

# Basisk Hydrolyse – Indledende Laboratorieforsøg & Forslag til Demonstration i Pilotskala

Høfde 42, Harboøre Tange

Loren Ramsay & Lars Elkjær

Watertech DGE

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

<b>1</b>	<b>INDLEDNING</b>	<b>9</b>
1.1	BAGGRUND	9
1.2	FORMÅL	9
1.3	OVERSIGT OVER FORURENINGEN VED HØFDE 42	10
1.3.1	<i>Cheminovas udledning og landbrugsministeriets deponering</i>	10
1.3.2	<i>Afgravning og overdækning</i>	10
1.3.3	<i>Restforurening og risiko</i>	10
1.3.4	<i>Fordeling af forurening</i>	11
1.3.5	<i>Baggrundsoplysninger om stofferne</i>	12
1.3.6	<i>Den geologiske opbygning og hot-spot</i>	12
1.3.7	<i>Den planlagte spunsvæg og vandspejlssvingninger</i>	13
1.4	AKTIVITETER I DENNE UNDERSØGELSE	13
<b>2</b>	<b>DATAINDSAMLING</b>	<b>14</b>
2.1	LITTERATUR	14
2.2	CHEMINOVAS HYDROLYSEFORSØG	15
<b>3</b>	<b>LABORATORIEFORSØG</b>	<b>17</b>
3.1	OPSTILLING	17
3.2	FORSØGENES DRIFT	19
3.3	VURDERING AF RESULTATER	19
3.4	JORDENS BUFFERKAPACITET	23
<b>4</b>	<b>STRATEGI OG AFVÆRGEKONCEPTET</b>	<b>25</b>
4.1	STRATEGI	25
4.1.1	<i>Målsætning</i>	25
4.1.2	<i>Tidsramme</i>	25
4.1.3	<i>Grundens størrelse</i>	25
4.2	BESKRIVELSE AF AFVÆRGEKONCEPTET	26
4.2.1	<i>Injicering af natronlud</i>	27
4.2.2	<i>Langsom oppumpning</i>	27
4.2.3	<i>Biologisk vandrensning</i>	28
<b>5</b>	<b>FORHOLD OMKRING AFVÆRGE METODEN</b>	<b>29</b>
5.1	VURDERING AF EFFEKT PÅ SPUNSEN OG PÅ DET OMGIVNE MILJØ	29
5.2	VURDERING AF OPPUMPNING INDENFOR SPUNSEN	29
5.3	FORHOLD OMKRING DEN PRAKTISKE GENNEMFØRELSE	30
5.3.1	<i>Kortlægning af grundvandets pH</i>	30
5.3.2	<i>Udførsel af borer</i>	30
5.3.3	<i>Tanke</i>	31
5.3.4	<i>Injicering af lud</i>	31
5.3.5	<i>Drift</i>	31
5.3.6	<i>Behandling af det oppumpede vand</i>	32

<b>6</b>	<b>DEMONSTRATION I PILOTSKALA</b>	<b>33</b>
6.1	AKTIVITETER	33
6.1.1	<i>Partikelbane modellering</i>	33
6.1.2	<i>Etablering af boringer og metodesammenligning</i>	34
6.1.3	<i>Kortlægning af hydrauliske ledningsevne</i>	35
6.1.4	<i>Kortlægning af pH og bestemmelse af jordens bufferkapacitet</i>	36
6.1.5	<i>Injicering af natronlud og vand</i>	36
6.1.6	<i>Afprøvning af pumpetyper og oppumpning</i>	37
6.1.7	<i>Monitering under oppumpning</i>	37
6.1.8	<i>Vurderinger og afrapportering</i>	38
6.2	TIDSPLAN	38
6.3	ØKONOMISK OVERSLAG	39
<b>7</b>	<b>TIDSPLAN OG ØKONOMI FOR FULDSKALAANLÆG</b>	<b>40</b>
7.1	TIDSPLAN	40
7.2	ØKONOMISK OVERSLAG	40
<b>8</b>	<b>REFERENCER</b>	<b>43</b>

Bilag 1: Forsøgsbeskrivelse

Bilag 2: Analyseresultater

# Forord

Ringkjøbing Amt og Miljøstyrelsen har besluttet at igangsætte en systematisk vurdering af forskellige afværgeteknologier overfor sediment- og grundvandsforureningen i depotet ved Høfde 42 på Harboøre Tange. Dette arbejde udføres indenfor rammerne af Teknologiuudviklingsprogrammet for jord og grundvandsforurening.

Det er planen at gennemføre en oprensning af forureningen i form af en væsentlig massereduktion, som skal være tilendebragt seneste, når spunsvæggen ikke længere er hydraulisk tæt. En sådan oprensning skal baseres på et præcist kendskab til forureningens fordeling og risikovurderingen for forureningen, kombineret med et indgående kendskab til de teknologiske muligheder.

Dette aktuelle projekt belyser egnethed af en afværgeteknologi baseret på basisk hydrolyse. Projektet blev initieret af en opfordringsskrivelse fra Miljøstyrelsen til Watertech a/s i november 2005. Ud over basisk hydrolyse blev der indhentet tilbud på følgende afværgeteknologier:

- Termisk assisteret oprensning
- Kemisk oxidation
- Biologiske metoder
- Fysisk fjernelse ved afgravning og pumpning af sand og grundvand
- Alternative metoder

Projektet om basisk hydrolyse har inkluderet et litteraturstudie og et laboratorieforsøg, som skulle belyse om metoden basisk hydrolyse kan anvendes til oprensning af depotet ved Høfde 42, Harboøre Tange.

Projektet blev udført af Loren Ramsay, Watertech i samarbejde med Lars Elkjær, DGE. Miljøstyrelsens kontaktperson var Ole Kiilerich og amtets kontaktpersoner var Vibeke Lanzky/Børge Hvidbjerg. Alle kemiske analyser blev udført af Bo Breinbjerg på laboratoriet på Cheminova A/S uden beregning. Vi takker Cheminova for dette analysearbejde, samt for at stille deres specialist viden til rådighed for projektet.



# Sammenfatning

Erfaringer fra aktiviteterne afrapporteret her viser at en afværgemetode baseret på "in-situ basisk hydrolyse" har meget gode chancer for at virke efter hensigten. Trods sin enkelthed, er der tale om en hel ny og spændende metode til oprensning. Der skal blot injiceres lud, hvorefter de dannede hydrolyse-rester oppumpes og renses. Selve hydrolyse-processen er veldokumenteret i litteraturen. Faktisk anses basisk hydrolyse for at være et problem, da processen kan ske så hurtigt, at virkningen af organofosfor pesticider kan reduceres væsentligt allerede i landmandens sprøjtetank inden man når at udbringe dem.

Litteraturstudiet viste at interessen for basisk hydrolyse generelt har været fokuseret omkring vandrensning, hvor der er behov for at hydrolysereaktionen sker indenfor en opholdstid for vandet på minutter/timer. På grund af spunsen, er der i den aktuelle sag ikke behov for at fremskynde reaktionen, der forventes at foregå med en hastighed på uger/måneder under in-situ forhold. Derfor er opvarmning i kombination med basisk hydrolyse en unødigt udgift med en række miljømæssige ulemper. Litteraturen viser at hydrolysereaktionens temperaturafhængighed er begrænset.

En titrering af en forurenede jordprøve viste, at den mængde lud, der er nødvendig for at hæve pH-værdien i magasinet til f.eks. pH=11 er begrænset. Da lud er forholdsvis billigt, er omkostninger forbundet med indkøb af dette derfor rimelige. Neutralisering af de ekstreme sure forhold i magasinet vurderes også at være gavnlig for spunsens levetid.

Laboratorieforsøgene viste, at hydrolysen foregår til ende allerede i løbet af 2 måneder, blot man hæver pH med lud (97 % reduktion af EP3 på 2 måneder). Det største problem ved laboratorieforsøgene var, at hydrolysen foregår så hurtigt, at de dannede hydrolyse-rester straks sænker pH-værdien. På grund af den lave bufferkapacitet i forsøgsglassene, lykkedes det kun at holde pH-værdien hævet i et sæt. Beregninger baseret på jordens bufferkapacitet og den mængde syre, der dannes ved hydrolyse giver nu et godt bud på, hvor meget lud der skal injiceres i hot-spot området (ca. 1½ kg pr. ton forurenede jord).

Da den lud, der skal injiceres har pH på ca. 15, dannes en meget stor koncentrationsgradient for hydroxidionen. Som bekendt er pH-skalaen logaritmisk, hvorfor en fortynding med en faktor 10.000 stadig vil efterlade en pH på ca. 11, der stadig hydrolyserer forureningen. Til sammenligning, vil injektion af ilt ved biologisk nedbrydning kun tillade en fortynding på en faktor 10 (fx fra 10 mg/l ilt til 1 mg/l ilt) før reaktionen går i stå. Dette er en meget væsentlig forskel og vurderes at være helt afgørende for projektets succes. Den høje koncentrationsgradient medfører hurtigere diffusion, mindre problemer i forbindelse med fortynding som følge af inhomogeniteter i magasinet, m.m.

Afværgepumpninger med oprensning som formål (frem for hydraulisk kontrol) har erfaringsmæssigt og historisk set ofte slået fejl. De dårlige erfaringer skyldes følgende 2 forhold: langsom desorption af forureningen fra jorden samt inhomogeniteter i magasinets hydrauliske ledningsevne. Begge af disse forhold betyder, at afværgepumpning ikke kan fremskyndes – jo

hurtigere oppumpning, jo mindre effektivitet. Disse udfordringer er imødekommet ved det afværgekoncept, der er præsenteret i denne rapport.

Ved "in-situ basisk hydrolyse" regnes desorption som værende uproblematisk. Årsagen er, at de dannede hydrolyse-rester er negativt ladede (anioner). Denne ladning medfører en voldsom stigning i stoffernes opløselighed i vand samtidig med, at der ikke sker sorption til de negativt ladede lerpartikler i magasinet.

Det andet forhold – hydrogeologiske inhomogeniteter – er gældende for den aktuelle grund som ved så mange andre grunde. For at imødegå dette, udføres afværgepumpning i en helt anden hastighed end en typisk afværgepumpning. Denne hastighed giver bedre tid til diffusionsprocesserne, og formindsker inhomogeniteternes betydning. Hermed har vi givet denne nye metode sit eget navn – "langsom oppumpning" for netop at adskille den fra en typisk afværgepumpning.

Foreløbige dimensioneringer af afværgete metoder viser, at det er tilstrækkeligt at oppumpe blot 1 porevolumen pr. år. Denne hastighed svarer til den vandmængde, som man i forvejen vurderer, kan være nødvendig at fjerne for at holde det ønskede vandspejl indenfor spunsen (højest 5 m<sup>3</sup>/t).

Behandling af hydrolyse-rester ved en biologisk metode er gennemtestet i fuldskala gennem mange år, da metoden anvendes i dag med stor succes af Cheminova til behandling af spildevand. Ved denne metode nedbrydes hydrolyse-rester til kuldioxid og vand (samt mindre mængder fosfat, nitrat og sulfat) og kviksølv bindes til slammet. Hermed er der heller ikke her tale om en ny eller uafprøvet metode. Der sigtes foreløbig mod at placere denne behandling i Kulhuset, men det er også muligt at lede det oppumpede vand til Cheminovas renseanlæg.

Sundhedsrisici i forbindelse med afværge af Høfde 42 bør være en central emne ved valg af metode. Risici forbundet med "in-situ basisk hydrolyse" er meget begrænsede. Der er ikke tale om høje temperaturer, høje tryk, fordampning af forurening, eller kontakt med forurennet jord. Selve nedsættelsen af toksiciteten sker in-situ (hydrolysen medfører at toksiciteten falder dramatisk, da hydrolyse-rester er langt mindre farlige end færdigvarerne). Forsigtighed i forbindelse med håndtering af natronlud skal naturligvis planlægges og udvises.

Afværgete metoden "in-situ basisk hydrolyse" er formentlig langt mindre omkostningskrævende end de fleste andre metoder. Et foreløbigt overslag viser at udgifter til en fuldskala oprensning vil beløbe sig til i størrelsesordenen 25 mio. kr. over en periode på ca. 7 år.

For at danne grundlag for projektering af et fuldskala afværgeanlæg foreslås udførelse af en demonstration i pilotskala. Kapitel 6 beskriver i detaljer aktiviteterne til denne demonstration og angiver en tidsplan og et økonomisk overslag.



# 1 Indledning

## 1.1 Baggrund

Den 21. november 2005 fremsendte Miljøstyrelsen en opfordringskrivelse /1/ til Watertech a/s. Opfordringen var at afgive tilbud på et projekt under Teknologiprogrammet for jord- og grundvandsforurening med følgende titel:

***Anvendelse af basisk hydrolyse som afværgeteknologi overfor sediment- og grundvandsforurening på depotet ved Høfde 42 – fase 1: Projektbeskrivelse og forundersøgelse.***

Watertech kvitterede opfordringskrivelsen med et oplæg dateret 8. december 2005 /2/.

Projektet blev gennemført af Watertech i samarbejde med DGE i 1. halvåret 2006. Fra myndighedernes side, blev projektet gennemført som et samarbejde mellem Ringkjøbing Amt og Miljøstyrelsen. Sideløbende med dette projekt blev vurderinger af 5 andre teknologier (termisk, kemisk oxidation, biologisk og fysisk fjernelse) vurderet af andre firmaer.

Det aktuelle område er et forurenede depot ved Høfde 42 på Harboøre Tange. Der arbejdes på at gennemføre en afværgeforanstaltning til at forhindre udsvivning til Vesterhavet baseret på etablering af en spunsvæg omkring det forurenede område i kombination med topmembran og sikring af en indadrettet gradient ved oppumpning af grundvand.

Miljøstyrelsen har skønnet det hensigtsmæssigt at gennemføre afværgeforanstaltningen i 3 adskilte faser:

- 1) Udredning af teknologiens anvendelighed (nuværende udbud)
- 2) Pilotskala demonstration
- 3) Projektering og etablering

Den udbudte tjenesteydelse omfatter udelukkende fase 1.

## 1.2 Formål

I følge opfordringskrivelsen er det samlede formål med afværgeprojektets tre faser at oprense forureningen i form af en væsentlig massereduktion, som skal være tilendebragt senest, når spunsvæggen ikke længere er hydraulisk tæt.

Det aktuelle projekts overordnede formål er at tilvejebringe den tilstrækkelige og nødvendige viden for valget af den teknisk-økonomisk optimale løsning til fjernelse af forureningen i sediment og grundvand ved Høfde 42. Projektet skal baseres på kendt viden og eventuelt begrænsende feltanalyser/laboratorieforsøg. Desuden skal projektet afklare eventuelle specielle krav til et pilotforsøg.

Hermed er målet med fase 1 at give grundlag for at udvælge et mindre antal oprensningsteknologier til pilotskalaforsøg.

### 1.3 Oversigt over forureningen ved Høfde 42

#### 1.3.1 Cheminovas udledning og landbrugsministeriets deponering

I perioden fra 1953 - 1962 har Cheminova udledt slamholdigt råspildevand og restprodukter samt deponeret fast affald fra produktionen af pesticider i en langstrakt lavning mellem to klitrækker ved høfde 42 og 43 på Harboøre Tange. Deponeringen har medført en kraftig forurening af sediment og grundvand med en lang række kemiske stoffer. Landbrugsministeriet indsamlede i begyndelsen af 1960'erne ca. 40 tons bekæmpelsesmidler, som ligeledes blev henlagt i depotet ved Høfde 42.

Forureningen ved høfdedepotet består af såvel opløst forurening som fri organisk fase. Der er påvist ca. 100 stoffer i det tidligere depotområde, hvoraf kan fremhæves insekticiderne parathion, methylparathion, malathion og sulfotep samt kviksølv.

#### 1.3.2 Afgravning og overdækning

I 1971 fjernede Vandbygningsvæsenet (Kystdirektoratet) ca. 1250 m<sup>3</sup> sandblandet kemikalieaffald i forbindelse med at Høfde 42 blev forlænget i østlig retning. Vandbygningsvæsenet og Cheminova udlagde herefter et asfaltkappe over det resterende depot.

Miljøstyrelsen foranstaltede i 1981 en fjernelse af depotet ved Høfde 42. Der blev bortgravet ca. 1.200 tons kemikalier, mens der blev skønnet efterladt ca. 120 tons restforurening. Der blev afgravet til et niveau svarende til vandspejlet i området.

I perioden siden deponeringen har der således kunne ske en grundvandsbåren spredning af forureningskomponenter til områdets recipienter.

#### 1.3.3 Restforurening og risiko

I forbindelse med risikovurdering af restforurening er der identificeret en række stoffer, som er vurderet til at udgøre den største risiko for vandkvaliteten i Vesterhavet. Risikovurderingen er overordnet baseret på forholdet mellem påvist koncentration i grundvandet og potentielle vandkvalitetskrav for overfladevand. Det drejer sig om følgende parametre:

- Parathion
- Methylparathion
- Ethylsulfotep
- Fyfanon (malathion)
- Kviksølv
- EP1
- EP2-syre

Et overslag af massen af udvalgte parametre i Høfdedepotet fremgår af Tabel 1-1.

Parameter	Samlet forurening Ton
Parathion	170
Methylparathion	53
Ethylsulfotep	6
Ethylaminoparathion	3,5
Fyfanon	18
Kviksølv	1,7

Tabel 1-1. *Forureningsmasse for udvalgte parametre i høfdedepotet.*

### 1.3.4 Fordeling af forurening

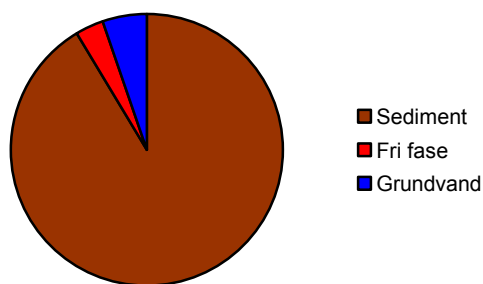
Forureningen ved Høfde 42 kan, som nævnt, karakteriseres som en meget kompleks blandingsforurening, der er sammensat af mere end 100 forskellige kemiske forbindelser. I et notat /3/ er forureningsmassen af disse stoffer beregnet i henholdsvis bundet til sediment (adsorberet og residual fri fase), opløst i grundvand og fri organisk fase, se Tabel 1-2 nedenfor.

Parameter	Sediment Ton	Fri fase Ton	Grundvand Ton	I alt Ton
Parathion	160	6	0,04	170
Methylparathion	53	1,7	0,07	55
Fyfanon (malathion)	18	0,2	0,05	18
Ethylsulfotep	6,3	0,3	0,03	6,7
Aminoparathion	3,5	0,1	0,2	3,8
EP2-syre	i.b.	i.b.	13	13
EP1	i.b.	i.b.	0,8	0,8
Kviksølv	1,7	0,1	0,02	1,8

i.b.: Ikke beregnet. Summen er angivet med to betydende cifre.

Tabel 1-2: Den skønnede mængde af vigtige forureningsparametre i Høfde 42 depotet /3/.

Den udførte estimering af den aktuelle fordeling viser, at langt hovedparten af forureningen er bundet til sedimentet, se den grafiske fremstilling i Figur 1-1. Den udførte estimering af forureningsmasse dokumenterer endvidere, at langt hovedparten af forureningen forefindes i det øvre sekundære grundvandsmagasin. Disse oplysninger tydeliggør, at afværgeforanstaltningen skal rettes mod forureningen adsorberet og som residual fri fase i sedimentet i det sekundære magasin.



Figur 1-1 Visualisering af forureningsfordelingen fra Tabel 1-2.

### 1.3.5 Baggrundsoplysninger om stofferne

For at kunne forstå basisk hydrolyse, er det vigtigt at vide lidt om de forurenende stoffer. Generelt kan der skelnes mellem færdigvarer (hovedsagelig parathion, methylparathion, malathion, ethylsulfotep og aminoparathion) og hydrolyse-resterne (EP2-syre, EP1, PNF).

Det er færdigvarerne, der har den ønskede pesticidvirkning. Sagt på en anden måde, er færdigvarerne toksiske. Disse varer består generelt af 2 halvdele, forbundet af en ester binding, der brydes (hydrolyseres) relativt let ved forhøjede pH-værdier. Hermed deles færdigvarerne i 2 dele. Færdigvarerne er ikke ladede, organiske stoffer, hvormed de binder relativt stærkt til jordens indhold af ler og naturligt organisk stof.

Hydrolyse-resterne har ca. den halve størrelse i forhold til færdigvarerne. De består af carboxylsyre, der ved almindelig eller forhøjet pH-værdier har mistet en proton og er dermed negativt ladede. Disse forhold har afgørende betydning for mobiliteten, da der ikke sker sorption til negativt ladede lerpartikler og da vandopløseligheden stiger enormt. Herudover har hydrolyse-resterne ikke den ønskede pesticidvirkning. Det vil sige, at når færdigvarerne omdannes til hydrolyse-rester, fjernes langt den største del af risikoen for toksiske effekter. Desuden bliver forureningen mobiliseret, hvor det let kan oppumpes.

### 1.3.6 Den geologiske opbygning og hot-spot

Den geologiske opbygning på lokaliteten kan lidt forenklet beskrives som bestående af (fra terræn) følgende lag:

- et mellemkornet og velsorteret sandlag med en mægtighed på 3-4 m
- et tyndt indskudt ler-/siltlag (højt indhold af organisk materiale) med en mægtighed på 0,1-0,2 m
- en velsorteret sekvens med skiftende finkornede lag (finsand og silt) med en mægtighed på 6-7 m
- et lerlag (fjordler/Aggerler) med en anslået tykkelse på 8-10 m

I høfdedepotet forekommer langt hovedparten af massen af stoffer som parathion, methylparathion, malathion og sulfotep i laget som overlejrer det indskudte lerlag. I det øvre magasin er forureningsniveauet generelt markant højere i det delområde, hvor der tidligere er henholdsvis nedsivet slamholdigt spildevand og deponeret fast affald.

De udførte forureningsundersøgelser viser således, at der forekommer et hot-spot lokaliseret over det indskudte lerlag og i en begrænset del af det område, der planlægges indspunset. Det er denne hot-spot, der indeholder den væsentligste forureningsmasse. Det antages, at sedimentet i hot-spot (skønsmæssigt kote +0,5 til -2,5) har typiske indhold af parathion og TOC i størrelsesorden 1.000 til 10.000 mg/ kg vådvægt.

### 1.3.7 Den planlagte spunsvæg og vandspejlssvingninger

Som bekendt udføres en spuns omkring Høfde 42 depotet i løbet af sommeren/efteråret 2006. Spunsen skal indkapsle et område på ca. 2.000 m<sup>2</sup> og føres ned i fjordleret, som regnes som bund i systemet. Generelt ligger fjordlerets overflade omkring kote -9, mens grundvandet ligger i ca. kote +1 inden oppumpning begynder. Oprindeligt var der planlagt et dræn på indersiden af spunsen, hvorfra der kunne oppumpes grundvand for at sænke vandspejlet til kote -1. Drænet er nu ændret til en række afværgeboringer. Der regnes med en oppumpning på maksimum 5 m<sup>3</sup>/t.

Spunsen udføres af stål med katode beskyttelse og coating på indersiden. Som bekendt er miljøet ved spunsen meget aggressiv bl.a. på grund af det høje indhold af salt og de lave pH-værdier, der findes visse steder i depotet. Disse forhold må forventes at have stor indflydelse på spunsens levetid.

Vandstanden inden for spunsen må forventes at være nogenlunde konstant over arealet på de 20.000 m<sup>2</sup> på grund af den fysiske barriere rundt om depotet, dvs. at der ikke inden for spunsen vil være den store forskel i grundvandsstanden om den måles i øst eller vest. Derimod kan der være stor forskel uden for spunsen afhængig af vandstanden i Vesterhavet som sagtens kan variere op til 3 m og ligeledes på vandstanden i Lagunen som også kan variere 1-2 m. Nettonedbøren har formodentlig mindre betydning, idet den er ca. 700 mm på årsbasis, og som regel rimelig fordelt over året. På grund af den planlagte membran ved depotet vil nettonedbøren være med til at der naturligt vil være et højere trykniveau uden for spunsen.

Disse vandspejlssvingninger medfører, at der vil kunne forekomme udadrettede gradientforhold i dele af året. Denne udadrettede strømning vil være så længe at lavvandet skaber den udadrettede gradient. Så snart gradientforholdene vender - hvilket vil være hovedparten af tiden - så vil en del af det vand som strømmede ud fra utæthederne blive trukket tilbage som følge af at strømningsretningen er vendt. Netto vil den mængde forurening der kan nå havet eller lagunen være forsvindende lille.

På grund af afværgepumpningen vil der være en opadrettet gradient, over det indskudte lerlag. Oprindeligt var det planen at etablere 30 perforeringsboringer, der skaber hydraulisk kontakt mellem det øvre og nedre magasiner. Disse blev senere droppet.

## 1.4 aktiviteter i denne undersøgelse

Denne rapport beskriver resultater fra en indsamling af eksisterende data samt et laboratorieforsøg. Desuden vurderer rapporten metoden og skitserer, hvordan metoden kan anvendes ved en fuldskala oprensning. Endelig angives forslag til udformning af en demonstration i pilotskala.

I de følgende afsnit omtales disse resultater og vurderinger.

## 2 Dataindsamling

Dataindsamlingen har koncentreret sig om international litteratur samt et hydrolyseforsøg udført af Cheminova.

### 2.1 Litteratur

Hydrolyse af pesticider har længe været et velkendt fænomen, specielt hvor vandet har en forhøjet pH-værdi. Organofosforforbindelser (fx parathion eller sulfotep) og carbamater (fx carbaryl eller pirimicarb) er generelt mere udsat for hydrolyse end chlorerede kulbrinter (fx DDT eller dieldrin) og pyrethroider (fx lambda-cyhalothrin eller alpha-cypermethrin). Fra landmandens synsvinkel medfører denne basiske hydrolyse et uønsket tab af sprøjtemidlets aktivitet. Derfor findes der utallige vejledninger til landmænd om at kontrollere sprøjtevandets pH og at undgå at lade sprøjtemidlet ligge i tanken natten over inden anvendelse /4/.

En beskrivelse af hydrolyseprocessen og dens kinetik under forskellige forhold er undersøgt allerede før 1972 /5/. I dette studie, fandt man en første ordens kinetik for parathion med følgende sammenhæng mellem hastighedskonstanten og pH-værdi:

pH	Hastighedskonstant $K$ ( $t^{-1}$ )	Halveringstid (d)
7,4	$2,7 \times 10^{-4}$	108
9,0	$1,3 \times 10^{-3}$	22
10,4	$2,1 \times 10^{-2}$	1,4

Tabel 2-1: Hastighedskonstanter for hydrolyse af parathion (udgangskonc. 11 mg/l) /5/.

Denne samme reference /5/ beskriver, at hydrolysekinetikken af organofosforforbindelser afhænger af molekylets sammensætning. For eksempel kan methylestre hydrolyseres lettere end ethylestre. Generelt vil grupper, der trækker elektroner væk fra fosforatomet hydrolyseres lettest. Flere detaljer om betydningen af forbindelsens struktur ses i /6/.

Disse halveringstider må anses som værende meget korte i forhold til opholdstiden for forureningen ved Høfde 42. Tydeligvis nedbrydes forureningen i høfden ikke så hurtigt. Det formodes, at hovedforklaringen er, at processen basisk hydrolyse får pH-værdien til at falde, da de dannede nedbrydningsprodukter er organiske syrer (fx dannes den stærke EP2-syre ved hydrolyse af ethylparathion og ethylsulfotep). pH-faldet er specielt kraftigt i det aktuelle område, da vandtypen/sedimentet har en ringe buffer evne. Den lave pH-værdi medfører en kraftig formindskelse i hvor hurtigt basisk hydrolyse foregår.

Ud over pH-værdien er grundvandets temperatur væsentlig. I en studie af temperaturens effekt, fandt man /7/ en aktiveringsenergi ( $E_a$ ) mellem 15 og 40 kJ/mol, afhængig af stoffet (phosalon og myclobutanil blev undersøgt). Aktiveringsenergi kan opfattes som en energibarriere, der forhindrer spontane kemiske reaktioner fra at ske hurtigt. Ofte ligger aktiveringsenergien på

omkring 50 kJ/mol, svarende til ca. en fordobling af reaktionshastigheden for hver 10° C stigning i temperaturen. Hermed er der ingen forventning om, at de forholdsvis kolde grundvandstemperaturer gør mere end en faktor 2 forskel på hydrolysens halveringstider i forhold til halveringstider bestemt under forsøg ved fx stuetemperaturen.

Af nyere dato kan nævnes forsøg på afværgeforanstaltninger ved brug af teknikken "flushing" i kombination med hydrolyse /8/. Her blev der tilsat ethanol til en jord forurenet med stoffet phosalon. Ethanol blev anvendt til at forbedre ekstraktion af forureningen og hydrolysen blev anvendt til at nedbryde forurening i det oppumpede vand. Man opnåede 99 % fjernelse fra jorden med flushing med 7 porevoluminer og 10 % ethanol.

Hastighedskonstanter for basisk hydrolyse ved forskellige pH-værdier ses nedenfor:

pH	Hastighedskonstant K (t <sup>-1</sup> )	Halveringstid (d)
10	2,3 x 10 <sup>-1</sup>	3,0
11	4,7 x 10 <sup>-1</sup>	1,5
12	6,8 x 10 <sup>-1</sup>	1,0

Tabel 2-2: Hastighedskonstanter for hydrolyse af phosalon (udgangskonc. 25 mg/kg jord) /8/.

Som det ses af tabellen, er der her tale om meget hurtig nedbrydning af stoffet phosalon. Der blev ikke set nogen signifikant indflydelse på hydrolysehastigheden som skyldtes ethanols tilstedeværelse.

Effekten af temperaturen blev kvantificeret med en E<sub>a</sub> på 2-5 kcal/mol, dvs. en begrænset temperaturafhængighed for dette stof.

I et undersøgelse udført af DHI af den anaerobe omdannelse af ethylparathion (EP3) i tre sedimenter udtaget ved Høfde 42 fandt man at EP3 blev omdannet til amino-EP3 /9/. Det bemærkes, at denne proces er en reduktion frem for en hydrolyse. Rapporten angiver en abiotisk omdannelse som forklaring på omdannelsen. Desuden fandt man abiotiske halveringstider på 12-41 dage. Her blev anvendt en koncentration på 5 mg/kg sediment/vand. Mikrobiel aktivitet blev forhindret ved tilsætning af natriumazid og anaerobe forhold sikret ved kvælstof atmosfære og tilsætning af natriumsulfid. Forsøget blev kørt ved 10 ° C i mørket. Der blev tilsyneladende ikke fokuseret tilstrækkeligt på jordvæskens pH-værdi, men det må forventes, at pH faldt i takt med at der samtidig skete hydrolyse af både ethylparathion og amino-EP3.

Halveringstiderne her var i samme størrelsesorden som i /5/, dvs. rigeligt i forhold til det behov, der måtte være ved en fuldskala oprensning ved basisk hydrolyse på Høfde 42.

## 2.2 Cheminovas hydrolyseforsøg

I 1988 gennemførte Cheminova et forsøg på hydrolyse af færdigvarer i spildevand /10/. Der blev anvendt en koncentration af færdigvarer på 2 mg/l. Forsøgene blev udført ved en række forskellige pH-værdier. Det bemærkes, at formålet var at se, om reaktionshastigheden for forskellige færdigvarer var hurtigt nok, til at anvendes ved spildevandsrensning, hvor opholdstiden efter

pH-justering med natronlud var meget begrænset i forhold til en fuldskala in-situ løsning på Høfde 42.

Følgende nedbrydningskonstanter for EP3 blev fundet i forsøgene, der varede op til 29 timer:

pH	Hastighedskonstant K (t <sup>-1</sup> )	Halveringstid (d)
10	0,0 x 10 <sup>-1</sup>	uendelig
11	1,4 x 10 <sup>-1</sup>	5,0
12	2,2 x 10 <sup>-1</sup>	3,2
13,3	9,8 x 10 <sup>-1</sup>	0,7

Tabel 2-3: Hastighedskonstanter for hydrolyse af parathion (udgangskonc. 2 mg/l) /10/.

Igen var de fundne halveringstider rigeligt i forhold til det behov, der måtte være ved en fuldskala oprensning ved basisk hydrolyse på Høfde 42. Undtagelsen er forsøget ved pH 10, hvor der ikke blev set noget fald i koncentration af parathion. Det formodes, at forsøgene blev kørt over så kort tid samt at pH-værdien formentlig ikke blev justeret i takt med dannelse af de sure hydrolyse-rester.

Det bemærkes, at reaktionshastigheder for 8 andre færdigvarer blev undersøgt samtidig. Her blev der fundet halveringstider i samme størrelsesorden.



# 3 Laboratorieforsøg

Formålet med laboratorieforsøgene var at skaffe et empirisk grundlag for en indledende vurdering af, om en afværgekoncept baseret på processen "basisk hydrolyse" vil være egnet i forbindelse med oprensning af Høfde 42-depotet.

I de følgende afsnit beskrives og vurderes de udført forsøg. Forsøgene var baseret på en forsøgsbeskrivelse, se Bilag 1. Analyseresultater ses i Bilag 2.

## 3.1 Opstilling

Til forsøget blev der opstillet 16 stk. 250 ml Erlenmeyer kolber, benævnt flaske 1-12 samt flaske 0A, 0B, 0C og 0D. Til hver flaske blev der tilsat 50 g forurenede jord og 100 ml vand.

Jordprøven stammer fra undersøgelsesboringer udført i januar 2006 på den gamle fabriksgrund, der er forurenede med en række stoffer, der er sammenlignelige med stofferne ved Høfde 42. Tre prøver blev udvalgt på basis af deres forureningsindhold, der sikrede høje koncentrationer samt en alsidig forurenings sammensætning. Følgende prøver blev grundigt homogeniseret til én prøve, hvorfra en 50 g delprøve blev udtaget til de enkelte flasker.

B3	31 m u.t.
B4	8 m u.t.
B5	2,5 m u.t.

Det anvendte vand til flaskerne var Millipore vand tilsat 1.000 mg/l natriumklorid for at efterligne ionstyrken i grundvand fra Høfde 42. For at belyse, hvornår basisk hydrolyse virker bedst, blev følgende forhold undersøgt:

- ingen behandling (kontrol)
- pH hævet til 10 med natronlud (belyser effekt af en billig foranstaltning)
- pH hævet til 13 med natronlud (belyser effekt af en dyrere foranstaltning)
- pH hævet til 10 med natronlud og 10 ml ethanol tilsat, der erstatter 10 ml vand i flasken (ethanol kan mobilisere færdigvarerne som i metoden flushing)
- 10 g kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) tilsat i pulverform (kalk er et produkt, der er billigt, kan tilsættes på anden vis end væsker og skaber en stor buffervirkning)

















På grund af den begrænsede påvirkning af flaskerne med ingen behandling og med tilsætning af kalk, må man formode, at der kan være mikrobiel aktivitet i disse flasker.

Koncentrationen i jord og vand blev undersøgt ved udtagning af prøver. Først blev vandprøven udtaget ved at filtrere vandprøven. Herefter blev jordprøven udtaget ved lægge en delprøve på et stykke filterpapir til afdræning. Endelig

blev den pågældende flaske kasseret. Forskellige flasker blev undersøgt med følgende intervaller:

- 3 dage
- 7 dage
- 64 dage

En oversigt over de 16 flasker ses i Figur 3-1.

Behandling	3 dage efter forsøg start	7 dage efter forsøg start	64 dage efter forsøg start
Ingen			 
CaO tilsat på dag 42			
pH 10			
pH 13			
pH 10 + ethanol			
10 g CaCO <sub>3</sub> i pulverform			

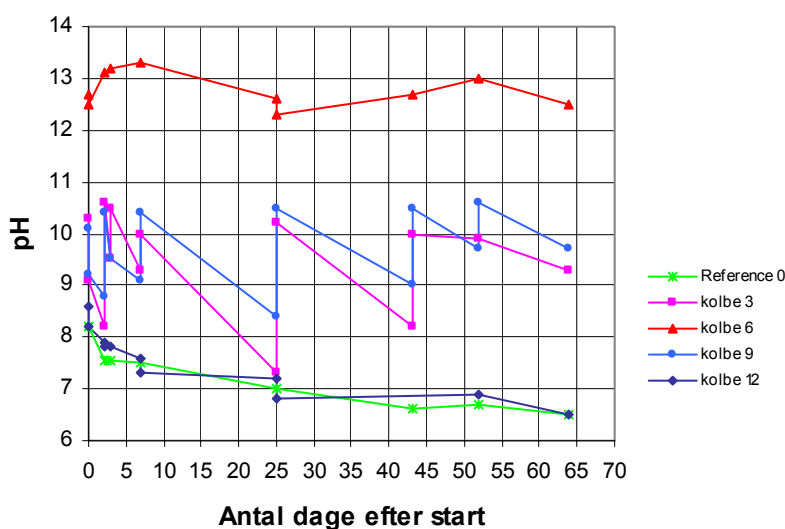
Figur 3-1 Oversigt over de 16 flasker i laboratorieforsøgene

### 3.2 Forsøgenes drift

Forsøgsbetingelserne omfattede følgende:

- tildækning af flaskerne for at undgå adgang af UV-stråling
- daglig omrystning
- stuetemperatur
- aerobe forhold

Da den tilsatte natronlud blev forbrugt under hydrolysen, faldt pH i takt med at hydrolyse fandt sted. Det var derfor nødvendigt at justere pH i flaskerne med mellemrum. Det bemærkes, at kalkprøverne ikke blev pH-justeret, dog blev der tilsat yderligere 10 g calciumcarbonat på dag 23. Figuren nedenfor viser, samtlige pH-målinger i de flasker, der først blev analyseret efter 64 dage.



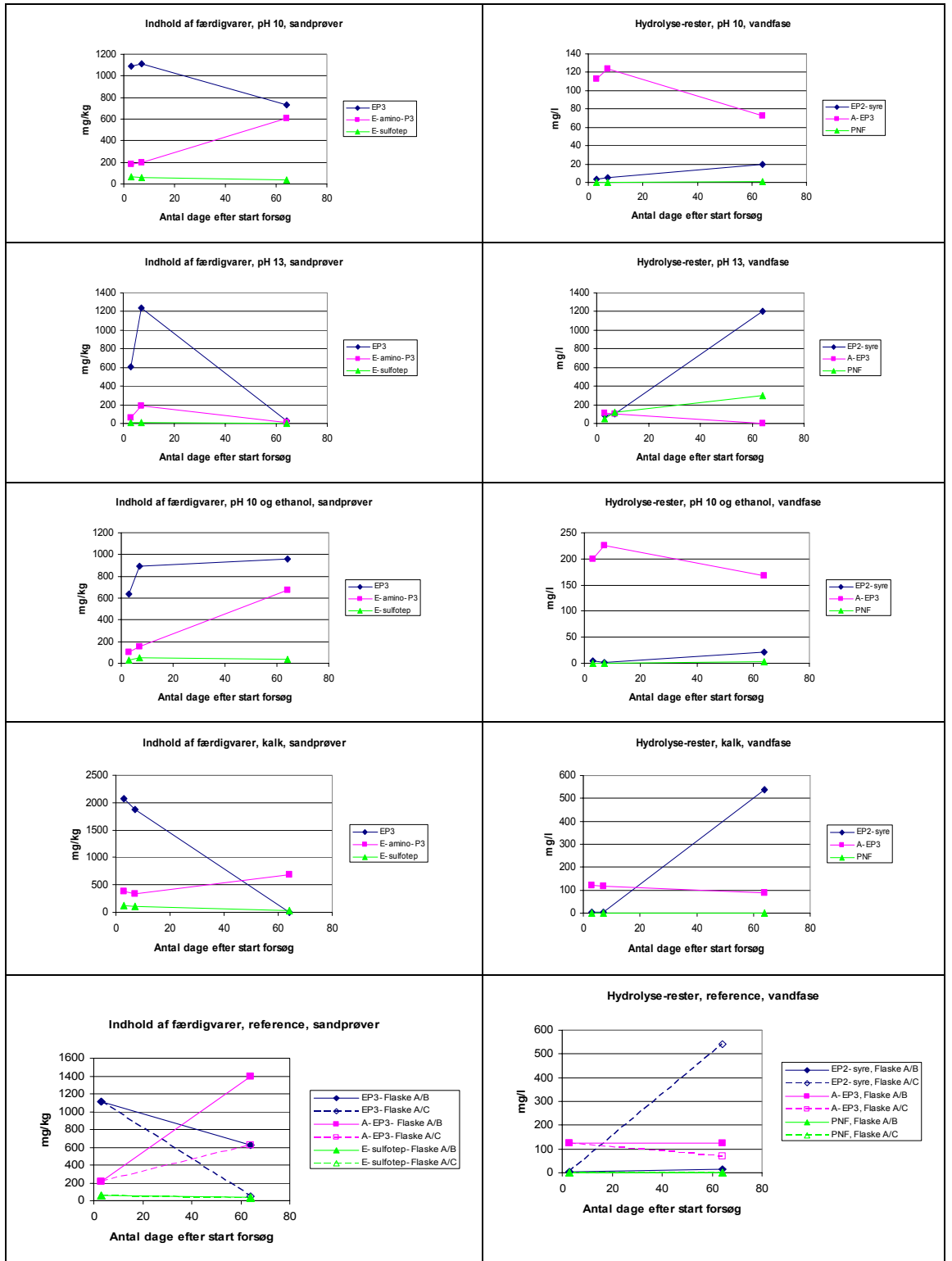
Figur 3-2 Oversigt over pH-forløbet i udvalgte flasker

Som det ses på figuren, er det langt fra lykkedes at holde pH på det ønskede niveau når man tager i betragtning at pH-skalaen er logaritmisk. Årsagen er, at hydrolysereaktionen foregår meget hurtigt og at prøverne indeholder en meget ringe bufferkapacitet. pH falder hurtigt, hvormed hydrolysen må formodes helt eller delvist at gå i stå indtil pH er justeret næste gang.

Der blev anvendt 2 analysemetoder til bestemmelse af forureningsindhold i flaskerne. Jordprøverne blev ekstraheret med isopropylacetat, filtreret gennem en 0,45 µm filter og målt med væskechromatografi (HPCL). Her blev der målt for færdigvarerne EP3 og E-sulfotep samt nedbrydningsproduktet amino-EP3. Vandprøverne blev filtreret gennem en 0,45 µm filter og injiceret direkte ind i en gaschromatograf (GC). Her blev der målt for a lang række færdigvarer og hydrolyse-rester. Alle kemiske analyser blev udført af Cheminova.

### 3.3 Vurdering af resultater

En tabel over analyseresultater ses i Bilag 1. Disse resultater vises grafisk i Figur 3-2. Figuren viser resultater fra analyse af jordprøver på venstre side af figuren og vandprøver på højre side af figuren. Bemærk at akserne er ikke ens på de forskellige grafer.



Figur 3-2 Jordprøver og vandprøver.

Figuren viser tydelig, at udgangskoncentrationer (måling efter 3 dage) er meget forskellige for de forskellige flasker. Specielt varierer EP3 i jordprøverne fra ca. 600 til over 2000 mg/kg. Desuden ses flere tilfælde, hvor koncentrationen af færdigvarer stiger med tid. Disse resultater må være fejlagtige. Årsagen er ikke fastlagt, men kan være utilstrækkelig homogenisering af jordprøven fra starten eller prøveforberedelse (håndtering ved udtagning af delprøverne eller ekstraktion) ved udtagning af jordprøverne. Det formodes ikke, at årsagen er problemer med selve målingen på analyseapparaterne.

I det følgende gennemgås de forsøgsforholdene enkeltvis.

**Række 1 (pH=10, flasker 1, 2, 3):** Jordgrafen viser, at der er sket en omdannelse af EP3 til amino EP3 i jordprøven, men at der total set ikke er sket en hydrolyse af færdigvarerne. Vandgrafen viser, at der ikke er sket nogen større dannelse af hydrolyse-rester. Disse resultater passer dermed sammen, men indikere ikke succes. Som tidligere nævnt, formodes den manglende succes at skyldes, at pH-værdien var betydelig under det ønskede niveau meget af tiden.

**Række 2 (pH=13, flasker 4, 5, 6):** Jordgrafen viser et meget stort fald i færdigvarernes koncentration (omkring 97 % for EP3). Dette vidner om at hydrolysen er forløbet næsten til ende. Tilsvarende, viser vandgrafen en stor stigning i indholdet af EP2-syre og en mindre stigning af PNF. Begge grafer er som forventet, da det er lykkedes at holde pH-værdien i disse flasker over 12 i hele forsøgsperioden. Det bemærkes, at der blev observeret en gul farve (formentlig det hydrolyse-rest PNF) i disse flasker allerede efter 2 dage.

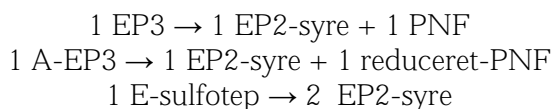
**Række 3 (pH=10 + ethanol, flasker 7, 8, 9):** Jordgrafen viser en stigning i amino EP3, dog uden et tilsvarende fald i EP3. Dette bør ikke kunne forekomme og må bero på nogle af de tidligere forklaringer (homogenisering, prøveforberedelse). Vandprøven viser ikke nogen væsentlig stigning i indholdet af hydrolyse-rester. Som tidligere nævnt, formodes dette manglende succes at skyldes, at pH-værdien var betydelig under det ønskede niveau meget af tiden.

**Række 4 (tilsætning af kalk, flasker 10, 11, 12):** Jordgrafen viser et stort fald i EP3. Det formodes, at dette skyldes hydrolyse, da der kun er tale om en lille stigning i amino EP3. Vandprøverne bekræfter dette billede, da der sker en stor dannelse af EP2-syre. Det vides ikke, hvorfor der ikke ses en stigning i hydrolyseproduktet PNF. Grafen over pH-værdien viser, at pH har generelt ligget i intervallet 6,5 – 7,5 i disse flasker, dvs. ikke højt nok til at forvente en hurtig omdannelse via basisk hydrolyse. De gode resultater for disse flasker kan delvis skyldes mikrobiologisk aktivitet.

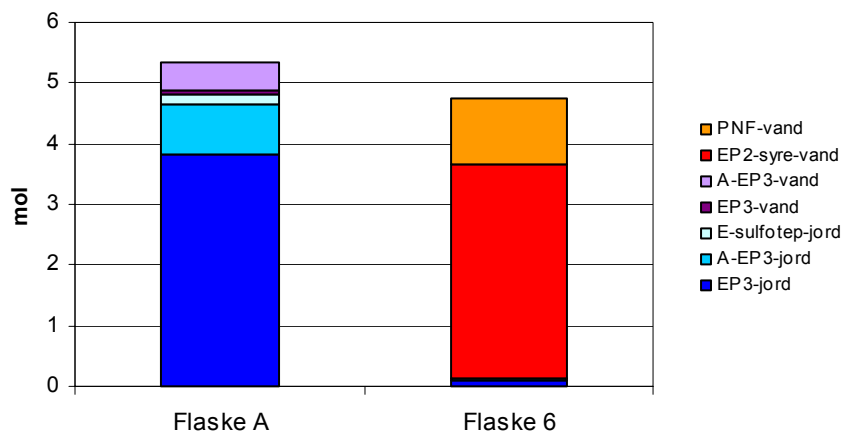
**Række 5 (reference uden tilsætning, flasker A, B, C):** Jordgrafen viser både i flaske B og C at der er sket en stor omdannelse fra EP3 til amino EP3. Vandprøverne viser, at der er sket en stor dannelse af EP2-syre i flaske C, mens der næste ikke er sket dannelse i flaske B. Det kan ikke afvises, at dannelsen af EP2-syre i flaske C skyldes mikrobiologisk aktivitet.

Figur 3-3 viser en massebalance (før og efter basisk hydrolyse). Figuren viser Flaske A som repræsentant for forsøgets start (flaske A er ikke pH-justeret og blev målt 3 dage efter forsøgets start) og flaske 6 som repræsentant for forsøgets slut (flaske 6 er pH-justeret til pH=13 med lud og blev målt 64 dage efter forsøgets start).

Det er ikke helt lige til at lave en korrekt massebalance. Der skal nemlig tages hensyn til støkiometrien af hydrolyse reaktionerne. Støkiometrien af de vigtigste reaktioner ses nedenfor:



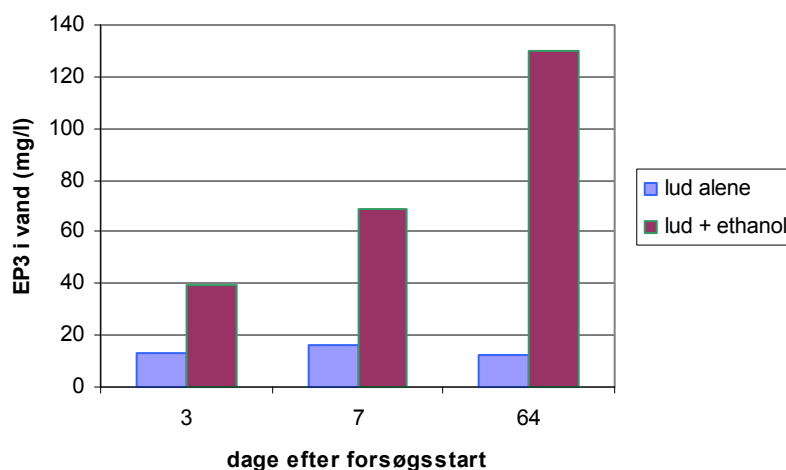
Som det ses, danner hvert mol færdigvare 2 mol hydrolyse-rest af den ene eller den anden slags. For at lave en massebalance, skal man således dele de fundne hydrolyserester med 2. Dette er gjort i Figur 3-3, hvor der udelukkende er medtaget de stoffer nævnt i de ovenstående reaktionsligninger. På figuren indikerer blå/lilla farver færdigvarer, mens røde/orange farver indikerer hydrolyse-rester.



Figur 3-3 Massebalance

Når massebalancen opgøres på denne måde, vurderes den at være acceptabel.

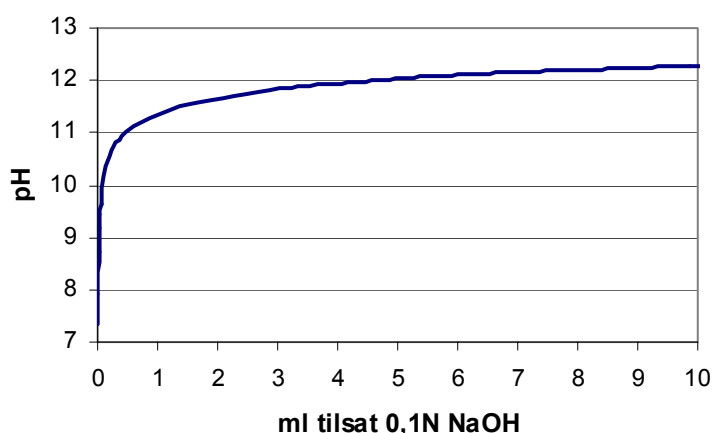
Figur 3-4 viser en væsentligste effekt af tilsætning af alkohol. Figuren afbilder den vandige EP3 koncentration. Med lud alene, (uden alkohol, pH=10, flaske 1, 2, 3) findes EP3 hovedsagelig bundet til jorden. Tilsætning af alkohol (lud + alkohol, pH=10, flaske 7, 8 og 9) vil en større andel af EP3 opløses i vandet ved at den bundne EP3 mobiliseres fra jord til vand.



Figur 3-4 Effekt af ethanol på opløsning af EP3.

### 3.4 Jordens bufferkapacitet

Ud over hydrolyseforsøgene er der også udført et bufferforsøg for at fastlægge jordens modstand mod at pH øges når der tilsættes natronlud. Til forsøget blev 2,4 g jord tilsat 10 g vand og 0,1 g natriumklorid. Prøven blev herefter titreret med 0,1 N natriumhydroxid. Titreringen blev udført over en kort periode (8 minutter), hvormed evt. hydrolyse i perioden er uden betydning. Titreringskurven er vist i Figur 3-5.



Figur 3-5 Titreringskurve for en jordprøve

Figuren viser, at der blev brugt ca. 0,1, 0,5 og 4,5 ml titreringsvæske til at hæve pH til hhv. 10, 11 og 12. For at hæve pH til 11, kræves 0,8 kg lud pr. ton jord, se nedenstående beregning:

$$\frac{0,5 \text{ ml}_t \text{ titr. væske}}{2,4 \text{ g}_j \text{ jord}} \times \frac{1 \text{ l}_t \text{ titr. væske}}{10^3 \text{ ml}_t \text{ titr. væske}} \times \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ l}_t \text{ titr. væske}} \times \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{10^6 \text{ g}_j \text{ jord}}{1 \text{ t}_j \text{ jord}} \times \frac{\text{kg}_j \text{ NaOH}}{10^3 \text{ g}_j \text{ NaOH}} = \frac{0,8 \text{ kg}_j \text{ NaOH}}{1 \text{ t}_j \text{ jord}}$$

Hævning af pH til 10 kræver kun ca. 0,17 kg NaOH pr. ton jord.

Denne beregning belyser forurenede jords bufferkapacitet. For at holde pH højt over en periode, skal man udover denne mængde tilsat natronlud også tilsætte

ekstra natronlud til at modsvare den mængde syre, der dannes af forurening via hydrolyse. For at give et regneeksempel, antages at der dannes 1200 mg/l EP2-syre i et stærkt forurenede område (denne mængde blev dannet i flaske 6 efter 64 dage). Den nødvendige NaOH beregnes således:

$$\frac{1200 \text{ mg}_{\text{-syre}}}{l} \times \frac{100 \text{ ml}}{\text{flaske}} \times \frac{l}{10^3 \text{ ml}} \times \frac{\text{mol}_{\text{-syre}}}{170 \text{ g}_{\text{-syre}}} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} = \frac{7 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{-syre}}}{\text{flaske}}$$

$$\frac{7 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{-syre}}}{50 \text{ g}_{\text{-jord}}} \times \frac{10^6 \text{ g}_{\text{-jord}}}{t_{\text{-jord}}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{-NaOH}}}{1 \text{ mol}_{\text{-syre}}} \times \frac{40 \text{ g}_{\text{-NaOH}}}{\text{mol}_{\text{-NaOH}}} \times \frac{\text{kg}_{\text{-NaOH}}}{10^3 \text{ g}_{\text{-NaOH}}} = \frac{0,6 \text{ kg}_{\text{-NaOH}}}{t_{\text{-jord}}}$$

Heraf ses, at jordens buffervirkning og syredannelsen ved hydrolyse kræver ca. lige meget lud, når der er tale om at opretholde en pH på 11. Hvis man sigter efter en pH på 10 (som fx ved nogle af laboratorieforsøgene), er ludbehovet som følge af hydrolyse langt overvejende. Dette forklarer, hvorfor pH-værdien blev ved med at falde i laboratorieforsøgene med pH=10. Omvendt, hvis man sigter efter en pH på 12, er ludbehovet for at modvirke jordens buffervirkning den vigtigste.

Som kontrol af disse beregninger kan man kigge på den aktuelle pH-justering under hydrolyseforsøgene. I flere af flaskerne blev der tilsat i alt fx. 0,2 ml 1N natriumhydroxid. Dette svarer til følgende forbrug af natronlud:

$$\frac{0,2 \text{ ml}_{\text{-NaOH}}}{50 \text{ g}_{\text{-jord}}} \times \frac{10^6 \text{ g}_{\text{-jord}}}{t_{\text{-jord}}} \times \frac{l_{\text{-NaOH}}}{10^3 \text{ ml}_{\text{-NaOH}}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{-NaOH}}}{l} \times \frac{40 \text{ g}_{\text{-NaOH}}}{\text{mol}_{\text{-NaOH}}} \times \frac{\text{kg}_{\text{-NaOH}}}{10^3 \text{ g}_{\text{-NaOH}}} = \frac{0,2 \text{ kg}_{\text{-NaOH}}}{t_{\text{-jord}}}$$

Dette stemmer overens med, at det tilsatte mængde natriumhydroxid under hydrolyseforsøgene generelt var for lidt for at modvirke virkningen af syredannelse ved hydrolyse.

Hvis man til en evt. pilotskalaforsøg sigter mod en pH på 11, skal der anvendes ca.  $0,8 + 0,6 = 1,4$  kg NaOH pr. ton jord.



# 4 Strategi og afværgekonceptet

## 4.1 Strategi

I dette kapitel angives de strategiske overvejelser, der lægger til grund for forslag til afværgekonceptet. Herefter beskrives afværgekonceptet. De strategiske overvejelser er meget væsentlige, da de leder frem til et syn, der afviger på vigtige punkter fra den helt traditionelle tankegang (hvor der ofte sigtes mod en fuldstændig oprensning indenfor en kort årrække på et begrænset areal). Afværgekonceptet danner grundlaget for afværgemetoden, der omtales videre i kapitel 5.

### 4.1.1 Målsætning

Ikke alle afværgeforanstaltninger sigter mod en genopretning af "den hidtidige tilstand" som der kræves i Loven om forurenet jord /Miljø- og energiministeriet, 1999/. I Oprydningsvejledningen /Miljøstyrelsen, 1998/ er der flere steder en opblødning på genopretningskravet. Målsætninger kan inkludere: genopretning, massereduktion, kontrol af spredning og monitoring. I en artikel /Ramsay, 2000/ er forskellige afværgeteknikkers muligheder til at opfylde disse målsætninger vurderet.

I den aktuelle sag er målsætningen angivet i opfordringsskrivelsen /1/ til at være en "væsentlig massereduktion", som blandt andet er baseret på en risikovurdering i forhold til recipientkvaliteten. Denne målsætning er mere lempelig end en målsætning om genopretning, hvorfor mindre intensive afværgeteknikker kan komme i betragtning.

### 4.1.2 Tidsramme

Tidsrammen for afværgeforanstaltningen er indtil spunsvæggen ikke længere er hydraulisk tæt. Dette tidspunkt kan ikke fastlægges nøjagtig. Man må formode, at spunsen vil blive utæt lidt efter lidt, så det er et definitionsspørgsmål om hvornår væggen ikke længere er hydraulisk tæt. Umiddelbart kunne et bud være i størrelsesorden 15 år.

Dette er en forholdsvis lang tidsramme for en afværgeforanstaltning, hvorfor mindre intensive afværgeteknikker igen kan komme i betragtning. Ved at udnytte hele tidsrammen, kan man ved visse afværgemetoder opnå en økonomisk fordel som følge af mindre anlægsdimensioner, m.m..

### 4.1.3 Grundens størrelse

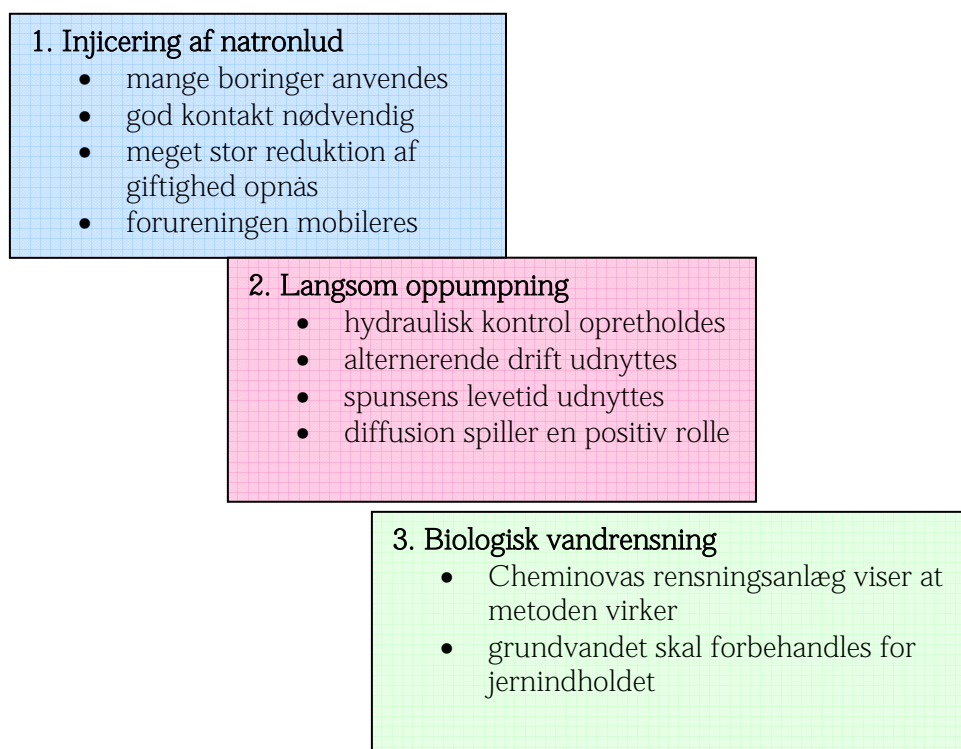
Det aktuelle område, der skal oprenses udgør i størrelsesorden 2 hektar og må dermed betegnes som meget stor. Denne størrelsesmæssige udfordring medfører naturligvis at udgifterne forbundet med afværgeforanstaltningen vil alt andet lige være meget større end for en mere typisk forurenede industrigrund (som ofte udgøre 1 procent af det aktuelle område). Hvis udgifterne stiger proportionel med udgifterne til oprensning af et mindre

område, kan udgifter blive meget store. Hvis udgifter er for høje, er der risiko for at den politiske vilje svigter.

Disse faktorer peger i retning af, at en mere pragmatisk tilgang med ekstensive metoder ville være mest egnet.

#### 4.2 Beskrivelse af afværgekonceptet

Med baggrund i de angivne strategiske overvejelser og resultaterne fra laboratorieforsøgene, er der udarbejdet et afværgekoncept baseret på 3 trin. Disse trin er 1) injicering af natronlud, hvor færdigvarerne hydrolyseres og hermed mobiliseres, 2) langsom oppumpning, der sikrer hydraulisk kontrol og oppumper de dannede hydrolyse-rester og 3) biologisk rensning af det oppumpede vand. Figur 4-1 viser de 3 trin i afværgekonceptet sammen med et udvalgt af vigtige aspekter omkring hvert trin.



Figur 4-1 afværgekonceptets 3 trin.

Den endelige udformning af afværgekonceptet vil naturligvis tilpasses senere faser af arbejdet, herunder resultater af pilotforsøget samt vurderinger ved udarbejdelse af udbudsmaterialet.

De følgende afsnit er en overordnet beskrivelse af aktiviteterne. I følgende beskrivelse, antages for enkeltheds skyld, at spunsen omfatter et areal på 20.000 m<sup>2</sup> og at der ligger 3 m magasin over det indskudte lerlag (efter et vandspejl i kote -1 er etableret) og 6 m magasin under det indskudte lerlag. Ved at antage en porøsitet på 0,25, fås at 1 porevolumen (PV) er 15.000 m<sup>3</sup> og 35.000 m<sup>3</sup> i hhv. det øvre og det nedre magasin.

#### 4.2.1 Injicering af natronlud

Der er behov for relativ mange boringer, for at sikre at luden og forureningen ikke skal bevæge sig så langt i magasinet. Boringerne skal fordeles horisontalt og vertikalt. Vi forestiller os en større tæthed af boringer i hot-spot-området samt mange filtre i dybden lige omkring det indskudte lerlag. Hermed opnår man den mest intensiv behandling ved de højeste forureningskoncentrationer.

Det forventes, at injicering baseres på diskrete behandlinger, fx 3 gange med et års mellemrum. Det forventes endvidere, at oppumpning baseres på alternerende drift, hvor afværgeboringerne i drift ændres med fx måneders mellemrum. På den måde forøges kontakten mellem lud og forurening.

Straks efter lud kommer i kontakt med foreningen går hydrolysen i gang. Selv om hydrolyse danner hydrolyse-rester, der skal fjernes ved langsom oppumpning, er det vigtigt at holde for øje, at hydrolysereaktionen reducerer toksiciteten og dermed risikoen afgørende.

#### 4.2.2 Langsom oppumpning

Afværgepumpning er én af de ældste metoder, der er blevet anvendt i forbindelse med grundvandsforurening. Som bekendt har afværgepumpning været anvendt til to meget forskellige formål, nemlig 1) hydraulisk kontrol og 2) oprensning. Mens metoden har oftest fungeret efter hensigten i forbindelse med hydraulisk kontrol har der været mange skuffelser i oprensningssager. Årsagerne til disse skuffelser – sorption, spænding mellem faser og magasin inhomogeniteter - er dog nu erkendte. En tredje årsag til vanskeligheder er tilklogning af boringer som følge af vandspejlssænkninger, der forårsager udfældning af jern i filtret.

Ved at anvende en speciel langsom oppumpningsteknik kan en del af problemerne i forbindelse med oprensningssager imødekommes. Ved normal afværgepumpning er strømningshastigheden i de groveste lag meget større end i de finere lag. Desuden er der ikke tid til at der kan opnås desorptionslignevægt eller for at diffusion kan spille en væsentlig rolle. Jo større ydelse man pumper med, jo værre bliver disse forhold, med en mindre effektivitet til følge. Ved at anvende en meget langsom oppumpningsteknik, formindskes disse problemer. Der trækkes mere jævnt fra grovere og finere lag i inhomogene magasiner. Diffusion af forureningen over en koncentrationsgradient mellem fine og grove aflejringer spiller en større og større rolle. Endelig giver en langsom oppumpning mere tid til desorption af svært adsorberet forurening. Hertil kommer det faktum, at hydrolysen danner anioner, der i kraft af deres negativ ladning opløses lettere i vandet og adsorbere ikke til det negativt ladede lerpartikler. Endelig vil en langsom oppumpning sikre, at der ikke sker vandspejlssænkninger, hvormed man undgår tilklogningsproblemer. Omkring 30 års erfaringer ved afværgepumpning i området omkring Cheminova har vist, at tilklogningsproblemer kan være alvorlige. På basis af disse argumenter, er det klart, at afværgepumpning (med oprensning som formål) ikke kan fremskyndes. For at imødegå disse problemer regnes der med en meget langsom oppumpning i dette projekt.

I det planlagte projekt med etablering af spunsvæg omkring den mest forurenede del af høfdedepotet skal der oppumpes op mod 5 m<sup>3</sup>/t ad hensyn til den hydrauliske kontrol. I dette projekt, vil de oprindelige afværgeboringer stoppes, og der vil oppumpes fra et stort antal boringer i stedet for.

Ved metoden planlægges at differentiere mellem det øvre magasin over og det nedre magasin. Som regneeksempel oppumpes 1 PV om året fra det øvre magasin og 0,5 PV fra det nedre. Hermed der tale om oppumpning af ca.  $15.000 + \frac{1}{2} \times 35.000 \text{ m}^3 = 32.200 \text{ m}^3$  om året. Denne mængde skal sammenlignes med den mængde, der i forvejen skal oppumpes for at sikre hydraulisk kontrol indenfor det spunsede område. Fjernelse af  $5 \text{ m}^3/\text{time}$  af hensyn til den hydrauliske svarer til fjernelse af ca.  $44.000 \text{ m}^3$  grundvand om året. Hermed kræver langsom oppumpning faktisk en mindre ydelse end den i forvejen planlagt hydraulisk kontrol under worst case.

For at mindske den afstand, som forureningen skal bevæge sig inden oppumpning, planlægges oppumpning indledningsvis at ske fra et meget tæt net af borer. Hvis der anvendes fx 200 borer og en totalydelse på  $32.500 \text{ m}^3$  om året, er ydelsen pr. boring knap 20 liter/time.

Fastlæggelse af den nødvendige ludmængde bør ske på basis af resultater fra den foreslåede demonstration i pilotskala, se senere. En foreløbig opgørelse baseret på at hæve pH i hele området til 11 angives her:

$$\frac{20.000 \text{ m}^2 \times 9 \text{ m}}{\text{hele\_grunden}} \times \frac{2,2 \text{ t\_jord}}{\text{m}^3 \text{\_jord}} \times \frac{1,4 \text{ kg\_NaOH}}{\text{t\_jord}} \times \frac{1 \text{ t\_NaOH}}{10^3 \text{ kg\_NaOH}} \times \frac{100 \text{ t\_lud}}{27 \text{ t\_NaOH}} = \frac{2050 \text{ t\_lud}}{\text{hele\_grunden}}$$

Som det ses, er den nødvendige mængde lud pr. behandling begrænset. Med en pris på knap 1.000 kr./t 27 % natronlud, er der tale om under 2 mio. kr. pr. behandling. Ved behandling af hot-spot alene, er prisen mindre.

#### 4.2.3 Biologisk vandrensning

Biologisk vandrensning anvendes til daglig på Cheminova i forbindelse med spildevandsrensning. Hermed er der mange års erfaringer, der viser, at denne rensning er en succes. Det oppumpede vand (fx  $5 \text{ m}^3/\text{t}$ ) skal renses på lignende vis. Dette kan løses ved 2 fremgangsmåder:

1. udledning til Cheminovas nuværende anlæg
2. opbygning af nyt mini-renselanlæg

ad 1) Samfundsøkonomisk er der nærliggende at anvende det nuværende renselanlæg for at undgå dobbeltarbejde. Dette vil blot kræve, at der lægges en rørledning fra depotet til anlægget. Oppumpningen er en forholdsvis lille mængde i forhold til den mængde, der behandles i forvejen samtidig med, at der er tale om mange af de samme stoffer. Til gengæld, vil denne løsning medføre politiske udfordringer i form af anlæggets kontrol. For eksempel, hvis udledningskrav overskrides, vil det være vanskeligt at placere ansvaret for evt. tiltag til udbedring af situationen.

ad 2) Denne løsning er fri for politiske vanskeligheder. Anlæggets størrelse vil være begrænset på grund af den forholdsvis lille vandmængde, der skal behandles. Behandling består af flere processer. Indledningsvis skal der ske en forbehandling for at fjerne grundvandets naturlige indhold af jern. Herefter skal der ske en neutralisering af de oppumpede natronlud, for at sikre en optimal pH for mikroorganismer. Hovedprocessen er en biologisk nedbrydning af hydrolyse-resterne. Denne proces danner slam, hvor bl.a. kviksølv erfaringsmæssigt adsorberes.

# 5 Forhold omkring afværgemetoden

I det følgende angives udvalgte forhold omkring afværgemetoden til videre belysning af konceptet angivet i kapitel 4.

## 5.1 Vurdering af effekt på spunsen og på det omgivne miljø

I rapporten om etablering af spunsen /11/ konkluderes at levetiden for en spunsvæg på 11-12 mm godstykkelse vurderes at være ca. 15 år forudsat at der overfladebehandles på begge sider og at der korrosionsbeskyttes og at worst case er en korrosion på 0,5mm korrosionstab/år/side.

Vurderingen er dog behæftet med en vis usikkerhed, idet der lokalt kan være forhold der fremmer korrosionen, eller der nedsætter korrosionshastigheden. Det er specielt tilstedeværelse af ilt, lavt pH, højt kloridindhold og tilstedeværelse sulfatreducerende bakterier, der kan forkorte levetiden.

Der foreligger ingen beregninger af hvor meget pH-forholdene betyder. Basisk hydrolyse vil betyde at pH-forholdene omkring spunsen på indersiden vil blive basiske, hvilket alt andet lige vil nedbringe den samlede korrosionshastighed. Hermed vurderes det, at afværgemetoden basisk hydrolyse vil have en positiv effekt på spunsen.

Eftersom den basiske hydrolyse påtænkes udført inden for spunsvæggen og samtidig opretholdes der en indadrettet gradient ved at pumpe fra det omfangsdræn som etableres på spunsens inderside, så forventes der ikke noget påvirkning af den basiske hydrolyse udenfor spunsen og derved vil der ikke ske en påvirkning af det omgivne miljø.

## 5.2 Vurdering af oppumpning indenfor spunsen

Der er foretaget modelberegninger over den forventede mængde grundvand som skal oppumpes for at opretholde en indadrettet gradient /12/. Beregningsgrundlaget er stærkt simplificeret og resultatet af beregningerne er da også behæftet med en betydelig usikkerhed. Det vurderes at oppumpning skal være mellem 0,6 m<sup>3</sup>/d og 82 m<sup>3</sup>/d (0,025-3,4 m<sup>3</sup>/time), afhængig af antallet af utætte samlinger i spunsen og om der kan opretholdes en indadrettet gradient hele tiden. Modelberegningerne er udført som statiske beregninger, hvorved der ikke er taget højde for tidslige variationer i vandstanden i havet og i lagunen, samt for ændringer i nettonedbøren.

Spunsen føres ned i fjordleret, som regnes som bund i systemet, og generelt ligger fjordlerets overflade omkring kote -9. Grundvandet står omkring kote 1, dvs. der er omkring 10m vandsøjle inden for spunsen. Vandmængden indenfor spunsen er således 20.000 m<sup>2</sup> x 10m x 0,25 = 50.000 m<sup>3</sup>. Dette er den såkaldte porevolumen (PV).

Afgrænsningen imellem det øvre og det nedre magasin udgøres af det indskudte lerlag, som er imellem 10 cm og 30 cm tykt. Det øvre magasin rummer således 20.000 m<sup>2</sup> x 3 m x 0,25 = 15.000 m<sup>3</sup> grundvand, mens det nedre magasin rummer 20.000 m<sup>2</sup> x 7 m x 0,25 = 35.000 m<sup>3</sup> grundvand.

Eftersom at det indspunsede område overdækkes af en membran, forventes der ingen nettonedbør inden for spunsområdet. Grundvandsdannelsen indenfor spunsområdet sker gennem de utætte samlinger og som udveksling fra det nedre grundvandsmagasin igennem det indskudte lerlag til det øvre grundvandsmagasin.

### 5.3 Forhold omkring den praktiske gennemførelse

Nedenfor beskrives en række forhold omkring den praktiske gennemførelse af en fuldskala oprensning. Det bemærkes, at såvel basisk hydrolyse som de fleste andre afværgemetoder vil af sikkerhedsmæssige årsager kræve adgang forbudt for uvedkommende. Hermed vil der være behov for en eller anden form for indhegning i oprensningsperioden for at forhindre at uvedkommende kommer i kontakt med forureningen eller med natronlud.

#### 5.3.1 Kortlægning af grundvandets pH

Inden opstart af afværgemetoden, hvor natronlud injiceres og hydrolyse-rester oppumpes, udføres en nøje kortlægning af pH-værdier i grundvandsmagasinet. pH-værdierne i samtlige filtre indenfor spunsområdet måles i felten. Det vurderes, at netop pH er en god forureningsindikator (lav pH vil typisk skyldes, at basisk hydrolyse er fundet sted) samtidig med at pH giver en groft indikation af, i hvilke områder og dybder, der skal injiceres ekstra lud til at modvirke pH-fald som følge af dannelse af syrer ved hydrolyse. pH målinger kan suppleres med måling af forureningskomponenter i vandprøver fra en del af filtrene.

Det resulterende kort fra denne aktivitet anvendes til en indledende beregning af den nødvendige ludmængde i hver boring.

#### 5.3.2 Udførsel af boringer

Til afværgeprojektet er der behov for boringer med følgende forskellige formål:

1. monitoring
2. injicering
3. oppumpning

Et af de vigtigste forhold for såvel basisk hydrolyse metoden, er at opnå kontakt mellem lud og forureningen, og efterfølgende at få transporteret de mobiliserede hydrolyse-rester til en oppumpningsboring. For at opnå dette skal der anvendes et stort antal boringerne, fx 200 til injektion (10 meters afstand i gennemsnit) og 200 til oppumpning. Yderligere injektionsboringer kan placeres i hot-spot-området. Vandmængden, der skal injiceres eller oppumpes fra hver boring er derfor tilsvarende lille. Det medfører, at en boringsdimension på fx. 25 eller 32 cm vil formentlig være tilstrækkelig.

Boremetoden skal ikke vælges her, men erfaringer fra Rønland viser, at borerør med små dimensioner kan spules ned med en vandslange. En af de vigtige parametre i forbindelse med valg af boremetode er arbejdsmiljø. Det foreslås, at boremetoden vælges af den enkelte entreprenør i forbindelse med tilbudsgivning. Som eksempel kan boringerne udføres som håndboringer eller med minirig, ved først at udlægge køreplader.

Det bemærkes, at borerne vil perforere topmembranen. Ved 200 borer og en hulstørrelse på 10 cm<sup>2</sup> fås en total hul på under ½ m<sup>2</sup>. Dette anses som uden betydning i forbindelse med et membran på 20.000 m<sup>2</sup>, også set i lyset af den forøgede oppumpning.

Selve injektionsboringen kan være 30-50 mm PEH-rør, der føres igennem membranen nede til det indskudte lerlag. Rørstykket filtersættes i hele det mættede zone. Den samlede længde på rørene vil være 5-6 m, afhængig af dybden til det indskudte lerlag (forudsat at terræn ligger ca. i kote +3).

På rørtoppen monteres en gennemboret prop hvorigennem der føres en slange til injektion/oppumpning/prøvetagning.

### **5.3.3 Tanke**

Der etableres en ludtank, der for eksempel kunne placeres på spunsens østside på digekronen hævet 2 m over terræn. På den måde kan udlevering af lud (via tankbil) køre uafhængig af injicering, hvilket forenkler logistikken. Slangerne fra injektionsboringer monteres med en klemmeskrue, så der kan om nødvendigt lukkes for ludtilførslen.

Endvidere etableres en rentvandstank på grunden. Vandet anvendes til en efterfølgende injicering, for at sikre at luden skubbes ud i formationen væk fra borehullet. Denne skylning mindsker også risikoen for spild af lud ved flytning af slanger fra én boring til en anden. Desuden sikre denne vandmængde, at der er tilstrækkelig tilførsel af vand, såfremt spunsvæggen er "for" tæt.

Endelig etableres en opsamlingstank til det oppumpede grundvand. Det forurenede vand pumpes herfra til behandlingsanlægget.

### **5.3.4 Injicering af lud**

Tilsætning af natronlud i injektionsboringerne kan udføres ved hjælp af lavteknologi. For eksempel kan væsken pumpes fra den centrale ludtank til en tønde eller fra en palletank ved hver boring. Lud kan løbe ind i boringen ved gravitation eller hævert virkning, der begrænser flowet til et niveau, som boringen kan tage imod. Denne metode er meget sikker i et miljø, hvor vind, vejr og salt er hårdt mod mere avanceret udstyr. Den endelige metode fastlægges først efter der opnås erfaringer fra pilotskalaforsøget.

Efter injicering får luden lov til at reagere færdig i jorden i takt med at luden bevæger sig rundt i magasinet som følge af advektion og dispersion skabt af langsom oppumpning samt som følge af molekylær diffusion skabt af den enorme koncentrationsgradient.

### **5.3.5 Drift**

Intensiteten af ludinjektion og oppumpning afhænger af placering af hot-spots samt magasinets hydrauliske ledningsevne. Fastlæggelse af hot-spot sker på grundlag af eksisterende oplysninger om forureningskoncentrationer samt den førømtalte pH-kortlægning.

Fastlæggelse af områder med lav hydraulisk ledningsevne sker på basis af resultater fra eksisterende slugtest. Nedenfor ses gennemsnits hydraulisk data for forskellige dybder i magasinerne.

Lag	K m/s
Øvre magasin (3 m)	$3 \times 10^{-4}$
Nedre magasin øverst (2,5 m)	$4,2 \times 10^{-5}$
Nedre magasin nederst (5,5 m)	$1 \times 10^{-5}$

Tabel 5.1 Hydrauliske data.

Luden injiceres forholdsvis hurtigt for at sikre, en lud presses ud i formationen i alle retninger. Herefter injiceres rentvand fra en vandtanken for at fordele luden endnu mere. Der injiceres i alle boreriger indenfor et kort interval. Denne "behandling" gentages årligt, for eksempel 3 gange i alt.

Når den første ludbehandling er afsluttet, begynder oppumpningen efter en plan, lagt på basis af modelberegninger af strømningsbaner. Det forventes, at afværgepumpningen vil være alternerende. På denne måde kan man trække lud i en bestemt retning, hvorefter man pumper fra en ny retning. Dette vil sikre en bedre opblanding af lud i magasinet.

### 5.3.6 Behandling af det oppumpede vand

Det oppumpede vand føres til "Kulhuset", det eksisterende kulrensningsanlæg på Knobber Enge bag ved Høfde 42. Kulhuset kan behandle ca. 4 m<sup>3</sup> i timen (tidligere fra det afskærende dræn som ligger langs digets østside). Hermed er den nuværende kapacitet af samme størrelsesorden som behovet ved basisk hydrolyse projektet. Efter rensning ledes det behandlede vand til Vesterhavet.

Hydrolyserester er mere polære og binder derfor mindre godt til aktiv kul end færdigvarerne. En løsning med basisk hydrolyse vil øge mængde af P-syrer og PNF, hvormed effekten af rensning med aktiv kul vil være begrænset. Derfor er der behov for rensning i et biologisk anlæg. Kulhuset ombygges til dette med baggrund i erfaringer fra Cheminovas spildevandsrensning.



# 6 Demonstration i pilotskala

## 6.1 Aktiviteter

I det følgende beskrives de aktiviteter, der skal udføres i forbindelse med pilotforsøget. Formålet med forsøget er at danne grundlag for projektering af fuldskala afværgeforanstaltninger og for en mere præcis vurdering af anlægsøkonomi. Demonstrationen vil medvirke til:

1. at give praktiske erfaringer med udstyr og arbejdsmetoder (boremetoder, pumpetyper, arbejdsmiljø, m.m.),
2. at tilvejebringe nye oplysninger (trykforhold i de 2 magasiner efter spunsen er etableret, hydraulisk ledningsevne, m.m.) og
3. at belyse effekten af basisk hydrolyse i felten (udbredelse af lud, virkning af hydrolyse ved 10 °C, m.m.).

Der vurderes, at der ikke er behov for at etablere en spuns omkring en celle til de planlagte pilotforsøg. I stedet vil en normal hydraulisk kontrol lokalt i cellen sikre, at den injicerede lud og de dannede hydrolyse-rester ikke breddes ud i hele spunsområdet. Selv om dette skulle ske, vil den oppumpning, der skal holde en indadrettet gradient virke som en dobbelt sikring.

I skrivende stund er den endelige udformning af spunsen og tilhørende borerer ikke helt på plads. Dette kapitel tager udgangspunkt i, at arbejdet med spunsen er færdigt, at der er udlagt en membran hvorpå der er opfyldt med sand, at drænet på indersiden af spunsen erstattes af oppumpningsboringer i et passende antal. Såfremt der er væsentlige ændringer i disse antagelser kan der være behov for mindre tilpasning.

### 6.1.1 Partikelbane modellering

For at opnå kontakt mellem forurening og den injicerede lud samt for at sikre oppumpning af de dannede hydrolyse-rester er det afgørende med en optimal geometri af injicerings- og oppumpningslokaliteterne. Dette undersøges ved grundvandsmodellering kombineret med partikelbanesimulering. Modellering vil danne basis for en foreløbig plan over den optimale geometri af borerer, hvilket er vigtigt for senere at være i stand til at projektere et fuldskala anlæg.

Vi forestiller os at modellen kan baseres på en stationær Modflow model med anvendelse af fx partikelbaneprogrammet ModPath. Der benyttes specielle værktøjer, der gør det muligt at visualisere partikelbaner i et GIS-miljø.

Modellen opbygges med fx 1 x 1 meter celler (horisontalt) samt en række vertikale lag (fx 3 lag over det indskudte lerlag, selve lerlaget samt 4 lag under lerlaget). Hermed forbedres muligheden for at beskrive horisontale og vertikale strømninger, selv hvis der anlægges flere hundrede borerer. Modellen holdes enkel i første omgang. Det foreslås at man regner konservativt og ikke medtager dispersion eller molekylær diffusion. Med

henvisning til arbejdets formål, foreslås at der i første omgang anvendes forenkede randbetingelser, fx en fast indsvinningsrate gennem spunsen samt en tæt magasinbund dannet af fjordleret.

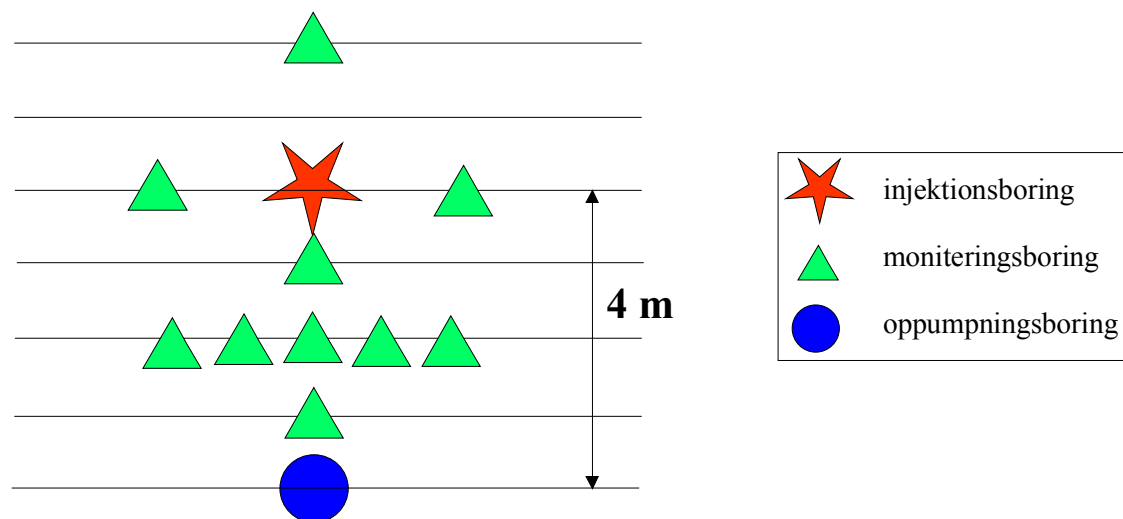
Gennem modelkørsler afprøves forskellige parametre: 1) antal boringer varieres (kan være i størrelsesorden 200 til injektion og 200 til oppumpning) 2) oppumpningens størrelse varieres (kan være 5 m<sup>3</sup>/t, svarende til udskiftning af 1 porevolumen i begge magasiner pr. år), 3) geometri af oppumpning og injiceringsboringer varieres og 4) virkningen af alternerede drift.

I det aktuelle hot-spot må det antages, at porøsiteten og den hydrauliske ledningsevne er væsentligt mindre end i de tilstødende og mindre forurenede områder pga. højt indhold af partikulært materiale hidrørende fra udledning af slamholdigt råspildevand og udbredt forekomst af residual fri organisk fase. I forbindelse med et design af injektions- og ekstraktionsboringer for høfdedepotet er det derfor nødvendigt at have speciel fokus på dette delområde.

### 6.1.2 Etablering af boringer og metodesammenligning

Til pilotforsøget udvælges to adskilte pilotområder med høje koncentrationer af forurening. Det er vigtigt, at de to områder ligger langt fra hinanden og de boringer, der sikre en indadrettet gradient over spunsen ikke har hydraulisk indflydelse på pilotområderne. Såfremt en af disse boringer ligger for tæt på, må den slukkes i projektperioden. Det forudsættes ligeledes, at evt. andre pilotprojekter ikke forstyrrer den lokale strømningsretning i projektperioden.

Opbygning af et pilotområde ses i figuren.



Figur 6-1 Opbygning af et pilotområde

Injektions- og afværgeboringerne filtersættes over hele det øvre magasin. Hver monitoringsboring består af 3 separate rør med ½ m filter. Disse filtre fordeles jævnt ned i gennem magasinet for at belyse vertikale forskelle under demonstrationen. Der sættes 3 ekstra monitoringsboringer i retninger væk fra pumpeboringen til kontrol af, at det injicerede lud ikke strømmer i en forkert retning. Disse monitoringsboringer består af et enkelt langt filter.

Som det ses, er der kun 4 meter mellem injektionsboringen og oppumpningsboringen. Det er en mindre afstand end der påregnes i fuldskala, men er gjort bevist for at sikre resultater indenfor et kortere tidsinterval.

Til det endelige fuldskala anlæg kan der være behov for et stort antal boringer måske i størrelsesorden af 200 injektionsboringer og 200 oppumpningsboringer. Det ønskes derfor at teste to boremetoder, spuleboringer og snegleboringer, henholdsvis en billig og en dyr boremetode.

Spuleboringen er økonomisk attraktiv. Borerøret føres til den ønskede dybde med vandtryk påført gennem en slange indvendig i det nedspulede rør. Fordelene er at det er billigt, kun rør og arbejds løn, samt en højtryksspuler. Der kan laves ca. 5 boringer i timen til ca. 7-8 meters dybde. En anden fordel er, at der ikke skal køre maskiner ind på membranen. Desuden er der en meget lille sedimentmængde, der kommer op. Under arbejdet, undersøges hvor lidt vand man kan nøjes med at bruge. Ulempen er en manglende geologisk beskrivelse og arbejdsmiljømæssigt skal de personer, der udføre borearbejdet sikres mod materialet som trykkes op udvendigt på røret. Risiko for at perforere det indskudte lerlag (denne risiko kan minimeres ved at vælge et forsøgsområde hvor det indskudte lerlag er veludviklet)

Snegleboring er væsentlig dyrere, ca. 1.000 kr. pr. boremeter, og højst 5-7 boringer til 7-8 meters dybde pr. dag. Boremetoden giver mulighed for udtagning af jordprøver, hvilket gøres i 5 boringer og 3 dybde, dvs. 15 prøver i alt. Den kræver en borerig (kan evt. være en minirig), der skal betjenes af 2 personer (kan muligvis nøjes med 1 person). Der er mere opboret sediment, der skal håndteres ved denne metode. Der er risiko for at sandet løber af sneglen ved anvendelse under grundvand, hvorved det kan være nødvendigt at anvende borerør og sandspand. Sneglen giver mulighed for bedre prøver og kontaktmulighederne med sedimentet er mindre, men kræver dog fortsat de påbudte værnemidler. Metoden kræver gruskastning men ikke anvendelse af forsegling.

Som tidligere nævnt indrettes 2 testområder på grunden hvor spuleboremetoden anvendes på den ene testlokalitet og snegleboremetoden på den anden testlokalitet, for derved at kunne teste boremetodernes anvendelighed. Som skitseret på figuren består et testområde af en injektionsboring filtersat i hele det grundvandsførende lag over det indskudte lerlag, ca. 7 – 8m dyb, en pumpeboring, filtersat på samme vis, samt 7 observationspunkter fordelt som vist på figuren og med ca. en meters mellemrum. Hvert observationspunkt består af 3 separat filtersatte boringer med hver 0,5 meter filter, filtersat således at de 3 meter vandsøjle der er i det øvre sekundære magasin, er dækket af et øvre -, et mellem - og et nedre filter. I alt består et pilotområde af 26 filtersatte 32 mm boringer.

Erfaringer fra de 2 boremetoder noteres og der opstilles en række fordele og ulemper med metoderne med speciel vægt på arbejdsmiljø, tidsforbrug og pris.

Det opborede jord ved sneglemetoden bortskaffes til modtagestation.

### **6.1.3 Kortlægning af hydrauliske ledningsevne**

Magasinets hydrauliske egenskaber er meget centrale i forbindelse med en langsom oppumpning. Da det nuværende viden om den hydrauliske

ledningsevne i de øvre og nedre magasiner er begrænset, udføres et stort antal slugtests i eksisterende og nye borer. Slugtests laves både i det øvre og det nedre magasin. Værdierne kan anvendes til dimensionering af et fuldskala anlæg i forbindelse med det hydrauliske modelværktøj.

Mere viden om magasinernes hydrauliske egenskaber opnås i forbindelse med et større projekt, der udføres af Aarhus Universitet i samarbejde med Cheminova og Ringkjøbing Amt. Der holdes tæt kontakt til denne gruppe for at sikre en god udnyttelse af den viden, der udspringer fra dette projekt.

#### 6.1.4 Kortlægning af pH og bestemmelse af jordens bufferkapacitet

En central parametre ved basisk hydrolyse er pH-værdien i grundvandet. Denne værdi er vigtig i forbindelse med dimensionering af den nødvendige ludmængde, men også som en driftsparameter til at bestemme om den aktuelle ludmængde har været tilstrækkelig og er blevet fordelt i magasinerne. Derfor kortlægges pH-værdien ved depotet i eksisterende og nye borer.

De 15 jordprøver udtaget i forbindelse med snegleboremotoden titreres til pH=12 for at fastlægge jordens bufferkapacitet. Eventuelle uforurenede prøver opbevares i en måned, hvorefter pH kontrolleres for at se om der sker en langsom neutralisering af den tilsatte base over tid.

#### 6.1.5 Injicering af natronlud og vand

Natronlud leveres f.eks. i én palletank med 1.000 liter pr. testområde. Der anvendes en styrke på 27 % natronlud. Palletankene placeres ved siden af de 2 injektionsboringer. Injektionen skal efterligne den fremgangsmåde og mængde, der påregnes anvendt i fuldskala.

Ludmængde beregnes på basis af en antagelse om, at pH-værdien hæves til 11 i et 2 m bredt bånd fra injektionsboringen til oppumpningsboringen, der ligger 4 m væk. Forudsat at der er tale om 3 m vandsøjle over det indskudte lerlag fås en rumfang på 27 m<sup>3</sup>, svarende til 60 tons jord. Ludmængden til forsøget beregnes som følger under antagelse af anvendelse af 27 % lud:

$$\frac{1,4\text{kg\_NaOH}}{1\text{t\_jord}} \times \frac{60\text{t\_jord}}{1\text{pilotforsøg}} \times \frac{100\text{kg\_lud}}{27\text{kg\_NaOH}} \times \frac{\text{m}^3\text{\_lud}}{1300\text{kg\_lud}} = \frac{0,24\text{m}^3\text{\_lud}}{\text{forsøg}}$$

For at tage højde for usikkerheden omkring rumfanget af det område luden gennemstrømmer, planlægges anvendt en hel palletank på 1m<sup>3</sup> lud.

Efter injicering af lud, injiceres vand for at sprede lud ud i formationen inden oppumpning påbegyndes. Der injiceres 2 m<sup>3</sup> vand, svarende til porevolumenet i en 1 m<sup>3</sup> cylinder med radius 1 m ved injektionsboringen. Da 27 % natronlud har en densitet på 1,3 kg/l, vil der være en tendens til at den spreder sig ved densitetsstrømning på det indskudte lerlag. Dette anses som en fordel, da det er her, hvor meget af forureningen ligger. Det formodes dog, at diffusion og injicering af vand efter luden vil formindske denne effekt.

### 6.1.6 Afprøvning af pumpetyper og oppumpning

Der oppumpes fra oppumpningsboringen med et flow, der er dobbelt så stort (fx 40 liter/time) som der påregnes i fuldskala. Dette gøres for at sikre resultater indenfor et kortere tidsinterval end der vil være til rådighed ved fuldskala oprensning.

Det understreges, at denne vandmængde er helt anderledes, end det man normalt ser. For at anskueliggøre mængden sammenlignes forskellige flow i nedenstående tabel. Som det ses af tabellen er flowet i størrelsesorden som en utæt vandhane eller toilet.

Situation	Flow (liter/time)
Dryppende vandhane (3-4 dråber i sekundet)	3
Utæt vandhane (løber konstant)	11
<i>Høfde 42, fuldskala afværgeboringer</i>	<i>20</i>
Utæt toilet (uro på overfladen)	45
Åben vandhane	340
Whale pumpe	660
MP-1 pumpe	2000

Tabel 6.1 Anskueliggørelse af mulig ydelse ved metoden langsom oppumpning.

Med dette lille flow er valg af pumpetype vigtig. Det er tydeligvis ikke muligt, at anvende en almindelig dykpumpe – heller ikke en lille camping (Whale) pumpe. Under pilotforsøget vurderes forskellige pumpetyper og der afprøves 2 forskellige, én til hver af de 2 pilotceller. Hermed opnås driftserfaringer med forskellige typer således, at der er et bedre grundlag at vælge pumpetype til fuldskalaanlægget. Pumperne kan vælges ud fra følgende typer:

1. central vakuumpumpe: svarer til et sugespidsanlæg. Kræver dog ventiler på hver streng for at sikre en jævn oppumpning fra de forskellige boringer.
2. peristaltisk (valse): fås i udgaver med mange kanaler på én pumpe og har en god løftehøjde (op til 9 meter), men dyrt og kan kræve vedligeholdelse i form af slangeskift
3. montejus (lufttryk): billigt og kan bygges efter mål i Danmark, men kræver trykluftholder(e).
4. stempelpumpe: meget driftssikker, men dyrt og har ringere løftehøjde (ca. 4½ m)
5. centrifugalpumpe: billigt.

Det oppumpede vand ledes til vandbehandlingsanlægget i kulhuset.

### 6.1.7 Monitering under oppumpning

Der monitoreres pH-værdien i monitoringsboringer én gang om ugen indtil formen af gennembrudskurven i oppumpningsboringen er fastlagt. Der holdes regnskab over det oppumpede vandmængder.

På grund af den langsomme oppumpning kan man ikke forvente at kunne se vandspejlsændringer på grund af oppumpningen. Der skal alligevel udføres pejlinger for at belyse eventuelle trykforskelle mellem øvre og nedre magasiner

og evt. indflydelse fra spuns-lækage og de borer, der holder vandspejlet sænket indenfor spunsen.

Der udtages vandprøver fra oppumpningsboringen og udvalgte monitoringsfiltre til kemisk analyse af færdigvarer og nedbrydningsprodukter ca. hver anden monitoringsrunde. Det forudsættes, at analyserne kan udføres på Cheminovas laboratorium.

### 6.1.8 Vurderinger og afrapportering

Der udføres vurdering af de opnåede resultater og hvilken betydning det har for en evt. fuldskala oprensning.

En foreløbig disposition for rapporten vises nedenfor. Det foreslås, at rapporternes indholdsfortegnelse drøftes med Miljøstyrelsen og Ringkjøbing Amt ved det første styregruppemøde.

1. Indledning
2. Udførte aktiviteter
3. Modelresultater
4. Felt og laboratorieresultater
5. Vurdering af metoden
6. Konklusioner og perspektiver
7. Referencer

I det følgende angives projektorganisation (herunder oplysninger om styregruppen, Watertech og DGE) samt bemanningen af opgaven.

## 6.2 Tidsplan

Den overordnede plan er som følger:

- Modellering og planlægning: projektuge 1-4
- Udførelse af borer: projektuge 5-6
- Injektion: projektuge 7
- Oppumpning og monitorering: projektuge 8-20
- Vurdering og rapportering: projektuge 21-25

De enkelte aktiviteter fremgår af tidsplanen. Som det ses, påregnes at projektet gennemføres over en periode på ca. 6 måneder.

Aktivitet	projekt måned					
	1	2	3	4	5	6
Modellering og planlægning						
Anlæg (boringer og ludiinjektion)						
Drift (oppumpning og monitorering)						
Vurderinger og rapportering						
Styregruppemøder		♦				♦

Tabel 6-1 Tidsplan.

### 6.3 Økonomisk overslag

Et budgetoverslag for opgavens løsning er opstillet i Tabel 6-2. Alle tal er 2006 priser og eksklusiv moms.

Aktivitet	Udgift
Planlægning, møder, m.m.	75.000
Strømningsmodellering	100.000
Borearbejde	225.000
Kortlægning, injicering, monitoring ifm luddosering	350.000
Vurdering og rapportering	150.000
<b>IALT</b>	<b>900.000</b>

Tabel 6-2 Budget for opgavens løsning. Alle beløb er ekskl. moms.

Priserne forudsætter, at Cheminova udfører kemiske analyser og pH-titreringer. Udgifter til boreentreprenøren er skønnet på basis af erfaringer fra tidligere arbejde på grunden. Den endelige pris fastsættes på baggrund af indhentede tilbud på det aktuelle arbejde.

Det understreges, at den valgte fremgangsmåde til denne demonstration medfører, at der ikke er behov for at lave en spuns til afgrænsning af pilotområde. Hermed indebærer demonstrationen en betydelig besparelse.

Demonstrationen er tilrettelagt med henblik på at opnå et solidt grundlag til dimensionering af et fuldskalaanlæg. Pilotforsøgets omfang og ambitionsniveau vurderes umiddelbart at have et passende forhold til det kommende arbejde på grunden.

# 7 Tidsplan og økonomi for fuldskalaanlæg

I dette kapitel angives en groft tidsplan samt oversigt over de forventede udgifter til et eventuelt fuldskalaanlæg baseret på basisk hydrolyse.

## 7.1 Tidsplan

En foreløbig tidsplan for udførelse af en fuldskala oprensning kan baseres på følgende poster:

- Supplerende undersøgelser – 1 år
- Udarbejdelse af udbudsmateriale - 6 måneder
- Udførelse af anlæg – 1 år
- Årlig injiceringer af lud – 3 år (3 gange med et års mellemrum)
- Efter oppumpning – 2 år

Hermed er oprensningen færdig efter ca. 7 år. Såfremt der er behov, kan afværgepumpningen fortsætte eller injicering af lud gentages.

## 7.2 Økonomisk overslag

Nedenfor er en meget groft oversigt over de forventede udgifter i forbindelse med fuldskala oprensning med metoden basisk hydrolyse.

Aktivitet	IALT
Supplerende undersøgelser	2.000.000
Udarbejdelse af udbudsmateriale	1.000.000
Udførelse af anlæg	7.000.000
Kemikalieforbrug	10.000.000
Drift	4.000.000
Kontrol	1.000.000
IALT	25.000.000

Tabel 7-1 Groft overslag over den fuldskalaløsning.

De væsentligste anlægsudgifter er borer og ombygning af kulhuset til minirensanlæg med forbehandling, neutralisering og biologisk nedbrydning. Hertil kommer diverse anlægsudgifter til tanke, pumper, m.m. Udgifter til kemikalieforbruget er baseret på en pris på 1.000 kr. per ton 27 % natronlud (leveret i tankbil). Der antages behov for fx. 3 behandlinger med ca. 2.000 tons lud hver gang. Hertil kommer udgifter til neutralisering af lud med syre på renselanlægget. Driftsudgifter dækker de 3 år, hvor der udføres de 3 behandlinger med injicering af lud samt 2 efterfølgende år, hvor oppumpningen fortsætter uden injicering.



Det understreges, at overslaget skal revurderes efter udførelse af demonstrationen i pilotskala.



## 8 Referencer

- /1/ **Miljøstyrelsen, 2005**. Opfordringsskrivelse vedr. Anvendelse af basisk hydrolyse som afværgeteknologi overfor sediment- og grundvandsforureningen på depotet ved Høfde 42 – fase 1: Projektbeskrivelse og forundersøgelse. Følgrebrev dateret 21. november 2005.
- /2/ **Watertech, 2005**. Tilbud på teknologiudviklingsprojektet "Basisk hydrolyse" Dateret 8. december 2005.
- /3/ **NIRAS, 2005b**. Høfde 42, Harboøre Tange. Beregning af forureningsmasse. Notat, 22. november 2005.
- /4/ **Seaman, A.J. & H. Riedl, 1986**. Preventing Decomposition of Agricultural Chemicals by Alkaline Hydrolysis in the Spray Tank. New York's Food and Life Sciences Bulletin, No. 118, 1986.
- /5/ **Faust, S., 1972**. Chemical Hydrolysis of some Organic Phosphorus and Carbamate Pesticides in Aquatic Environments. Environmental Letters 3(3), 171-201.
- /6/ **Drossman, H., Johnson, H. & T. Mill, 1988**. Structure activity relationships for Environmental Processes 1: Hydrolysis of Esters and Carbamates. Chemosphere, Vol. 17, No. 8., pp 1509-1530.
- /7/ **Di Palma, L. Merli, C. Petrucci, E. & F. Trasarti, 1996**. Kinetics of Hydrolysis of Two Selected Pesticides in Alkaline Conditions. Case Studies In Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Remediation of Pesticides and Herbicides.
- /8/ **Di Palma, L., 2003**. Experimental Assessment of a Process for the Remediation of Organophosphorous Pesticides Contaminated Soils through In Situ Soil Flushing and Hydrolysis. Kluwer Academic Publishers. Water, Air, and Soil Pollution 143. 301-314.
- /9/ **DHI, 2005**. Anaerob omdannelse af parathion i sediment fra Høfde 42. Rapport til Ringkjøbing Amt.
- /10/ **Weyergang, 1988**. Hydrolyse af færdigvarer i spildevand. Cheminova intern rapport.
- /11/ **COWI, 2004**. Etablering af spunsvæg ved høfdedepot på Harboøre Tange. Vurdering af korrosionsrisiko på spunsvæggen. Maj.
- /12/ **NIRAS, 2005**. Høfde 42, Harboøre Tange. Grundvandsoppumpning fra spuns – modelberegninger. 22. november.

## Notat

### Forsøgsplan

Til: Bo Breinbjerg, Cheminova  
Fra: Loren Ramsay, Watertech  
Kopi til: Lars Elkjær, DGE

Århus 14-07-2006

Formålet med forsøgene beskrevet i dette notat er at skaffe et empirisk grundlag for en indledende vurdering af, om afværgemetoden basisk hydrolyse er egnet i forbindelse med afværgelse af jord- og grundvandsforurening ved Høfde 42-depotet. Der udføres både et hydrolyseforsøg og et bufferforsøg.

### Jordprøver

Som forsøgsmateriale anvendes følgende jordprøver udtaget fra 5 undersøgelsesboringer udført i januar 2006 på den gamle fabriksgrund:

B3	3½ m u.t.
B4	8 m u.t.
B5	2½ m u.t.

Disse 3 prøver placeres i en stor plastpose og blandes MEGET grundig indtil helt homogeniseret. Denne prøve betegnes "samleprøven".

### Forsøgsopstilling

Der opstilles 13 flasker, nummereret 0-12. Flaskerne foreslås at være 250 ml Erlenmeyer flasker med glasslib. I hver flaske placeres 50 g jord fra samleprøven og 100 ml vand (dog kun 90 ml i flaske 7, 8, og 9, se under Driftsplan).. Jordprøverne udtages fra samleprøven ved at udtage ca. 5 stik fra forskellige steder i prøven med teske. Vandprøven skal være Millipore vand tilsat 1 g NaCl pr. liter.

Flaskerne afproppes, dækkes med folie for at forhindre adgang til UV lys og står ved stuetemperatur, hvilken noteres. Det gøres ikke noget for at forhindre, at prøverne er aerobe.

Watertech a/s  
Søndergade 53  
DK-8000 Århus C  
Tel.: +45 8732 2020  
Fax: +45 8732 2021  
CVR: 20808934  
wt@watertech.dk  
www.watertech.dk

Vort sagsnr.:1636 /lmr  
Deres sagsnr.:  
Direkte tel.: +45 8732 2079  
E-mail: lmr@watertech.dk  
Forsøgsplan.doc  
Side 1 af 3

## Driftsplan

Flaskerne stilles på et rystebord, der indstilles til at ryste så blid og langsomt som muligt. Efter 24 måles pH i hver flaske (ved at stikke en rengjort elektrode nede i vandfasen). Flaske 0 udtages til kemiske analyse (se senere). Først herefter tilsættes følgende baser:

flaske	NaOH	ethanol	kalk	pH
1	✓			10
2	✓			10
3	✓			10
4	✓			13
5	✓			13
6	✓			13
7	✓	✓		10
8	✓	✓		10
9	✓	✓		10
10			✓	måles
11			✓	måles
12			✓	måles

**NaOH:** Der anvendes 1 N NaOH opløsning til at opnå de pH-værdier angivet i tabellen. pH-værdien kontrolleres ved måling.

**Ethanol:** Der tilsættes 10 ml ethanol til flaske 7, 8 og 9. Hermed er der i alt tilsat 100 ml til disse flasker, ligesom de andre flasker.

**CaCO<sub>3</sub>:** Der tilsættes 10 g calciumcarbonat i pulver form til flaske 10, 11 og 12. pH-værdien styres ikke i disse flasker, men noteres. Flaskerne rystes i hånden efter tilsætning til at sikre en god opblanding.

Tidspunktet for tilsætning af base noteres som "reaktionens start".

Der måles pH i flaskerne et par gange i løbet af de første timer og derefter dagligt. Der justeres med 0,1 N NaOH til oprindelig pH om nødvendig. Hvis pH i kalkflaskerne falder, tilsættes endnu 10 g CaCO<sub>3</sub>. Frekvensen af pH måling/justering nedsættes efterhånden som der fås erfaring med evt. pH-fald i flaskerne. Der forsøges at holde den oprindelige pH plus/minus 0,5 pH-enheder. Ækvivalenter tilsat NaOH noteres for hver flaske.

## Prøveplan

Flaskerne udtages til kemisk analyse efter følgende plan:

flaske	reaktionstid
1,4,7,10	2 dage
2,5,8,11	7 dage
3,6,9,12	60 dage

## Analyseforberedelse

Når en prøve udtages til kemisk analyse, skal prøven opdeles i 3 fraktioner:

1. vand til direkte måling
2. vand til ekstraktion
3. jord til ekstraktion

ad 1) Ved hjælp af en 50 ml plastsprøjte og 0,45 µm skivefilter udtages en delprøve fra Erlenmeyer kolben. Den filtrerede vandprøve nedfryses indtil forsøgets slut, hvorefter alle prøver måles for syrer ved HPLC.

ad 2) Prøven filtreres som beskrevet ovenfor. Delprøven ekstraheres med isopropylacetat og måles for færdigvarer ved GC.

ad 3) Resten af flaskens indhold hældes ud på et stykke filterpapir, hvor den får lov at afdræne i 5 minutter. Herefter afvejes 2 g til ekstraktion med isopropylacetat. Ekstraktet filtreres gennem 0,45 µm filter og måles for færdigvarer ved GC.

## Analyseprogram

De 3 prøver analyseres for følgende stoffer:

prøvediede	vand	vand	jord
ekstraktion	ingen	isopropylacetat (IPE)	isopropylacetat (IPE)
filtrering	0,45 µm	0,45 µm	0,45 µm
måleudstyr	HPLC	GC	GC
parametre	para-Nitrophenol (PNF) MP-1 EP-1 MP-2-Syre EP-2-Syre  pH	parathion (EP-3) amino-parathion (amino-EP-3) methyl-parathion (MP-3) Amino-Methyl-Parathion (Amino-MP-3) Triestre Malathion (FYF) E-Sulfotep	parathion (EP-3) amino-parathion (amino-EP-3) methyl-parathion (MP-3) Amino-Methyl-Parathion (Amino-MP-3) Triestre Malathion (FYF) E-Sulfotep

## Bufferforsøg

Der anvendes en 250 ml Erlenmeyer kolbe, hvori der placeres 50 g jord fra samleprøven og 100 ml Millipore vand tilsat 1 g NaCl pr. liter. Der måles pH-værdien mens der titreres med 0,1 N NaOH fra oprindelig pH op til ca. pH 13. Tilsat ml NaOH noteres sammen med tilhørende pH-værdier således at det er muligt at optegne en titreringskurve ud fra tallene.

## Rapport

Cheminova udarbejder en kort beskrivelse af evt. afvigelser fra dette forsøgsplan. Analyseresultaterne opstilles i et regneark. Der opstilles separate regneark for organiske stoffer, pH-målinger under drift og resultater fra bufferforsøget.

## BILAG 2: ANALYSERESULTATER

Kolbe	Jordprøver mg/kg (GC analyse)			Vandprøver mg/l (LC analyse)												
	E-sulfotep	E-amino-P3	EP3	PNF	MCPA	4-Cl-Cresol	4,6-Di-Cl-Cresol	FYF	A-MP3	MP3	A-EP3	EP3	MP1	MP2-syre	EP1	EP2-syre
0A	63	215	1110	<0,1	0,22	<0,1	0,8	2,3	0,6	0,4	125	14,2	0,3	0,3	<0,1	4,1
0B	37	1400	620	<0,1	<0,1	<0,1	0,87	1,64	1,81	0,14	126	2,37	0,25	0,43	0,19	15
0C	28	620	47	1,04	0,19	0,14	0,65	0,98	1,15	0,49	69,7	1,61	0,6	1,23	0,24	542
0D	3,9	350	380	108	0,74	<0,1	1,29	2,08	<0,1	0,59	68,1	3,04	1,52	2,58	2,09	591
1	63	183	1090	<0,1	0,66	<0,1	1	2,5	0,8	0,4	113	13,3	2,2	0,7	<0,1	3,5
2	58	198	1110	0,3	0,38	1,35	0,9	1,1	1,1	0,3	124	16,4	3,3	0,9	<0,1	4,8
3	33	609	730	0,97	0,88	<0,1	1,07	1,54	<0,1	0,29	72,2	12,1	6,35	4,58	1,07	20
4	9	59	610	52	<0,1	<0,1	0,7	2,2	<0,1	0,3	109	5,4	8,4	4,4	1,1	83
5	9	192	1240	117	<0,1	<0,1	0,9	1,7	<0,1	0,4	102	7,3	9	6,3	1,1	106
6	<1	8	27	301	1,86	0,16	2,46	6,59	<0,1	1,41	2,5	2,53	6,81	8,45	0,75	1200
7	32	101	640	0,5	0,5	<0,1	1,5	3,1	<0,1	0,6	200	39,8	4	<0,1	<0,1	4,6
8	48	154	890	0,6	0,3	1,61	1,4	2,6	<0,1	0,7	226	68,9	3,5	0,8	<0,1	1,8
9	39	670	960	2,77	0,88	<0,1	2,08	4,37	0,81	1,94	167	130	10,8	2,87	1,98	21
10	119	385	2080	<0,1	0,6	2,57	0,8	1,4	0,5	0,4	121	9,1	0,2	0,3	<0,1	4,3
11	100	335	1880	<0,1	0,3	0,58	0,8	1	0,3	0,4	116	10,5	0,3	0,5	<0,1	5,2
12	34	680	7	0,28	0,99	<0,1	1,09	1,22	1,77	0,37	89,6	1,56	0,65	1,2	0,21	537