrodeenhederne i Megalabopstillingen, de er blot større. Enhederne i pilotanlægget er 1 m høje og 0,5 m brede. Katodeenhederne er lavet med dobbeltkammer, således at de har et opkoncentringskammer yderst og et elektrodekammer inderst. Anodeenhederne er lavet med enkeltkammer. Foran hver af de yderste membraner, blev der placeret et stykke Geotextil for at beskytte membranen mod direkte påvirkning fra skarpe sten og lign.

Anlægget er placeret i en isoleret skibscontainer med ventilation. På figur 7.2 vises et billede af anlægget.



Figur 7.2: Pilotanlæg med jord fra Dansk A-træ

Hvert elektrodekammer har et separat cirkulationssystem, hvor en pumpe pumper elektrolytten rundt. På figur 7.2 kan det ses, at dunkene til cirkulationssystemerne er samlet bag containeren. Der ses 6 dunker på billedet, hvoraf de meget blå er dunkene til katodeopkoncentringskamre. Den blå farve stammer fra Cu, som er blevet fjernet fra jorden. Der er yderligere 6 dunker til anlægget, som ikke ses på billedet. Under kørslen har jorden været dækket over af en plasticmembran for at mindske ammoniakfordampningen.

7.3. Opstart

Den 20.01.00 blev der hentet jord til anlægget på Dansk A-træ i Allerød. Jorden blev sorteret med håndkraft for at skille alle metalliske dele fra før jorden blev fyldt i karret. Jorden blev jævnet efterhånden som den kom op i karret, og for ca. hver 20 cm blev den overhældt med koncentreret ammoniak. I alt blev der påfyldt 20 l koncentreret ammoniak.

Jorden blev påfyldt til en højde på ca. 85 cm. Jordvoluminet er således ca. 4 m³, når voluminet fra de 8 elektrodeenheder trækkes fra det totale volumen. Anlægget indeholder således ca. 6,5 ton tør jord, eller 7,8 tons jord med et vandindhold på 20%.

Den 25.01.00, hvor blev der tilført endnu 25 l koncentreret ammoniak. Denne gang ved at grave en række huller ned midt mellem elektroderne, og fylde dem

med ammoniak. Der blev også hældt ammoniak ned langs elektroderne og i et smalt hulrum, som var bag ved elektroderne. Den 28.01.00 blev der igen hældt 15 l koncentreret ammoniak på jorden, og endelig blev den vandmættet med postevand.

Cirkulationssystemerne for elektroderne blev testet i samme periode, og alle elektrodeenheder var tætte. Der blev påfyldt 25 l vand og 2 l koncentreret ammoniak til hvert cirkulationssystem.

Hvert elektrodepar blev tilsluttet en separat strømforsyning. Strømmen blev tændt i kortere intervaller i denne opstartsfasen, og anlægget blev endeligt startet d. 25.01.00. Der blev startet med en lav strømstyrke, som gradvist blev sat op til 500 mA for hvert elektrodepar.

7.4 Driftsfase

Den første driftsfase for anlægget, som beskrives her, varede i perioden 25.01.00 til 25.07.00, dvs. i 6 måneder.

Hvert elektrodepar og jorden imellem, blev betragtet som en sektion. Hver enhed var således ca. 1 m bred og indeholdt ca. 1 m³ jord, og de blev nummereret A, B, C og D. Selvfølgelig var hver enhed ikke totalt afgrænset fra de øvrige, men denne inddeling af anlægget i muliggjorde forskellige deleksperimenter under pilotkørslen. Det blev besluttet, at sektion A skulle køre som referenceenhed, og her skulle der ikke testes nye ideer under kørslen. Sektion B kørte med en lavere strømstyrke. I jorden mellem elektroderne i sektion C og sektion D blev der efter ca. 3 mdr. placeret et kammer til tilledning af ammoniak. Elektrodeenhederne (se figur 6.2) i sektion D havde ionbyttermembraner fra et andet firma end de øvrige.

For at sammenligne ionbyttermembraner fra forskellige firmaer var der fra starten en elektrodeenhed (D), som havde ionbyttermembraner fra et andet firma (Ionics) end de øvrige (Membranes International). Ionics har større styrkeegenskaber og udvider sig meget lidt. Det viste sig efter ca. 2 måneders kørsel, at katodeenheden (D) var blevet utæt, og kort efter blev også katodeenheden (C) utæt. I (D) var membranen blevet presset ud fra rammen øverst, medens membranen var flækket langs kanten for (C). Det var derfor nødvendigt at skifte membraner i de to enheder, som måtte graves fri. I alt var elektrodepar C og D ude af drift i ca. 1 måned. Det blev vurderet, at elektrodeenhederne ikke var konstrueret stærke nok til at kunne holde til det tryk, som elektrolytten blev tilledt med, når trykket fra pumpen blev øget med det tryk, som kom fra, at dunkene stod højere end elektrodeenhederne. Derfor blev cirkulationssystemet vendt, således at elektrolytterne nu suges ud af enhederne i stedet for. Dette system har kørt upåklageligt.

Strømstyrken var den første måned 300 mA i gennemsnit for alle fire elektrodepar. De sidste 5 måneder var strømstyrken 1 A for elektrodepar A og 0,5 A for de øvrige tre elektrodepar. Energiforbruget for de fire elektrodepar var: A) 48 kWh/ton, B) 34 kWh/ton, C) 30 kWh/ton og D) 25 kWh/ton.

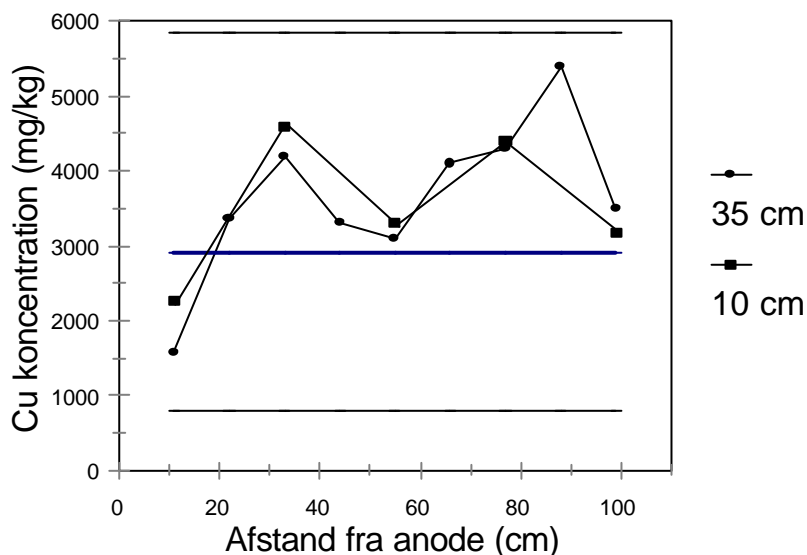
Dunkene med elektrolytopløsninger fra katodeopkoncentreringskamrene blev skiftet, når Cu koncentrationen nåede ca. 1 g/L, dvs. der blev fjernet ca. 25 g Cu, hver gang, en dunk blev skiftet.

7.4.1 Sektion A

Sektion A var referenceenheden. Ved dette elektrodepar blev der efter ca. 1 uges kørsel gravet endnu et hul på ca. 50 cm hvori der blev påfyldt koncentreret ammoniak, inden hullet igen blev fyldt med jord. Ellers blev der kun udført rutiner som udskiftning af elektrolytvæske i katodeopkoncentreringskammer og anodekammer. Ammoniak blev tilledt fra oven og bag elektrodeenhederne i denne anlægsenhed. Sektionen kørte meget fint i de første 4 måneder, hvor der blev fjernet ca. 200 g Cu til katodeopkoncentreringskammeret. Herefter gik rensningshastigheden mærkbart ned i den efterfølgende måned, hvor der kun blev fjernet ca. 10 g Cu. Denne nedgang i effektivitet skyldes uden tvivl, at ammoniakken var opbrugt i de nederste jordlag i anlægget. Tilførslen af ammoniak hertil var begrænset til den mængde, som penetrerede ned gennem jorden efter påhældning på overfladen. Elektrolytvæsken i anodeenheden begyndte at svinde langsomt efter de første ca. 5 måneder, og til slut i perioden, var enheden så utæt, at den tømtes meget hurtigt. Anodeenheden må skiftes for at kunne fortsætte driften i sektion A.

Energiforbruget til elektrodepar A har været ca. 92 kWh, dvs. 48 kWh/ton jord ved et vandindhold på 20%. Der er ca. fjernet 4 g Cu/kWh, og hvis det var et gennemsnit, som kunne holdes til rensningen Cu koncentrationen i jorden var 500 mg/kg, ville det svare til et energiforbrug på 602 kWh/ton.

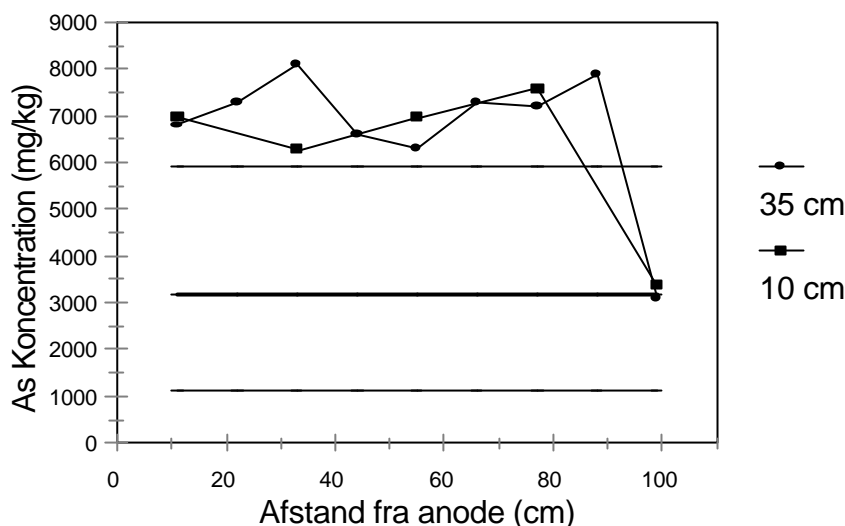
Der blev udtaget jordprøver i to dybder (10 cm og 35 cm) i sektion A. I hver dybde blev der udtaget tre prøver i hver linie parallelt med elektrodeenhederne. Prøverne fra samme afstand i samme højde blev sammenblandet før de blev analyseret. På figur 7.3 ses koncentrationsprofilerne for Cu i de to dybder. På figur 7.4 ses koncentrationsprofilerne for As i 10 cm dybde.



Figur 7.3: Cu koncentrationsprofiler i jorden mellem elektrodepar A i to dybder. Middelstartkoncentrationen, mindste mælte startkoncentration og højeste mælte startkoncentration er indtegnet.

Det er kun i jordprøverne nærmest anoden, at Cu koncentrationen i sektionen er under den gennemsnitlige startværdi for jorden i karret.

Koncentrationsprofilerne i de to dybder er påfaldende ens. Den laveste koncentration er fundet ved anodeenheden, som jo passer fint med, at Cu fjernes mod katoden. Begge profiler viser en hulning i koncentrationsniveauet midt mellem elektroderne. Dette kan evt. høre sammen med, at Cu er fjernet i større mængde her pga. den meget bedre ammoniakiblanding på stedet. Figur 7.4 viser As koncentrationerne i de samme prøver:



Figur 7.4: As koncentrationer mellem elektrodepar A i to dybder efter 6 mdrs. kørsel. Middel, min og max koncentrationer for hele karret er vist.

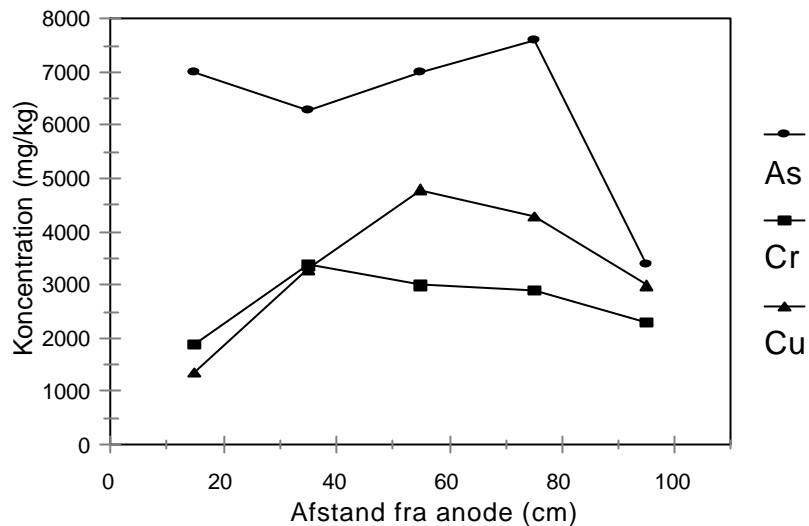
Det ses af figur 7.4, at de As-koncentrationer, som er målt i jordprofilene alle ligger omkring 7000 mg/kg, og det er betydelig mere, end den middelstartværdi, som blev målt. Heldigvis ses der et, for de to dybder entydigt, fald i As koncentration ved katodeenden og i forhold til resten af jordprofilet.

Koncentrationen er her ca. halvdelen af hvad den er i det øvrige profil.

For Cr var de målte koncentrationer i de to dybder påfaldende ens, når det tages i betragtning, hvor stor variation der var på startkoncentrationerne, idet koncentrationerne efter 6 mdrs. kørsel alle lå mellem 2100 og 2600 mg/kg. .

7.4.2 Sektion B

Den første måned var der en høj spændingsforskel mellem elektroderne i forhold til de øvrige sektioner ved en strømstyrke, som var den samme. Det betyder at modstanden i sektion B var høj sammenlignet med de tre andre sektioner. Årsagen blev aldrig fundet, men efter den første måned begyndte modstanden langsomt at falde, og de sidste 4 måneder lå modstanden i niveau med de øvrige elektrodepar. Cu fjernelsen var også dårligst for elektrodepar B. Her blev der kun fjernet ca. 35 g Cu ud til katodeopkoncentreringskammeret, og af disse blev der fjernet under 5 g Cu i løbet af de første 2 måneder. Der blev udtaget prøver i 10 cm's dybde i jorden mellem enhederne, og profilerne for Cu, Cr og As ses på figur 7.5.

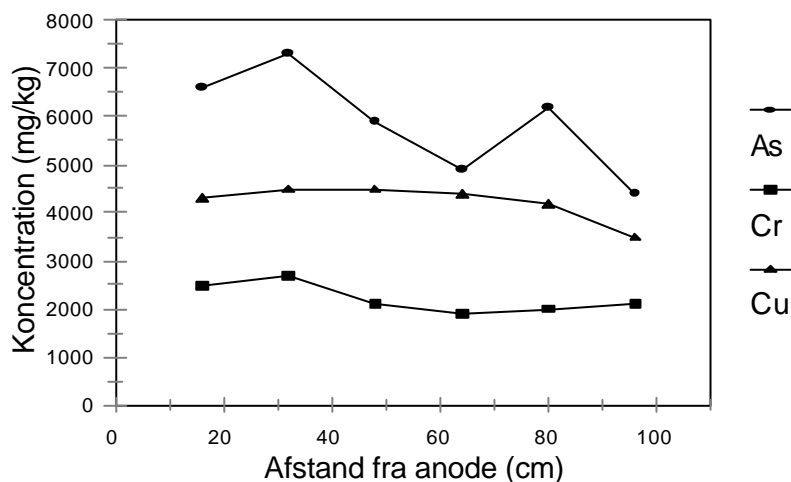


Figur 7.5: Cu, Cr og As koncentrationer i jorden mellem elektrodepar B efter 6 mdr.

Som for elektrodepar A er den laveste koncentration for Cu fundet ved anoden, og den laveste As-koncentration blev fundet ved katoden. Cr-niveauet igen forholdsvis konstant.

7.4.3 Sektion C

Katodeenheden blev som nævnt allerede utæt efter 2 måneders kørsel og måtte graves op. Dette indebærer, at jorden fra katodeenheden og halvvejs ind mod anoden blev gravet væk for at få elektroden op.



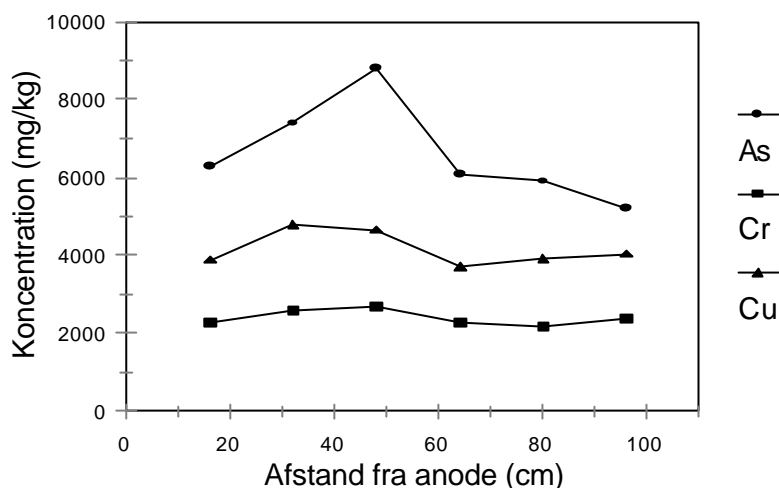
Figur 7.6: Cu, Cr og As koncentrationsprofiler i jorden mellem elektrodepar C

Der er ingen tydelig profildannelse for hverken Cu, As eller Cr mellem elektrodepar C, se figur 7.6. Det skal her erindres, at jorden fra midten af karret og ud til katoden blev opblandet. Den øverste del af jorden fra midten og ud mod anoden blev tillige berørt af udgravninger da kammeret til ammoniaktilledning blev gravet ned. Selvom anlægget har kørt ca. 3 mdr. med dette kammer, kan det ikke ses på profilet, men det kan hænge sammen

med, at jordprøverne blev taget i 10 cm dybde, det kan være, at det er anderledes i længere nede i jorden.

I alt blev der fjernet ca. 95 g Cu til katodeopkoncentreringskammer C. Da elektrodeenheden blev gravet fri var der udfældet Cu i bunden af enheden og på katoden. Disse udfældninger var ca. 10 g Cu, og forinden utætheden havde der sandsynligvis været mere Cu i enheden.

7.4.4 Sektion D



Figur 7.7: Cu, Cr og As koncentrationsprofiler i jorden mellem elektrodepar D

På samme måde, som jorden mellem elektrodepar C blev gravet fri, blev også jorden mellem elektrodepar D berørt. Og for elektrodepar D var der, som det ses på figur 7.7, heller ikke tale om tydelige profildannelser.

Til katodeopkoncentreringskammer D blev der fjernet ca. 90 g Cu. I enheden var der udfældet ca. 4 g Cu da den blev gravet fri efter 2 mdrs. kørsel.

7.5 Sammenligning af de 4 sektioner

Der tegner sig et generelt billede af, at koncentrationerne i jorden efter første kørselsperiode i pilotanlægget generelt er højere end middelstartkoncentrationerne, som blev fundet ved kørsels start. Startprøverne har således ikke været repræsentative for jordpartiet.

Elektrodepar A var det elektrodepar, hvorigennem der blev sendt den største strømmængde, idet der her blev benyttet en strømstyrke på 1 A mod 0,5 A for de øvrige elektrodeenheder. Energiforbruget for elektrodepar A var som følge af den højere strømstyrke også det højeste på 48 kWh/ton jord, hvor de øvrige elektrodepar lå på 25 til 34 kWh/t. Det var da også for elektrodepar A, hvor den klart største mængde af Cu blev fjernet: 210 g Cu mod kun 35 g Cu for elektrodepar B. Elektrodepar C og D kørte forholdsvis ens, og var begge gravet fri efter ca. 2 mdrs. Kørsel. For disse to elektrodepar var den fjernede Cu mængde henholdsvis 90 og 96 g Cu. Det vurderes at den forskel i den fjernede Cu mængde, der er mellem elektrodepar A og de øvrige, skyldes den højere strømstyrke.

For de to elektrodepar A og B, som kørte uden jorden blev gravet ud mellem dem i de 6 mdr. kunne ses tydelige tegn på, at As koncentrationen ved katoderne var ca. halvdelen af, hvad den var i resten af profilet mellem de to elektrodepar, så As var blevet mobiliseret og fjernet fra anodeenden af jorden.

Der blev ikke fjernet Cr fra jorden. Der er ingen tydelig profildannelse, som det var tilfældet med As og Cu, og der blev ikke fundet Cr i nogen af elektrodeenhederne.

7.6 Forbedringer af anlæg til næste driftsfase

Ammoniak blev valgt som additiv til pilotkørslen med Dansk A-træ/Allerød. Resultaterne fra pilotanlægget og den laboratoriefase, som blev udført samtidig på jorden, viste desværre, at ammoniak ikke kunne mobilisere Cr i jord fra Dansk A-træ/Allerød.

I laboratoriet blev der testet forskellige andre additiver, og det blev fundet, at ammoniumcitrat var et meget lovende additiv, idet det kunne mobilisere alle tre elementer samtidig, se bilag E. Nu forestår der en undersøgelse i laboratorieskala, som skal vise hvilken koncentration og pH værdi ammoniumcitrat skal have for at rensningsprocessen forløber bedst. Ammoniumcitrat vil sandsynligvis blive additivet til rensningen i næste fase i pilotanlægget.

Siden pilotanlægget blev designet er der gjort mange erfaringer med f.eks. Megalab opstillingen og laboratorieeksperimenter, som har gjort, at der nu er planlagt en række anlægsforbedringer, inden pilotanlæggets næste fase. For det første er 1,1 meter for langt for ionerne at elektromigrere, idet rensningsprocessen vil tage alt for lang tid, når tungmetallerne skal flyttes over så lang afstand. Derfor er det hensigtsmæssigt at afkorte afstanden ved at placere opsamlingsenheder til tungmetallerne i jorden mellem elektroderne. Det er planen, at der skal indsættes to opsamlingsenheder mellem hvert elektrodepar, således at den afstand, som ionerne skal bevæge sig over kun er ca. 30 cm. Membranernes holdbarhed i ammoniaksystemet er tilsyneladende kun ca. 6-7 mdr. på baggrund af de utætheder, som blev fundet for Megalabenhederne efter dette tidsrum. Hvis afstanden nedsættes til 30 cm, er det muligt, at rensningstiden kan gøres så lav, at en udskiftning af membraner under processen ikke er nødvendig.

Strømtætheden i anlægget kan også med fordel øges. Dette kan ses dels af, at elektrodepar A, hvor strømtætheden var dobbelt så høj som for de øvrige elektroder, også var det sted hvor rensningen gik langt bedst. Sammenlignes strømstyrken i Megalabanlægget og i pilotanlægget ses det, at de var i sammen niveau på trods af at tværsnitsarealet i pilotanlægget var meget større. Det betyder at strømtætheden (A/m^2) i pilotanlægget var lav i forhold til megalabanlægget, og det burde være muligt, at øge strømstyrken i pilotanlægget så strømtætheden kommer op på den samme som i megalabanlægget, dvs. til ca. 2-3 A pr. elektrodepar, hvorved processen sandsynligvis ville forløbe tilsvarende hurtigere.

8. Diskussion

Danske træimprægneringsarealer er oftest forurenede med både Cu, Cr og As, men alt efter hvilket tidsrum forureningen har fundet sted, kan arealet være forurenede med Cu alene eller med Cu og As. Bortgravning og deponering af jorden fra træimprægneringsarealerne har indtil nu været den eneste mulige løsning til håndtering af sådanne arealer.

Træimprægneringsarealer hører til de mest vanskelige tungmetalforurenede arealer at håndtere med elektrokemiske metoder, pga. forureningskomponenternes meget forskellige kemiske egenskaber, men elektrodialytisk rensning af arealerne kan blive fremtidens mulighed. Det arbejde, som er præsenteret i denne rapport, har ikke givet det endegyldige svar, men der er resultater, som giver grund til optimisme, og så er der opnået værdifulde erfaringer.

For jord hvor Cu og As udgør forureningskomponenterne er ammoniak et additiv, som kan bruges til at mobilisere forureningen til elektrokemisk fjernelse. Dette var entydigt for de tre forskellige træimprægneringsjorde, som blev undersøgt i laboratorieskala. Hvis jorden indeholder Cu, Cr og As kan ammoniak ikke benyttes som additiv, idet ammoniakken ikke mobiliserer Cr. Der blev udført et laboratorieeksperiment, som sandsynliggjorde, at ammoniumcitrat kan være et godt additiv til jorde forurenede med alle tre forureningskomponenter samtidig.

Det blev fundet på baggrund af Megalabanlægget, at en grundig opblanding af jorden med en stærk ammoniakopløsning var altafgørende for rensningssuccesen for Cu og As fjernelsen. Forbehandlingen er meget vigtig, fordi det kan være vanskeligt at tildele ammoniak nok til jorden under processen. Fordelagtigt vil det dog uden tvivl også være, at placere tilledningsenheder i jorden, hvorfra ammoniak kan sive. En god tæt tildækning af jorden kan sandsynligvis være med til at mindske ammoniakforbruget under processen, idet tabet til fordampning kan mindskes på denne måde.

Megalabanlægget og pilotanlægget viste forskellige svagheder, som ikke er relateret til, at det var træimprægneringsjord, som skulle renses, men til anlæggenes udformninger. Det er svagheder, som det alle er muligt at lave forholdsvis simple tekniske løsninger til. For det første skal den vej, som ionerne skal vandre gennem jorden afkortes til ca. 30 cm for at opnå rimelige rensningstider. Dette kan gøres ved indskydning af opsamlingsenheder. Membranholdbarheden i ammoniaksystemet var kun ca. 6-7 måneder i megalabanlægget og pilotanlægget. Dette gav flere problemer. Elektrodeenhederne skulle derfor graves op fra jorden inden membranerne skulle skiftes, og det er forholdsvis u håndterligt at få dem fri fra en ammoniakmættet jord. Det er bestemt mest hensigtsmæssigt, at elektrodeenhederne kan sidde i jorden under hele rensningsprocessen, og med afkortede rensningstider pga. den kortere afstand for elektromigrerende ioner i en ændret anlægstype, bør dette også være muligt. De utætte elektrodeenheder gav et andet alvorligt problem, at de væsker, hvori tungmetallerne var opkoncentreret sivede langsomt tilbage i jorden. Dette skal naturligvis undgås, og her bør tungmetallerne fjernes kontinuert fra procesvæskerne. Dette kan

gøres ved at cirkulere elektrolytterne over en ionbytterkolonne eller for kobbers vedkommende ved elektrolytisk fældning.

For visse forureningsgrader vil jordkvalitetskriteriet kunne opnås, medens det, for meget kraftigt forurenede jorde, vil være et mere realistisk mål med rensningen at opnå, at jorden ikke skal deponeres, men kan anvendes til forskellige formål, f.eks. en klasse 2 eller klasse 3 jord med hensyn til forureningen (Forurennet og rensset jord på Sjælland og Lolland-Falster. Vejledning i Håndtering og bortskaffelse). Når ammoniak anvendes som reagens, vil jorden indeholde høje ammoniakkoncentrationer, ved rensningens afslutning. Dette skal der tages hensyn til, når slutanvendelsen for jorden skal bestemmes. Citrat må forventes blive nedbrudt af bakterier.

Der bør udføres en ny pilotskalarensning med de forbedringsmuligheder som er blevet fundet på baggrund af de hidtidige kørsler, og som er blevet diskuteret ovenfor:

- 1) kortere afstand hvorover tungmetallerne skal transporteres i jorden
- 2) kontinuert fjernelse af tungmetaller fra elektrolytter
- 3) god forbehandling af jorden med reagens (sandsynligvis ammoniumcitrat i tilfælde af Cu, Cr og As og ammoniak i tilfælde af As og Cu)
- 4) højere strømtæthed
- 5) tæt overdækning af jord for at undgå fordampning af ammoniak.

Det vurderes, at hvis anlægget forbedres på disse punkter, vil det være muligt at rense en træimprægneringsjord med ca. 3000 mg/kg af hver af de tre elementer på 6 mdr. med en strømtæthed på 3 A/m². Spændingen skønnes, ved denne strømtæthed og ved god tilledning af reagens, at ligge på ca. 20 V. Ud fra disse parametre vil effektforbruget blive $3A \cdot 20V \cdot 6\text{mdr} = 3A \cdot 20V \cdot 4320 \text{ timer} = 259 \text{ kWh/m}^3$. Med en massefylde på 1,6 ton/m³ svarer det til 160 kWh/ton.

Til jorde, som er forurennet med As og Cr, hvor ammoniak kan anvendes som reagens og hvis alt ammoniakken gik til at danne kobberaminkomplekser skulle der til 1 ton jord med en Cu koncentration på 3000 mg/kg, bruges hvad der svarer til 14 l koncentreret ammoniak.

Ammoniak dissocierer ikke i særlig stor udstrækning, så derfor vil en stor del af den tilsatte ammoniak stadigvæk være i jorden som NH₃, som jo netop en den forbindelse som danne komplekserne med Cu. Desuden vil en altafgørende mængde af NH₃ danne kompleks med Cu, såfremt der er Cu til stede. Der kan også dannes aminkomplekser med andre tungmetaller, som Zn, Cd eller Ag, men disse forbindelser er sjældent til stede i træimprægneringsjorde, og derfor ses der bort fra et "ammoniak tab" til komplekser med disse. Dissociation af ammoniak og ammoniak som ikke danner komplekser med den tilstedeværende Cu giver ikke tilnærmelsesvis så betydende en faktor for den mængde ammoniak, som skal bruges, som fordampningen gør. Fordampningen vil være den altafgørende faktor for hvor meget mere end de 14 l konc. ammoniak/ton jord der skal bruges. Såfremt en tæt overdækning af jorden opnås, vurderes det, at der skal benyttes ca. 30-40 l konc. ammoniak /ton jord. En del af ammoniakken vil kunne genbruges, idet ammoniakken fjernes fra jorden ud i katodeopkoncentreringskamrene under rensningsprocessen. I væsken her kan Cu fjernes fra aminkomplekset, og væsken består herefter af ammoniak, som kan hældes over jorden igen.

I forbindelse med ammoniumcitrat er det betydelig vanskeligere at skønne forbruget. En væsentlig faktor er, at Cu vil danne komplekser med både ammoniak og citrat, og forholdet mellem disse komplekser er vanskeligt at vurdere, når der er tale om Cu i jord. En anden væsentlig ting er at det optimale forhold mellem ammoniak og citronsyre i reagensen ikke kendes. Erfaringsmaterialet er endnu for spinkelt til at der kan gives tommelfingerregeler.

Rensning af træimprægneringsjord med en elektrokemisk metode bør udføres on-site eller ex-situ. Additiver som ammoniak og ammoniumcitrat benyttes for at desorbere og mobilisere metallerne således at de kan fjernes med det påtrykte elektriske felt, men idet metallerne er blevet mobiliseret, vil udvaskningsfaren til de dybere jordlag eller grundvandet være øget betydelig, hvis rensningen foretages in-situ. Rent praktisk vil det også være vanskeligt at få fordelt additivet i jorden, hvis ikke denne graves op, og erfaringsmæssigt er det af afgørende betydning for rensningsprocessen.

9. Referencer

- Acar, Y.B.; Alshawabkeh, A.N. (1993) Principles of Electrokinetic Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 27, No. 13, 2638-2647
- Acar, Y.B.; Hamed, J.T.; Alshawabkeh, A.N.; Gale, R.J. (1994) Removal of Cd(II) from saturated kaolinite by the application of electrical current. *Géotechnique*, Vol. 44(2), pp. 239-254
- Alshawabkeh, A.N.; Yeung, A.T.; Bricka, M.R. (1999b) Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 27-35
- Bonilla, A.; Cuesta, P.; Zubiaga, R.; Baranda, M.S.; Iglesias, J. (1999) Electrokinetic Laboratory/Pilot Experiences for Contaminated Soil Remediation and Contamination Soil Containment. *Proceedings 2nd symposium. Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation*, ISBN 87-987461-0-3, 171-176
- Cox, C.D.; Shoesmith, M.A.; Ghosh, M.M. (1996) Electrokinetic Remediation of Mercury-Contaminated Soils Using Iodine/Iodide Lixiviant. *Environmental Science & Technology*, Vol. 30 (6), 1933-1938
- EPA (1999). Sandia National Laboratories In Situ Electrokinetic Extraction Technology. Innovative Technology Evaluation Report (EPA/540/R-97/509)
- Eriksson. T. (1999) Elektrodialytisk fjernesle af tungmetaller fra jord indeholdende byggeaffald. Eksamensprojekt nr. 270, IGG, Danmarks Tekniske Universitet
- Falkenberg. Rådgivende Geologer (1994). Miljøteknisk Rapport. Supplerende miljøtekniske undersøgelser på depot 201-13; den tidligere træimpregneringsanstalt Dansk A-træ, matr. Nr. 2y, Børstingerød By, Rytterhegnet 3-5, Allerød. Delrapport 2A: Fladedækkende jordforurening på grunden
- Hamed, J.; Acar, Y.B.; Gale, R.J. (1991) Pb(II) removal from Kaolinite by Electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 117(2), 241-271
- Hansen, H.K.; Ottosen, L.M.; Hansen, L.; Kliem, B.K.; Villumsen, A.; Bech-Nielsen, G. (1999) Electrolytic Remediation of Soil Polluted with Heavy Metals. Key Parameters for Optimization for the Process. *Trans IchemE*, Vol. 77 (A), 218-222
- Hansen, H.K.; Ottosen, L.M.; Kliem, B.K.; Villumsen, A. (1997) Electrolytic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 70, 67-73
- Hansen, L.; Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Kliem, B.K.; Villumsen, A.; Bech-Nielsen, G. (1998) Elektrodialytisk rensning af tungmetalforurenet jord i større skala. ATV Vintermøde om Grundvandsforurening, 1998
- Haus, R.; Zorn, R.; Aldenkortt, D. (1999) Comparison of Lab- and Field Scale Tests in Electroremediation. *Proceedings 2nd symposium. Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation*, Lyngby, Denmark, ISBN 87-987461-0-3, 166-170

- Jensen, J.B.; Kubes, V.; Kubal, M. (1994) Electrokinetic remediation of soils polluted with heavy metals. Removal of Zinc and Copper using a new concept. *Environmental Technology*, 15, 1077-1082
- Jensen, P.E. (2000) Elektrodialytisk rensning af blyforurenet jord. Eksamensprojekt nr. 263 Institut for Geologi og Geoteknik, Danmarks Tekniske Universitet
- Jespersen, R.D., Elektrokinetisk Jordrensning. Erhvervsforskerprojekt EF503, 1996
- Kahn, L.I., Alam, M.S. (1994) Heavy Metal Removal from Soil by Coupled Electric-Hydraulic Gradient. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 120(6), 1524-1543
- Krause, T.R.; Tarman, B. (1995) Preliminary results from the Investigation of Thermal Effects in Electrokinetic Soil Remediation. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V.* (Eds. D.W. Tedder and F.G. Pohland), 21-31
- Kristensen, I.V. (1999) The effect of Soil Temperature on Electrodialytic Remediation. Submitted.
- Kubal, M.; Cermák, J.; Borýsek, A. (2000) Pilot-Scale Evaluation of the Electrokinetic Remediation Technique. Submitted.
- Lageman, R. Electroreclamation: Theory and Practice. *Chemistry & Industry*, Sept. 1989, 585 - 590
- Lageman, R. (1993) Electroreclamation. Applications in The Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, 27(13), 2648-2650
- Le Hécho, I.; Tellier, S.; Astruc, M. (1998) Industrial Site Soils Contaminated with Arsenic or Chromium: Evaluation of the Electrokinetic Method. *Environmental Technology*, Vol. 19, 1095-1102
- Miljøstyrelsen (1992) Vejledning nr. 4. Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde
- Miljøstyrelsen (1996) Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Bind 1 og 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, Nr. 20
- Miljøstyrelsen (1998) Metoder til oprensning af tungmetalforurenet jord. Miljøprojekt 407.
- Naturvårdsverket (1999) Lyftkranen – teknikdemonstration för efterbehandling. ISBN 91-620-5020-6
- Pedersen, A.J. (1999) Pb's bindingsforhold til jord. Intern rapport. IGG, DTU.
- Probstein, R.F.; Hicks, R.E. (1993) Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. *Science*, Vol. 260, pp. 498-503
- Ottosen, L.M. (1995) Electrokinetic Remediation. Application to Soils polluted from wood preservation. Ph.D. Thesis. Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark.
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K. (1999) Electrochemical Soil Remediation Network. *Proceedings 2nd symposium. Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation*, Lyngby, Denmark, ISBN 87-987461-0-3
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Bech-Nielsen, G.; Villumsen, A. (2000A) Electrodialytic Remediation of an Arsenic and Copper Polluted Soil. Continuous Addition of Ammonia during the Process.

- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Hansen, C. (2000B) Water Splitting at Ion-Exchange Membranes and Potential Differences in Soil During Electrolytic Soil Remediation. Accepted for publication in Journal of Applied Electrochemistry
- Ottosen, L.M.; Hansen, H.K.; Hansen, L.; Kliem, B.K.; Bech-Nielsen, G.; Pettersen, B.; Villumsen, A. (1998) Electrolytic Soil Remediation - Improved Conditions and Acceleration of the Process by Addition of Desorbing Agents to the soil. *Contaminated Soil '98*, Thomas Telford, London, 471-478
- Ottosen L.M.; Hansen, H.K.; Laursen, S.; Villumsen, A. (1997) Electrolytic Remediation of Soil Polluted from Wood Preservation Industry. *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, pp 1711-1715
- Pamukcu, S.; Wittle, J.K. (1992) Electrokinetic Removal of Selected Heavy Metals from Soils. *Environmental Progress*, 11(3), 241-250
- Probstein, R.F., Renaud, P.C. (1987) Electroosmotic Control of Hazardous Wastes. *J. physicoChem. Hydrol*, V.9, 345-360
- Riberio, A.B.; Mexia (1997) A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil, *Journal of Hazardous Materials*, 56, 257-271
- Thöming, J.; Alliger, A.; Ottosen, L.M.; Niemeyer, B. (1998) Kreislaufverfahren zur Dekontamination quecksilberbelasteter Feststoffe. DEHEMA-Jahrestagungen '98, Band II, Wiesbaden, 74-76
- Thöming, J.; Kliem, B.K.; Ottosen, L.M. (2000) Electrochemically Enhanced Oxidation Reactions in Sandy Soil Polluted with Mercury. In press (The Science of the Total Environment)
- Viadero, R.C.; Reed, B.E.; Berg, M.; Ramsey, J. (1998) A Laboratory-Scale Study of Applied Voltage on the Electrokinetic Separation of Lead from Soils. *Separation Science and Technology*, 33(12), 1833-1859
- Wills, M.A.; Haley, J.C.; Fabian, G.L.; Bricka, R.M. (1999) Electrokinetic remediation of metals-contaminated sediments: a technology demonstration involving former waste lagoons. *Environmental Management and Health*, 10(1), 31-36
- Wong, J.S.H.; Eicks, R.E.; Probstein, R.F. (1997). EDTA-Enhanced electroremediation of metal-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, pp. 61-79

Analysemetoder

PH i jord

Proceduren for måling af pH i ammoniakholdig jord var: 10 g våd jord opslemmes i 25 mL 1 M KCl. Prøven rystes og henstår i 1 time. PH måles med pH elektrode i væskefasen.

Tungmetalkoncentrationer

Prøverne blev forbehandlet efter forskriften i DS259. Cu og Cr blev målt på AAS på IGG medens As blev målt på ICP hos AS bioteknisk Jordrens eller på eksterne laboratorier.

Lab. eksperiment Dansk A-Træ/Allerød med ammoniak som additiv

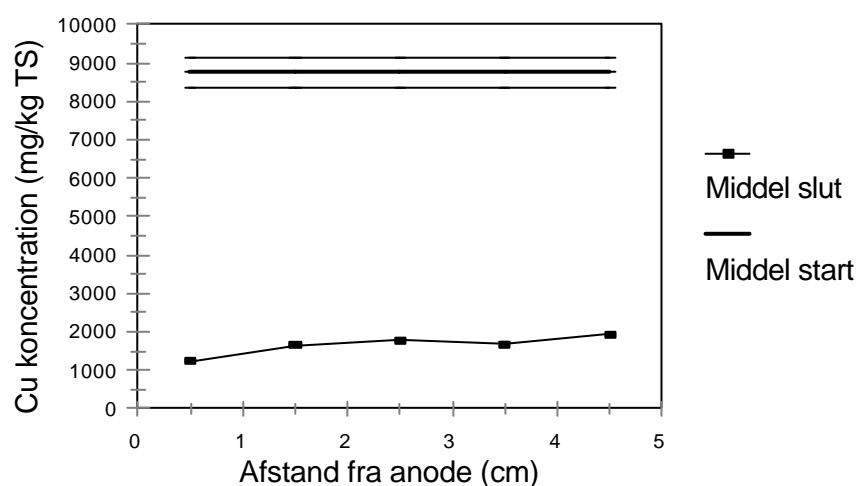
1. Fremgangsmåde

Der blev udført et rensningseksperiment på Dansk A-træ med ammoniak som additiv. Cellen var bygget op efter princippet vist på figur 5.1. Jordkammerets længde i dette eksperiment var 5 cm, og cellens diameter var 8 cm. Jorden til eksperimentet blev lufttørret inden der blev tilsat en 5% ammoniakopløsning til et vandindhold på 21,4%. Alle elektrolytter var 500 mL 2,5% ammoniak. Eksperimentet blev udført med konstant strømstyrke på 50 mA, og spændingen lå på under 10 V under det meste af eksperimentet. I alt blev der sendt 302.000 C gennem cellen.

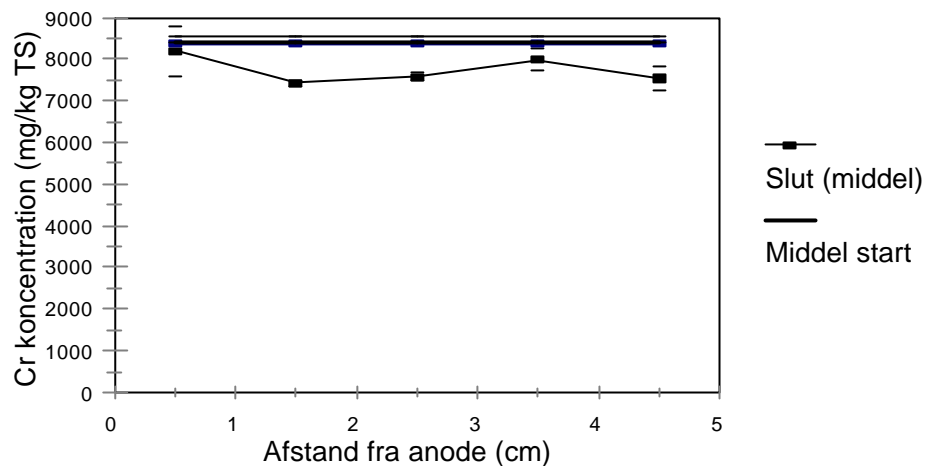
2. Resultater

pH var mellem 10,2 og 10,5 i hele jordvoluminet ved eksperimentets afslutning

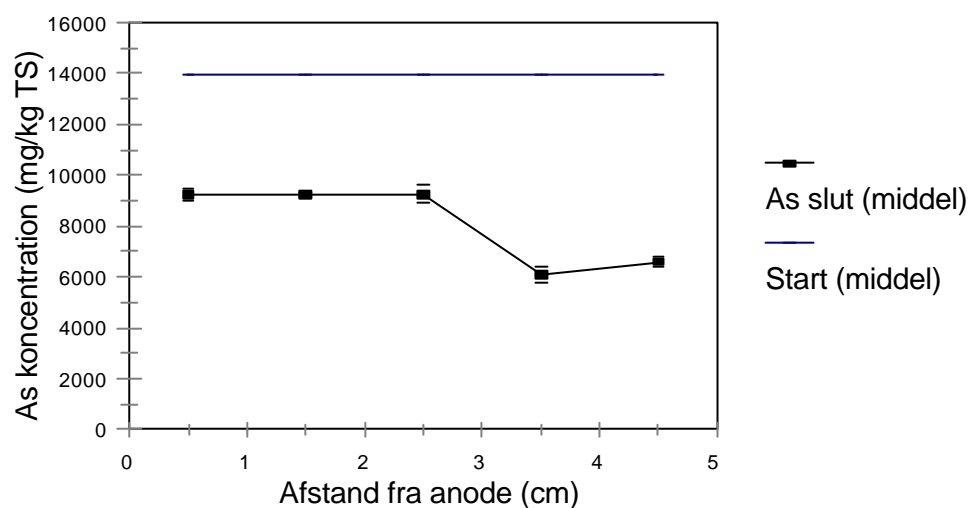
Ved eksperimentets afslutning havde de følgende tre koncentrationsprofiler udviklet sig i jorden :



Figur B1: Cu-profil i jorden. (Højeste og mindste målte startkoncentration i jorden er angivet sammen med middelstartværdien. Højeste og mindste målte slutværdi er angivet, men målingerne i dobbeltbestemmelsen er her næsten sammenfaldende for hver skive)

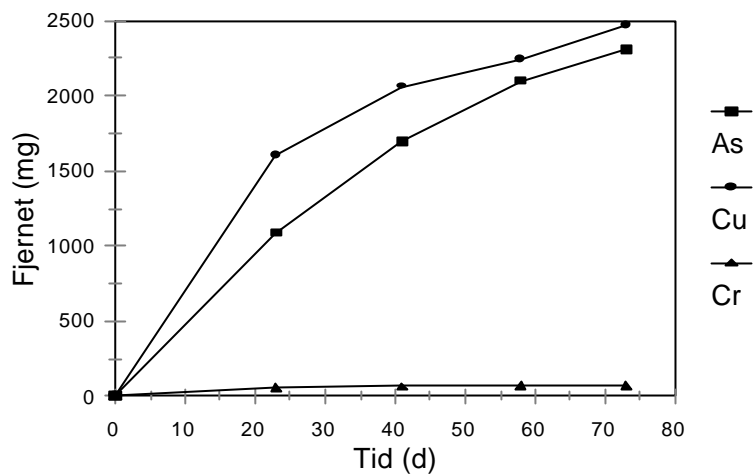


Figur B2: Cr profil i jorden ved eksperimentets afslutning (Højeste og mindste målte startkoncentration i jorden er angivet sammen med middelstartværdien. Højeste og mindste målte slutværdi er ligeledes angivet)



Figur B3: Arsenprofil i jorden (Middelstartværdien er angivet. Højeste og mindste slutværdi er angivet sammen med middelslutværdien for hver skive)

Under eksperimentet blev elektrolytterne skiftet tre gange, og det blev målt, hvor meget Cu og As, der var fjernet til disse tidspunkter. Den fjernede mængde som funktion af tiden ses på figur B4



Figur B4: Den fjernede mængde af Cu, Cr og As som funktion af tiden

3. Sammenfatning

Der blev ikke fjernet en tilstrækkelig mængde Cr under eksperimentet. Cu og As fjernelsen derimod gik fint. Der var ikke noget, som tydede på (se figur B4), at rensningsprocessen var gået i stå, da eksperimentet blev afsluttet.

Lab. eksperiment Collstrup/Køge med ammoniak som additiv

1. Fremgangsmåde

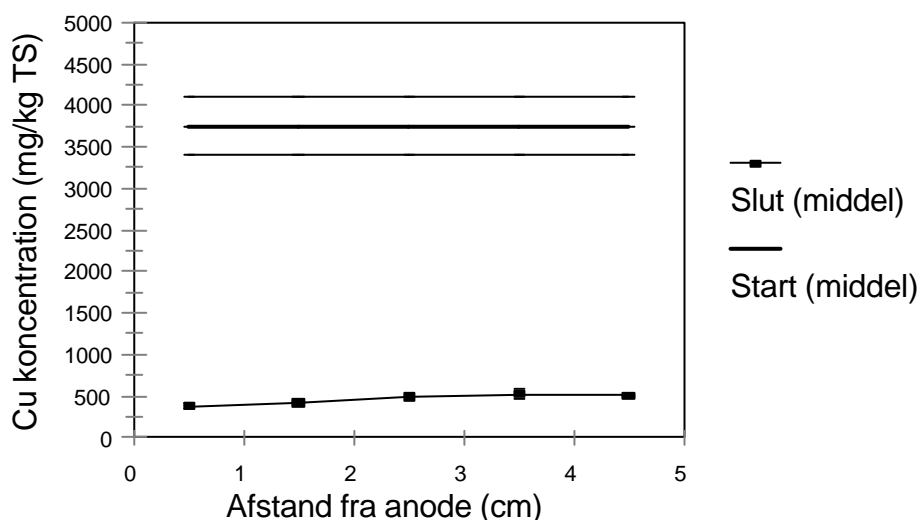
Rensningseksperimentet på Collstrup/Køge blev udført i en laboratoriecelle opbygget efter princippet vist på figur 5.1. Cellens diameter var 8 cm, og jordkammerets længde var 5 cm. Inden jorden blev fyldt i cellen, blev den lufttørret og tilsat en 5% ammoniakopløsning til et vandindhold på 22%. I alle elektrolytkamre blev der cirkuleret 500 mL 2,5% ammoniak.

Rensningseksperimentet varede i 70 døgn. De første 20 døgn var strømstyrken konstant 40 mA, hvorefter en stigning i spændingen fra 20 til 60 V blev observeret. Strømstyrken blev da manuelt justeret ned til 20 mA, hvor spændingen lå på omkring 40 V under resten af eksperimentet. I alt blev der sendt 150.300 C gennem cellen.

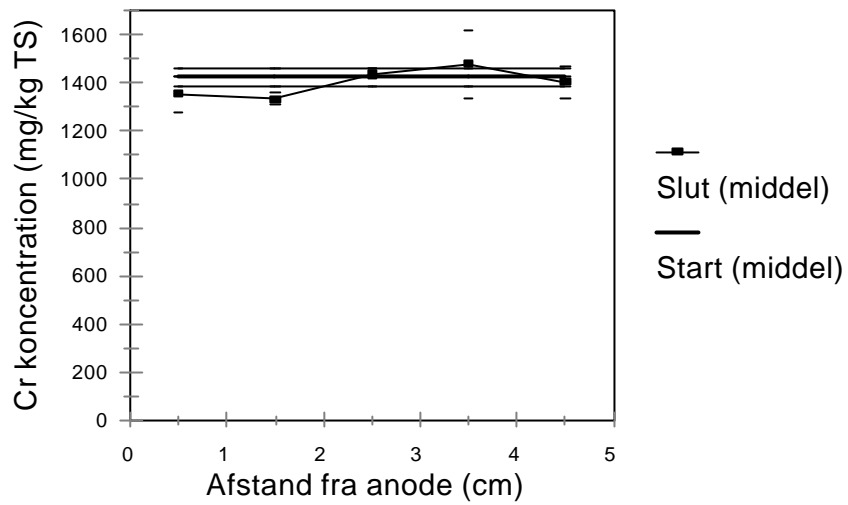
Ved eksperimentets afslutning blev jorden skåret i 5 skiver a 1 cm tykkelse. Der blev målt pH og tungmetalkoncentrationer på skiverne (dobbelbestemmelser). Der blev også målt tungmetalindhold i elektrolytter, membraner og på katode.

2. Resultater

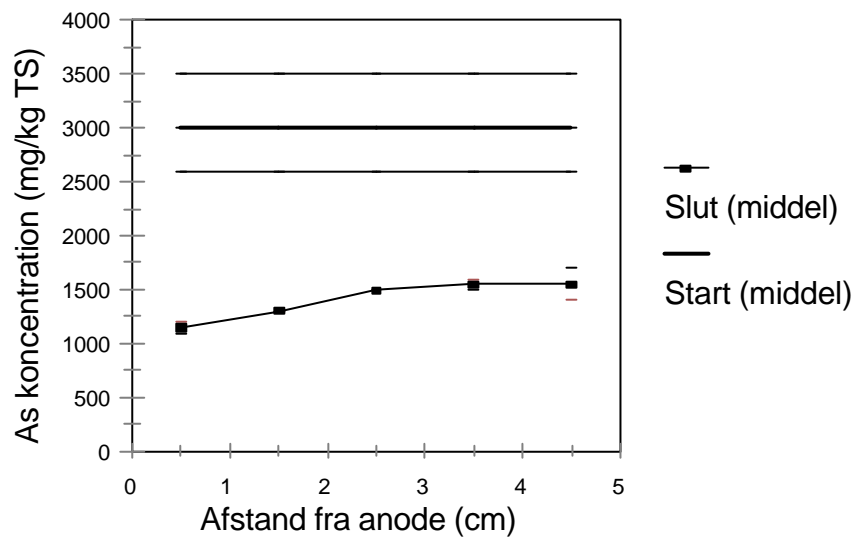
For alle jordprøver lå pH mellem 10.1 og 10.4. Koncentrationsprofiler for de tre metaller ses på figurerne C1 til C3.



Figur C1: Cu koncentrationsprofil i Collstrup/Køge ved eksperimentets afslutning (Højeste og laveste målte start og slutkoncentration er vist for hver afstand)



Figur C2: Cr koncentrationsprofil i Collstrup/Køge. (Højeste og laveste målte start og slutkoncentration er vist for hver afstand)



Figur C3: As koncentrationsprofil i Collstrup/Køge. (Højeste og laveste målte start og slutkoncentration er vist for hver afstand)

3. Sammenfatning

Med hensyn til Cu blev jorden rensat fra 3800 mg/kg til et niveau på 500 mg/kg, dvs. jorden er rensat ned til jordkvalitetskriteriet, som netop er 500 mg/kg. Der blev kun fjernet ca. 3% Cr, så ammoniak kan ikke bruges som additiv til denne jord.

As niveauet var fra start 3000 mg/kg og der blev fjernet 60% As under eksperimentet. Med hensyn til As, koncentrationen stadigvæk meget forhøjet i forhold til de 20 mg/kg, som er jordkvalitetskriteriet.

Lab. eksperiment. Dansk A-træ med ammoniak og oxidationsmiddel som additiv

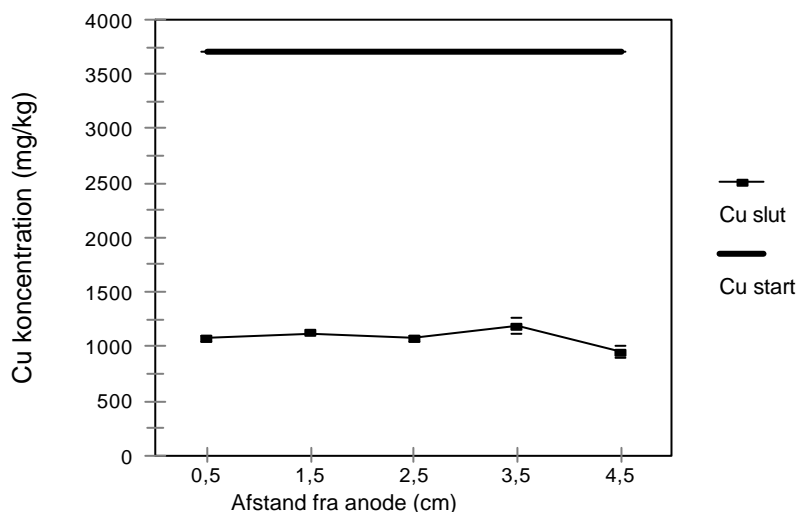
1. Fremgangsmåde

Eksperimentet blev udført i en celle, som den på figur 5.1, med en diameter på 8 cm og en jordkammerlængde på 5 cm. I elektrolytkammerne cirkuleredes der 500 mL 2,5% ammoniak.

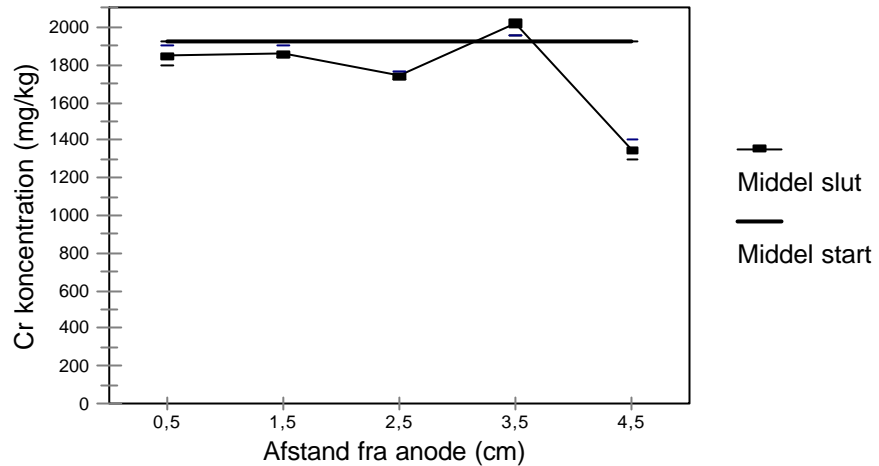
Eksperimentet blev udført på en jordprøve, som blev udtaget i pilotanlægget. Der blev udført et laboratorieeksperiment af 40 dages varighed hvor jorden, efter at være blevet lufttørret, blev tilsat 8,8 M H_2O_2 til et vandindhold på ca. 10%. Dagen efter blev jorden yderligere tilsat 5% NH_3 , således at vandindholdet var 20% ved rensningseksperimentets start. Strømstyrken var 30 mA de første 10 døgn af eksperimentet og 40 mA de sidste 30 døgn. Ved rensningseksperimentets afslutning blev der målt Cu og Cr koncentrationer i jorden

2. Resultater

For alle jordprøver lå pH mellem 9,9 og 10,1. Koncentrationsprofiler for Cu og Cr ses på figurerne D1 og D2.



Figur D1: Cu koncentrationsprofil i Dansk A-Træ. Jordprøven var udtaget i pilotanlægget. (Største og mindste målte slutkoncentration er vist for de forskellige jordskiver)



Figur D2: Cr koncentrationsprofil i Dansk A-Træ. (Største og mindste målte slutkoncentration er vist for de forskellige jordskiver)

3.Sammenfatning

Formålet med eksperimentet var at undersøge, om en tilsætning af oxidationsmiddel sammen med ammoniak kunne være med til at mobilisere Cr. Der blev under eksperimentet fjernet mere Cr, end i eksperimenter med ammoniak alene, men ikke nok til, at additivet var egnet, og derfor blev der ikke målt As.

Dansk A-træ har et højt indhold af organisk stof, og der er muligt, at oxidationsmidlet hovedsagelig gik til oxidation af det organiske stof frem for oxidation af Cr. Det er muligt at additivet kan anvendes til jorde med et mindre indhold af organisk stof.

Lab. eksperiment. Dansk A-træ med ammoniumcitrat som additiv

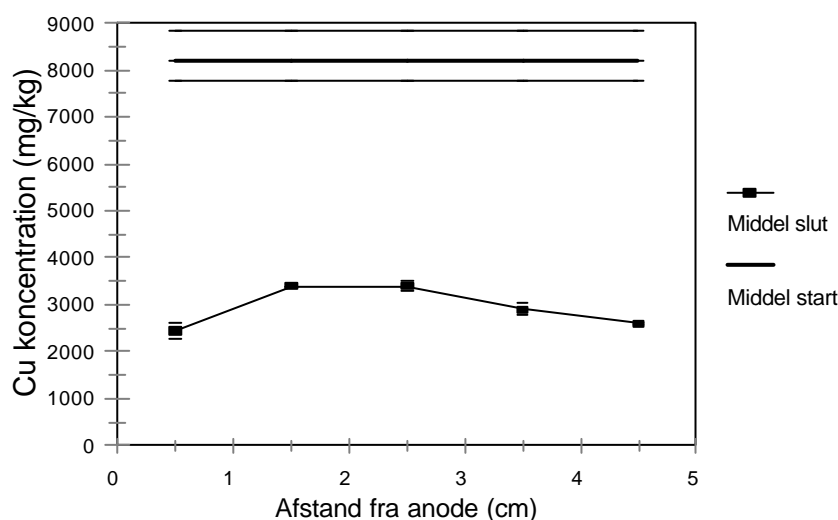
1. Fremgangsmåde

Dette rensningseksperimentet på Dansk A-træ med ammoniumcitrat (ammoniak og citronsyre) som additiv blev udført i en laboratoriecelle, som bestod af 4 kamre. Et anodekammer, et tilledningskammer, et jordkammer og et katodekammer. Der var filterpapir mellem jord og tilledningskammer, de to andre membraner var kationbytttermembraner. Cellens diameter var 8 cm, og jordkammerets længde var 5 cm. Inden jorden blev fyldt i cellen, blev den lufttørret og tilsat en 1M ammoniumcitratopløsning, med pH justeret til 8 med ammoniak. Startvandindholdet var ca. 20%. I tilledningskammer og katodekammer blev der cirkuleret 500 mL 0,25 M ammoniumcitrat med pH justeret til ca. 8. I anodekammeret blev der cirkuleret 500 mL NaNO_3 , med pH justeret til 2 med HNO_3 . Rensningseksperimentet varede i 30 døgn. Strømstyrken var konstant 40 mA.

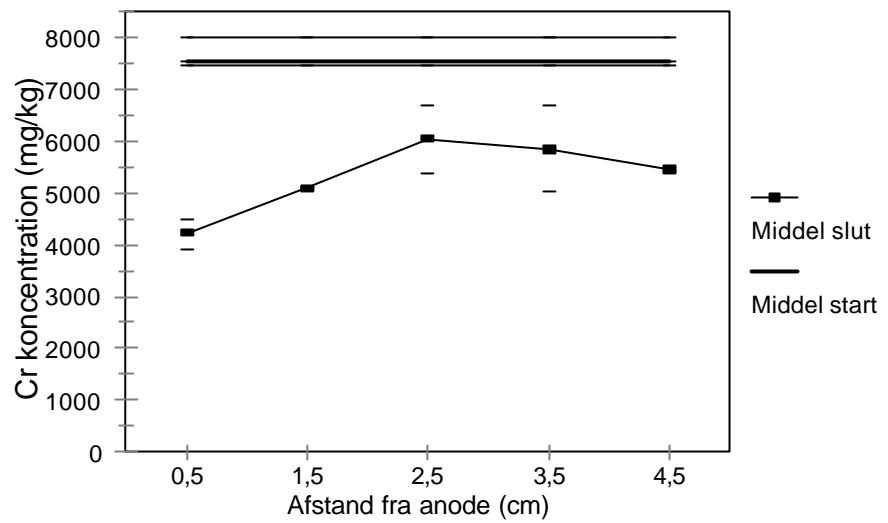
Ved eksperimentets afslutning blev jorden skåret i 5 skiver á 1 cm tykkelse, og der blev målt tungmetalkoncentrationer på skiverne (dobbelbestemmelser). Der blev også målt tungmetalinhold i elektrolytter, membraner og på katode.

2. Resultater

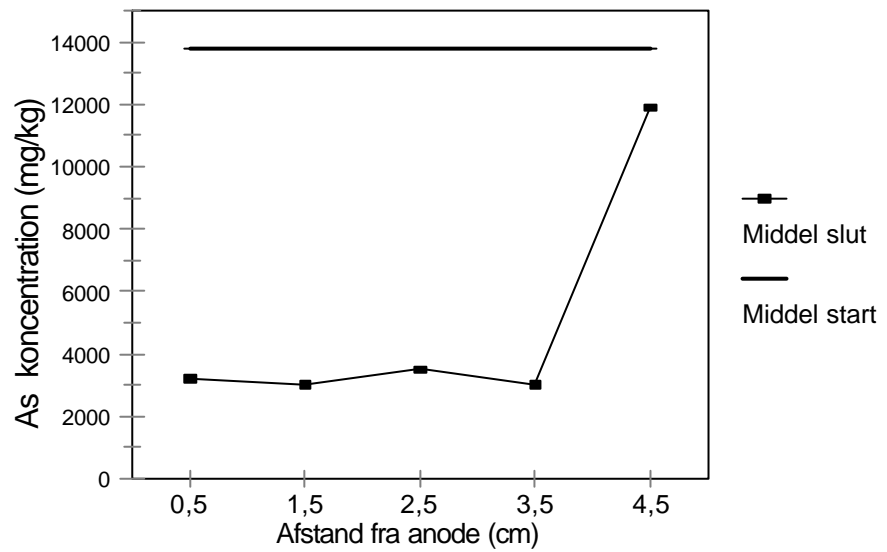
Ved eksperimentets afslutning var pH i jorden mellem 7,0 og 7,6. Koncentrationsprofiler for de tre metaller ses på figurerne E1 til E3.



Figur E1: Cu koncentrationsprofil i Dansk A-Træ. (Mindste og største målte koncentrationer er vist)



Figur E2: Cr koncentrationsprofil i Dansk A-træ. (Mindste og største målte koncentrationer er vist)



Figur E3: As koncentrationsprofil i Dansk A-træ.

3. Sammenfatning

I dette eksperiment lykkedes det, at fjerne alle tre elementer samtidig. Jorden var fra start ekstremt forurenset, så en total rensning kan forventes at tage lang tid. Ammoniumcitrat kan tilsyneladende være den rigtige reagens til jorden, men koncentrationen af additivet bør optimeres gennem en forsøgsserie.