MANGANSULFAT - FREMSTILLINGSMETODE OG FORURENINGSASPEKTER

Akademiingeniør Karin Christiansen
Carl Bro as

ATV Møde

Vintermøde om grundvandsforurening

Vingstedcentret, Bredsten
10. - 11. marts 1992

1. Indledning

I perioden fra 1952 til begyndelsen af 1970 har Danmarks eneste fabrik til fremstilling af mangansulfat ligget ved Vollerup i Tinglev Kommune. Den producerede mangansulfat blev anvendt, som fodertilskud til husdyr.

Carl Bro as har for Sønderjyllands Amt gennemført en udredning af, hvad der har foregået på grunden samt en forureningsundersøgelser. Resultatet er afrapporteret i rapporten "Forureningsundersøgelse af Mangansulfatfabrikken i Vollerup" december 1991, /1/.

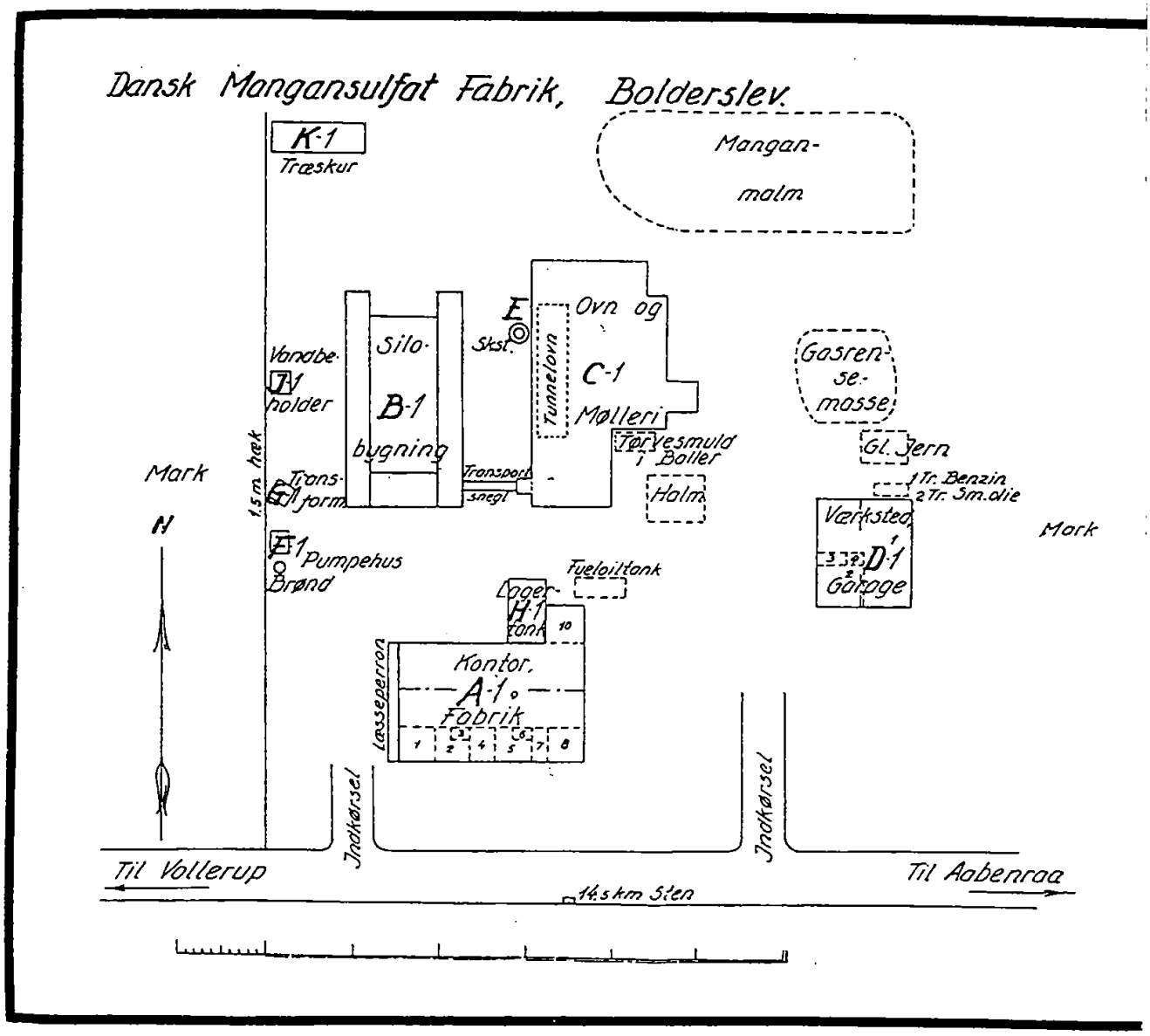
Udredningen har vist, at selve fremstillingsprocessen er interessant, fordi den dels giver et eksempel på, hvorledes man udnyttede de råvarer, som var i landet i efterkrigsårene (datidens genbrug), dels giver et eksempel på, hvad datidens manglende affaldsplanlægning/-håndtering kan betyde for miljøet. De manglende krav til affaldsbortskaffelse betød således, at det var rentabelt at fremstille mangansulfat, selvom der blev fremstillet 6 gange så meget affald, som produkt.

2. Fremstilling af mangansulfat

Mangansulfaten blev fremstillet fra råstofferne manganholdigt myremalm (ca. 17% mangan/kg TS), samt brugt rensemasse (ca. 50% svovl/kg TS) fra gasværkerne.

I forbindelse med de omfattende jordforbedringsprojekter blev der både brudt den hårde, kompakte myremalm (manganmalm) og den løse, jordagtige form, der almindeligvis blev betegnet som okkermalm. Begge dele blev leveret til fabrikken. Okkermalmen blev videresolgt til gasværkerne, som anvendte den som gasrensemasse. Fabrikken tog den brugte gasrensemasse, der indeholdt 40-60% svovl, retur fra gasværkerne og anvendte den som svovlkilde til produktionen af mangansulfat.

Den brugte gasrensemasse blev ved ankomsten til fabrikken lagt i bunker øst for bygning C-1, jf. figur 1, på ubefæstede arealer. Det samme gjorde manganmalmen.



Figur 1 Situationsplan, Dansk Mangansulfat Fabrik, årstal kendes ikke.

Myremalmen og den brugte gasrensemasse blev blandet (5 dele myremalm og 1 del gasrensemasse) ude på oplagspladsen (ubefæstet), hvorefter en traktor med læssegrab skovlede blandingen ind i et knuseværk, som var placeret i bygning C-1. Den knuste masse (kornstørrelse <5 mm) blev herefter fyldt i åbne jernbakker, som blev placeret på små vogne og en efter en kørt ind i en ca. 16 m lang tunnelovn.

Tunnelovnen havde en indvendig bredde og højde på hhv. ca. 2 og ca. 1,5 m. I ovnen fandtes to sideordnede spor, et for hver sin række af ca. 0,25 m høje vogne, hvorpå der var anbragt 12 bakker. Bakkernes sidestykker havde en højde på ca. 50 mm.

Vognen passerede gennem tunnelovnen i løbet af 10-20 timer. Tunnelovnen var opdelt i ca. tre lige store zoner.

- I en **tørre- og forvarmezone** hvor temperaturen steg fra ca. 70-200°C.

- I en **ristezone** hvor temperaturen ved regulering af køleluftfttilsætning blev holdt på 200-700°C. I denne zone opholdt materialet sig, til laget var gennemreageret. Ved 500°C, den tilstræbte temperatur, forplantede processen sig nedad i laget med en hastighed på ca. 10 mm pr. time.

- I en **afkølingszone** hvor temperaturen fald fra 500-700°C til ca. 100°C.

Det var nødvendigt, at temperaturen blev bragt over 200°C for overhovedet at få processen i gang. Et oliefyr blev brugt til at opstarte processen, samt til imødegåelse af evt. driftsforstyrrelser. Selve risteprocessen udviklede i sig selv varme og kunne herved både holde risteprocessen i gang og klare den efterfølgende forvarmning og tørring af frisk tilført materiale.

Efter risteprocessen og den efterfølgende afkøling skulle 70-85% af den tilstedeværende mangandioxid være omdannet til en vandopløselig mangansulfathydrat.

Til massen, som havde passeret tunnelovnen, blev der herefter tilsat halm, som var skåret i ca. 5 cm stykker.

Halmen skulle danne kanaler i massen, således at den efterfølgende udvaskning af mangansulfaterne kunne effektueres. Selve udvaskningsprocessen foregik på lokaliteten. Udvaskningen blev alene foretaget med vand fra egen vandforsyningsboring (nuværende D5).

Den udvaskede mangansulfat blev herefter inddampet i et almindeligt forstøvnings- og inddampningsanlæg, som lå i bygning A-1. Til tørreprocessen blev der også brugt olie. Den tørrede mangansulfat, der herefter kun indeholdt 0,1% urenheder, blev herefter pakket og solgt.

Resten af reaktionsmassen (rester af myremalm, gasrensemasse og halm) blev pumpet ud på grundens nordøstlige del.

Der blev produceret 24 timer i døgnet for ikke at afkøle tunnelovnen. Herved kunne der produceres ca. 5 tons mangansulfat pr. døgn, hvilket medførte, at der blev produceret ca. 30 tons affald pr. døgn. Mangansulfatfabrikken anvendte årligt 5-6.000 tons manganrig myremalm.

Ud over tørreri bestod den sydlige og vestlige del af bygning A-1 af kontorer.

I bygning D-1 lå fabrikkens smedeværksted, hvor samtlige reparationer på maskindelene blev foretaget.

Fabrikken blev lukket i oktober 1970, primært som følge af manglende råstoffer (myremalm).

Mangansulfatfabrikken har således været i drift i 18 år. Der har været produceret 24 timer i døgnet og ca. 250 dage om året. Der er i gennemsnit produceret 5 tons 30% mangansulfat pr. dag, hvorved der er blevet frembragt ca. 30 tons affald.

Antages en fuld driftsperiode på 15 år, er der i alt produceret 112.500 tons vådt affald. 25% antages at være vand, som efter kort tids deponering enten er strømmet af eller sivet ned. Massefylden af resten antages at være 1,8 tons/m^3. Overslagsmæssigt skulle der således ligge ca. 45.000 m^3 affald fra mangansulfatproduktionen på lokaliteten.

3. Resultat af forureningsundersøgelse

I forbindelse med forureningsundersøgelserne er følgende bl.a. blevet undersøgt:

- de lokale geologiske og hydrogeologiske forhold,
- kemisk sammensætning af naturligt forekommende manganmalm,
- kemisk sammensætning og mængde af deponeret produktionsaffald,
- kemisk sammensætning og mængde af resten af den brugte gasrensemasse.

3.1 Geologi og hydrogeologi

I forbindelse med undersøgelserne er der udført 30 korte boringer (4-9 m u.t.), heraf 11 boringer med filtersætning.

Herudover er der udført fire dybe boringer. Tre af disse boringer (D2, D3 og D4) gennemborer hele hedesletteaflejringen og er afsluttet 1 à 2 m nede i moræneleret. I den fjerde boring, D4, er moræneleret gennemboret.

Placering af boringerne fremgår af figur 2.

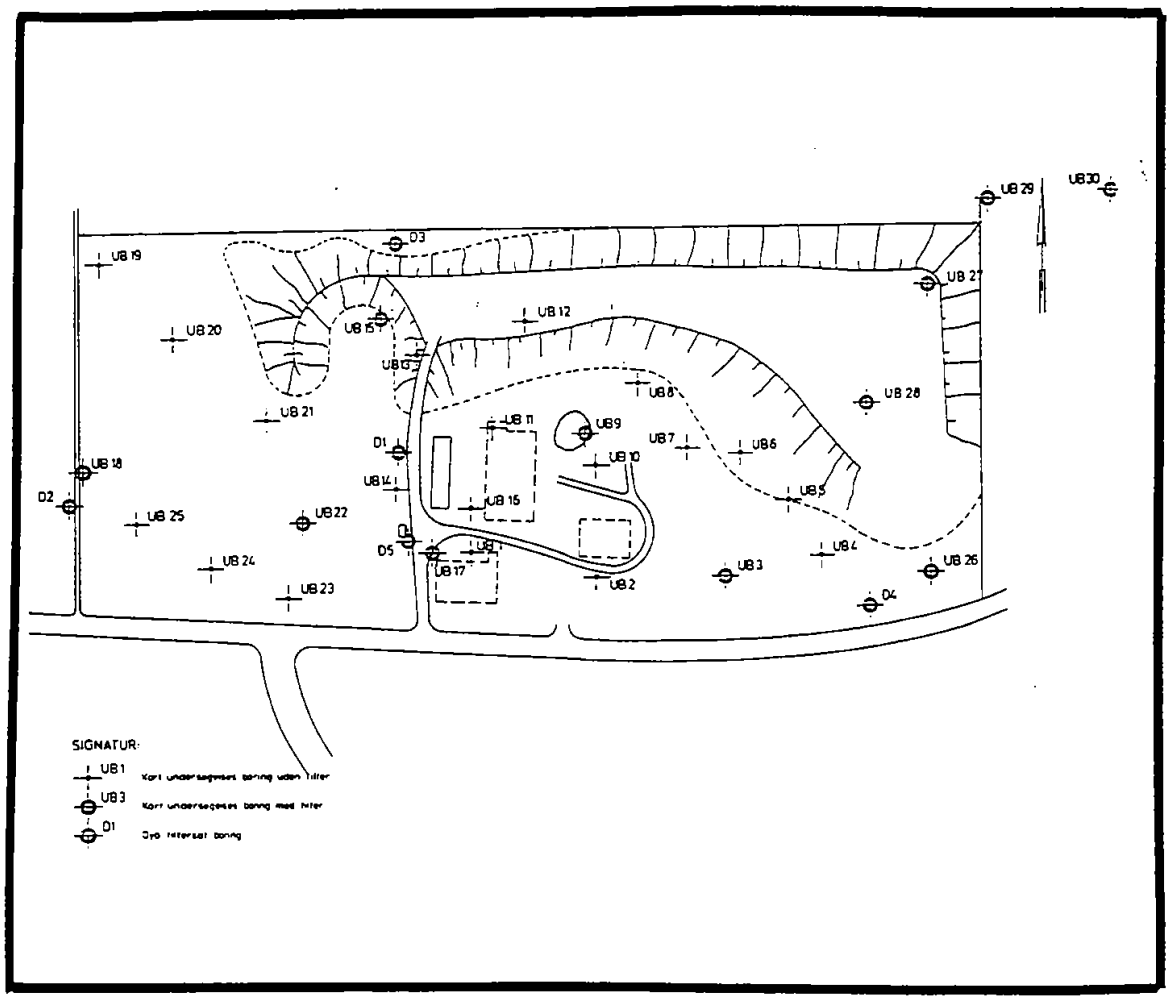
Inde på fabriksgrunden findes desuden en tidligere boring, (D5), der har været anvendt under fabrikkens drift.

På baggrund af de nye boringer og foreliggende geologiske baggrundsmateriale har Rud Friberg, Sønderjyllands Amt opstillet en geologisk model for området omkring Mangansulfatfabrikken, /1/.

Forureningsundersøgelsen har vist, at lokaliteten ligger i den nordlige del af Tinglev Hedeslette, der har en tykkelse af ca. 20 m. Under lokaliteten ind mod Vollerup er hedesletten underlejret af moræneler.

Den eksakte tykkelse af moræneleret kendes ikke alle steder, og det frygtes, at leret nogle steder er så tynd, at det kun

udgør en beskeden beskyttelse af det nedre magasin, som består af smeltevandssand.



Figur 2 Situationsplan - boringer. Mangansulfatfabrik, Vollerup.

I og omkring Mangansulfatfabrikken er der to adskilte grundvandsmagasiner.

Hedesletten udgør et terrænnært regionalt magasin. Magasinet er frit og dermed ubeskyttet for nedsivning fra forurenende overfladeaktiviteter. Magasinet udnyttes til traditionel

vandindvinding, men i de senere år er reservoiret umiddelbart nedstrøms for fabrikken opgivet til drikkevandsforsyning og anvendes kun til markvanding.

Under Hedesletten findes der yderligere et grundvandsmagasin i smeltevandssand. Ved fabrikken er **smeltevandsmagasinet** adskilt fra Hedesletten af moræneler og dermed artesisk. Vest for Vollerup ophører morænelerlaget, og de to grundvandsmagasiner er i direkte hydraulisk forbindelse. Morænelerlaget genfindes endnu længere mod vest.

Strømningsretningen i både det nedre og øvre grundvandsmagasin er vestlig.

3.2 Myremalm

Myremalm er en uren postglacial jernmalm, der er aflejret som et kemisk sediment, hvor de geologiske forhold har betinget det. Navnet har sin oprindelse i det nordiske navn myrr, der er en betegnelse for moser og sumpede arealer og indikerer hermed, hvor myremalmen kan findes.

Myremalmen optræder i to former, en hård, kompakt malm (manganmalm) og en løs, jordagtig form, der ofte betegnes som okkermalm. Den hårde, kompakte form er overvejende knyttet til fugtige mineraljorder, mens okkermalmen mere er knyttet til områder, der er rige på organisk stof (tørv). Malmlagenes mægtighed varierer stærkt, lige fra få cm til over en m. Lag på 30-60 cm er det almindeligste.

Sammensætningen af myremalm varierer, ikke kun fra egn til egn, men også inden for samme egn. Hovedparten af malmen er som regel vandholdige ferrioxider (Fe(III)), men under visse forhold udgør manganoxider (Mn(IV)) hovedmassen af malmen.

Mens den hårde myremalm mest er knyttet til mineraljorder med grundvandet omtrent til overfladen, optræder okkermalmen mest i forbindelse med tørv og gytje.

I en engelsk undersøgelse, /2/, er det angivet, at myremalm indeholder både fri cyanid, komplekse cyanider og thiocyanider (SCN^-) i relativ store mængder, jf. figur 3.

Svovl

- Frit svovl	:	<0,1% ~ 1.000 ppm
- S^{2-}	:	11 ppm
- SO_4^{2-}	:	2,1% ~ 21.000 ppm

Cyanider

- Total cyanider	:	280 ppm
- SCN^-	:	54 ppm
- Fri cyanid	:	3 ppm
- Komplekse cyanider	:	750 ppm

Metaller

- Jern	:	25,2% ~ 252.000 ppm
- Mangan	:	2580 ppm
- Zink	:	31 ppm
- Chrom	:	49 ppm
- Kobber	:	18 ppm
- Nikkel	:	56 ppm
- Bly	:	28 ppm
- Cadmium	:	<2 ppm

pH	:	3,5

Figur 3 Analyseresultater, myremalm - Bechton Gasværk, /2/.

Efter danske forhold lyder dette ikke realistisk, da intet ved processen for de naturlige aflejringer indikerer, at der dannes væsentlige mængder cyanidforbindelser. Af undersøgelsen fremgår det imidlertid også, at den undersøgte myremalm har ligget på en gasværksgrund, og som følge heraf kan den være kontamineret.

I figur 4 er anført resultatet af de gennemførte kemiske analyser af en myremalmsklump fundet flere kilometer fra fabrikken ved Tinglev. Der er udført en verifikationsanalyse af de fundne cyanid- og bariumforbindelser i myremalmen (26. juni 1991).

Som det fremgår af resultaterne, er der konstateret cyanidforbindelser i den danske myremalm. Niveauerne er dog ikke så høje som ved den engelske undersøgelse. Det samme er tilfældet for indholdet af svovl og tungmetaller.

Dato	: 15/1-91	26/6-91
Tørstof	: 915 g/kg	
Svovl		
- Elem. svovl	: ikke påvist	-
- Sulfat	: 40 mg/kg TS	-
- Total svovl	: 244 mg/kg TS	-
Cyanider		
- Total cyanid	: 0,62 mg/kg TS	0,31 mg/kg TS
- Syreflygtigt cyanid	: 0,31 mg/kg TS	0,13 mg/kg TS
Metaller		
- Bor	: -	1435 mg/kg TS
- Berylium	: -	4,8 mg/kg TS
- Bly	: -	9,3 mg/kg TS
- Barium	: 1040 mg/kg TS	1335 mg/kg TS
- Bismuth	: -	<0,7 mg/kg TS
- Cadmium	: -	0,08 mg/kg TS
- Chrom	: 15 mg/kg TS	21 mg/kg TS
- Cobalt	: -	2,2 mg/kg TS
- Jern	: 325000 mg/kg TS	-
- Kobber	: -	<2,2 mg/kg TS
- Kviksølv	: 0,02 mg/kg TS	0,02 mg/kg TS
- Mangan	: 4345 mg/kg TS	-
- Molybdæn	: -	<0,3 mg/kg TS
- Nikkel	: -	3,3 mg/kg TS
- Strontium	: -	30 mg/kg TS
- Sølv	: -	<0,3 mg/kg TS
- Tallium	: -	10 mg/kg TS
- Tin	: -	4,3 mg/kg TS
- Zink	: 28 mg/kg TS	10 mg/kg TS
- Vanadium	: -	110 mg/kg TS

Figur 4 Analyseresultater - myremalm fra Tinglevområdet.

3.3 Produktionsaffaldet

Ifølge boreprofilerne for bl.a. UB12 og UB27 udgør tykkelsen af fyldlaget på "toppen" ca. 6 m. Antages affaldet at ligge i en keglestub med længden 180 m, højden 6 m og øvrige og nedre grundflade på hhv. 30 m og 55 m, fås en affaldsmængde på ca. 45.000 m^3.

Mængden svarer til den overslagsmæssige beregning af muligt produceret affald, jf. afsnit 2.

Der er udført en række boringer i affaldet, ligesom der er udført kemiske analyser på produktionsaffaldet. Variation i koncentration af de enkelte parametre fremgår af figur 5.

Affaldsproduktet er dannet af myremalm og brugt gasrensemasse, som har været tørret, ristet og afkølet, hvorved der er sket nogle kemiske omdannelsesprocesser, jf. afsnit 2.

Ved opvarmning og risteprocessen omdannes hovedparten af svovlforbindelserne til svovltrioxid, SO_3, og sulfat, SO_4^{2-}.

	Interval			Antal	Beregnet gennemsnitskoncentration
pH	2,6	-	6,0	(8)	-
Ledningsevne (mS/m)	1,2	-	36,8	(8)	-
Tørstof (g/kg)	450	-	823	(8)	687
Total svovl	710	-	26000	(5)	8222
Sulfat	450	-	39000	(7)	20293
Total cyanid	15,7	-	1640	(5)	347
Syreflygtigt cyanid	0,8	-	240	(7)	71
Aluminium	2100	-	6200	(5)	3840
Arsen			36	(1)	36
Barium	63	-	13800	(7)	7095
Bor	50	-	130	(5)	98
Bly	22	-	50	(3)	34
Cadmium			0,03	(1)	0,03
Chrom	4,2	-	40	(4)	26
Cobalt			2,4	(1)	2,4
Jern	154000	-	328000	(8)	256750
Kobber			13	(1)	13
Kviksølv			0,09	(1)	0,09
Mangan	5600	-	46000	(7)	19043
Nikkel			2,1	(1)	2,1
Zink	29	-	120	(5)	68
Chlorid			40	(1)	40

Figur 5 Beregnet gennemsnitskoncentration af de analyserede parametre på prøver fra affaldsoplag, Vollerup.

De svagere bundne cyanider (beskrevet som syreflygtigt cyanid) blev allerede ved tørreprocessen omdannet til cyanbrinte, HCN (blåsyre (gas)), som sammen med SO_3 blev udledt via afkast.

SO_3 blev via afkast udledt til omgivelserne, mens sulfaten dels reagerede med mangan og dannede det ønskede mangansulfat, dels reagerede med calcium i myremalmen og dannede gibs. Endvidere dannedes andre mere letopløselige forbindelser, såsom jernsulfat.

De komplekse cyanider, som hovedsagelig bestod af $Fe(FeFe(CN)_6)_2$ (hhv. "berlinerblåt" og "turnbullsblåt"), vil ved 200°C og tilsvarende moderate temperaturer danne HCN og en rest Fe(II) cyanid, /3/. Endda ved temperaturer på 440°C vil der fortsat være en rest jerncyanid. Ved glødeprocessen dannes tillige Fe_2O_3.

Det vurderes, at Fe(II)-cyanidforbindelsen er en $Fe(CN)_6^{4-}$-forbindelse, som er blevet dannet ved processen, og efterfølgende er blevet oxideret af luftens ilt til en $Fe(CN)_6^{3-}$ (Fe-III-forbindelse). $Fe(CN_6)^{3-}$ er i højere koncentrationer brun, Fe_2O_3 er rødbrun, hvilket stemmer overens med udseendet af affaldet fra produktionen. Det vurderes, at der også er gendannet mindre mængder af berlinerblåt.

Ved omregning af de produktionsmæssige oplysninger fås, at der har været brugt ca. 25 tons myremalm og dermed 5 tons brugt gasrensemasse pr. dag, hvilket ud fra tilsvarende antagelser som ovenstående betyder, at der i alt har været brugt ca. 18.000 tons brugt gasrensemasse og ca. 95.000 tons myremalm. Mængden af halm, der er tilsat pr. ton myremalm, kendes ikke.

Ud fra samtalen med sønnen af den tidligere ejer vurderes det, at det ikke altid har været lige let at styre processen, hvorfor det er vanskeligt at beregne, hvilke restmængder af komplekse cyanider, der blev dannet/omdannet, og hvor meget cyanid, som via afkast blev fjernet, som HCN. Endvidere har "råvaren", den brugte gasrensemasse, også varieret, alt efter hvilket gasværk den kom fra.

Ud fra analyseresultaterne af prøverne fra affaldsoplaget er den nuværende gennemsnitlige kildestyrke beregnet til:

Totalcyanid	:	20 tons
Syreflygtigt cyanid	:	4 tons
Totalsvovl	:	450 tons
Sulfat	:	1.100 tons

3.4 Gasrensemasse

Analyseresultaterne fra analyse af resten af den deponerede gasrensemasse fremgår af figur 6. Ud fra blåfarvningen på lokaliteten, skønnes det, at der ligger ca. 450 m^3 ≈ 800 tons brugt gasrensemasse.

	Prøve af brugt gasrensemasse mg/kg TS	UB9 99 mg/kg TS	Referenceværdi Brugt gasrensemasse, /3/ mg/kg
pH	2,2	2,3	2,5-2,8
PID	5	1	-
Tørstof	743000	750000	-
Total svovl	-	29000	-
Frit svovl	71000		362000-565000
Sulfid	-		42-195
Sulfat	13000	25000	14000-28000
Total cyanid	14000	15000	24000-45000
Fri cyanid	-		500-800
Syreflygtigt cyanid	3000	3000	
Komplekse cyanider	-		34000-63000
Thiocyanid	-		1900-5300
Aluminium	-	1900	
Arsen	21	-	
Barium	-	3900	
Bly	81	140	<15-48
Bor	-	60	
Cadmium	0,05	-	<2-4
Chrom	2,9	-	29-43
Cobalt	0,86	-	
Jern	55000	200000	30000-94000
Kobber	0,50	-	13-64
Mangan	1300	6200	868-3650
Nikkel	<0,5	-	23-81
Zink	42	60	22-52
Kviksølv	0,25	-	
Chlorid	70	-	

Figur 6 Analyseresultater, brugt gasrensemasse.

Den nuværende kildestyrke af cyanid- og svovlforbindelser i massen er beregnet til:

Totalcyanid	:	9 tons
Syreflygtigt cyanid	:	2 tons
Totalsvovl	:	30 tons
Sulfat	:	11 tons

4. Videre tiltag

Som det fremgår af ovenstående er hovedproblemet produktionsaffaldet, mest i form af mængden, 81.000 tons. I modsætning til den forholdsvis beskedne mængde gasrensemasse, 800 tons, vil det være meget omkostningskrævende at få fjernet produktionsaffaldet fra lokaliteten.

Hovedproblemet med affaldet over for grundvandsressourcen er det høje indhold af sulfat og syreflygtigt cyanid. Hvis det var muligt at fiksere (binde) disse forbindelser i affaldet, vil truslen over for dyr og mennesker blive minimeret. Alternativt vil en fjernelse af forureningen ved udvaskning give samme resultat.

I samarbejde med en DIA-K studerende er der derfor opstartet forsøg med tilsætning af kalk til produktionsaffaldet og accelereret udvaskning. Forsøgene kører som tromleforsøg på lokaliteten.

Inden opstart af forsøgene er der udført et litteraturstudium. Blandt andre er der søgt oplysninger om sammenhæng mellem pH og koncentrationen af $Fe(CN)_6^{3-}$ i porevand fra cyanidforurenet jord fra gasværksgrunde.

I grundvandet vil $Fe(CN)_6^{3-}$ dissocieres til Fe^{3+} og CN^-, fordi forbindelsen under normale forhold i jorden er termodynamisk ustabile. Denne termodynamiske dissociation er meget langsom, hvilket dog betyder, at komplekset er det mest dominerende i den mættede zone.

Koncentrationen af $Fe(CN)_6^{3-}$ i porevandet er derfor afgørende for hvor meget cyanid, CN^-, der vil være i grundvandet. Litteraturundersøgelsen tyder på, /4/, at koncentrationen af

jerncyanidkomplekser i porevandet tilnærmelsesvis stiger lineært med stigende pH.

Litteraturundersøgelsen tyder derfor på, at en kalktilsætning til produktionsaffaldet vil få pH til at stige, sulfaten til at udfælde som $CaSO_4$ (gibs) og øge udvaskningen af cyanid.

I de kommende 3-6 måneder vil dette blive søgt afklaret ved de opstartede forsøg, og resultatet vil danne baggrund for forslag til et afværgeprojekt på lokaliteten.

5. Referencer

/1/ Forureningsundersøgelse af Mangansulfatfabrikken i Vollerup, udarbejdet til Sønderjyllands Amtskommune af Carl Bro as, december 1991.

/2/ D. C. Wilson and C. Stevens, 1981.
Problem Arising from the Redevelopment of Gasworks and Similar Sites.

/3/ Gmelin, Bind 28. Kap. 59 (Fe), side 627-761.

/4/ Mecussen, J.C.L. et al, 1990.
The solubility of Iron-cyanide in soil. Contaminated Soil '90, p. 367-374.