



Energinet.dk

Ll. Torup

Resultat af udførte pilotforsøg på brinen

Juni 2013

Energinet.dk

Ll. Torup

Resultat af udførte pilotforsøg på brinen fra Ll. Torup

Udarbejdet af: JKJ
Kontrolleret af: MV
Udgave/dato: 12. juni 2013
Ordrenummer: 58673 / 130020504

Krüger A/S

Gladsaxevej 363
DK-2860 Søborg
T +45 3969 0222

SØBORG

ISO 9001 CERTIFIED

Indkildevej 6C
DK-9210 Aalborg SØ
T +45 9818 9300

AALBORG

Haslegårdsvænget 18
DK-8210 Aarhus V
T +45 8746 3300

AARHUS

www.kruger.dk

Fabriksparken 50
DK-2600 Glostrup
T +45 4345 1676

GLOSTRUP

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Resume.....	2
3	Forsøgsanlæggets opbygning	3
4	Forsøgsbeskrivelser.....	4
5	Analyseresultater	6
5.1	Manganprocessen.....	6
5.2	Jernprocessen	6
5.3	Slamdannelse	7
6	Design mæssige overvejelser.....	9
7	Konklusion.....	10
8	Anbefalinger.....	11

Bilagsfortegnelse

- Bilag 1: Prøvetagning og analyser
- Bilag 2: Forsøgsoversigt
- Bilag 3: Forsøgs gennemgang
- Bilag 4: Gennemgang af analyseresultater
- Bilag 5: Slamproblematikken
- Bilag 6: Skema med analyseresultater
- Bilag 7: Analyserapporter

1 Baggrund

Energinet.dk gennemfører vedligeholdelsesarbejde på eksisterende gaskaverner ved LI. Torup. Oprensningen af den første kaverne (To-8) er ved at være tilendebragt. Oprensningen sker ved at fylde kavernen med vand, som igen oppumpes som saltlage (brine) og ledes til Lovns Bredning.

I henhold til Energinet.dk's udledningstilladelse fremgår det, at der skal udføres forsøg med henblik på at rense brinen for metaller. Forsøgene skal belyse, om det er muligt at standse udledningen af de prioriterede stoffer cadmium (Cd) og kviksølv (Hg), samt belyse mulighederne for progressiv rensning for metallerne bly (Pb) og nikkel (Ni). Ligeledes er der i miljøgodkendelsen udlagt blandingszone for stofferne arsen (As), bly (Pb), nikkel (Ni), selen (Se), titanium (Ti) og uran (U), hvorfor der også er fokus på disse stoffer.

Energinet.dk har anmodet Krüger A/S om at udføre forsøg med henblik på at undersøge mulighederne for at reducere indholdet af metaller i brinen.

2 Resume

På baggrund af resultater fra forsøget med brinen fra LI. Torup, kan det konkluderes, at stofferne cadmium og kviksølv, som ikke ønskes udledt, kan renses til under detektionsgrænsen.

Progressiv rensning blev ligeledes opnået for bly og nikkel, da disse stoffer blev renses til under detektionsgrænsen.

For stofferne arsen, bly, nikkel og uran blev renses til under detektionsgrænsen, dog er denne grænse for Arsen meget høj. Det vurderes, at titanium kan reduceres med omkring 40 %. Der blev ikke udført analyser for selen, da den var på eller under detektionsgrænsen i tidligere modtagne analyser.

Overordnet har MetClean forsøgene således renses brinen særdeles effektivt for metaller, dog var indholdet af metaller i det modtagne vand lavt. MetCleananlægget kan drives med enten manganprocessen eller jernprocessen - eller en kombination, da begge processer har vist sig effektive.

Krüger ser derfor, at der vil være gode tekniske og økonomiske gevinster ved at vælge en trinvis udbygning af et kommende renselanlæg til vandet fra saltkavernerne, startende med 1 kolonne med en kapacitet på 100 m³ pr time.

3 Forsøgsanlæggets opbygning

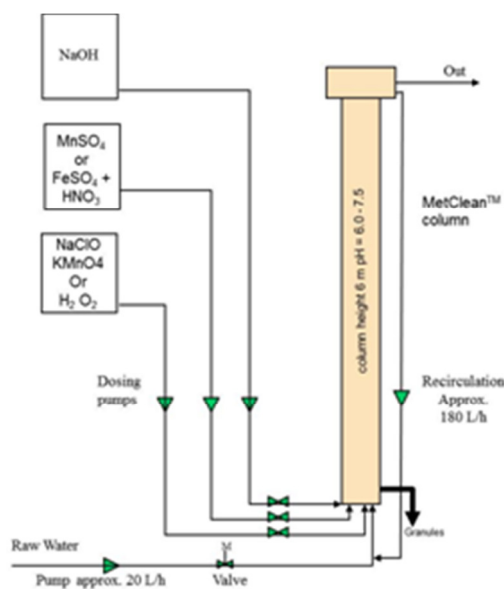
Anlægget består af en ca. 5 m høj kolonne, med en indvendig diameter på 99 mm. Vandet tilføres i kolonnens bund med en kapacitet på ca. 200 l/t, hvoraf ca. 20 l/t er det modtagne brine, mens de 180 l/t er recirkulering med det kontinuerligt behandlede vand.

Grundprincipperne i MetCleanprocessen er, at der i manganprocessen tilsættes manganioner, som $MnSO_4$ samt hypoklorit $NaClO$, eller kaliumpermanganat $KMnO_4$ til oxidation af manganionerne, således at der dannes mangandioxid MnO_2 , hvilket er det samme som brunsten.

I jernprocessen er det ferroioner, der tilsættes som $FeSO_4$ sammen med iltningmidlet brintoverilte H_2O_2 eller O_2 . Herved dannes der $FeOOH$, som er en form for rust.

Det er denne MnO_2 , henholdsvis $FeOOH$, der løbende fanger/adsorberer metallerne og lader dem indbygge på sandkorn i et konstant voksende granulat.

Principskitse af forsøgsopstillingen er vist i Figur 1.



Figur 1: Principskitse af forsøgsopstilling

4 Forsøgsbeskrivelser

Formålet med MetCleanforsøgene er at afprøve mangan- og jernprocessen, for at konstatere, hvilken af de to processer, der vil være mest velegnet til fjernelse af metaller fra saltmættet skyllevand. Samtidig vil forskellige iltningsemidler blive afprøvet for at vurdere, hvorvidt valg af iltningsemiddel vil påvirke processerne. Der fokuseres desuden på, om der vil ske udfældninger af f.eks. gips, BaSO_4 og kalk, som vil kunne føre til dannelse af belægninger i kolonne og slanger m.v.

Overordnet er følgende forsøg udført:

- Manganforsøg ved forskellige pH med hypoklorit som oxidationsmiddel.
- Manganforsøg med kaliumpermanganat som oxidationsmiddel.
- Jernforsøg ved forskellige pH med brintoverilte som oxidationsmiddel.
- Jernforsøg med ilt som oxidationsmiddel.
- Fældningsforsøg. Efterfældning af den dannede slam.

Forsøgene er gennemført ved, at der er modtaget 13 m^3 brine i palletanke fra LI. Thorup. Brinen er fra palletankene pumpet med ca. 20 l/t til kolonnens bund. Inde i kolonnen tilsættes mangan henholdsvis jern og iltningsemidler. Ligeledes tilsættes der lud, NaOH, for at neutralisere den syredannelse der sker i processen, samt til at regulere den pH, der ønskes i det aktuelle forsøg.

Fra toppen af kolonnen udtages vand til recirkulering og overskydende behandlet vand opsamles.

Nedenfor beskriver kort baggrunden for tolkning af data i de følgende afsnit.

1. Øget dosering af jern eller mangan øger generelt effektiviteten, dog er der en øvre grænse for, hvor meget der kan tilsættes.
2. Adsorption af de negativt ladede metaller (As, Mo, Sb, U etc.) øges ved aftagende pH i vandet.
3. Adsorption af de positivt ladede metaller (Co, Ni, Zn, osv.) øges med stigende pH i vandet.
4. Højt saltindhold reducerer og vanskeliggør adsorption, og reducerer generelt de pH områder, hvor adsorption er mulig for det aktuelle metal.
5. Jern- og manganprocessen virker forskelligt over for de negativt hhv. positivt ladede metaller.

6. Tilsætning af reaktionskemikalier kan øge mængden af salte i vandet og dermed foranledige yderligere overmætning og udfældninger.

Ændringer af procesbetingelser, f.eks. pH og kemikaliedosering, forudsætter 2-3 døgns drift før ligevægt. Dette betyder, at der i en overgangsperiode, når adsorptionen ændres fra god til dårlig, kan ske en udvaskning af det tidligere adsorberede i overfladen, indtil disse metaller er kapslet inde i nye lag af $\text{FeOOH}/\text{MnO}_2$.

En uddybende beskrivelse af prøvetagningsprocedure, samt oversigt over de gennemførte forsøg og forsøgenes generelle forløb, fremgår af Bilagene 1 til 3.

5 Analyseresultater

I forbindelse med gennemgang af de opnåede resultater er der valgt at fokusere på de stoffer, der er særligt fremhævet i udledningstilladelsen. En detaljeret gennemgang af disse metaller, samt øvrige metaller der er analyseret for, fremgår af Bilag 4.

Bilag 6 viser samtlige analyser, samt under hvilken pH prøverne er udtaget.

Vandet er analyseret efter ALS Scandinavia, Luleå standardmetoder baseret på ICP SFMS. Analysemetoderne for de enkelte stoffer fremgår af vedlagte analyserapport i Bilag 7.

5.1 Manganprocessen

Mangan forsøgene med hypoklorit som oxidationsmiddel viste en betydelig reduktion af opløste metaller, men ved tilsætning af hypoklorit blev der dannet betydelige mængder af slam. Ved at udskifte hypoklorit med kaliumpermanganat faldt slamproduktionen til næsten ingenting.

Nedenstående Tabel 1 viser resultaterne fra forsøg F, hvor kaliumpermanganat (KMnO_4) blev anvendt som oxidationsmiddel i manganprocessen.

Forsøg	Behandling	Cd	Hg	Ni	Pb	U	As	Ti
		$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
Brine	Filtreret	0.95	<0,02	<5	5.23	0.92		
Brine	Ufiltreret	0.54	<0.02	<6	<5	1.03	<300	2.92
F	Filtreret	<0,5	<0,02	<5	<2	0.16		
F	Filtreret	<0,5	<0,02	<5	<2	<0,1		
F	Fældet+Ufiltreret	<0.5	<0,02	<6	<5	<0.2	<200	1.72

Tabel 1: Analyseresultater fra manganprocessen med kaliumpermanganat som oxidationsmiddel ved pH 8,67.

Det fremgår af tabellen at brinens indhold af metaller er lave, og det bemærkes, at indholdet af cadmium og bly er højere i den filtrerede vandprøve. Det ses, at cadmium, bly og uran reduceres til under detektionsgræsen, mens kviksølv, nikkel og arsen allerede var under detektionsgræsen i brinen. Titanium blev reduceret med ca. 40%.

5.2 Jernprocessen

Med jernprocessen blev der tilsvarende opnået mange gode resultater ned til detektionsgræsen.

Resultaterne for jernprocessen er vist i Tabel 2. Specielt i forsøg med en pH på 6,35 blev metalindholdet næsten reduceret til de forskellige metaller's detektionsgrænse.

Forsøg	Behandling	pH	Cd µg/l	Hg µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	U µg/l	As µg/l	Ti µg/l
Brine	Ufiltreret		<0,5	0.0275	<6	<5	1.23	<200	3.37
Brine	Filtreret		<0,5	<0,02	5.38	4.05	1.9	<300	<100
G	Filtreret	6.12	<0,5	<0,02	16.6	3.57	0.349		
I	Filtreret	6.35	<0,5	<0,02	11.1	2.43	0.386		
I	Ufiltreret	6.35	<0,5	<0,02	16.3	<5	<0,2	<200	4.17
J	Fældet + filtreret	7.66	4.82	<0,02	<5	2.04	1.38		
K	Fældet + filtreret	8.47	1.15	<0,02	<5	<2	0.205		
H	Fældet + filtreret	8.3	1.62	<0,02	<5	<2	0.264		
H	Fældet + ufiltreret	8.3	1.02	<0,02	<6	<5	0.208	<200	1.63
L	Fældet + filtreret	8.59	0.794	<0,02	<5	<2	0.307		
L	Fældet + ufiltreret	8.59	<0.5	<0,02	<6	<5	<0.2	<200	2.08
L	Ufiltreret	8.59	<0.5	<0,02	6.99	<5	0.265	<200	17.5

Tabel 2: Analyseresultater fra jernprocessen.

Det er iøjnefaldende, at indholdet af nikkel stiger, hvor forsøgene er udført ved lavt pH. Dette skyldes, at nikkel tilføres med det anvendte jernsulfat og ikke absorberes ved lavt pH. Ved højt pH absorberes den tilførte nikkel og fjernes dermed igen. I et eventuelt fuldskaalanlæg vil kolonne 2 blive drevet ved pH omkring 9, hvormed den tilførte nikkel vil blive fjernet.

Generelt er forsøgene udført over et bredt pH-område for at se, hvor reduktionen for de forskellige metaller er størst. Både mangan- og jernforsøgene viser, at ideelt set bør et kommende anlæg bestå af to processer i serie, som drives ved hhv. lavt og højt pH. Fokuseres der udelukkende på cadmium og kviksølv vil en proces ved højt pH være tilstrækkelig.

For nogle af de øvrige metaller, der ikke er gennemgået ovenfor, har der være udfordringer mht. forurening fra de anvendte kemikalier, udstyr og lignende, hvilket man skal være særligt opmærksomhed på i forbindelse med design af et eventuelt kommende anlæg.

5.3 Slamdannelse

De gennemførte forsøg har vist, at valget af oxidationsmiddel har stor betydning, da især brugen af hypoklorit i manganforsøget resulterede i slamproduktion. Ved proces med hypoklorit vil restproduktet være NaCl, samtidig med at manganen tilsættes sulfat. Dette forøger overmætningen og der sker ukontrolleret udfældning. For at undgå tilsætning af natrium og sulfat blev det besluttet at benytte kaliumpermanganat (KMnO₄) ved de efterfølgende manganforsøg.

Slamdannelsen blev kraftig reduceret ved brug af kaliumpermanganat og vil måske ikke være til stede i et fuldskalaanlæg, hvor randeffekter og lignede er minimale. En uddybende gennemgang af slamproblematikken fremgår af Bilag 5.

I jernprocessen med hydrogenperoxid var slamdannelsen minimal, men dog synlig. Ved brug af hydrogenperoxid er restproduktet vand, hvorved det kun er jernsulfatets sulfatindhold, der vil være eneste kilde til overmætning og dermed slamdannelse. Forsøg udført med luft (O₂) som oxidationsmiddel viste dog en tendens til endnu mindre slamdannelse. Fældningsforsøg af det dannede slam viste, at det var meget nemt at fælde slammet.

Erfaringerne fra de gennemførte forsøg viser, at et eventuelt fuldskalaanlæg skal etableres med fældning af evt. dannet slam, da det formodes at der vil kunne opstå slamdannelse specielt i de situationer, hvor anlægget ikke er optimalt indstillet med hensyn til kemikaliedosering og lignede.

6 Design mæssige overvejelser

Med baggrund i de gennemførte forsøg vurderes det, at MetClean-teknologien kan anvendes til at rense vandet fra saltkaverne. For at opnå den bedst mulige rensning i et MetClean-anlæg, er det vigtigt, at anlægget designes på en sådan måde, at der dannes mindst muligt slam, som løber ud af kolonnen med det rensede vand. I praksis kan dette opnås ved at optimere driften af MetClean-kolonnen samtidig med, at der etableres efterfølgende poleringstrin til fjernelse af slam fra vandet. Når det er vigtigt at fjerne slammet fra vandet, skyldes det, at slammet indeholder nogle af de tungmetaller, som fjernes i MetClean-kolonnen.

Erfaringerne fra forsøgene viser, at forsøgene med jern og ilt/peroxid dannede mindst slam. Slamproduktionen i forsøgene med mangansulfat og kaliumpermanganat som oxidationsmiddel var dog også begrænset, og det kan være svært at sige hvilken proces, der vil danne mindst slam i en fuldskala situation.

Jernprocessen vurderes umiddelbart at skulle bestå af to kolonner i serie, hvor første kolonne drives ved pH omkring 6 og anden kolonne ved pH 9. Metallerne, der tilføres med f.eks. jernsulfaten, vil alle blive fjernet i kolonne 2 med det høje pH område. Såfremt kapaciteten for anlægget skal være 240 m³/t vil dette således kræve 6 kolonner, samt et efterfølgende poleringstrin.

Derimod viser resultaterne fra manganforsøgene med kaliumpermanganat, at denne proces umiddelbart kan etableres med 1 kolonne i serie, men at slamproduktionen var en anelse større end jernprocessen, og fældningen lidt sværere. Et anlæg med manganprocessen med en kapacitet på 240 m³/t vil således umiddelbart kun kræve 3 kolonner i serie, samt efterfølgende poleringstrin.

For et anlæg med en kapacitet på 100 m³/t står valget derfor mellem et MetClean-anlæg med 1 kolonne, hvis der benyttes en manganproces, og et anlæg med 2 kolonner i serie, hvis der benyttes en jernproces. Kolonnerne er af samme type i de to situationer og med en diameter på 2 meter.

For at reducere anlægsomkostningerne, er det vigtigt at få klarlagt det reelle kapacitetskrav til anlægget. Ifølge den kontinuerlige overvågning af flow fra kaverne T0-8, der er udført af Rambøll for Energinet.dk, ligger flowet i 99% af tiden under 100 m³/t. Hvis designflowet kan holdes på max. 100 m³/t, er det sandsynligt, at 1 til 2 kolonner vil være tilstrækkeligt til at rense alt vandet.

7 Konklusion

På baggrund af resultater fra forsøget med brinen fra LI. Torup, kan det konkluderes, at stofferne cadmium, kviksølv, bly og nikkel, som udledningstilladelsen især har fokus på, kan renses til under detektionsgrænserne.

For stofferne arsen, bly, nikkel, selen, titanium og uran, hvor der er udlagt blandingszone, blev arsen, bly, nikkel og uran renses til under detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen for arsen er dog meget høj grundet vandets saltindhold. Titanium vurderes at kunne reduceres med omkring 40%. Der er ikke udført analyser for selen, da den var på eller under detektionsgrænsen i tidligere modtagne analyser, men erfaringerne viser at opløst Se(IV) kan reduceres i MetCleanskolonnen.

Overordnet har MetCleanforsøgene således renses brinen særdeles effektivt for de fleste metaller til under detektionsgrænsen, dog var indholdet af metaller i det modtagne vand særdeles lavt.

MetCleananlægget kan drives med enten mangan- eller jernprocessen eller en kombination, da begge processer har vist sig effektive.

Metallerne skal fjernes ved forskellige pH-niveauer, og det må derfor forventes at et eventuelt fuldskaalanlæg skal drives med kolonner i serier, hvor første kolonne vil fjerne metaller ved lavt pH, og anden kolonne ved højt pH. Fokuseres der på et begrænset antal metaller, vil antallet af processer kunne reduceres, hvorved anlægget kan nøjes med at bestå af en kolonne i serie.

Brinens indhold af uran har været overraskende nemt at fjerne i MetCleanprocessen, hvilket anses for vigtigt sammenlignet med de øvrige metaller koncentration og toksicitet.

8 **Anbefalinger**

På baggrund af de gode resultater, der er opnået i forbindelse med de gennemførte forsøg, er det Krügers indtryk, at MetClean-teknologien kan anvendes til at rense vandet fra saltkaverne.

Under hensyntagen til vandets specielle sammensætning og det forhold, at MetClean-teknologien endnu ikke er afprøvet i fuldskala på det pågældende vand, vil vi anbefale, at et MetClean renseanlæg etableres i trin.

Første trin i en udbygning med MetClean kan være en enkelt kolonne med en hydraulisk kapacitet på 100 m³/t efterfulgt af et poleringstrin til fjernelse af suspenderet stof i vandet.

Med én kolonne i fuldskaladrift vil det være muligt at teste og optimere MetClean-anlægget, så den endelige udbygning kan tilpasses de faktiske forhold, og derfor være teknisk og økonomisk optimeret.

På nuværende tidspunkt forventer vi, at der skal benyttes op til 6 MetClean-kolonner til rensning af 240 m³/t, men ved at optimere systemet forventer vi, at kunne reducere antallet af kolonner til 3-4 kolonner.

Etablering af 1 kolonne med efterfølgende polering kan vise sig at være tilstrækkeligt, da udledningen i forbindelse med kaverne T0-8 reelt ikke har været over 100 m³/t.

Krüger ser derfor, at der vil være gode tekniske og økonomiske gevinster ved at vælge en trinvis udbygning af et kommende renseanlæg til vandet fra saltkaverne.