

Handläggare
krifor

PM – Lärdomar från spårämnesförsök OIP

SGU har vid byggnaden Z47 på Zakrisdalsverken i Karlstad identifierat en trikloretenförening som är föremål för efterbehandling under hösten 2018. Föreningen ska behandlas genom direktinjektering av en kolkälla som ska stimulera den naturliga nedbrytningen av föreningen genom reduktiv deklorering.

Syftet med projektet är att åtgärda påvisad förening och samtidigt främja teknikutveckling och samarbete mellan beställare, konsult och entreprenör. Arbetet inleds med pilotförsök (fas 1) som ligger till grund för projektering och utförande av en fullskalebehandling (fas 2).

SGU handlade upp konsulten WSP för att projektera fas 1, delvis i samråd med entreprenören GEO/Envytech som sedan genomförde fas 1. Uppföljning av fas 1 var planerad att genomföras på uppdrag av WSP. Om fas 1 bedömdes lyckosam skulle GEO/Envytech sedan projektera fas 2 baserat på erfarenheter från fas 1.

Syftet med detta dokument är att kort beskriva viktiga bitar avseende utförande och aktuella lärdomar från spårämnesförsök som kan vara bra att ha med sig vid planering av liknande arbeten i framtiden.

Avgränsning

Detta dokument beskriver vad som visat sig vara viktigt vid utförande och uppföljning av spårämnesförsök och grundar sig enbart på erfarenheter gjorda i projektet och de underlagsrapporter som finns redovisade under referenser.

För vidare beskrivning avseende utfört arbete och ritningsunderlag hänvisas till *Projektering Z47 final 181029* upprättat av GEO/Envytech.

Val av metod

Att mäta influensradien vid direktinjektering i täta jordar är viktigt för att öka förståelsen för spridning av aktiva substanser i jord och grundvattnet efter en injektering. Ofta används argument om att täta jordar som silt och lera ej lämpar sig för tillsats av aktiva kemikalier via injektering.

Genom att vid pilotförsöket injektera spårämnen i form av det fluorescerande ämnet Uranin och saltet Dikaliumfosfat tillsammans med kolkällan hoppades projektet kunna se både hur stor mängd vätska som marken kan ta emot och därefter göra mätningar avseende spridningen i jordmatrisen med hjälp av en sond som mäter fluorescerande ljus med en s.k. OIP (Optical Image Profiler), EC (elektrisk



ledningsförmåga) samt ger information gällande geologin med hjälp av HPT (Hydraulic Profiling Tool). Denna information skulle ge en bild av fördelningen av det injekterade aktiva ämnet i jordmatrisen.

Val av spårämnen har anpassats efter hur uppföljningen ska ske samt så att det inte påverkar den kommande saneringen negativt (ej toxiskt för mikroorganismer).

Blandning av spårämne och kolkälla

I Zakrisdal injekterades följande blandningar i fas 1:

Inj_1: 3DMe (utfördes i schakten):

- 81,6 kg 3DMe
- Ca. 850 kg vatten
- 25 kg DKP (Dikaliumfosfat)
- 10 g uranin

Allt har blandats i en 1 m³ tank under lång tid (någon timme) för att säkerställa att allt har blandats ordentligt.

Inj_2: HRC (utfördes i schakten):

- Produkt 1: HRC- P= 68 kg (5 spannar)
- Produkt 2: HRC= 149,6 kg (11 spannar)
- Produkt 2: HRC-X= 54,4 kg (4 spannar)
- Uranin: ca. 5 gram
- DKP (Dikaliumfosfat)= ca. 17 kg
- Varmt vatten: ca. 15-20 kg

Allt har blandats i en PEH-tunna med en volym om ca 200 l, som samtidigt värmts upp i ett vattenbad för att uppnå den temperatur som föreskrivets av leverantör av kolkälla.

Inj_3: HRC (utfördes i asfaltsyta, söder om schakten):

- Produkt 1: HRC- P= 40,8 kg (3 spannar)
- Produkt 2: HRC= 81,6 kg (6 spannar)
- Produkt 2: HRC-X= 27,2 kg (2 spannar)
- Uranin: ca. 5 gram
- DKP (Dikaliumfosfat)= ca. 8 kg

Allt har blandats i en PEH-tunna med en volym om ca 200 l, som samtidigt värmts upp i ett vattenbad för att uppnå den temperatur som föreskrivets av leverantör av kolkälla.

Resultat och bedömning

Innan mätningar görs i fält kontrollerades den injekterade vätskan på lab för att verifiera att tänkt respons med avseende på OIP och EC erhålls. Vid denna kontroll inför fältmätningarna i Zakrisdal kunde ingen respons av fluorescerande ljus mätas. EC värdena var inte som förväntade.

Egenskaperna som fastställdes på lab redovisas i tabell 1 nedan.

Tabell 1: Egenskaper hos de injekterade vätskorna vid ankomst till lab 2018-09-20.

Provnamn	Kolkälla	pH	Eh (mV)	Viskositet (cST)	EC (mS/m)	Fluorescens (%)
Inj-1	3Dme	6,65	57,9	10	700	0
Inj-2	HRC	3,60	160	4000	31	0
Inj-3	HRC	3,06	188	5000	21	0

Uppmätta pH-värden var 6,65 för 3DMe-lösningen och 3,60 och 3,06 för HRC-lösningarna. Redoxpotentialen varierar mellan 60-190 mV. Viskositeten bedömdes visuellt och bedömdes som ketchup för Inj-2 och Inj-3. EC-värdena vara låga i samtliga injekteringsblandningar. Högst EC-värde (700 mS/m) påvisades i 3DMe-lösningen medan HRC-lösningarna påvisade EC-värden om 21 respektive 31 mS/m. Förväntad EC för aktuell blandning med salt var 1700 mS/m. Ingen vätska visade någon form av fluorescerande respons.

Olika pH-värden påverkar intensiteten av ljuset som emitteras vid mätningar med fluorescerande ljus. Vid behandling av injekteringsvätskan genom pH-justering (titrering med NaOH till pH 9) och efterföljande centrifugering påvisades fluorescens för Inj-2 HRC (510 FMU) och Inj-3.HRC (1550 FMU) men ej för Inj-1 3DMe (0 FMU)

Slutsats

Det kan konstateras att det är viktigt att man blandar saker i rätt ordning och att man följer upp och justerar kemiparametrar vid behov.

Några centrala aspekter:

- Vid tillredning av saltlösning behöver först en liten mängd monokaliumfosfat (CAS nr. 7778-77-0) lösas upp i vatten. Som steg 2 tillsätts sedan dikaliumfosfat (CAS nr. 7758-11-4) till blandningen av monokaliumfosfat och vatten.
- pH ska vara mellan 7,2 och 8,6 innan det blandas med det fluorescerande spårämnet. Fluorescerande ljus emitteras när det fluorescerande spårämnet utsätts för högintensivt ljus, exempelvis UV-ljus eller grönt ljus. Våglängden för ljuset som emitteras från spårämnet ändras inte men intensiteten av ljuset som emitteras vid mätning är starkt korrelerat med pH. För exempelvis Uranin innebär pH 3 att intensiteten är knappt 25 % medan pH 8,5 innebär att intensiteten är nästan 100 %, vilket kan vara en förklaring till den dåliga responsen hos de aktuella injekteringsvätskorna när de belystes med grönt ljus. Huruvida egenskaperna hos kolkällan påverkas av en pH-justering har inte kartlagts inom ramen för denna utvärdering utan behöver beaktas vid kommande projektering i de fall man väljer att blanda fluorescerande spårämnen och exempelvis en kolkälla.
- Reducerande förhållande i lösningen påverkar responsen hos det fluorescerande ämnet, Eh-värdet ska vara högre än 10 mV.

- Viskositeten kan ha betydelse för EC-mätningar både på lab och i fält. Det är inte helt klarlagt hur avgörande den är för mätningar i fält eftersom denna typ av mätning ej gjordes.
- Om saltet inte löses upp till 100 % kommer EC-mätningarna påvisa lägre resultat.

Mer detaljer återfinns i bilaga 1 och bilaga 2, blandning av spårämnen till injekteringsförsök. Observera att bilagorna är på danska.

Trots misslyckat försök med att detektera injekterade spårämne kan projektering av fas 2 utföras baserat på goda resultat från fas 1 tack vare observationer av spridning av injekteringsvätska i fält i samband med fas 1.

Bilaga 1: Niras, Beskrivning, *Forslag til blanding af 1 m³ opløsninger med sporstoffer til brug ved injektions test*, skickat i e-post daterat 180823

Bilaga 2: Niras, Notat, *INJEKTIONSFORSØG ZARIKSDAL, KARLSTAD*, daterat 180926

Forslag til blanding af 1 m3 opløsninger med sporstoffer til brug ved injektions test

Vi har tidligere anvendt ca. 1 m3 væske som vi har injiceret over et dybdeinterval på 2-4 m's længde.

Som tidligere nævnt så vil vi anbefale at i her bruger to forskellige væskeblandinger. Den ene væskeblanding som har en meget høj elektrisk ledningsevne som kan detekteres af EC-loggen mens den anden indeholder sporstoffet Uranin/Fluorescein som kan detekteres med OIP-loggen. Da vort OIP-system har begge disse log indbygget kan begge sporstof blandinger ses samtidigt på hver sin log og kan dermed adskilles.

Da vi ikke skal lave selve injektionen vil vi lige give et par råd om hvordan vi plejer at lave de to sporstofblandinger.

Blanding 1: Brug af fosfat ioner til forøgelse af den elektriske ledningsevne.

Til 1 m3 100 mM fosfat buffer opløsning gøres følgende:

16,373 kg Dikaliumphosphat, CAS nr. 7758-11-4
0,817 kg Monokaliumphosphat, CAS nr. 7778-77-0

Først opløses MKP'en og derefter tilsættes DKP'en. Brug en pumpe til at "omrøre" opløsningen, da DKP'en ellers brænder samme på bunden til et svært opløseligt konglomerat.

Denne opløsning giver ca.

pH	Ca. 8,0	Log[H]
Con	19,1	mS/cm
Eh	150,8	mV

Den elektriske ledningsevne i opløsningen direkte målt med proben burde være omkring 1.910 mS/m. Hvis i gemme et par liter af den opløsning i har injiceret kan vi måle på den inden vi laver selve sonderingerne med OIP-systemet.

Blanding 2 : Brug af Uranin til forøgelse af fluorescence responset ved 525 nm

Til 1 m3 20 ppm uranin opløsning observeres følgende:

I en palletank aftappes 1 m³ vand og pH justeres til at være mellem 7,2 < pH < 8,6.

Til evt. at hæve pH anvendes soda (natriumcarbonat, CAS nr. 497-19-8) og for at sænke pH anvendes bagepulver (natriumhydrogencarbonat, CAS nr.144-55-8).

Brug en pumpe til at "omrøre" opløsningen, da opblandingen ellers tager forholdsvis langt tid om at blive blandet op.

Hvis vandet er reducerende reducerer det fluorescence responset. Hvis det er muligt ifht. de øvrige kemikalier i måtte blande ind i opløsningen, så kan redox potentialet justeres med brintoverilte (brintperoxid/hydrol, CAS nr. 7722-84-1) til Eh > 10 mV.

Når pH og Eh er som ønsket afvejes 10 g uranin, som overføres til en mindre beholder og opløses i vand.

Denne opløsning overføres nu til palletanken som afdækkes med klude for at modvirke spild og stænk. Efterfølgende kasseres alle klude, handsker og hvad der ellers har været i kontakt med opløsningerne for at modvirke krydskontaminering.

Uranin opløsningen har nu en større fluorescens end 100 % på OIP probens vindue, og skal derfor fortyndes ud inden den kan måles. Hvis den fortyndet ud til ca. 1 ppm giver det en fluorescens på ca. 25 % med en 525 nm lampe.

Med undtagelse af Uranin, er kemikalierne almindelige levnedsmiddel kemikalier der kan anvendes til texturering af pølser og oste, samt andre levnedsmiddel. Og vores søster selskab NIRAS.SE har til andre svenske projekter købt kemikalier hos hhv. Caldic.SE og Wibax.SE.

Vi kan levere en pose med 10 g Uranin (pulver) for 1000 kr ekskl. forsendelse.

WSP Sverige AB
INJEKTIONSFORSG ZARIKSDAL, KARLSTAD

26. september 2018

Udarbejdet af SOJ
 Kontrolleret af AGC
 Godkendt af LPH

Modtaget materiale

På foranledning af Geo ved John Ulrik Bastrup har NIRAS 20/9-2018 modtaget følgende injektions væsker mærket:

Injektion 1 – 3 DMe

Injektion 2 – HRC

Injektion 3 – HRC



Fig.(1) Billede af de 3 prøver.

Ved modtagelsen blev prøverne visuelt bedømt:

Navn	Anslået viskositet (cSt)	Visuelt
Inj 1 – 3 DMe	10	Svagt gul, deler sig ved henstand.
Inj 2 – HRC	4.000	Rød/brun som karamel, med lidt krystal udfældning.

Inj 3 – HRC	5.000	Rød/brun som karamel, med krystal udfældning.
-------------	-------	---

Tabel (1) Visuel bedømmelse af de modtagne prøver.

pH og Eh målinger den 20/9-2018

Navn	pH (-Log[H])	Eh (mV)
Inj 1 – 3 DMe	6,65	57,9
Inj 2 – HRC	3,60	160
Inj 3 – HRC	3,06	188

Tabel (2).

De målte pH værdier er meget lave ifh.t. de neutrale pH forhold der er optimale for fluorescens respons for uranin.




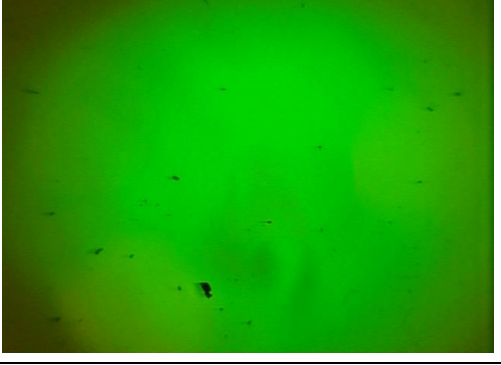
OIP målinger den 20/9-2018


Som led i målingerne er der blandt andet anvendt en 2 ppm uranin standard i vand til kontrol af systemets fluorescens respons for uranin, se figur (2).



Fig. (2) Billede af visuel fluorescens fra uranin ved belysning med UV lys.

I forbindelse med funktionstesten af OIHPT systemet er der taget billeder af nogle udvalgte standarder.

<p>Visual Target.vis.Pre (Optisk mønster til kontrol af kamera).</p>		
<p>Black Box.275.Pre (Baggrund til nul stilling af fluorescens, sort = ingen fluorescens).</p>		
<p>Diesel.275.Pre (Fluorescens over størstedelen af billedet svarende til 100 % fra diesel standard).</p>		
<p>SOJ200.275.Pre (Fluorescens over størstedelen af billedet, svarende til 100 % fra en 2 ppm uranin standard).</p>		



B309.275.Pre (Fluorescens over størstedelen af billedet svarende til 100 % fra benzin standard).	
---	--

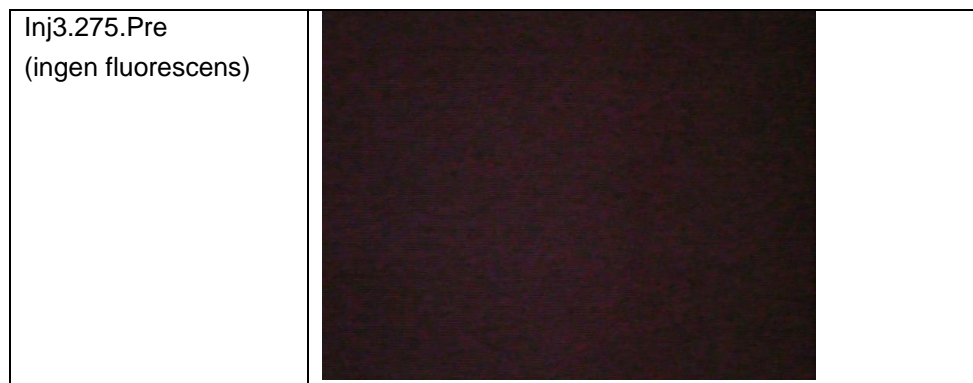
Tabel (3). Test af systemet.

Alle billederne er optaget efter belysning af prøven med sondens indbyggede 275 nm UV LED lys, med undtagelse af billedet Visual target der er taget med det polychromatiske hvide LED lys, som også er indbygget i sonden.

Efterfølgende er prøverne overført til en cuvette og målt på NIRAS Geoprobe OIHPT system med en 275 nm UV LED lampe. Resultaterne er sammenfattet i tabel 5.

Billeder af prøverne.

Inj1.275.Pre (ingen fluorescens)	
Inj2.275.Pre (ingen fluorescens)	



Tabel (4). Billeder fra OIP-systemet ved måling af de modtagne prøver.

Navn	Conductivity (mS/m)	Fluorescens (%)
Inj 1 – 3 DMe	700	0,0
Inj 2 – HRC	31	0,0
Inj 3 – HRC	21	0,0

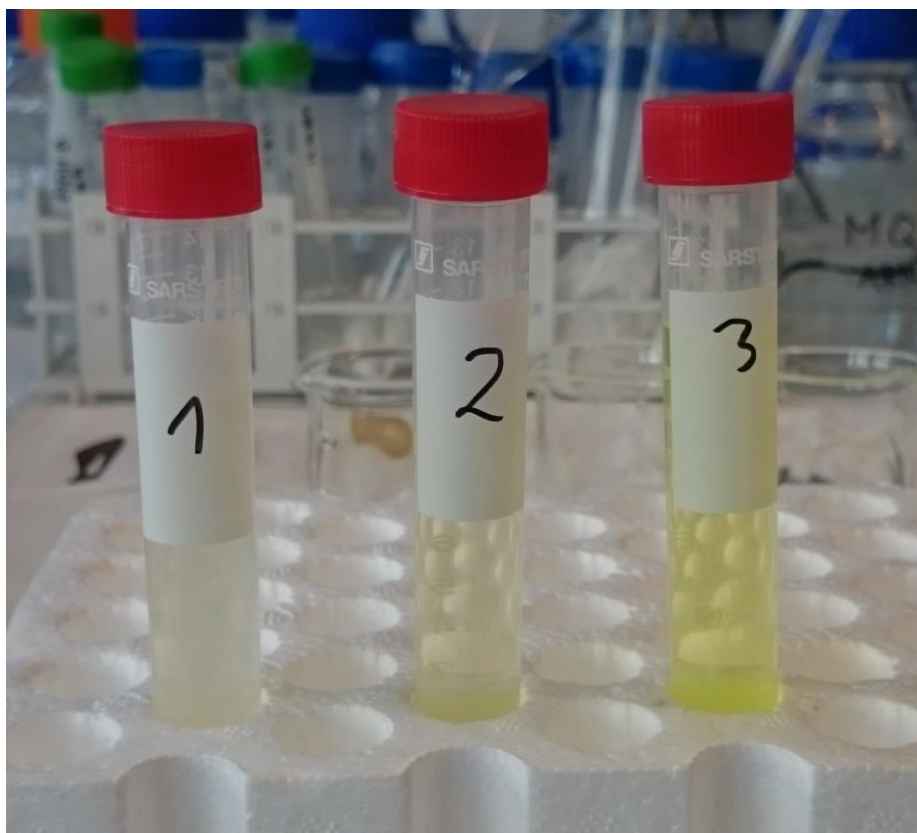
Tabel (5)

Målingerne af de 3 prøver viser ingen tegn på fluorescens (billederne er næste helt sorte).

Laboratorie undersøgelser på KU af injektionsvæskerne d. 24/9-2018.

På baggrund af det manglende fluorescens respons, er injektions væskerne blevet undersøgt yderligere på KU afd. for Geokemi. Målingerne er udført af Ph.D. studerende Markus Reischer som i forbindelse med sit erhvervs studie hos NIRAS, arbejder med OIP systemet.

Fra injektionsvæskerne er der udtaget en del prøve af væskerne, som er fortyndet 10x med vand og titreret med natrium hydroxid til pH = 9, hvorefter prøverne er blevet centrifugeret ned og den vandlige supernatant målt for fluorescens i et spektrometer.



Figur (3) Supernatanterne efter pH justering.

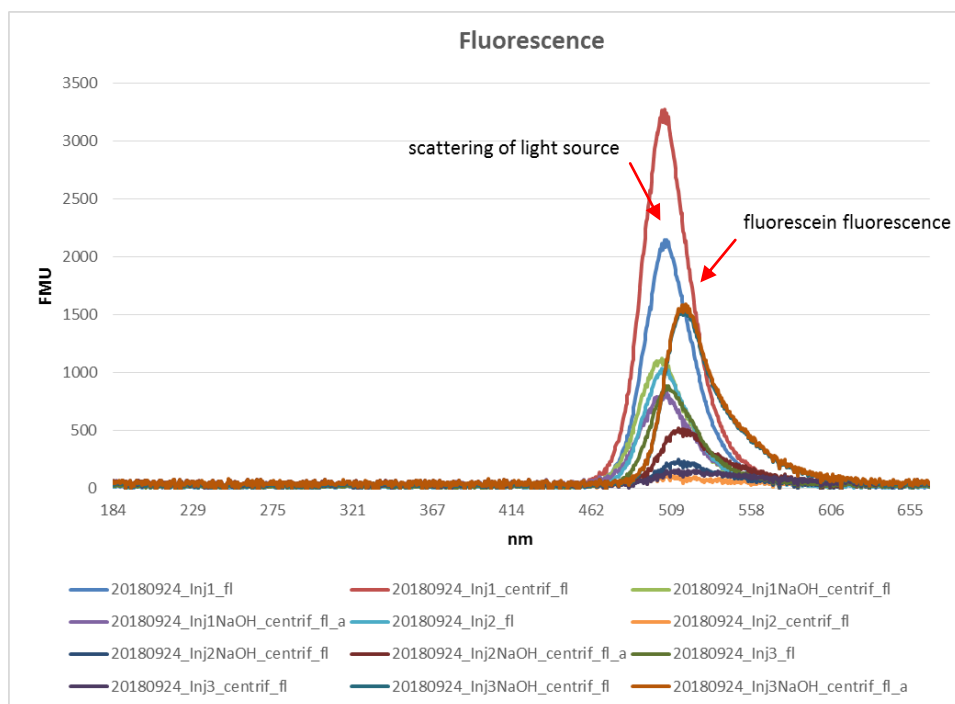
På figur 3 er vist et billede af supernatanterne hvor den karakteristiske gul/grønne farve fra uranin ses tydeligt på prøverne Inj 2 og Inj 3.

Til målingerne af prøverne er der anvendt en grøn lyskilde med en bølglængde på 505 nm, samt foretaget en scanning for fluorescens respons i intervallet fra 184 til 655 nm. Resultatet fremgår af tabel 6 og figur (4).

Navn	Fluorescens (FMU)
Inj 1 – 3 DMe	0
Inj 2 – HRC	510
Inj 3 – HRC	1550

Tabel (6)

Der ses ingen fluorescens i prøven Inj 1, - mens der for både prøverne Inj 2 og Inj 3 ses fluorescens maksimum omkring 510 nm svarende til det forventede respons for uranin. Intensiteten er noget større i prøve Inj 3 end i prøve Inj 2.



Figur (4).

Laboratorie undersøgelser på NIRAS Lab af injektionsvæskerne d. 24/9-2018.

Injektionsvæskerne er blevet fortyndet 10x med vand og den elektriske ledningsevne i de fortyndede væsker er blevet målt med en WTW ledningsevne måler jf. tabel 7.

Navn	Conductivity (mS/m)
Inj 1 – 3 DMe	270
Inj 2 – HRC	360
Inj 3 – HRC	260

Tabel (7).

De målte ledningsevner er nu betydelig højere end hvad der blev målt direkte på injektionsvæsken i forbindelse med målingerne på OIP systemet.

Dette skyldes sandsynligvis at en del af DKP krystallerne er gået i opløsning og dermed har øget den elektriske ledningsevne.

Konklusion

På baggrund af de udførte undersøgelser, vurderer vi at:

- Den manglende fluorescens i injektionsvæskerne skyldes den lave pH i væskerne, hvorved fluorescensen helt (prøve 1) eller delvis bliver undertrykt (prøve 2 og 3).
- At den manglende elektriske ledningsevne kan tilskrives manglende opløsning af den tilsatte fosfat elektrolyt, grundet den høje viskositet og/eller polaritet i væskerne, som er anvendt til blandingerne.
- Fluorescens er ved spektroskopi påvist i prøverne 2 og 3 efter de er fortyndet i vand og pH justere til ca. 9. I prøve 1 er der ingen tegn på fluorescens, efter pH justeringen.
- Der ses en forøgelse af den elektriske ledningsevnen i de fortyndede prøverne i vand, - hvilket indikere at der kan forventes en forhøjet elektrisk ledningsevne i grundvandet nedenstrøms injektions området efter nogen tid.
- Påvisning af uranin i jordprøver til kortlægning af spredningen i jorden kan potentielt udføres ved at opslemme jordprøver med vand, pH justere og efterfølgende centrifugere prøven, efterfulgt af måling af fluorescens.
- Ved en blanding af kemikalier bør der foretages forudgående test således, at de enkelte kemikaliers ønskede egenskaber bibeholdes i den resulterende blanding.