

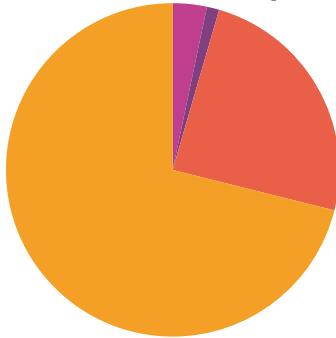
Termisk pilot forsøg på Høfde 42

Fra laboratorietest til fuldskaladesign

Søren Eriksen
Jacob Brix
Jesper Holm

Høfdens forurenninger

- Kviksølvspeciering



- Opløselige salte
- Organisk bundet
- Metal
- Sulfid

- Pesticider og phosphatestre

- *Parathion, Methylparathion, Malathion, Sulfotep*
- *Thiophosphat-triestre*

- Svovl – BTEX - Kulbrinter

3 vigtige spørgsmål

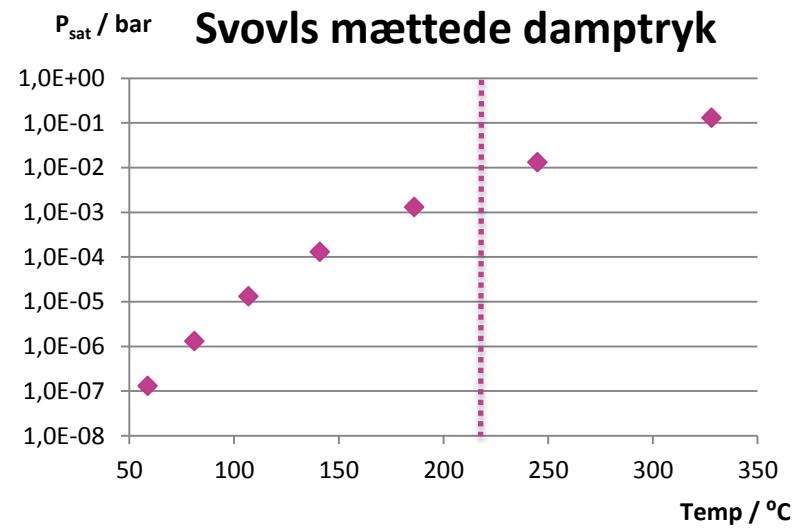
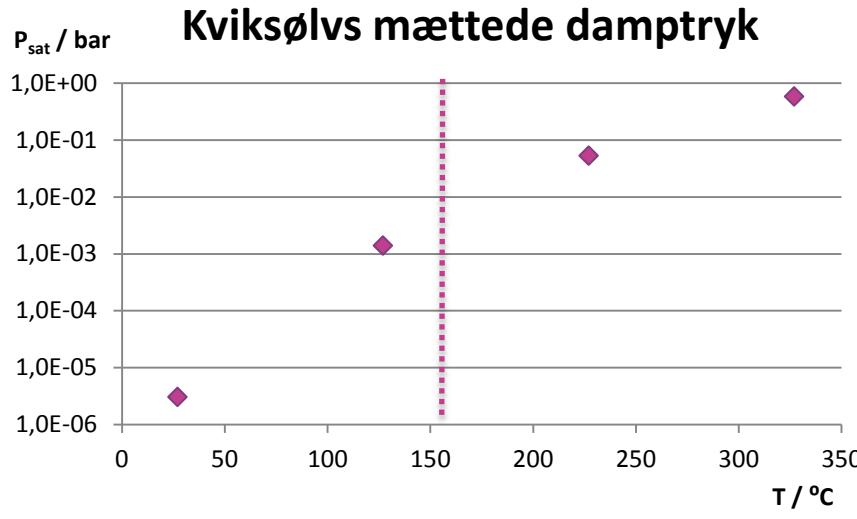
- Kan man håndtere de store mængde pesticider?
- Kan man nå en rimelig reduktion af kviksølv med den pågældende speciering?
- Kan man håndtere det sikkerheds- og sundhedsmæssigt?

Agenda



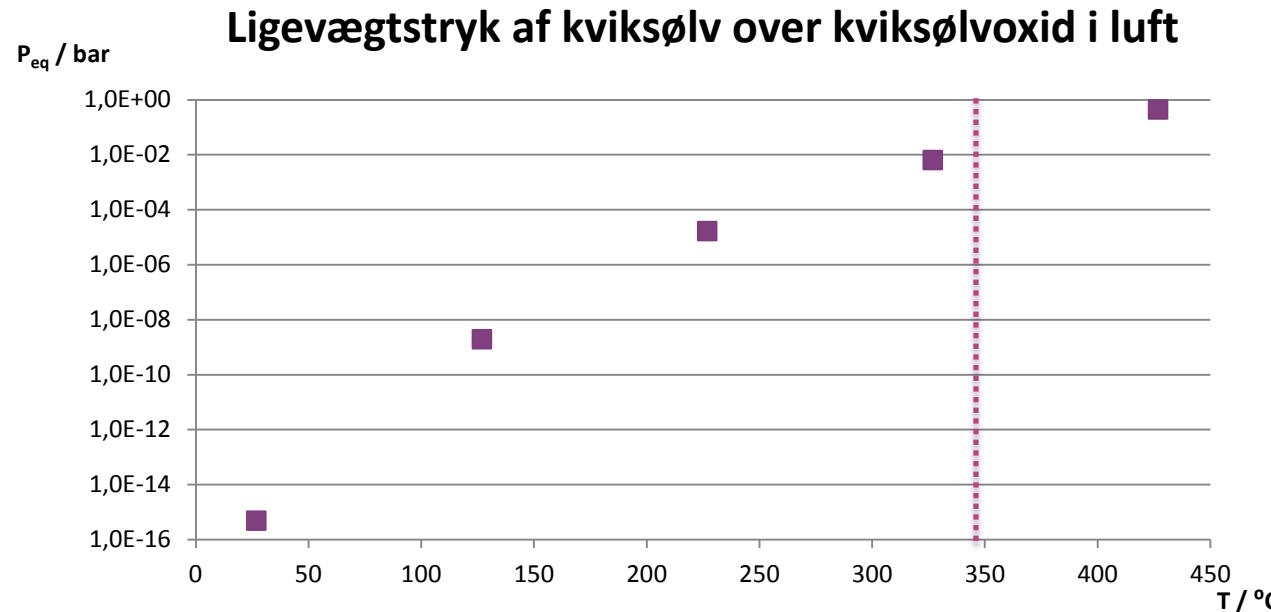
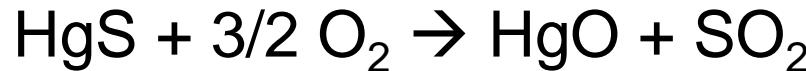
- *Litteraturstudier - damptryk, reaktioner*
- *Laboratorietests - eftervisning af metode i kontrolleret miljø*
- *Pilotprojektet – realistiske omstændigheder*

Litteratur - Damptryksdata



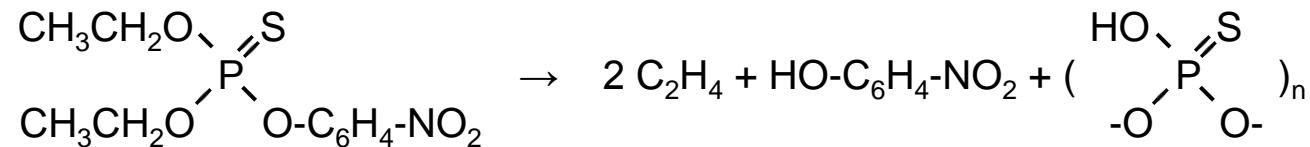
I. Barin: Thermochemical data of pure substances 1-2, VCH 1992

Litteratur - Kemiske reaktioner - Kviksølv sulfid



Litteratur - Kemiske reaktioner - Parathion

Autokatalytisk, exotherm dekomponering over 120 °C¹ / 156 °C²



$$\frac{du}{dt} = A e^{-E_a/RT} (1-u)(\beta+u)$$

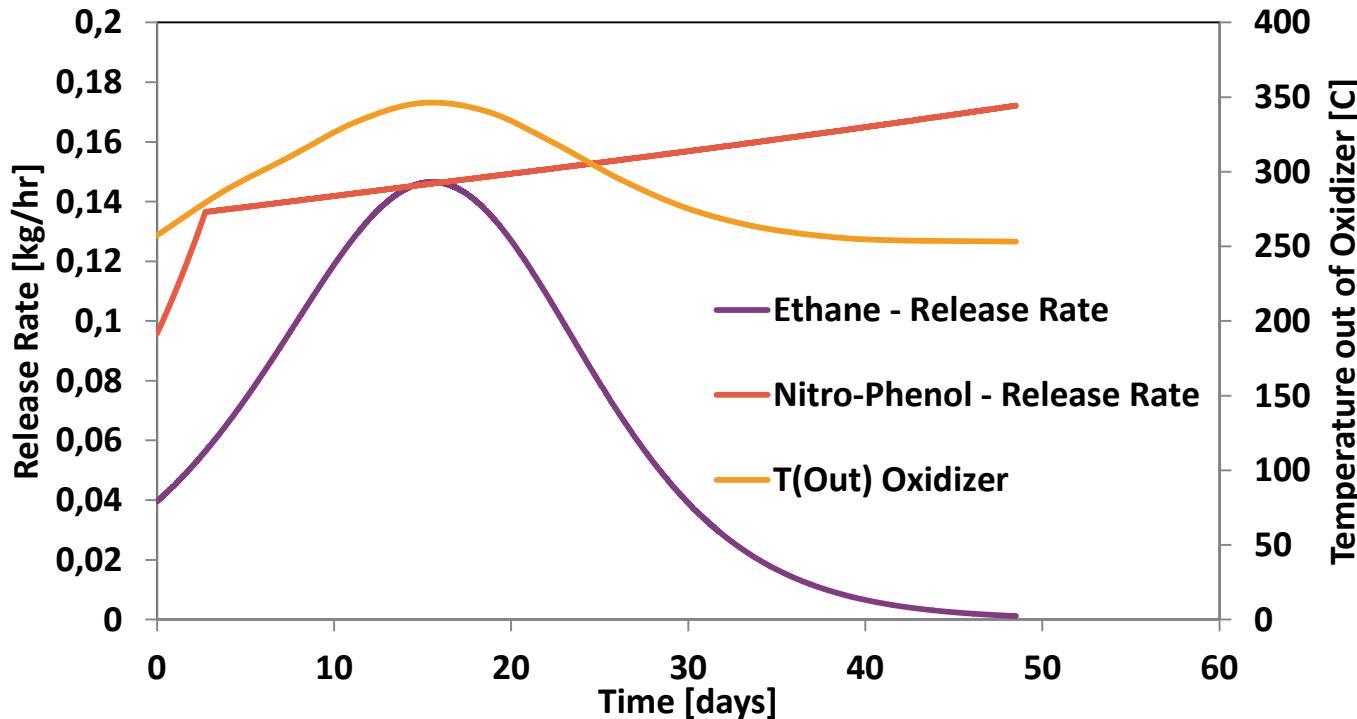
$$A = 4,6 \times 10^{11} \text{ min}^{-1} \quad E_a = 114,7 \text{ kJ/mol} \quad \beta = 0,09$$

¹ Safety Data Sheet, Free Phase, Cheminova A/S, Oct. 2011

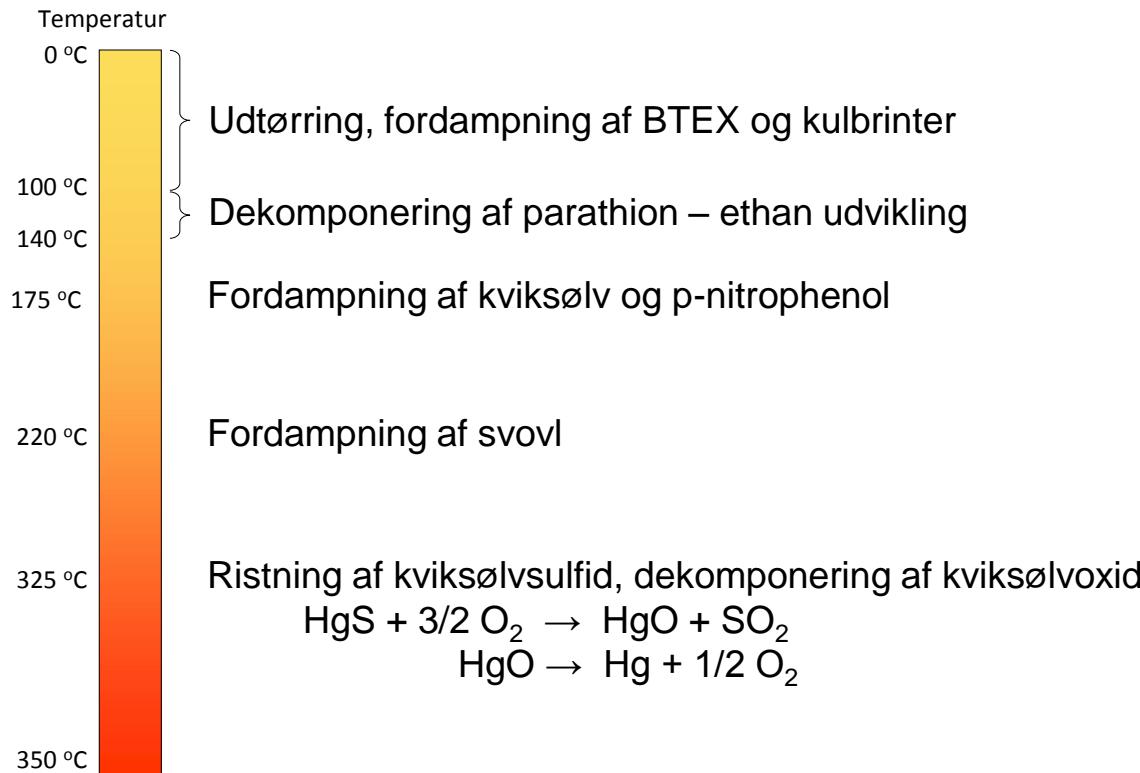
² R. Andreozzi *et al.*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 12 (1999) 315–319

Litteratur - Kemiske reaktioner

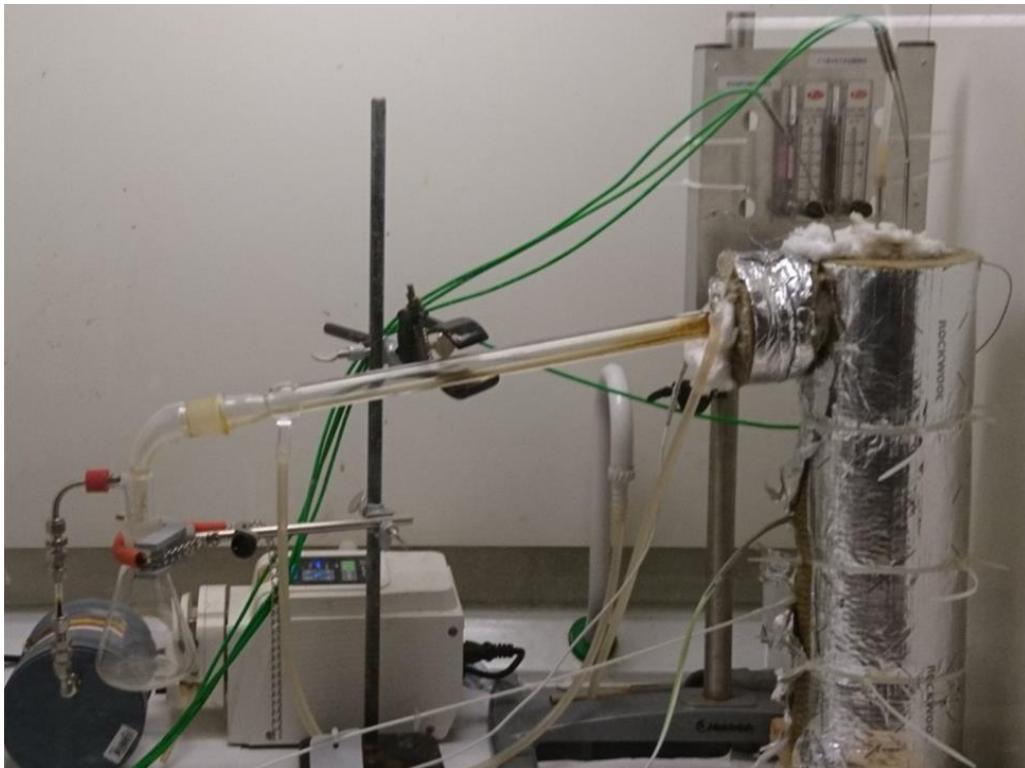
Termisk dekomponering af 400kg parathion - opvarmning 0,08 °C/dag



Opvarmningsforløb



Laboratorietests

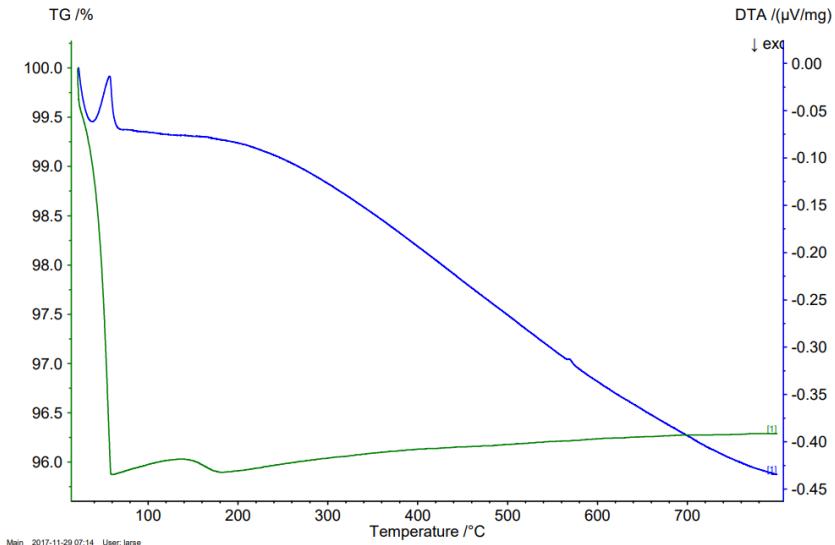


FORMÅL

- Afklare exotherm reaktion
- Fastlægge opvarmningsprofil
- Måltemperatur
- Forventelige oprensningsgrader

Termogravimetri og differentiel termisk analyse

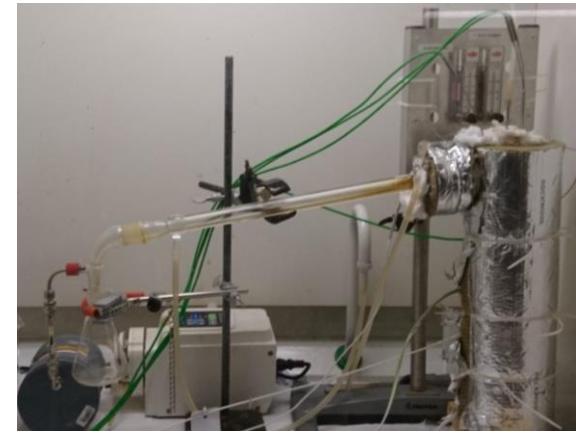
Risiko for termisk run away?



Nej!

Laboratorieforsøg

- 350°C i 2 – 4 døgn
- 100 – 200 g jord
- Luft-flow 50 ml/min
- Opsamling af kondensat og VOC



Laboratorieforsøg - Analyser

Koncentrationer total Hg før og efter

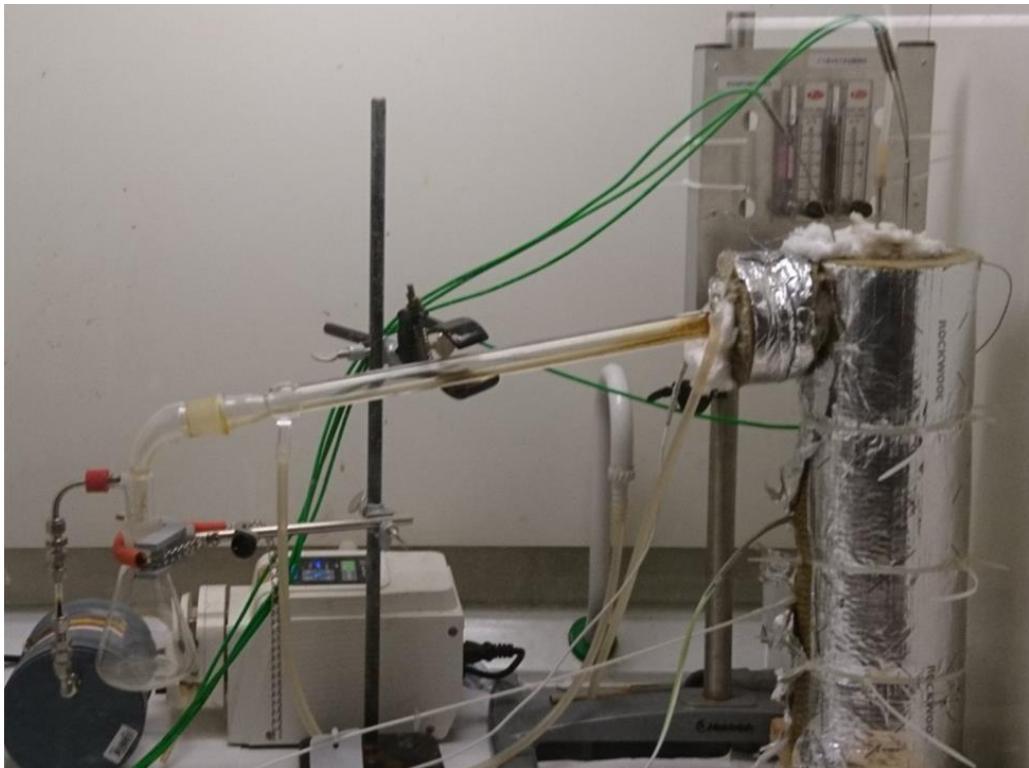
	Hg (mg/kg TS)
Før	172
Efter	0,4



Koncentrationer pesticid før og efter

	E-sulfotep	M-parathion	Malathion	E-parathion
Før (mg/kg TS)	141	149	104	2694
Efter (mg/kg TS)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Konklusion - laboratorietests



Kviksølv og pesticider
fjernes ved 350 °C

50 – 85% parathion
destrueres in-situ

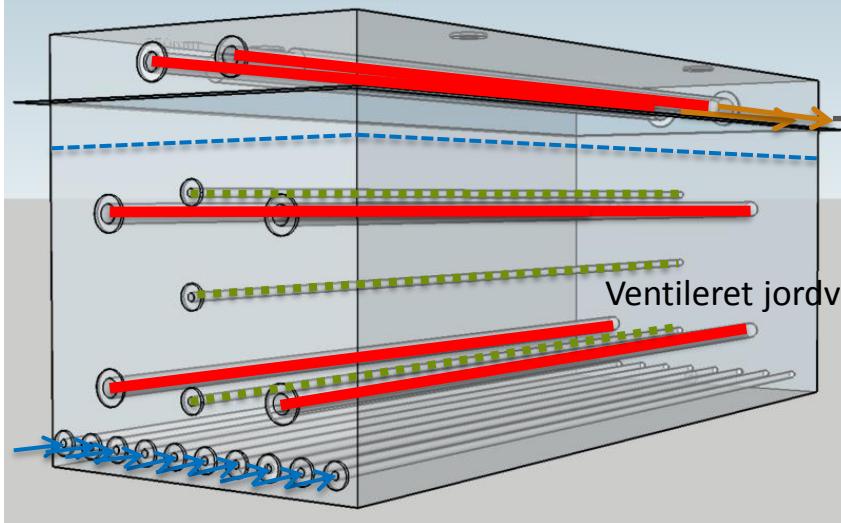
En del kviksølv findes i fast
kondensat

Ingen termisk "run away"

Pilotforsøg setup

25 m³ lukket container

Opvarmet udsugning



Katalytisk
Oxidizer

Kondenser

Luft/væske
separator

Blæser

S-imprægneret
Hg-GAC

Primær GAC

Kondensat

Luftindblæsning

Pilotforsøg



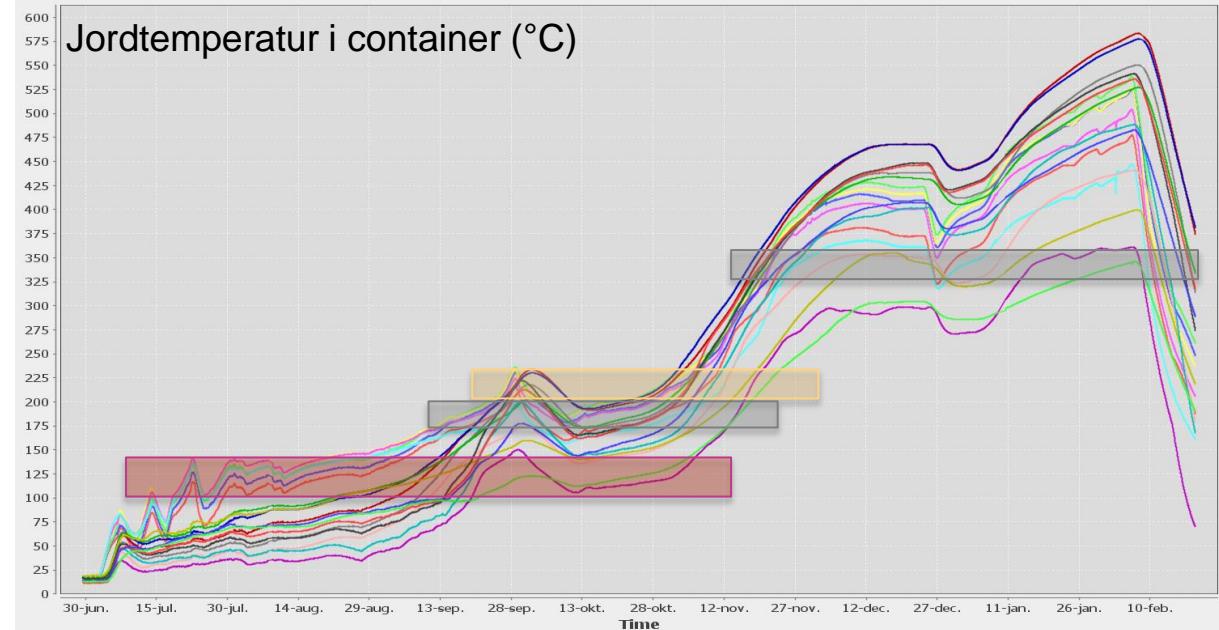
Opvarmning - pilotforsøg

Kviksølv oxid spaltes

Svovl fordampes

Kviksølv metal fordampes

Parathion dekomponeres



Observationer under pilotforsøg

- **Fordampning af forurening**

- *BTEX og CH*
- *Parathion*
- *Phospat-triestre*
- *Svovl*
- *Kviksølv*

- **Katalytisk oxidation**

- *BTEX, CH, svovl "forbrændt"*
- *Oxidizer tilstoppet og deaktivert*

Observationer under pilotforsøg

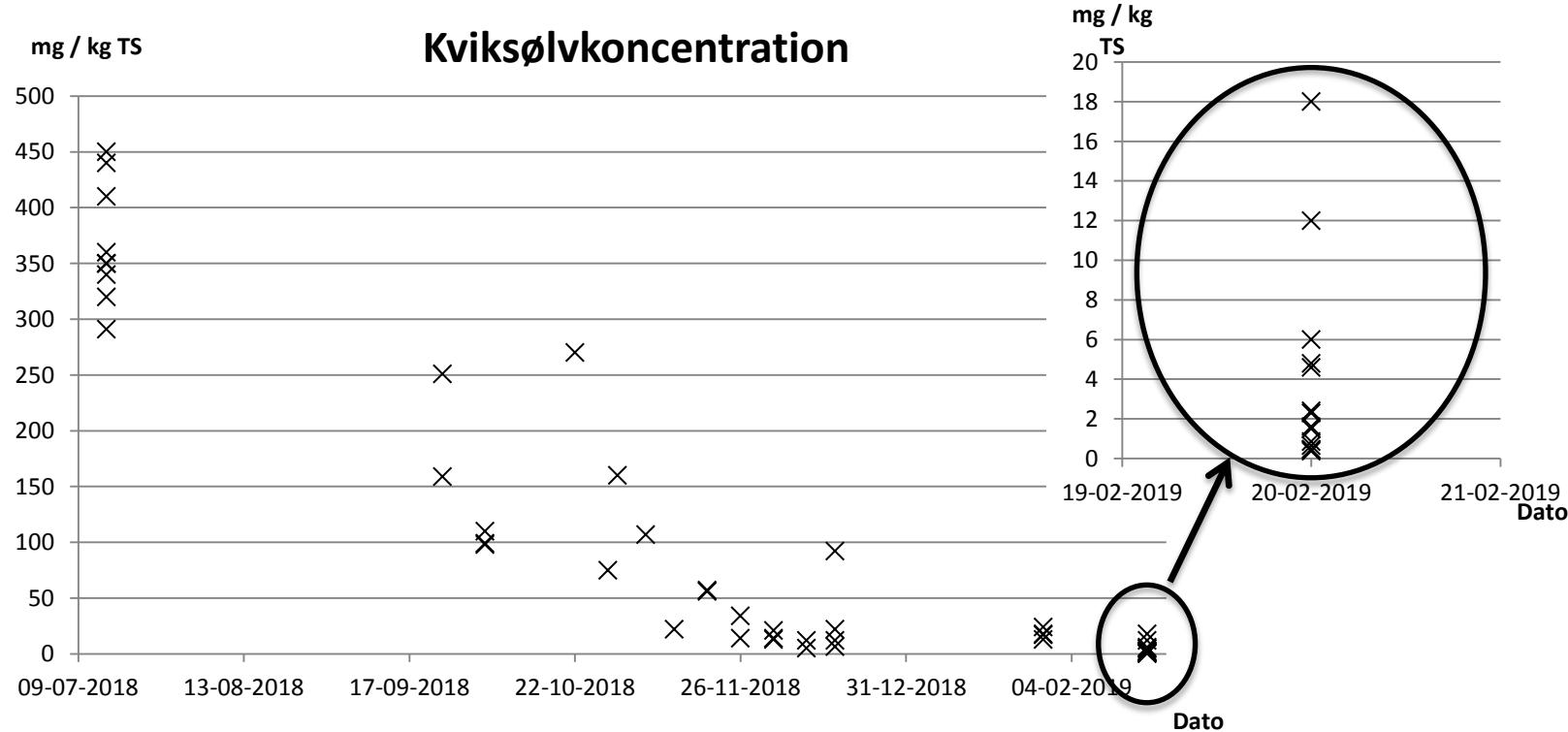
- **Tilstopningsproblemer**
 - *Svovl kondenserer som faste propper ved afkøling*
 - *Vasketank indskudt i stedet for vandinjektion*
- **Svovl oxiderer i container**
 - *Korrosionsproblemer pga. svovlsyre*
 - *Neutralisering med base*
- **Frit kviksølv**

Pesticider

Konc.	Parathion	Methyl-parathion	Malathion	Sulfotep	Enhed
Jord, start	1171	245	59	12	mg/kg TS
Jord, 200°C	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	mg/kg TS
Procesluft	0,6	0,025	<0,002	0,006	mg/m³
Spildevand	1,9	0,04	<0,05	0,2	mg/L

>99,9 % destrueret in situ

Jordanalyser - kviksølv



Opsamlet kviksølv

Metallisk: 5,8 kg
Slam (Knock Out Pot): 0,7 kg
Mættet sand: 0,3 kg
Kulfiltre: 0,6 kg
I alt 7,4 kg

+ Diverse udstyr og affald.



Pilotforsøg - Konklusion

- Pesticidforurenningen ved Høfde 42 fjernes fuldstændig under opvarmningen til 200 °C. >99% destrueres in situ.
- 99,5% af kviksølvet fjernes – dvs også de 70% bundet i kviksølv sulfid – fjernes ved opvarmning til 350-500 °C.
- Sikker håndtering af den forurenete jord er en udfordring. Risici ved håndtering af kondensat og procesluft er væsentligt reduceret takket være omfattende destruktion in situ

Design input til fuld skala oprensning

- Varmebehandling af ekstraheret luft og dampe
- Katalytisk oxidation er ikke tilstrækkelig robust overfor svovl, phosphor og kviksølv
- Langsom ensartet opvarmning af jord
- Udskillelse af svovl i egnet knock out pot
- Adskillelse af kviksølv fra øvrigt kondensat

Tak til



Miljø- og Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen



Anja Melvej, Morten Bondgaard



Casper Stoubæk Andersen

DTU Energy
Conversion



Lars Cleemann