

Miljøprojekt Nr. 725 2002
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Afværge af grundvandsforurening ved kombination af Flushing og MPPE-vandrensning

Loren Ramsay og Jens Brandt Jørgensen
WaterTech A/S

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	4
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	5
SUMMARY AND CONCLUSIONS	7
1 INTRODUKTION	9
2 IN-SITU AFVÆRGE MED FLUSHING	11
2.1 PRINCIP	11
2.2 TEORI	12
2.2.1 <i>Surfactants</i>	12
2.2.2 <i>Co-solventer</i>	13
2.2.3 <i>Kompleksbindere</i>	14
2.3 ANVENDELSESOMRÅDER	14
2.4 DIMENSIONERING	14
2.5 MILJØEFFEKT	15
2.6 ØKONOMI	15
3 VANDRENSNING MED MPPE	17
3.1 PRINCIP	17
3.2 ANVENDELSESOMRÅDER	18
3.3 DIMENSIONERING	19
3.4 MILJØEFFEKT	20
3.5 ØKONOMI	20
4 CASES	21
4.1 CO-SOLVENT FLUSHING/MPPE RENSNING, FLORIDA	21
4.1.1 <i>Forureningen</i>	21
4.1.2 <i>Forundersøgelser</i>	21
4.1.3 <i>Afværgeopstilling</i>	22
4.1.4 <i>Driftsbetingelser</i>	22
4.1.5 <i>Resultater</i>	23
4.2 SURFACTANT FLUSHING/MPPE RENSNING, TYSKLAND	24
4.2.1 <i>Forureningen</i>	24
4.2.2 <i>Forundersøgelser</i>	25
4.2.3 <i>Afværgeopstilling</i>	25
4.2.4 <i>Driftsbetingelser</i>	26
4.2.5 <i>Resultater</i>	28
5 VURDERINGER OG PERSPEKTIVER	30
5.1 FORDELE	30
5.2 ULEMPER OG BEGRÆNSNINGER	30
5.3 DANSKE PERSPEKTIVER	31
6 REFERENCER	32

Forord

Denne rapport indeholder en kort introduktion til flushing og MPPE-vandrensning, der i kombination kan bruges til reduktion af massen ved en fri fase forurening i et grundvandsmagasin. Rapporten er baseret på en begrænset gennemgang af litteraturen samt en studietur til Tyskland, hvor et demonstrationsanlæg i drift blev besøgt.

Budgettet til opgaven har svaret til en uges arbejde. Rapporten er udarbejdet af Loren Ramsay og Jens Brandt Jørgensen, WaterTech a/s.

Der rettes en speciel tak til Jos T. M. Sluys, Akzo Nobel MPP Systems, Holland, for support og vejledning i forbindelse med studieturen.

Sammenfatning og konklusioner

Flushing er en afværgeteknologi, der egner sig bedst til en hurtig, aggressiv behandling af kildeområder med fri fase forurening i den mættede zone. Macro Porous Polymer Extraction (MPPE) er en vandrensningsteknik, der med fordel kan anvendes, hvor koncentrationen af forurening i det oppumpede vand er høj. Da flushing typisk medfører høje koncentrationer, er det nærliggende at kombinere flushing og MPPE-rensning.

Flushing er baseret på afværgepumpning og gør brug af kemiske stoffer (surfactants, co-solventer eller kompleksbindere), der tilsættes magasinet via injektionsboringer. De kemiske stoffer ændrer en række fysisk-kemiske forhold omkring fri fase forureningen, og fremmer forureningens opløsning og/eller mobilisering, hvorefter forureningen kan fjernes via pumpeboringer. Tilsætningsstofferne varierer i deres virkemåde og skal vælges med omhu.

MPPE-teknologien gør brug af små hydrofobe plastpartikler placeret i en rensokolonne. Forurenede vand pumpes igennem kolonnen, hvori forureningen tilbageholdes. Partiklernes renssevne stammer fra en ekstraktionsvæske, der er immobiliseret i partiklernes porestruktur. Renseprincippet er derfor baseret på væske-væske ekstraktion. Når kolonnen er mættet med forurening, regenereres plastpartiklerne ved dampbehandling.

CASE 1

Et renseri i Florida, USA, var forurenede med tetrachlorethylen. I et pilotskala-projekt i 1998 blev der anvendt co-solvent flushing med ethanol i kombination med rensning med MPPE. For at sikre hydraulisk kontrol, blev der her anvendt en opstilling med injektion af co-solvent i midten og oppumpning i en cirkel omkring kilden. Ethanolkoncentrationen i det injicerede vand var 95%. Flushing blev kørt over en periode på 4 dage.

I alt blev 30-40 l PCE pumpet op i løbet af projektet. Koncentrationen af PCE steg op til en faktor 130 ved gennembrud af ethanol. Da den maksimale ethanolkoncentration i det oppumpede vand var ca. 25%, blev det konkluderet, at injektion af ethanol blev stoppet for tidligt. Vandet havde en gennemsnitlig PCE-indløbs- og udløbskoncentration på hhv. ca. 230 mg/l og <5 µg/l. Det bemærkes, at ethanolen ikke blev fjernet ved MPPE. En konklusion af rensforsøget var, at ethanolen kunne genbruges efter en opkoncentrering for at spare ressourcer.

CASE 2

Et renseri i Dortmund, Tyskland, var forurenede med PCE. I et demonstrationsprojekt i 2001 blev der anvendt en blanding med rapsolie, der bestod af fedtsyrer og glycerol, som var kemisk behandlet. Hele demonstrationsforsøget blev kørt over en periode på ca. 16 dage. Gennemsnitskoncentrationen i kildeområdet var generelt 10-30 mg PCE/l inden demonstrationen.

I demonstrationsperioden blev der pumpet ca. 900 m³ vand op. Vandet havde en gennemsnitlig PCE-indløbs- og udløbskoncentration på hhv. ca. 36 mg/l og 3 µg/l. Der blev således fjernet næsten 29 kg PCE i løbet af

demonstrationsprojektet. Der blev genfundet 82% af tensidet. Da koncentrationen af PCE i det oppumpede vand ikke steg ved tilsætning af tensid, var virkningen af flushingen begrænset. Til gengæld viste MPPE rensemetoden sig at være i stand til at fjerne PCE fra vand/tensidblandingen med god effektivitet.

KONKLUSION

Kombinationen af flushing og MPPE er en aggressiv teknologi, der kan medføre en væsentlig massereduktion indenfor meget kort tid. Kombinationen virker mod mange forskellige forurenende stoffer og mod stoffblandinger. Metoden har sin force ved forureningskilder, hvor der er tale om fri fase.

Flushing går direkte ind og påvirker de kræfter, der er med til at forhale en oprensning af et kildeområde med fri fase. Forskning af flushing forventes at fremme forståelsen af, hvordan fri fase opfører sig i grundvand.

MPPE-rensnings har virket efter hensigten i de undersøgte sager.

Med hensyn til ulemper skal det nævnes, at flushing er en "grov" metode, der kun fjerner noget af forureningen. Hermed vil metoden ofte skulle suppleres med en anden metode til finpudsning. Flushing giver risiko for, at forurening mobiliseres og spredes yderligere. Desuden efterlades noget af det tilsatte stof, da genfindingen kan være lav. MPPE er ikke konkurrencedygtig i tilfælde, hvor forureningskoncentrationen er begrænset.

Der er et vist perspektiv for metoderne i Danmark, da de egner sig til en indledende aggressiv oprensning af fri fase chlorerede opløsningsmidler. Til netop denne niche findes der i dag kun få alternativer.

Summary and conclusions

Flushing is a remediation technique that is well-suited to an aggressive treatment of the contamination source area with a non-aqueous phase liquid (NAPL) below the groundwater level. Macro Porous Polymer Extraction (MPPE) is a water treatment method which is well-suited in cases where the concentration of contaminants is high. Since flushing typically results in high concentrations, combining flushing and MPPE is a logical step.

Flushing is based on the pump-and-treat method and makes use of chemical additives (surfactants, co-solvents or chemical that form complexes) which are added to the aquifer via injection wells. The chemicals change a number of physical-chemical properties of the NAPL and promote the dissolution and/or mobilisation of the contamination resulting in the removal of the contamination from abstraction wells. The chemical additives vary in their method of action and must be selected with care.

MPPE technology makes use of small hydrophobe particles of plastic which are placed in a column. Contaminated water is pumped through the column and the contamination is removed. The ability of the particles to remove the contamination stems from an extraction liquid, which is immobilized in the pore structure of the particles. The water treatment principle is therefore based on liquid-liquid extraction. When the column is saturated with contamination, it is regenerated by way of steam treatment.

CASE 1

A site of a former dry-cleaners was contaminated with tetrachloroethylene. In 1998, a pilot scale project used co-solvent flushing with ethanol in combination with water treatment with MPPE. To ensure hydraulic control, a set-up with co-solvent injection in the middle and groundwater abstraction in an outer circle was used. The ethanol concentration in the injected water was 95%. Flushing was carried out over a period of 4 days.

During the project, a total of 30-40 l PCE was removed. The concentration of PCE increased by a factor of 130 at the time of ethanol breakthrough. Since the maximum ethanol concentration in the abstracted water was approx. 25%, it was concluded that the injection of ethanol was terminated too early. The water had an average PCE concentration of 230 mg/l and <5 µg/l before and after MPPE treatment, respectively. It should be noted that ethanol was not removed by the MPPE. A conclusion from the water treatment test was that ethanol could be recycled after concentrating in order to save resources.

CASE 2

The site of a former dry-cleaners in Dortmund, Germany was contaminated by PCE. In a demonstration project in 2001, a chemically-treated tenside mixture of rape seed oil, fatty acids and glycerol was used. The demonstration was carried out over a period of 16 days. The average concentration in the source area was generally 10-30 mg PCE/l prior to the demonstration.

During the demonstration period, approx. 900 m³ groundwater was abstracted. The water had an average PCE concentration of 36 mg/l and 3

µg/l before and after MPPE treatment, respectively. Nearly 29 kg PCE was removed during the demonstration project. Recovery of the tenside was 82%. Because the PCE concentration in the abstracted water did not increase after injecting the tenside, the value of the flushing was limited. The MPPE water treatment method was able to remove the PCE from the water/tenside mixture with a good efficiency.

CONCLUSION

Combination of flushing and MPPE is an aggressive technology that can result in significant mass reduction within a very short time period. The combination works against many different contaminants and contaminant mixtures. The method has advantages in treating contaminant source areas, where NAPL is present.

Flushing directly affects the forces that slow down the remediation of a source area with NAPL. Flushing research is expected to promote understanding of how NAPL acts in groundwater.

MPPE water treatment has functioned as intended in the investigated cases.

Disadvantages include the fact that flushing is a “course” method that only removes part of the contamination. Therefore, it is often necessary to supplement the method with other methods for polishing. Flushing gives a risk of spreading the contamination through mobilization. In addition, some of the chemical additive will remain in the groundwater since the recovery can be low. MPPE is not competitive in situations where the concentration of the contaminant is limited.

There are future prospects for use of the flushing/MPPE combination in Denmark since they are suitable for an initial aggressive remediation of chlorinated solvent NAPL. Few remediation alternatives exist today for the specific area.

1 Introduktion

Grundvandsressourcen i Danmark er truet af forurening med forskellige stoffer, herunder chlorerede opløsningsmidler og olieprodukter. Op igennem 1980'erne og 1990'erne blev der udviklet en række afværgeteknologier, som er i stand til at reducere disse trusler med større eller mindre succes.

I de senere år er der kommet mere fokus på at differentiere mellem afværgebehovene. En teknologi, der er egnet til ét område på en forurennet grund (fx forureningsfanen), er ikke nødvendigvis egnet til et andet område (fx kildeområdet). Desuden vil en aggressiv teknologi, som er egnet til den indledende afværge, ikke nødvendigvis være egnet til afværge af de sidste rester, hvor en mere passiv teknologi eksempelvis kan anvendes. Denne differentiering af afværge i sted og tid kan medføre, at den bedste løsning for en forurennet grund opnås ved en kombination af teknologier med hver deres styrke.

Hermed bliver det vigtigt at fastlægge målsætningen for hver teknologi. I nogle tilfælde vil man sigte efter en genopretning af den naturlige tilstand (totaloprensning), mens man i andre tilfælde kan nøjes med (eller er tvunget til på grund af manglende teknologier eller økonomiske ressourcer) blot at reducere forureningens masse. Der kan også være tale om at holde forureningen under kontrol (afskæring) uden, at den fjernes. Endelig kan forureningen monitoreres, således at afværgeforanstaltninger kun iværksættes, hvis der viser sig behov herfor.

Flushing er en afværgeteknologi, der egner sig bedst til en hurtig, aggressiv behandling af kildeområder med fri fase forurening. Teknologien egner sig til målsætningen om en massereduktion. Når flushing anvendes, er der behov for en teknologi til rensning af det oppumpede vand. I denne rapport medtages vandrensningsteknologien MPPE, da den har særlige fordele ved anvendelse i kombination med flushing.

I kapitel 2 og 3 af denne rapport gives en oversigt over hhv. flushing og rensning med MPPE. I kapitel 4 beskrives enkelte cases, hvor flushing og MPPE er anvendt i kombination. Kapitel 5 er en diskussion af fordele og ulemper samt perspektiver af disse teknologier.

MPPE-teknologien er udviklet af firmaet Akzo Nobel, Arnhem, Holland, og er baseret på en polymer, som oprindeligt blev udviklet til medicinalindustrien i forbindelse med "controlled-release" applikationer.

Vandrensningsteknologien blev anvendt i praksis for første gang i 1994. Her blev procesvand fra Elf Petroland's gasproduktion behandlet for aromater i Harlingen i det nordlige Holland. Siden er teknologien også blevet anvendt til rensning af grundvand i forbindelse med in-situ afværgeteknologien flushing.

MPPE-teknologien gør brug af små hydrofobe plastpartikler placeret i en rensokolonne. Forurennet vand pumpes igennem kolonnen, hvori forureningen tilbageholdes. De anvendte plastpartikler udmærkes ved at have en stor overflade og en meget porøs struktur, der medfører en porøsitet på 70-80%. Størrelsen af partiklerne er ca. 0,4-1,0 mm, se figur 3.1. Partiklernes

renseevne stammer fra en ikke-offentlig oplyst ekstraktionsvæske, der er immobiliseret i partiklernes porestruktur. Når et forurenende stof med tilstrækkelig høj fordelingskoefficient mellem vandfasen og ekstraktionsvæsken passerer igennem kolonnen, vil stoffet opløses i ekstraktionsvæsken og hermed fjernes fra vandfasen. Renseprincippet er ” *væske-væske ekstraktion*” og ligner analyselaboratoriernes ekstraktion af forurenede vandprøver.

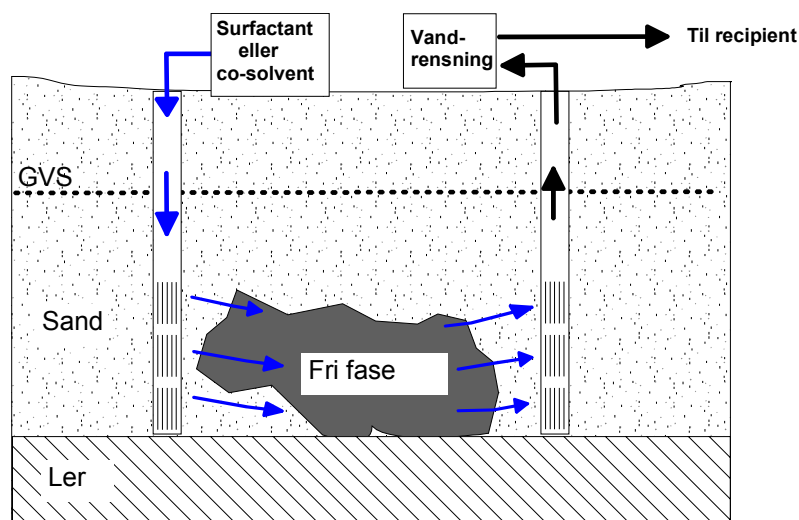
2 In-situ afværgede med flushing

Flushing er en afværgeteknologi til in-situ oprensning af forureningskilder, hvor fri fase forurening er tilstede. Teknologien er velkendt fra olieindustrien (som coreflooding), hvor der anvendes tilsætningsstoffer til at fremme indvinding af restolie efter at olieindvinding ved almindelig pumpning ikke længere er rentabel. De første dokumenterede feltforsøg med flushing på forurenede grunde blev udført omkring 1990 i USA. Enkelte fuldskala oprensninger er foregået i de sidste par år.

Dette afsnit giver en oversigt over flushing-teknologien.

2.1 Princip

Flushing er baseret på afværgepumpning. Flushing gør brug af kemiske stoffer (surfactant eller co-solvent), der tilsættes magasinet via injektionsboringer. De kemiske stoffer ændrer en række fysisk-kemiske forhold omkring en fri fase forurening og fremmer forureningens opløsning og/eller mobilisering, hvorefter forureningen kan fjernes via pumpeboringer. Oppumpet vand skal renses inden udledning. Fremgangsmåden ved flushing består i at tilsætte et stof over en periode på dage eller uger i flere injektionsboringer samtidig med, at der oppumpes fra flere afværgeboringer. Efter injektion af det tilsatte stof ophører, fortsættes oppumpning i en længere periode for at fjerne forureningen og det tilsatte stof. Princippet er skitseret i figur 2.1.



Figur 2.1 Principskitse af afværgeteknologien flushing.

Afværgeteknikken flushing går under forskellige navne. I nogle sammenhænge kaldes det for flooding. En alliance af firmaer og institutter, der arbejder med overfladeaktive stoffer, har valgt at bruge betegnelsen surfactant-enhanced aquifer remediation (SEAR). Man kunne også kalde teknologien for kemisk assisteret afværgepumpning. Flushing kompliceres af, at der findes mange kemiske stoffer, som kan tilsættes grundvandet. Blandt de anvendte stofgrupper er anioniske detergenter, nonioniske detergenter, cosolventer og

andre stoffer såsom cyclodextriner. Hver stofgruppe har sin egen virkemåde. Hermed er der egentlig tale om et helt sæt af beslægtede teknologier.

2.2 Teori

Afværgepumpning er velkendt for sin værdi i situationer, hvor målsætningen er at stoppe spredning af en forurening ved at etablere hydraulisk kontrol. Til gengæld har erfaringer vist, at afværgepumpning ikke er egnet til situationer, hvor der er fri fase tilstede, og hvor målsætningen er massereduktion eller genopretning (totaloprensning) /3/.

Oprensning af fri fase ved hjælp af almindelig afværgepumpning begrænses af flere forhold. Dette resulterer i et behov for oppumpning af u hensigtsmæssigt mange porevoluminer for at opnå en massereduktion. De vigtigste af disse forhold er:

- *kapillarkræfter*: Disse kræfter fikserer fri fase i sedimentet, således at de ikke mobiliseres ved afværgepumpning. Den fri fase danner en prop, hvor vandets hydrauliske ledningsevne er lav. Hermed strømmer vandet, ved anvendelse af almindelig afværgepumpning, udenom det område, som er forurenet med fri fase, med begrænset massereduktion til følge.
- *langsom opløsning*: På grund af spænding mellem vand og fri fase (mellemfasespænding) bliver overfladearealet af den fri fase minimeret ved, at den trækker sig sammen i dråber og stave. Den høje mellemfasespænding og det lille areal medfører en langsom opløsning af den fri fase i vandfasen.
- *langsom desorption*: For stoffer med et højt oktanol/vand-forhold sker desorptionen fra sedimentet langsomt.

Ved tilsætning af kemikalier til magasinet ændres disse forhold, og flushing egner sig således til situationer, hvor målsætningen er at opnå massereduktion i kildeområder med fri fase.

2.2.1 Surfactants

Surfactants (surface active agents) er molekyler med en hydrofil (polær) ende og en lipofil (upolær) ende /14/. Den polære ende indeholder ofte en negativ-ladet sulfat-, sulfonat- eller carboxylatgruppe, mens den upolære ende ofte er en ikke-ladet lang kulbrinte kæde, evt. med en phenol- eller aromatgruppe. Ved tilsætning af disse stoffer til et magasin med fri fase samles stofferne ved faseovergangen med den polære ende i vandfasen og den upolære ende i den fri fase.

Tilsætning af surfactants resulterer i et fald i den energi, der kræves for at opretholde faseovergangen, og overgangen flyder derfor ud. Hermed falder kapillærkræfterne og den fri fase bliver mere mobil.

Ved tilsætning af surfactants kan forskellige strukturer dannes. En af disse strukturer er små dråber fra 0,01 – 0,1 μm i diameter, der også kaldes for single phase mikroemulsion (SPME). En anden struktur er lamella med alternerede lag af fri fase og vand, som også kaldes for middle phase microemulsion (MPME) eller Winsor Type III microemulsion /4/.

Endvidere kan der dannes miceller, der typisk består af en gruppe af 50-200 surfactant molekyler. En micelle er en kugle, hvor surfactant molekylerne vender den polære ende ud mod vandfasen og den upolære ende ind mod midten af kuglen /5/. Dannelse af miceller fremmer fjernelsen af fri fase ved en flushing. Miceller dannes først, når en kritisk koncentration af frie surfactant molekyler overskrides. Denne surfactant koncentration ligger typisk fra 0,1 – 1 procent og kaldes for critical micelle concentration (cmc), selv om den vedrører en fri *surfactant* koncentration og ikke en micelle koncentration. Værdien af cmc er næsten uafhængig af antallet af dannede miceller, på samme vis som mætningskoncentrationen af et fast stof er uafhængig af mængden af fast stof der er tilstede. Hvis der er tale om en anionisk detergent, vil cmc'en falde med stigende salinitet af vandfasen. Salinitet har meget lidt indflydelse på cmc-værdien for nonioniske detergenter. Alt andet lige er surfactants med en lav cmc at foretrække, da solubilisering af forureningen i miceller kan begynde ved lavere surfactant koncentrationer og kan resultere i et mindre surfactant forbrug.

En vigtig egenskab for surfactants er den hydrofil-lipofile balance (HLB) /7/. En høj balance indikerer stor hydrofil karakter, mens en lav balance indikerer mere lipofil karakter. HLB'en af en surfactant skulle gerne ligge indenfor et bestemt interval, da for lav balance medfører ringe opløselighed, og for høj balance medfører, at miceller ikke kan dannes. For aromatforurening ligger den optimale HLB fra 12-15 /5/. Laboratorieforsøg af 6 surfactants evne til at fjerne toluen fra sand /6/ har vist, at HLB-nummeret kan ikke stå alene som kriterium for valg af surfactant, da surfactant struktur, ionstyrke m.m. også spiller en rolle.

Fordele kan eventuelt opnås ved anvendelse af kombinationer af surfactants.

2.2.2 Co-solventer

Virkemåden af co-solventer adskiller sig fra virkemåden for surfactants. I stedet for at samles ved faseovergangen, opløses co-solventer i den fri fase og ændrer dennes egenskaber. Her er det specielt reduktion af overfladespændingen, viskositeten og volumen, der fremmer mobiliteten.

Co-solvent flushing virker også ved en forøgelse i opløseligheden af den frie fase. Her kan ses op til 2 størrelsesordeners forskel i opløselighed.

Tilsætning af en co-solvent kan også give en ændring i den fri fases densitet, afhængig af hvilken co-solvent og hvilket forurenende stof, der er tale om. For fri fase, der er tungere end vand (DNAPL), kan co-solventen betyde, at den fri fases densitet ændres til at blive lettere end vand (LNAPL) /8/. Ændringer i densiteten er ofte en fordel, men forsigtighed skal udvises for at undgå utilsigtet bevægelse af den fri fase. Ud over co-solventen kan der yderligere tilsættes stoffer som glycerol og sucrose for at ændre densiteten.

Co-solventer skal som regel tilsættes i meget større mængder end surfactanter. I nogle tilfælde er det tilsigtet med en decideret udskiftning af vandfasen med en co-solvent fase, da de store fordele i den fri fases mobilitet sker ved 60-80% co-solvent.

Mange af de anvendte co-solventer er alkoholer. Blandt undersøgte stoffer er methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol n-butanol, 2-butanol, tert-butanol (TBA – også kendt som et nedbrydningsprodukt af MTBE).

2.2.3 Kompleksbindere

Kompleksbindere er større molekyler som cyclodextriner og humussyrer, der har en hydrofil og en lipofil del. Cyclodextrin er et polycyklisk sukkermolekyle, der dannes ved nedbrydning af stivelse. Molekylerne har et polært ydre og et upolært indre, hvor forurenende stoffer kan kompleksbinde. Et eksempel på en cyclodextrin, der er blevet anvendt til flushing, er hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. Dette stof består af 7 glukose molekyler /9/.

2.3 Anvendelsesområder

Afværgeteknologien flushing har et meget specifikt anvendelsesområde. Hvis teknologien anvendes udenfor dette specifikke område, kan der ikke nødvendigvis forventes succes. Flushing er en såkaldt aggressiv metode (i modsætning til passive metoder) og er dermed en meget hurtig metode. Normalt vil der være tale om en oprensningstid på få uger fra det tidspunkt, hvor injektion af tilsætningsstoffet foretages, indtil afværgepumpningen stoppes. Flushing bør kun anvendes, hvis der er tale om tilstedeværelse af fri fase. Da omkostningerne stiger kraftigt med størrelsen af det behandlede område, er flushing kun egnet til mindre kildeområder.

Målsætningen med flushing er at opnå en massereduktion. Der kan ikke forventes en genopretning (totaloprensning) ved brug af teknologien. For at opnå en succesfuld afværgeforanstaltning er det vigtigt at holde denne målsætning for øje og eventuelt anvende differentierede målsætninger på forskellige dele af grunden /3/.

Afhængig af det valgte tilsætningsstof kan flushing behandle forurening bestående af en lang række upolære organiske stoffer, som danner fri fase i grundvand. Hovedparten af flushing-sagerne har omhandlet forurening med chlorerede opløsningsmidler, såsom tetrachlorethylen og trichlorethylen. Andre forureninger, herunder olieprodukter, kan også behandles.

2.4 Dimensionering

Valg af tilsætningsstof er en af de mest centrale opgaver ved dimensionering af en flushing sag. Dette valg afhænger hovedsageligt af det forurenende stof, der skal oprenses, men også af sedimentets og grundvandets sammensætning (herunder koncentration af kationer). Da der endnu ikke er opnået tilstrækkelig viden om, hvilke tilsætningsstoffer, der er mest egnede til hvilke situationer, kan det anbefales at udføre laboratorieforsøg. På basis af forsøg vælges hhv. tilsætningsstof, hvilken koncentration, der skal anvendes, og eventuel behov for modifikation af densiteten af den injicerede væske.

En anden opgave ved dimensionering er fastlæggelse af boringskonfiguration. Den hydrogeologiske situation skal være meget velbeskrevet før boringskonfigurationen kan fastlægges. Ofte vil det være en fordel at have en grundvandsmodel opstillet for det aktuelle område. En typisk opstilling består af en afstand mellem injektionsboringer på 1-3m. De fleste opstillinger, der

hidtil er anvendt, består enten af "side-til-side" (injektion sker i en række boringer på én side af kilden og oppumpning sker fra en række boringer på den anden side af kilden) eller "udefra-ind" (injektion sker i en række boringer i yderkanten af kilden, og oppumpning sker fra en enkelt centralplaceret boring).

På den praktiske side kan der udføres et sporstofforsøg (partitioning interwell tracer test = PITT /10/). Her anvendes flere sporstoffer på samme tid. Hvert stof opløses i større eller mindre grad i fri fase forureningen. Hermed fås forskellige gennembrudskurver, og man får et mål for forureningsmængden samt en sikkerhed for, at den hydrauliske situation er som forventet. Der udføres ofte en PITT både før og efter flushing. Resultaterne indgår i vurdering af afværgeforanstaltningens succes.

Endelig skal rumfanget af den injicerede væske fastlægges. Dette rumfang sammenholdes med porevolumenet i det behandlede område. Hvis man antager, at der skal behandles et område på 10 x 10 m til en dybde på 2 m, og at den effektive porøsitet er 0,25%, fås en porevolumen på 50 m³. I de hidtil udførte sager, er der generelt anvendt 1-10 porevolumener efterfulgt af en skylning med rent vand. Det nødvendige antal porevolumener afhænger naturligvis også af om forureningen skal opløses eller om den skal mobiliseres.

2.5 Miljøeffekt

Flushing er en effektiv måde at fjerne forurening. Ved flushing behandles den mest koncentrerede del af et forureningen, og hovedparten fjernes på et meget kort tidsrum. På denne måde fås meget "miljø for pengene" målt som stof fjernet pr. krone.

Teknologien har også et lavt energiforbrug. Her er der blot tale om transport af væske til den aktuelle grund og strøm til pumperne.

Da teknologien er kortvarig og udføres in-situ er den mindre forstyrrende for omgivelserne og eventuelle lodsejere.

Flushing tilsætter ét eller flere kemiske stoffer til grundvandet. Disse stoffer har generelt en lav toksicitet. Til gengæld bliver der oftest efterladt væsentlige mængder af tilsætningsstofferne i grundvandet. Derfor er nedbrydeligheden af det anvendte stof en meget vigtigt karakteristika.

Det er også vigtigt at gøre sig klart, at målsætningen med en flushing er en massereduktion. Hermed er der risiko for, at koncentrationen af forureningen i grundvandet nedstrøms kilden ikke formindskes ved flushing, med mindre flushing kombineres med en anden afværgeteknik.

2.6 Økonomi

Meget få oplysninger om omkostninger er beskrevet i litteraturen. Generelt kan oplysningerne opdeles i 3 kategorier; forundersøgelser, anlæg og drift.

Forundersøgelser kan omfatte laboratorieforsøg og feltforsøg (PITT). Indtil videre har de fleste sager været udført på en mindre skala. Hermed har forundersøgelserne været den største udgift. I takt med at der opnås en større erfaring og udføres større sager, vil denne udgift blive mindre væsentlig.

Anlægsudgifterne består hovedsagelig af udgifter til udførelse af boringer og afledningsmuligheder, udgifter til opbygning af renseanlæg til rensning af det oppumpede vand, samt pumper og tanke til injektionsvæsken. Her kan renseanlægget være den mest betydende post.

Driftsudgifterne består hovedsagelig af udgifter til tilsætningsstoffet og tidsforbrug (honorar). Ved større sager vil tilsætningsstoffet være den største post ved hele projektet. Nuværende priser på surfactanter, der produceres i stor mængde, er ca. 20-30 kr./kg. Prisen på co-solventer er ca. 5-6 kr./kg. Her skal man huske, at surfactanter anvendes ved lavere koncentrationer end co-solventer. Andre driftsudgifter omfatter el, vedligehold og monitorering.

3 Vandrensning med MPPE

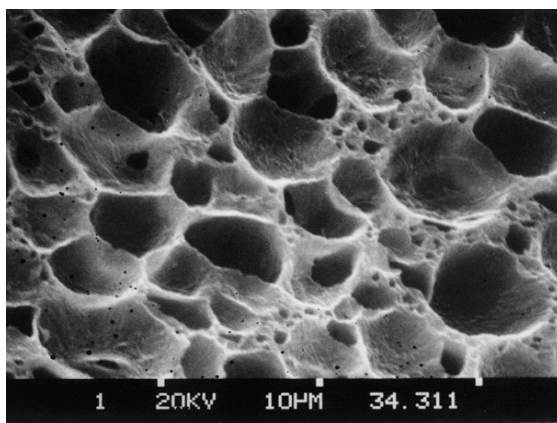
Når der anvendes flushing som afværgeteknologi, er der behov for at rense det vand, der oppumpes. Dette vand indeholder såvel det forurenende stof som det tilsatte stof. Afhængig af stofferne kan mange forskellige vandrensningsmetoder komme på tale, fx. ultrafiltrering, solvent ekstraktion, flotation, air stripping, dampstripping, skumfraktionering, fotokemisk behandling, bionedbrydning, forbrænding og adsorption på aktivt kul. Dette afsnit omhandler Macro Porous Polymer Extraction (MPPE), en nyere teknologi til rensning af vand. Denne teknologi er beskrevet, da den har nogle fordele, der gør, at den kan være specielt velegnet til brug i kombination med flushing.

MPPE-teknologien er udviklet af firmaet Akzo Nobel, Arnhem, Holland, og er baseret på en polymer, som oprindeligt blev udviklet til medicinalindustrien i forbindelse med "controlled-release" applikationer.

Vandrensningsteknologien blev anvendt i praksis for første gang i 1994. Her blev procesvand fra Elf Petroland's gasproduktion behandlet for aromater i Harlingen i det nordlige Holland. Siden er teknologien også blevet anvendt til rensning af grundvand i forbindelse med in-situ afværgemetoden flushing.

3.1 Princip

MPPE-teknologien gør brug af små hydrofobe plastpartikler placeret i en renseskolonne. Forurenede vand pumpes igennem kolonnen, hvori forureningen tilbageholdes. De anvendte plastpartikler har en stor overflade og en meget porøs struktur, der medfører en porøsitet på 70-80%, se figur 3.1. Størrelsen af partiklerne er ca. 0,4-1,0 mm.



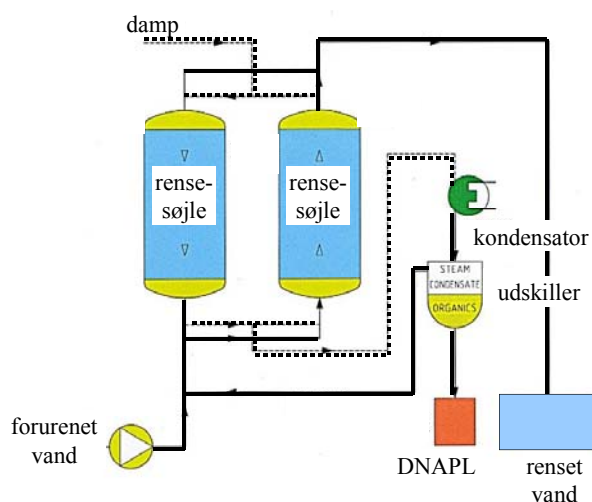
Figur 3.1 Foto fra elektronmikroskop af en porøs MPPE partikel.

Partiklernes renseevne stammer fra en ekstraktionsvæske, der er immobiliseret i partiklernes porestruktur. Når et forurenende stof, der har en tilstrækkelig høj fordelingskoefficient mellem vandfasen og ekstraktionsvæsken passerer partiklerne, vil forureningen opløses i ekstraktionsvæsken og hermed fjernes fra vandfasen. Renseprincippet er "væske-væske ekstraktion", og ligner den måde analyselaboratorier ekstraherer organiske forureninger fra vandprøver.

Men der er en vigtig forskel. På laboratoriet fordeler forureningen sig mellem de 2 faser indtil ligevægt er nået, dvs. at der er tale om ét trin. Når en ekstraktionsvæske er immobiliseret i en kolonne, opnår man et forholdsvis højt trinantal, hvor trinantallet henviser til den længde, der kræves for at opnå en udløbskoncentration svarende til ligevægt med ekstraktionsvæsken. Et højt trinantal resulterer i en høj rensegrad.

Efterhånden som mere forurenede vand gennemstrømmer rensekolonnen, stiger koncentrationen af det forurenende stof i ekstraktionsvæsken, og renseseffektiviteten falder. På et tidspunkt begynder koncentrationen af det forurenende stof at stige i udløbet, og rensekolonnen skal regenereres. Regeneration sker ved, at gennemstrømningen af vand afbrydes, og at damp ledes igennem kolonnen i modsat retning end den tidligere vandstrøm. Forureningen fordamper fra ekstraktionsvæsken og bliver ført med dampen ud af kolonnen, mens ekstraktionsvæsken forbliver på plads, da den har et højt kogepunkt. Regenerationsprincippet er dermed ”*dampstripping*”. Damp og forureningen ledes til en varmeveksler, hvor vand og forurening kondenserer og adskilles ved gravitation.

Processen er opbygget af 2 rensekolonner, således at den ene kolonne regenereres, mens den anden er i brug. Et procesdiagram vises i figur 3.2.



Figur 3.2 Procesdiagram over MPPE-teknologien.

Både væske-væske ekstraktion og dampstripping er velkendte principper, der anvendes i forbindelse med andre teknologier i den kemiske industri.

3.2 Anvendelsesområder

MPPE-teknologiens hovedanvendelse er p.t. rensning af procesvand forurenede med aromater fra olie- og gasindustrien samt rensning af grundvand forurenede med chlorerede opløsningsmidler i forbindelse med afværgepumpning. I maj 2001 var der 12 anlæg til procesvand og 8 anlæg til afværgepumpning i Europa og USA /2/.

For at MPPE-teknologien kan komme på tale, skal det forurenende stof, som ønskes fjernet fra vandet, opfylde 2 kriterier. For det første skal stoffet have en tilstrækkelig høj fordelingskoefficient mellem vand og ekstraktionsmidlet for,

at der kan opnås en acceptabel rensegrad. Firmaet Akzo Nobel har estimeret fordelingskoefficienter for en række stoffer, men da ekstraktionsmidlet er en firmahemmelighed, må man vurdere tidligere opnåede rensresultater eller acceptere firmaets egen liste over stoffer, der kan behandles. For det andet skal det forurenende stof have et tilstrækkelig lavt kogepunkt for, at MPPE-partiklerne kan regenereres ved dampstripping. Et kogepunkt under 250 °C anses som påkrævet.

En liste over stofgrupper, der kan behandles med MPPE-teknologien gives nedenfor:

- alifatiske kulbrinter
- aromater
- phenoler
- større alkoholer
- chlorerede opløsningsmidler
- chlorphenoler
- chlorbenzener
- polyaromatiske hydrocarboner (PAH'er)
- polychlorerede biphenyler (PCB'er)

De sidste 2 stofgrupper har for høje kogepunkter til, at regenerering ved dampstripping kan finde sted. Andre metoder til regenerering må derfor anvendes.

3.3 Dimensionering

Dimensionering af et MPPE-system foregår ved hjælp af en computer model. De vigtigste parametre i modellen vises i tabel 3.1 nedenfor /1/:

Input parametre	Output parametre
Flowhastighed	Dimensioner af anlægget
Indløbskoncentration	Regenereringstid
Udløbskrav	Dampforbrug
Fordelingskoefficient	MPPE mængden
Masseoverførselskoefficient	Gennembrudskurver
Opholdstid	Regenerationskurver
Ønsket ekstraktionstid før regeneration	Trykfald over kolonner
MPPE partikelstørrelse	
Kolonnens porøsitet	
Specifikke varmekapacitet	

Tabel 3.1 Oversigt over parametre anvendt i dimensioneringsmodellen.

Dimensionering omfatter optimering af modsatrettede processer. Forskellige eksempler angives nedenfor /1/:

- Dimensioneringen er mindre følsom overfor indløbskoncentration. Forøgelse af indløbskoncentration med 50% modvirkes af en 10% reduktion i flow.
- Modsat er dimensioneringen meget følsom overfor flow. En flowforøgelse på 15% resulterer i 100% højere udløbskoncentration.

- Ekstraktionstiden (perioden mellem 2 regenerationer) er med til at bestemme kolonnens størrelse. En lang ekstraktionstid giver behov for mindre dampkapacitet, men forøger den påkrævede mængde af MPPE. Typisk vælges en ekstraktionstid på 1 – 2 timer.

Renseeffektiviteten er i høj grad et spørgsmål om dimensionering. Normalt opnås en reduktion i koncentration fra 10^3 – 10^6 gange.

3.4 Miljøeffekt

MPPE-teknologiens negativ effekt på miljøet er begrænset af flere grunde. For det første genbruges ekstraktionsvæsken og MPPE-partiklerne, da der er tale om et regenerationstrin. Partiklerne kan typisk holde fra 1½ - 4 år /2/. For det andet kan det fjernede produkt evt. genbruges i stedet for at destrueres. I Danmark er de fleste sager dog af en mindre størrelse, således at dette ikke har den store betydning. Endelig er der ingen luftemissioner.

Renseprocessen foregår ved den temperatur, som grundvandet har naturligt. Hermed bruges der kun energi til at pumpe vandet igennem renskolonnen. Til gengæld er regenereringsprocessen energikrævende, da der anvendes damp. I et benchmarking forsøg /1/ fandt man, at der kræves 4 – 11 kg damp pr. m^3 vand, der behandles.

3.5 Økonomi

Der findes en angivelse af økonomiske nøgletal i /1/ for 2 sager dimensioneret til hhv. 1 og 4 m^3/t oppumpet vand.

Anlægsudgifter til disse sager virker meget store, og det skyldes, at der er tale om køb af et anlæg. Til en oprensningssag, hvor metoden anvendes i forbindelse med afværgeteknikken flushing, vil der normalt være tale om leje af et MPPE-system over en periode på få uger. Derfor er de oplyste anlægsudgifter ikke relevante for flushing sager. Investeringer til disse 2 anlæg er angivet til hhv. 220.000 og 240.000 USD. Hvis man overslagsmæssigt regner med, at et anlæg skal afskrives over en 3-års periode, hvor det er i brug 50% af tiden, er der tale om udgifter til investering på knap 3.000 USD/uge.

Driftsudgifter består hovedsagelig af udgifter til energi og en serviceaftale. Ved en pris på 0,10 USD/kWh var de årlige energiudgifter på hhv. 7.000 og 17.500 USD. Den årlige serviceaftale beløber sig til hhv. 18.500 og 32.500 USD. I alt beløber driftsudgifterne sig til 3,41 og 1,56 USD/ m^3 .

På grund af anlægsudgifter er MPPE-metoden ikke konkurrencedygtig i tilfælde, hvor koncentrationen af forureningen er lav. Hvis det forurenende stof kan behandles med aktivt kul, vil denne metode være at foretrække i disse situationer. I forbindelse med flushing sager, er der dog typisk tale om meget høje koncentrationer af forurening. Der er ikke fundet sammenligninger mellem aktivt kul og MPPE i litteraturen.

4 Cases

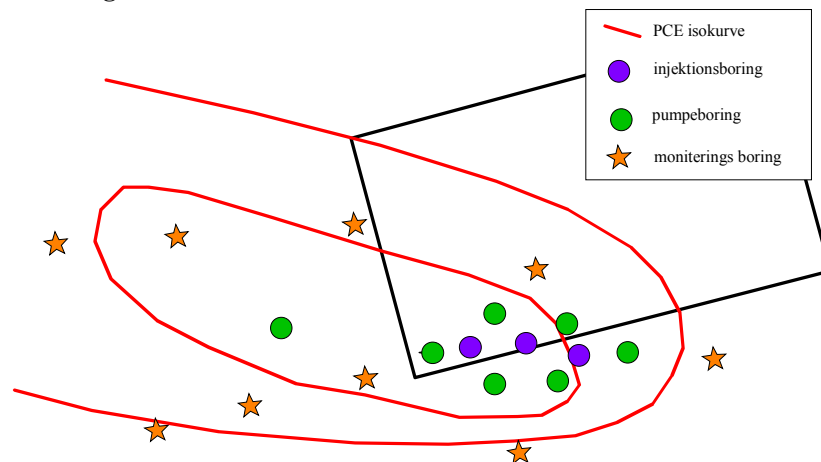
Der er hidtil udført en håndfuld cases, hvor MPPE er anvendt til vandrensning i kombination med flushing teknologien som afværgeforanstaltning. Nedenfor beskrives to af disse cases nærmere.

4.1 Co-solvent flushing/MPPE rensning, Florida

4.1.1 Forureningen

Dette pilotskalaprojekt blev udført i 1998, og der blev anvendt co-solvent flushing med ethanol i kombination med rensning med MPPE /11/. Den aktuelle forurenede grund er et tidligere renseri med navn "Sages Dry Cleaner Facility" i Jacksonville, Florida. Forureningen bestod af tetrachlorethylen (PCE) i en dybde på ca. 8,0-9,5 m.u.t. Der var tydeligvis fri fase tilstede, da vandprøver viste over 50 mg/l PCE. Flushing blev kørt over en periode på 4 dage. Forureningen blev holdt under hydraulisk kontrol.

Pilotforsøget havde flere formål bl.a. at vurdere effektiviteten af flushing med co-solventen, at vurdere evnen af MPPE til at fjerne PCE fra en blanding af ethanol og vand samt at indsamle oplysninger til et fuldskala projekt på samme grund.



Figur 4.1 Skitse over boringskonfigurationen på den tidligere Sages Dry Cleaner grund.

4.1.2 Forundersøgelser

Inden pilotprojektet blev der udført en sædvanlig forureningsundersøgelse til afgrænsning af forureningen. Desuden blev en strømningsmodel opstillet som støtte for senere fastlæggelse af boringskonfigurationen.

Som ekstraordinær undersøgelse blev kornstørrelsesfordelingen målt på en del jordprøver. Her fandt man generelt ca. 80% finkornet og 10% meget finkornet materiale. Herudover målte man fordelingskoefficienten for jord og

vand ved at tilsætte PCE til jordprøver fra grunden. Her fandt man, at 10-45% PCE blev adsorberet på jorden, efter kolberne blev rystet.

I felten blev der udført et sporstofforsøg (pre-PITT) med bromid, iodid, en anionisk detergent og 11 alkoholer. Disse stoffer blev injiceret i en boring og fjernet igen via 6 pumpeboringer, se senere. Forsøget varede i 4 dage. Gennembrudstiden for de konservative stoffer varierede fra 14 til 39 timer, afhængig af hvilken pumpeboring, der var tale om. Man beregnede en fri fase mængde på 44,3 liter. Endnu et sporstofforsøg blev udført efter flushing (post-PITT).

Herudover blev der udført en flushing test i felten. Her anvendte man en samlet ydelse på 29 l/min. Testen varede i 8 dage og blev brugt hovedsagelig til vurdering af den ønskede hydrauliske kontrol.

4.1.3 Afværgeopstilling

Ved denne sag blev der anvendt en usædvanlig boringskonfiguration. Der blev boret 3 centrale injektionsboringer og 6 pumpeboringer i yderkanten af kildeområdet. Formålet med konfigurationen var at sikre en hydraulisk kontrol af hele det behandlede område. Ulempen med en sådan konfiguration er, at man spreder forurening ud mod randområderne i stedet for at samle den centralt i et i forvejen meget forurenede område.

Injektionsboringer blev udført til 10 m's dybde, med 100 mm PVC filtre med en længde på 2,3 m. Pumpeboringer blev udført til 9,5 m's dybde med 100 mm PVC og en filterlængde på 1,5 m.

Efter oppumpning blev vand/ethanol/PCE-blandingen behandlet med MPPE, hvorefter vandet blev sendt til destruktion på grund af ethanolindholdet.

4.1.4 Driftsbetingelser

Der blev injiceret en blanding af 95% ethanol og 5% vand, i alt 32 m³ over en periode på 4 dage. Injektionen blev fordelt mellem de 3 boringer som følger:

IW-1=2,9 l/min

IW-2=5.0 l/min

IW-3=2,9 l/min

Ydelsen af oppumpningen var 29 l/min, eller lidt mere end et forhold på 2:1 mellem oppumpning og injektion. Området blev i alt gennemskyllet af ca. 9 porevolumener.

Fremgangsmåden var at begynde med rent vand for at vurdere, om der var tale om hydraulisk kontrol, hvorefter der blev injiceret ethanol i stigende koncentrationer for at undgå dannelse af ethanol "fingre" på grund af viskositetsforskelle. I starten blev ethanol injiceret i den nederste del af filterne, mens der blev injiceret rent vand i det øverste del af filterne (der blev brugt en pakke til at adskille filtret i 2 zoner). Hermed mener man, at ethanol blev holdt i den nederste del af magasinet.

4.1.5 Resultater

Ved hjælp af kemiske analyser af oppumpet grundvand blev det vurderet, at 41,5 l PCE ville blive pumpet op i løbet af de 4 dage. En anden metode til estimering af oppumpet PCE var sporstofforsøgene. Efter flushing blev der udført et sporstofforsøg (post-PITT), hvor den resterende mængde af PCE blev vurderet til 13,9 liter. Hermed estimerede man, at $44,3 - 13,9 = 30,4$ liter PCE var blevet fjernet, altså i rimelig overensstemmelse med den første værdi på 41,5 l.

Koncentrationer af PCE og ethanol blev målt i hver af de 6 anvendte pumpeboringer. Tabel 4.1 viser en oversigt over disse målinger.

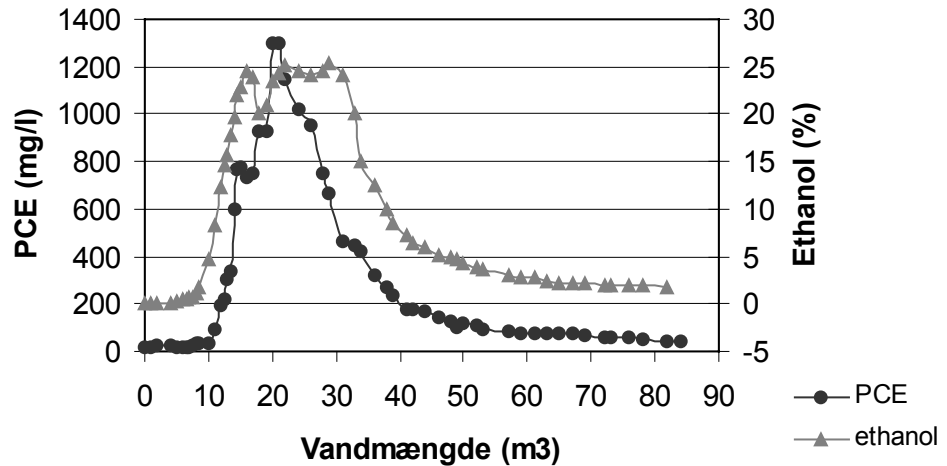
Pumpe- boring	C(0) mikrog/l	C(maks) mikrog/l	C(maks)/C(0) -	EtOH(maks) %	Vand(maks) m ³
RW002	30,000	100,000	3	18	12
RW003	50,000	1,200,000	24	46	22
RW004	20,000	400,000	20	40	22
RW005	1,000	1,000	1	5	
RW006	10,000	600,000	60	17	32
RW007	10,000	1,300,000	130	25	22
Middel	20,167	600,167	40	25	22

Tabel 4.1 Oversigt over koncentrationer i pumpeboringerne, Sages Dry Cleaner grund.

C(0) er PCE konc. før start, C(maks) er højest. PCE konc. under oppumpning, EtOH (maks) er højeste ethanol konc. under oppumpning, Vand(maks) er oppumpet vandmængde, hvor C(maks) fandt sted.

Som det ses af tabellen, steg koncentrationen af PCE op til en faktor 130 ved gennembrud af ethanol. Da opløseligheden af PCE i vand kun er ca. 240.000 µg/l, ses det af tabellen, at ethanolen har haft en stor virkning. Den mest koncentrerede ethanol var ca. 46%, hvilket stadig er fortyndet en faktor 2 i forhold til injektionskoncentrationen. Gennembrudstiden varierede fra pumpeboring til pumpeboring, som det ses på den oppumpede vandmængde, inden der blev opnået maksimum koncentrationer (se sidste kolonne).

Et eksempel på en gennembrudskurve for oppumpet grundvand ses på figur 4.2.



Figur 4.2 Gennembrudskurve for PCE og ethanol i pumpeboring RW007.

Som det ses af figuren, er PCE-koncentrationen netop begyndte at falde inden ethanol-koncentrationen begynder at falde. Dette er tilsigtet. Ved flere af de andre pumpeboringer er rækkefølgen omvendt, hvorfra det kan konkluderes, at injektionen blev stoppet for tidligt. Figur 4.2 viser også, at den maksimale ethanol-koncentration var ca. 25%. Da koncentrationen ved injektionsboringerne var ca. 95%, kunne man forestille sig, at noget PCE blev mobiliseret væk fra injektionsboringen, hvorefter ethanolindholdet blev fortyndet. Da fortyndet ethanol ikke kan holde så meget PCE opløst, er der risiko for, at noget PCE bliver udskilt igen i en ring eller en "doughnut" udenom injektionsboringerne.

MPPE rensningen viste generelt en høj rensegrad. Indløbskoncentrationen var op til 230.000 $\mu\text{g/l}$, mens udløbskoncentrationen generelt var $<5 \mu\text{g/l}$. En enkelt udløbskoncentration var på 195 $\mu\text{g/l}$, men dette kan have skyldtes prøvetagningsfejl. Det bemærkes, at ethanolen ikke blev fjernet ved MPPE. En konklusion af renseforsøget var, at ethanolen kunne genbruges efter en opkoncentrering for at spare ressourcer.

4.2 Surfactant flushing/MPPE rensning, Tyskland

4.2.1 Forureningen

Dette demonstrationsprojekt blev udført i efteråret 2001, og metoden, som blev anvendt, var surfactant flushing med tensid i kombination med rensning ved hjælp af MPPE. Det anvendte tilsætningsstof var en blanding med rapsolie, der bestod af fedtsyrer og glycerol, som var kemisk behandlet.

Den forurenede grund ligger under et stort renseri, som er beliggende udenfor Dortmund, Tyskland [12]. Forureningen, der i skrivende stund endnu ikke er færdigbehandlet, består af tetrachlorethylen (PCE), og findes generelt i en dybde på ca. 6-12 m.u.t. Der er tydeligvis fri fase tilstede, da flere vandprøver viser omkring 46 mg PCE/l, og da almindelig "pump and treat" i kombination med "air stripping" ikke har sænket koncentrationen over en driftperiode på mere end 10 år. Længere nedstrøms for renseriet er der fundet koncentrationer på 10-20 mg PCE/l.

Hele demonstrationsforsøget blev kørt over en periode på ca. 16 dage (17.09.01-02.10.01). Forureningen blev holdt under hydraulisk kontrol. Forsøget havde til formål at udføre en massereduktion, da det aktuelle renseri, jf. gældende lovgivning, skulle foretage oprydning på grunden. Desuden ønskede man også at vurdere effektiviteten af flushing med det nævnte tensid, og hvorvidt MPPE kunne fjerne PCE fra en blanding af tensidet og vand. I tilfælde af tilfredsstillende forsøgsresultater skulle hele grunden renses ved denne metode i en fuldskala oprensning. Der tages stilling til dette i løbet af 2002. I alt forventer man, at et volumen på ca. 78.000 m³ er forurenet, og at der før forsøgets start i vandfasen findes omkring 50-60 kg PCE (forudsat en porøsitet på 0,15 og gennemsnitskoncentrationer på 10-30 mg PCE/l). Man har ikke noget brugbart estimat af mængden af frifase forurening. Igangværende undersøgelser forsøger at kortlægge denne mængde med henblik på en eventuel fuldskala oprensning.

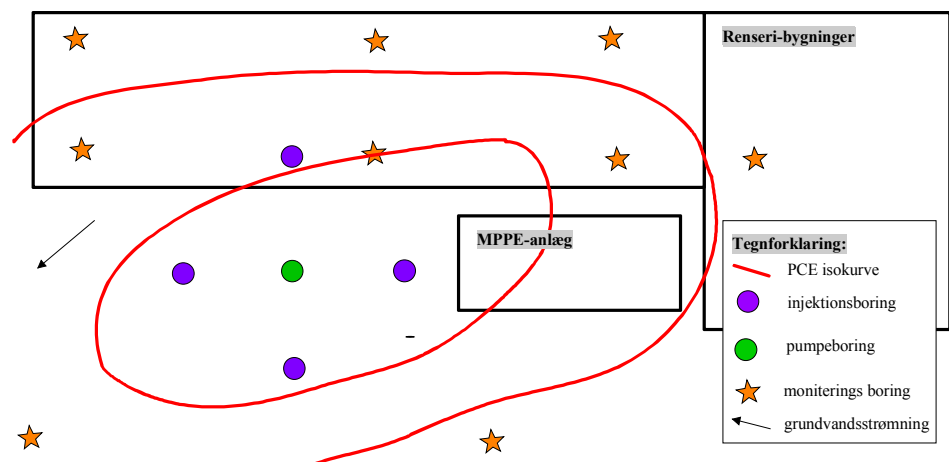
4.2.2 Forundersøgelser

Inden demonstrationsprojektets opstart blev der udført en sædvanlig forureningsundersøgelse til afgrænsning af forureningen. Desuden blev en simpel strømningssmodel opstillet som støtte for senere fastlæggelse af boringskonfigurationen. Der blev ikke udført tracer tests (PITT, se afsnit 2.4).

4.2.3 Afværgeopstilling

I denne sag blev der valgt en "ude fra ind" opstilling (se afsnit 2.4). Der blev udført 4 injektionsboringer og 1 pumpeboring, hvoraf sidstnævnte blev placeret i centrum mellem de 4 injektionsboringer (se figur 4.3). Formålet med konfigurationen var at undgå spredning af forurening ud mod randområder, og således i stedet forsøge at samle forureningen centralt i et i forvejen meget forurenet område.

Injektionsboringerne blev udført som 2" borerer til 12 meters dybde, med PVC filtre fra 6-12 m.u.t. Pumpeboringen blev udført som 5" boring til 21 meters dybde, med PVC filter fra 17-19 m.u.t. Der foreligger ikke yderligere oplysninger omkring filtersætningen. Der var en afstand på ca. 5 meter fra injektionsboringerne og pumpeboringen. Geologien består af opsprækket moræneler indtil 21 m.u.t., hvorefter der er fundet mere impermeabelt ler. Grundvandspejlet stod omkring 6 m.u.t.



Figur 4.3 Skitse over boringskonfigurationen på forurenede rensningsgrund, Dortmund.

Efter oppumpning blev vand/tensid/PCE-blandingen behandlet i et mobilt MPPE-anlæg (se billede af anlæg på figur 4.4), hvorefter vandet blev sendt til destruktion på grund af tensidindholdet.

4.2.4 Driftsbetingelser

Der blev injiceret en blanding af tensid og vand, hvor man søgte at opnå 0,1 vægt-% tensid i grundvandet. Injektionen forløb med små ydelser afhængig af, hvor hurtigt aquiferen kunne modtage de injicerede volumener. I alt 1050 liter tensid-blanding, eller 105 kg ren tensid, blev injiceret via de 4 boringer over en periode på 6,5 time. Oppumpning fra pumpeboringen blev startet samtidig med injektionen. Ydelsen af oppumpningen var 3 m³/h, eller ca. et forhold på 2:1 mellem oppumpning og injektion. Oppumpningen var begrænset af hydrogeologi og pumpe-/boringsvalg, og ikke af MPPE-anlægget.

Fremgangsmåden var at pumpe fra pumpeboringen, indtil der var opnået hydraulisk kontrol (sænkning på 1 m) med samtidig injektion af rent vand. Normalt ville man pumpe ("pump and treat"), indtil der var opnået nogenlunde konstante indløbskoncentrationer til MPPE-anlægget, men i den aktuelle sag pumpede man blot, indtil der var opnået hydraulisk kontrol (start d.17.09 og slut d.18.09). Når denne kontrol var opnået, blev der injiceret tensid-blanding (over en periode på 6,5 time d.18.09). Efter gennembrud af tensid i pumpeboringen, hvilket skete ca. 3 timer efter injektionens afslutning, blev oppumpning og injektion afbrudt i 36 timer (fra aften d.18.09 til formiddag d.21.09), således at tensidet kunne virke (dispersiv/diffusiv transport ud i aquiferen og forureningen). Herefter blev oppumpningen genoptaget, samtidig med at injektion af rent vand blev påbegyndt, hvilket blev fortsat i 12 dage (fra d.21.09 til d.02.10). Den 02.10 var en stor del tensid genfundet, men man fortsatte dog oppumpningen i yderligere 6 timer for at se, om yderligere tensid kunne genfindes. Da dette ikke var tilfældet blev forsøget afsluttet. Der blev genfundet 82% af tensidet. Resten er formodentlig blev bionedbrudt, da man konstaterede en relativ høj BOD. Der blev kun konstateret tensid-gennembrud fra 2 af de 4 injektionsboringer, og dette er også en af årsagerne til, at ikke al tensidet blev genfundet. Man forventer, at de manglende gennembrud fra de 2 øvrige boringer skyldes inhomogeniteter i jorden.

Der blev således i alt behandlet ca. 1000 m³ grundvand (ca. 12 døgn á godt 3 m³/h). Det påvirkede område antages at være 1500 m³ (fra 6-21 m.u.t. i et 10·10 m² område), og med en porøsitet på 0,15 svarer dette til en effektiv porevolumen på 225 m³. Området blev således i alt gennemskyllet af ca. 4-5 porevolumener.

Ved at måle overfladespændingen i vandprøverne, og herefter anvende en kalibreringskurve med tensidkoncentrationen som funktion af overfladespændingen, blev tensidkoncentrationen fundet i felten. Koncentrationen af PCE i vandprøverne blev målt på et certificeret uafhængigt laboratorium (metode: GC/MS). Der var ingen skumproblemer ved injektionen, men injektionen var årsag til mobilisering af en del jordpartikler, og det var således nødvendigt med filtrering af det oppumpede vand.

Den fysiske plads til MPPE-anlægget var ca. 25-30 m², se figur 4.4. En generator (200 liter diesel pr. dag) blev brugt som strømforsyning (adgang til 63 A i 20 min. pr. time, samt 50 kW var påkrævet af MPPE-anlægget, pumperne krævede der ud over ca. 4 kW pr. stk.). Desuden blev der brugt 20 liter vand pr. time til regenereringsdamp til MPPE-kolonnerne. Leje af MPPE-anlæg aftales fra sag til sag med AKZO NOBEL, hvor der skelnes mellem korte demonstrationsforsøg som dette, og fuldskala oprensninger. Som udgangspris tager AKZO NOBEL Euro 20.000,- for leje af en MPPE-enhed i én måned (ved leje i min. én md.). Hertil skal man addere omkostninger til bemanning og kemiske analyser. Hertil kommer så omkostninger til de indledende forureningsundersøgelser, boringer, køb af surfactant, modellering af kemiske og strømningmæssige forhold, hvilket alt sammen afhænger af bl.a. de aktuelle forureningsmæssige-, geologiske og hydrogeologiske forhold.



Figur 4.4 MPPE-anlæg på forurenede renserigrund, Dortmund. Injektionsboring ses i forgrund. Pumpeboringen ses ved gul elkabel. Den hvide beholder indeholder tensid-blanding. Den forreste blå container indeholder MPPE-behandlingsanlægget med to kolonner. Den anden blå container indeholder værksted, generator og materialelager.

MPPE-enheden kører fuldautomatisk og kan betjenes via mobiltelefon og en bærbar pc. Der var således kun bemanning de første 5 dage af det aktuelle forsøg. Herefter var der tilsyn ca. 1 gang pr. uge.

I det aktuelle tilfælde blev der anvendt 2 MPPE-kolonner med en diameter på ca. 40 cm og en højde på ca. 1 m, se toppen af den forreste blå container på figur 4.4. Hver kolonne er fyldt med MPPE-granulatet, som er ca. 1 mm i diameter og består af 70% olie, men fremstår som et faststof, se figur 4.5.

Den anvendte tensid-blanding forhandles i Tyskland til ca. 7-10 DM/kg, og det blev anslået - forud for demonstrationsforsøget - at den samlede totalpris for demonstrations oprensningen ville blive ca. 400 DM/kg fjernet PCE.

Bemærk dog, at sådanne prisangivelser er særdeles afhængige af lokalitet, formål og forureningsforhold.



Figur 4.5 MPPE-granulat, udviklet gennem 7 år hos AKZO NOBEL.

4.2.5 Resultater

Demonstrationsforsøget gav følgende resultater.

Dato	Tilløb MPPE-anlæg		Udløb MPPE-anlæg		Virkningsgrad [%]
	Total LHKW ¹ [µg/l]	AOX ² [mg/l]	Total LHKW ¹ [µg/l]	AOX ² [mg/l]	
18.09.01	41.000	-	3	0,01	99,992
20.09.01	38.000	-	2	0,02	99,994
01.10.01	29.000	-	4	<0,01	99,986
02.10.01	36.644	-	4	<0,01	99,989

Tabel 4.2 Oversigt over koncentrationer ved ind- og udløb fra MPPE-anlægget. - : ikke bestemt.

¹Sum af lette halogenerede hydrocarboner (PCE, TCE og cis-DCE).

²Adsorbérbare organiske xenophober (et mål for summen af halogenerede fremmede stoffer, der benyttes ofte i Tyskland til angivelse af udledningskrav).

Hvis man sammenligner med koncentrationerne fra den forudgående forureningskortlægning (10-46 mg/l), ses det, at tensidet ikke umiddelbart har haft den ønskede virkning. Der er ikke sket en væsentlig forøgelse af PCE's mobilitet, da opløseligheden af PCE i vand er ca. 240.000 µg/l, og man når ikke i nærheden eller over denne værdi. Der er gennembrud af tensid mellem d.18. og 19.09.01 jf. målinger af overfladespændingen i det oppumpede vand. I undersøgelsesrapporten forklares den ringe effekt af tensidet med fortynding samt ved at startkoncentrationerne af PCE i vandfasen i forvejen var relativt høje (ligevægtskonc.). For at undgå spredning af forureningen pumpede man

med 3 m³/h, og man mener, at man herved har trukket "renere" vand ind, som har fortyndet det ellers PCE-berigede vand. Således ser man ikke den egentlige effekt af tensidet. Man forventer, at forøgelsen af PCE i vandfasen som følge af tensidet har været en faktor 6-12. Dette vurderes dog at være noget optimistisk.

MPPE rensningen viser derimod, som det ses af den yderste venstre kolonne i tabel 4.2, en meget høj rensningsgrad. Indløbskoncentrationen var mellem ca. 30-40 mg/l, mens udløbskoncentrationerne alle var under 5 µg/l. Det ses dog også, at MPPE-enhedens evne til at rense ved meget høje koncentrationer (f.eks. >1 g/L) af halogenerede hydrocarboner ikke blev testet. Dette er dog blevet demonstreret i en række tidligere oprensninger (f.eks. reduktion fra små 2000 mg/L (chlorerede hydrocarboner) til omkring 0,5 mg/L /13/).

Efter gennembrud af tensid i pumpeboringen og efter diffusivspredning af tensidet blev vandet i 12 døgn, dvs. fra 21.09.01 til 02.10.01, ledt gennem MPPE-anlægget. I denne periode blev der pumpet ca. 900 m³ vand op. Vandet havde en gennemsnitlig PCE-indløbs- og udløbskoncentration på hhv. ca. 36 mg/l og 3 µg/l. Der blev således fjernet næsten 29 kg PCE i løbet af dette demonstrationsprojekt, og formålet med en massereduktion var derfor opfyldt. Ligeledes havde det vist sig, at MPPE var i stand til at adskille PCE fra vand/tensidblandingen. I skrivende stund diskuteres det, hvorvidt man skal fortsætte med en fuldskala oprensning. Bemærk at der sagtens kan fjernes langt større mængder PCE vha. MPPE, selv med den samme pumpeydelse, det forudsættes blot, at indløbskoncentrationerne er høje nok.

Benyttes den anslåede pris på 400 DM/kg fjernet PCE, betyder det, at prisen for oprensningen har været ca. DM 12.000,- eksklusiv bemanning (ca. 30-40.000 DM), afrapportering (ca. 20.000 DM) og analyseomkostninger (meget afhængigt af det valgte/nødvendige antal analyser, men kan anses som et mindre beløb i denne sammenhæng, dvs. ca. 2-5000 DM). Man skal altså påregne omkostninger på omkring ca. kr. 2-300.000,- for et sådant demonstrationsforsøg. Bemærk at dette omkostningsestimat er meget usikkert, og afhænger meget af den valgte lokalitet, formålet med oprensningen (ambitionsniveau) samt forureningstypen, og hvor længe forsøget skal køres.

5 Vurderinger og perspektiver

Flushing og MPPE-rensning har hver sine kvaliteter, der gør, at de eventuelt vil kunne anvendes i Danmark i forbindelse med jord- og grundvandsforurening. I kombination har disse teknologier yderligere nogle fordele. Kombinationen sigter mod afværge af en hyppig og vanskelig forureningstype, nemlig fri fase forurening med chlorerede opløsningsmidler.

I de følgende afsnit vurderes metodernes fordele og ulemper. Til sidst beskrives metodernes perspektiver for anvendelse i Danmark.

5.1 Fordele

Flushing og MPPE-vandrensning har en række fordele. De vigtigste angives nedenfor.

- *Aggressiv oprensning.* Flushing er en aggressiv teknologi, der gør det muligt at udføre en oprensning på meget kort tid, således at driftstiden ikke trækker ud.
- *Renser mange stoffer.* Kombinationen af flushing og MPPE kan anvendes mod mange forskellige forurenende stoffer og stofblandinger, herunder den vigtige gruppe af chlorerede opløsningsmidler.
- *Robust vandrensning.* Vandrensning med MPPE er en robust løsning, da der ikke opstår problemer med skumning (som der kan ske ved et strippingstærn) eller tilklogning med mikroorganismer (som der kan ske ved fx aktivt kul) da renseskolonnen dampbehandles jævnlige.
- *Forståelse fremmes.* Erfaringer fra flushing fremmer vores forståelse af, hvordan fri fase opfører sig i grundvand, og hvilke kræfter, der er væsentlige.

5.2 Ulemper og begrænsninger

Flushing og MPPE-vandrensning har også en række ulemper og begrænsninger. De vigtigste angives nedenfor.

- *Delvis oprensning.* Målsætningen ved flushing er at opnå en reduktion af forureningsmassen. I mange tilfælde vil dette ikke være tilstrækkeligt til at reducere risikoen.
- *Kun sandmagasiner.* Ligesom så mange andre in-situ metoder, er flushing kun egnet til homogene og permeable magasiner.
- *Miljørisici.* Der er risiko for, at forureningen spredes yderligere, da det tilsatte stof mobiliserer forureningen. Desuden er der risiko for, at det tilsatte stof ved lave genfindingsprocenter selv skaber et forureningsproblem.

5.3 Danske perspektiver

Efter ca. 20 år med undersøgelse og oprensning af punktkilder i Danmark foreligger der nu værdifulde erfaringer mht. hvilke typer punktkilde forureninger, der skaber de største problemer for grundvandsressourcen. Én af de mest problematiske typer er fri fase chlorerede opløsningsmidler. Flere af de mere traditionelle afværgete til grundvandsforurening såsom afværgepumpning og air sparging har en ringe effekt på denne problemstilling.

Samtidig er der opnået en erkendelse af, at kombination af afværgete kan være fordelagtig. Her bryder man med én grund /én metode-principper. Der er nu større åbenhed overfor at differentiere afværge efter forureningsgrad (fri fase eller opløst forurening) samt efter tid (aggressiv i starten, passiv efterfølgende). Hermed er der brug for metoder, selv om de ikke egner sig til enhver situation.

Flushing i kombination med MPPE-vandrensning er egnet til en indledende aggressiv oprensning af fri fase chlorerede opløsningsmidler. Til netop denne niche findes der i dag kun få alternativer. Derfor har metoderne et vist perspektiv i Danmark.

Flushing vurderes at befinde sig på et udviklingsstadium, hvor der stadig afprøves forskellige tilsætningsstoffer, anlægsopstillinger, driftsbetingelser osv. Der er derfor stadig teknologiske såvel som psykologiske barrierer, der skal gennembrydes, før den endelige vurdering af metodens fremtidsperspektiver kan afsiges. Udførelse af laboratorieforsøg og feltdemonstrationer under danske forhold vil kunne fremme den nødvendige viden og erfaring.

MPPE-rensning af det oppumpede vand vurderes at befinde sig på et senere udviklingsstadium, hvor hovedparten af de teknologiske problemstillinger er løst. Der mangles dog en dansk sammenligning af metodens økonomi ved forskellige koncentrationsniveauer i forhold til andre metoder.

6 Referencer

- /1/ Pars, H.M. og D.Th. Meijer, 1998. Removal of Dissolved Hydrocarbons from Production Water by Macro Porous Polymer Extraction (MPPE). 1998 SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Caracas, Venezuela, 7.-10. juni, 1998.
- /2/ Billet, D., 2001. MPPE Technology for the Elimination of Organic Components Dispersed and Dissolved in Groundwater. Third International Symposium on Water, Cannes, Frankrig, 30. maj, 2001.
- /3/ Ramsay, L., 2000. Differentierede målsætninger ved afværg. ATV Vintermøde om Grundvandsforurening, Vingsted 7.-8. marts, 2000.
- /4/ Jafvert, C.T., 1996. Surfactans/Cosolvents. Technology Evaluation Report TE-96-02, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.
- /5/ Rosen, M.J., 1989. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York, John Wiley and Sons.
- /6/ Lee, D-H., R.D. Cody, og B.L. Hoyle, 2001. Laboratory Evaluation og the Use of Surfactants ffor Ground Water Rmediation and the Potential for Recycling Them. Groundwater Monitoring and Remediation, vol 21, s. 49-57.
- /7/ Currie, J.C., A.L. Bunge, D.M. Updegraff og W.H. Batal, 1992. Surfactant enhanced remediation of creosote contaminated soils. Hydrocarbon Contaminated Soils, Vol. 2. London: Lewis Publishers.
- /8/ Roeder, E., R.W. Falta Jr., C.M. Lee, og J.T. Coates, 2001. DNAPL to LNAPL Transitions During Horizontal Cosolvent Flooding. Groundwater Monitoring and Remediation, Vol 21, s. 77-88.
- /9/ Boving, T., X- Wang, og M. Brusseau, 1999. Cyclodextrin-enhanced solubilization and removal of residual phase chloinated solvents from porous media. Environ. Sci. and Technol. 33, no. 5, s. 764-770.
- /10/ Cain, R.B., G.R. Hohnson, J.E. McCray, W.J. Blanford & M.L. Brusseau, 2000. Partitioning Tracer Tests for Evaluating Remediation Performance. Ground Water, Vol 38, nr. 5, s 752-761.
- /11/ Levine Fricke, 1998. Cosolvent Flushing Pilot Test Report. Former Sages Dry Cleaner. Udarbejdet til Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, Florida.
- /12/ EcoConcept og AKZO Nobel Chemicals, 2001. STL-Pilotversuch. Lokaltet og kundenavn må ikke angives. Rapport produceret d.05.11.01 af EcoConcept GmbH, Hafenstr. 41, 17489 Greifswald og AKZO Nobel Chemicals GmbH, Kreuzauer Str. 46, 52301 Düren.

/13/ AKZO Nobel Chemicals. Pilotversuch "Erarbeitung methodisch-technologischer Grundlagen einer effektiven LHKW-Grundwassersanierung am BSL-Standort Schkopau".

/14/ Scamehorn, J.F. og J.H. Harwell, editors, 2000. Surfactant-Based Separations. ACS Symposium Series 740. American Chemical Society, Washington, D.C.