



# Fuldskala in situ biologisk oprensning af NMP og BTEX på olieraffinaderi i drift

Charlotte Riis, NIRAS  
Jesper Bruhn Nielsen, NIRAS  
Anders Korsgaard, NIRAS  
Mette Jønsson, AVISTA Green

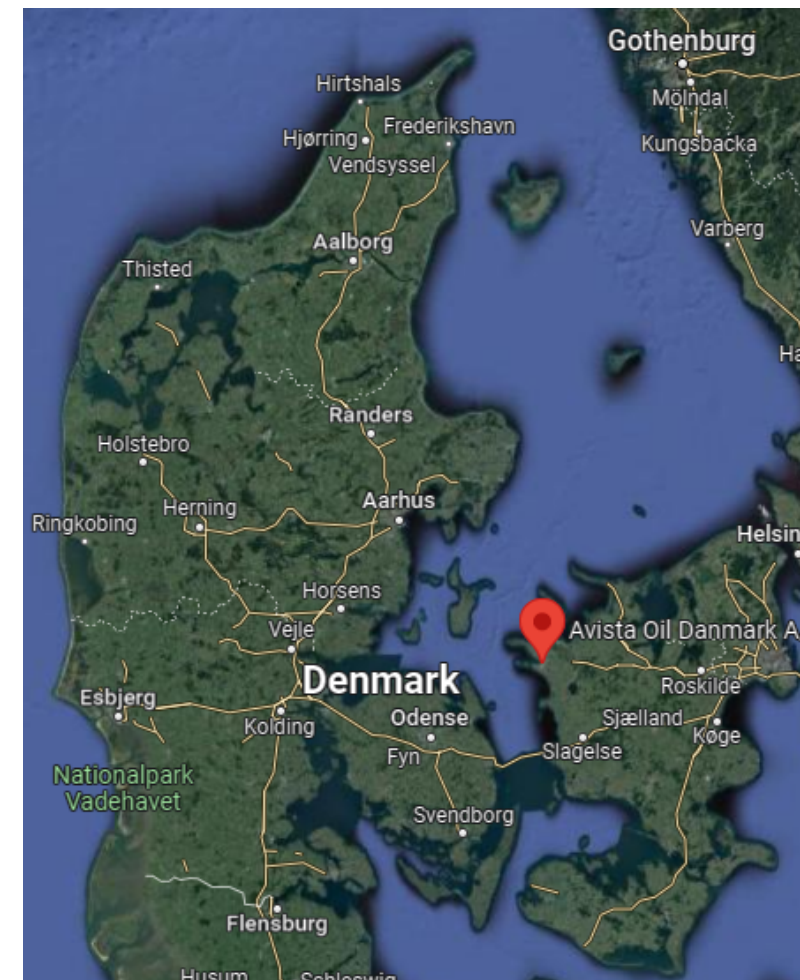
ATV VINTERMØDE 9. MARTS 2022



# Baggrund

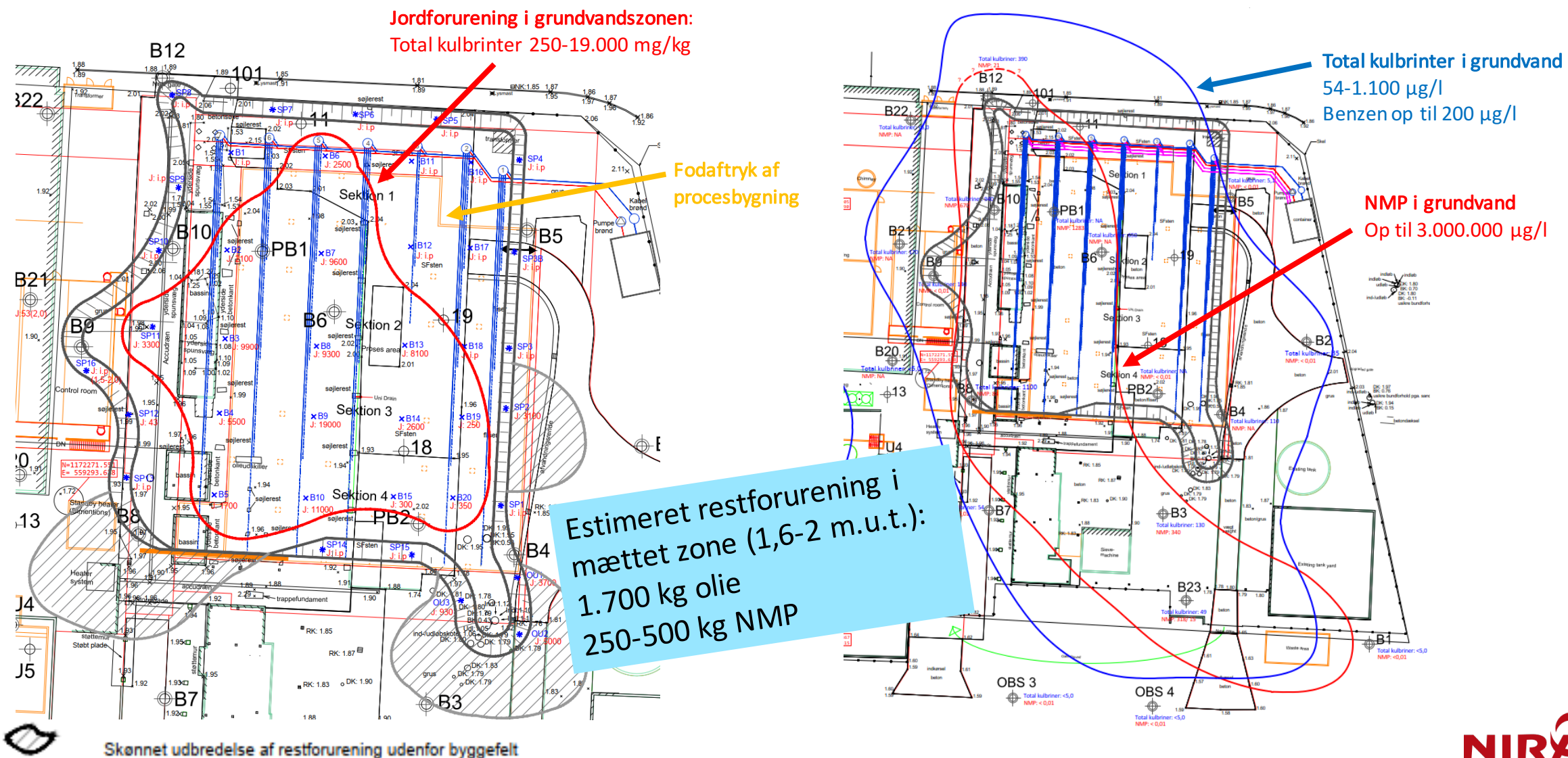
## Avista Oil i Kalundborg

- Raffinaderi – regenerering af spildolie
- Brand - juli 2017
- Forurening: udslip af NMP, BTEX og oliestoffer
- NMP =
  - N-methyl-2-pyrrolidone –
  - anvendes som ekstraktionsmiddel i raffinering
  - Høj vandopløselighed (1.000 g/l)





# Restforurening efter afgravning





# Afværgestrategi mættet zone

- Valg af in situ afværge:
  - Termisk (dampinjektion) – for risikabelt ift. olieraffinering
  - Kemisk oxidation - for risikabelt ift. olieraffinering
  - Stimuleret biologisk nedbrydning – muligt
    - Valg af elektronacceptor
  - Kritiske stoffer: NMP og benzen
- NMP:
  - *Høj vandopløselighed (1.000 g/l)*
  - Ikke fastsat grundvandskvalitetskriterie
  - Forventes let nedbrydeligt under aerobe forhold
  - Ukendt nedbrydelighed under anaerobe forhold

- Foreløbige oprensningskriterier:
  - 2.700 µg/l NMP i grundvand
  - 10 µg/l benzen i grundvand

Fastsat ud fra stofegenskaber og risikobillede ift. recipient (havet)

Stopkriterier skal være overholdt som gennemsnit i 3 på hinanden følgende monitoringsrunder i ekstraktionsdrænene



# Fokus i dag

## Valg af in situ afværgemetode

- Dokumentation af biologisk oprensning
- Hvis ja, hvilken elektronacceptor er i stand til at reducere forureningen til ønsket niveau?

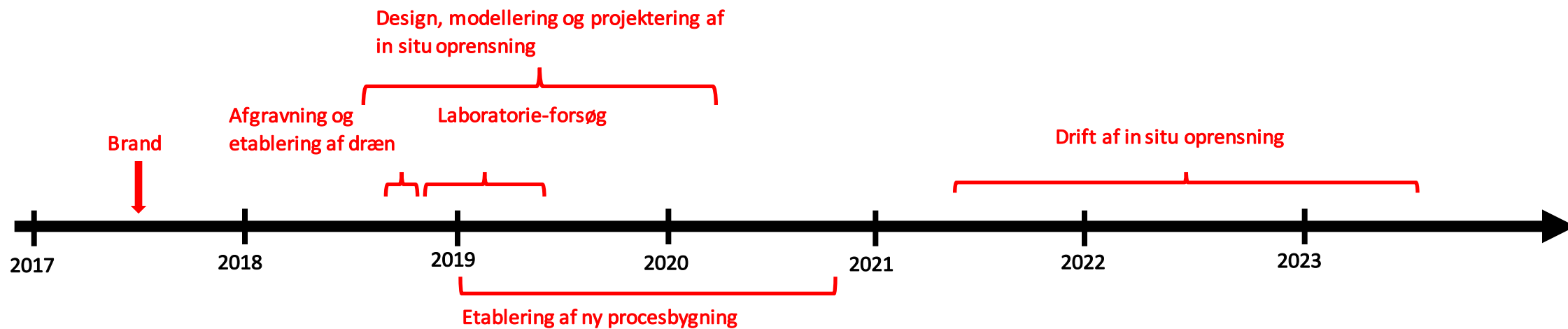
## Design og drift af injektionssystem

- Effektivt og fleksibelt
- Optimeret fordeling af elektronacceptor
- Hensyn til sikkerhedsforskrifter og adgangsforhold for raffinaderi i drift

## Oprensning

- Nedbrydning af opløst forurening af kritiske stoffer
- Reducere restforurening af oliestoffer mhp.
  - at efterlade mindst mulig forurening
  - at forhindre gendannelse af metan og svovlbrinte

# Tidslinje





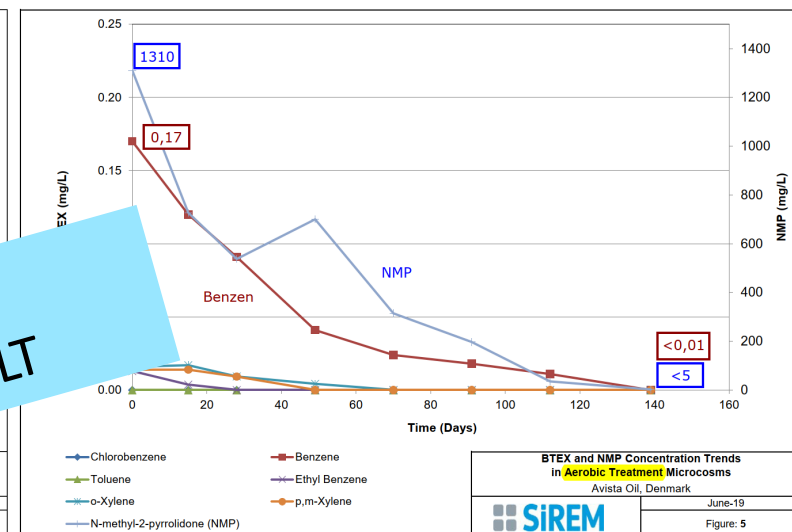
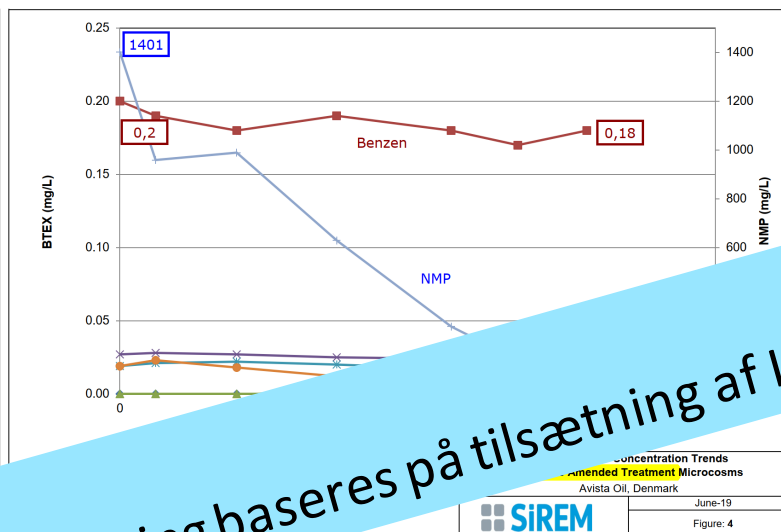
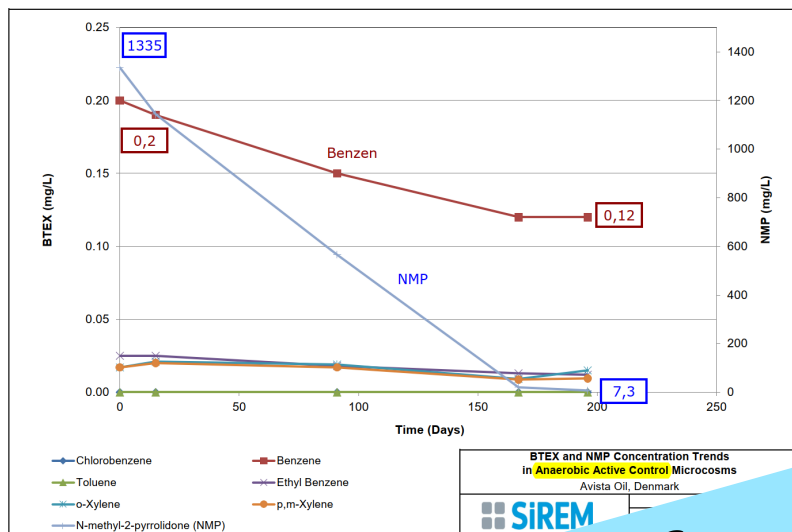
# Laboratorieforsøg

Batchforsøg i lab med jord og grundvand fra lokaliteten

- Spiked med NMP (1.000.000 µg/l) og benzen (200 µg/l)
- Elektronacceptorer:
  - Ilt
  - Nitrat
  - Sulfat
- Kontroller
  - Anaerob aktiv kontrol - naturlige forhold
  - Steril kontrol

# Laboratorieforsøg

## Resultater



**VALG:**  
In situ oprensning baseres på tilsætning af ILT

### Anaerob aktiv kontrol

- NMP kan nedbrydes under de naturlige forhold på lokaliteten, men ikke benzen

### Nitrat-tilsætning

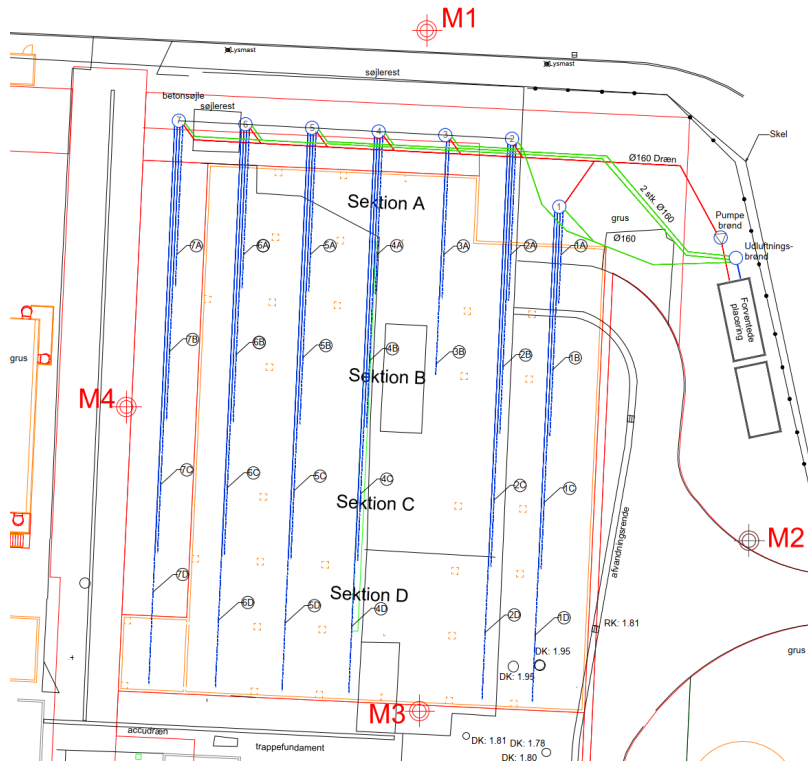
- Tilsætning af nitrat eller sulfat stimulerede nedbrydningen af NMP, men ikke af benzen

### Ilt-tilsætning

- Tilsætning af ilt stimulerede fuldstændig nedbrydning af NMP og benzen

| Halveringstid ANAC |       | Halveringstid sulfat |        | Halveringstid ilt |      |
|--------------------|-------|----------------------|--------|-------------------|------|
| NMP:               | 26 d  | NMP:                 | 27 d   | NMP:              | 15 d |
| Benzen:            | 266 d | Benzen:              | 1289 d | Benzen:           | 27 d |

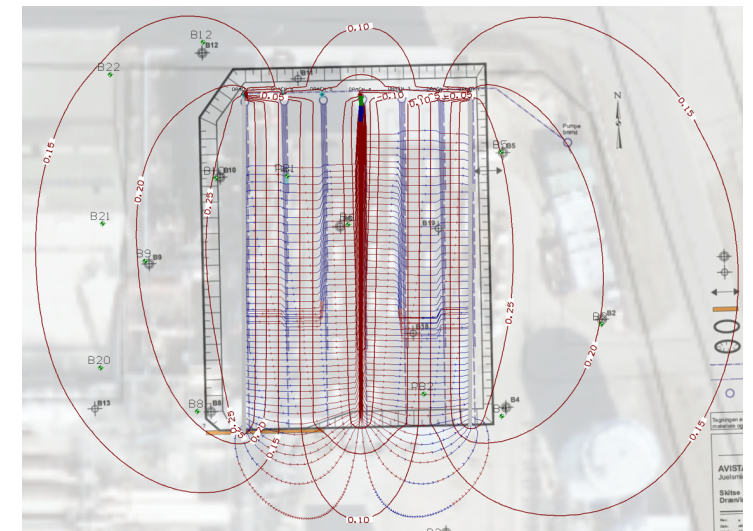
# Design af injektionssystem og driftmode



- 26 drænstrengte på 7 brønde
- Injektion eller ekstraktion fra hver streng individuelt
- Mulighed for fokuseret oprensning i delområder med restforurening

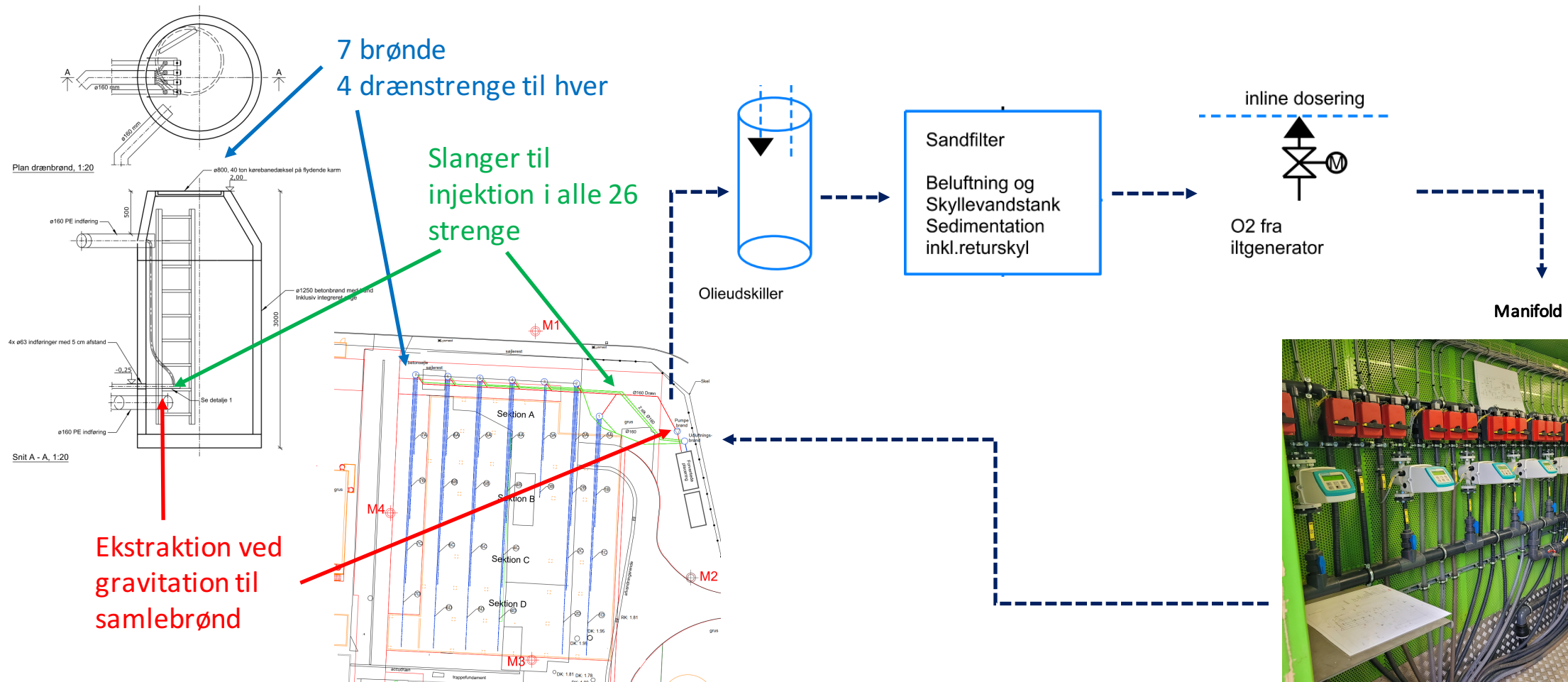
Grundvandsmodel kalibreret med data fra pumpeforsøg

- Teste relevante scenarier for injektion og ekstraktion – ift. at optimere design og fordeling af ilt i fuldskala-oprensningen
- Estimere flowrate og transporttid mellem dræn
- Vurdere risiko for spredning ud af behandlingsområdet
- Driftmode: alternerende drift med 3 konfigurationer over 14 dage





# Anlæg



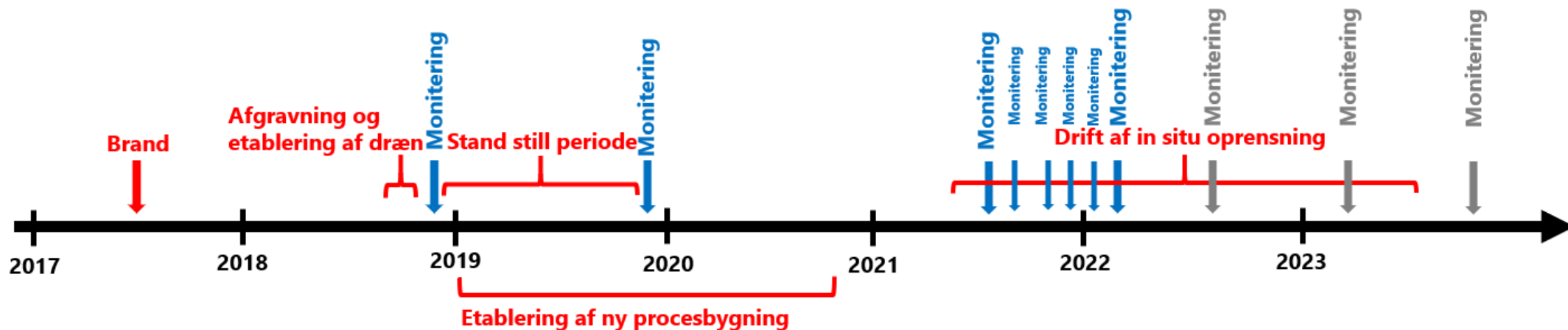
# Monitering

## Formål med monitering:

- Optimere drift ved procesmonitering via PLC
- Dokumentere oprensningens fremdrift og effekt på forureningsniveauet i grundvandet
- Dokumentere fjernelse af reducerede gasser (dannet i standstill-periode)
- Dokumentere hydraulisk kontrol – at der ikke sker spredning af forurening ud af behandlingsområdet
- Løbende at optimere oprensningen (målrette restforurening)

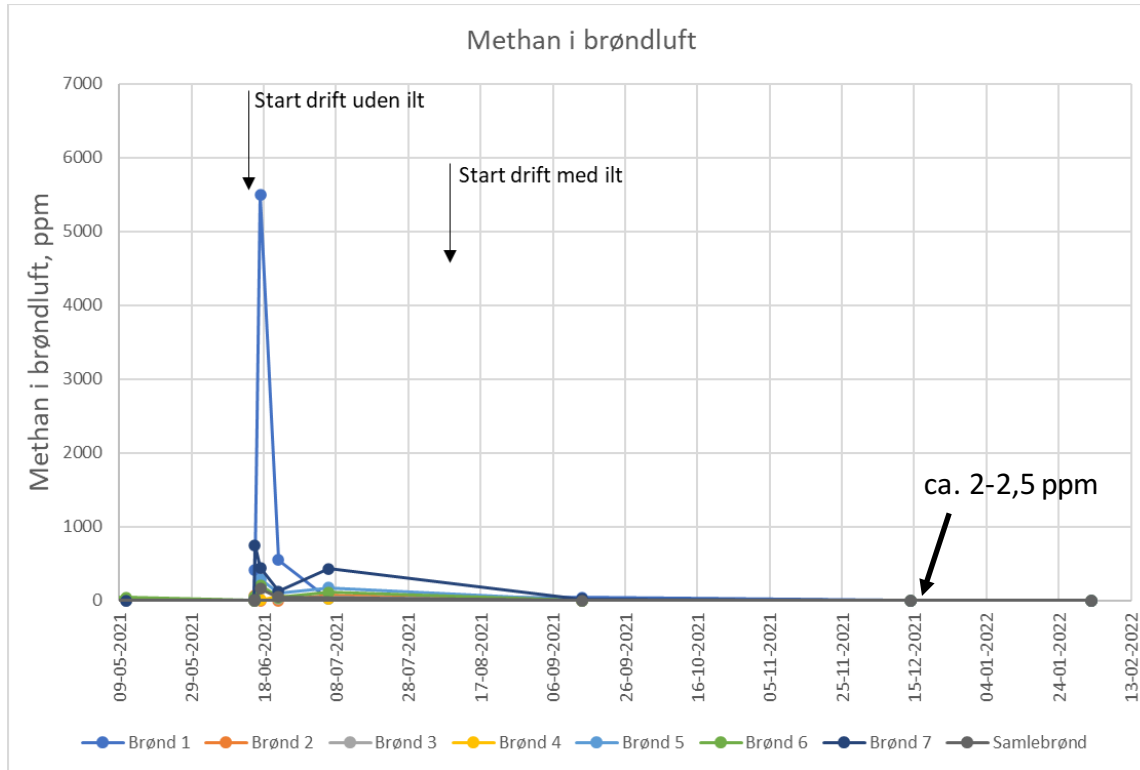
## Omfang af monitering

- Alle 26 dræn + 4 monitoringsboringer hvert ½ år og 3 mdr. efter slut
- Ekstraktionsdræn hver md i første 5 mdr. af drift
- Parametre i grundvand: NMP, BTEX, kulbrinter, feltmålinger samt redoxparametre (udvalgte runder)
- Brøndluft (methan og svovlbrinte) hver md i første 5 mdr. af drift
- Pejling af grundvandsstand



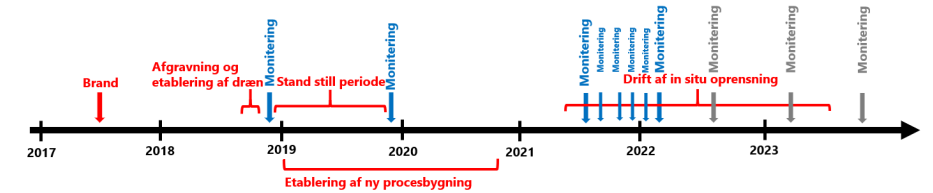
# Resultater fra 6 måneders drift

## Brøndluft og drift



## Svovlbrinte

- Lugt forsvundet fra brønde



## Ekstraktions- og injektionsmængder

- Drift 3-6 m<sup>3</sup>/t – som modelleret

## Driftmode

- Samme ekstraktionsdræn
- 3 injektionskonfigurationer
- 3 dage med ilt + 1 dag uden ilt

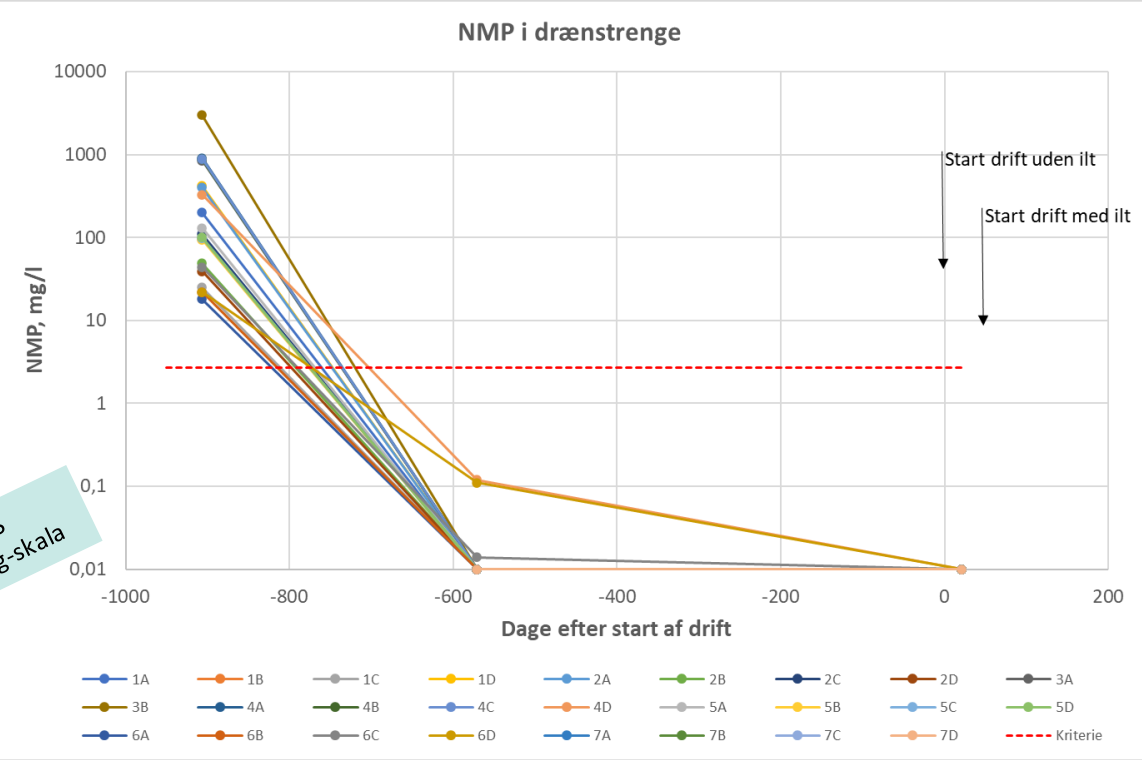
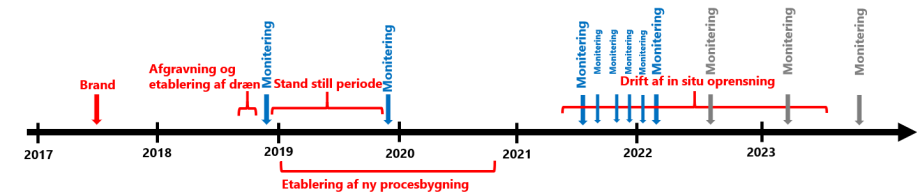
## Modtryk og injektionsflow (tilklogning)

- Lavt modtryk i injektionsstreng
- Fastholdt injektionsflow i første ½-år af drift
- Ingen tegn på tilklogning



# Resultater fra 6 måneders drift

NMP



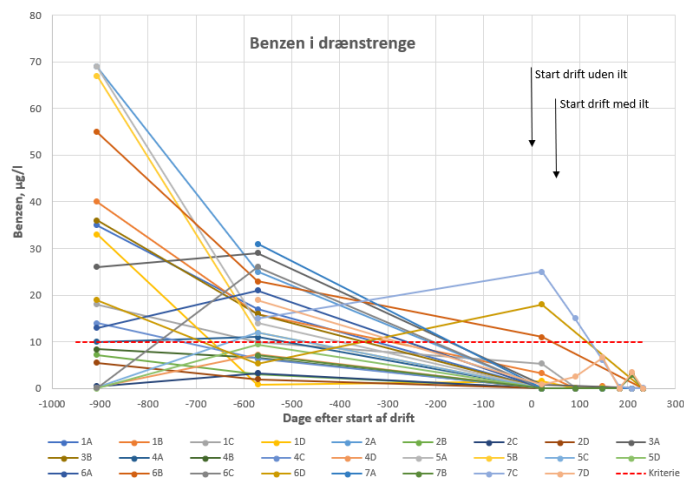
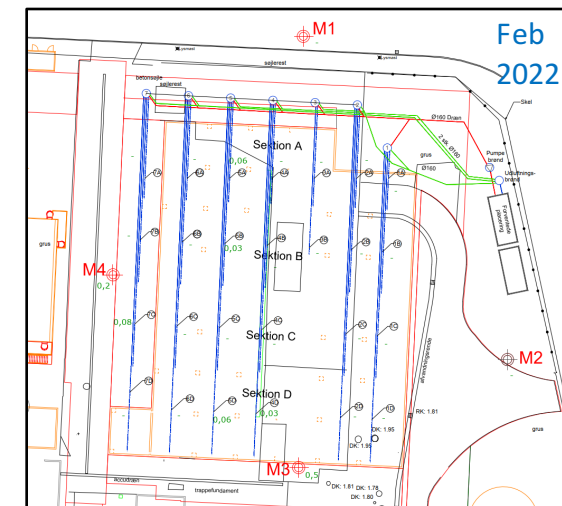
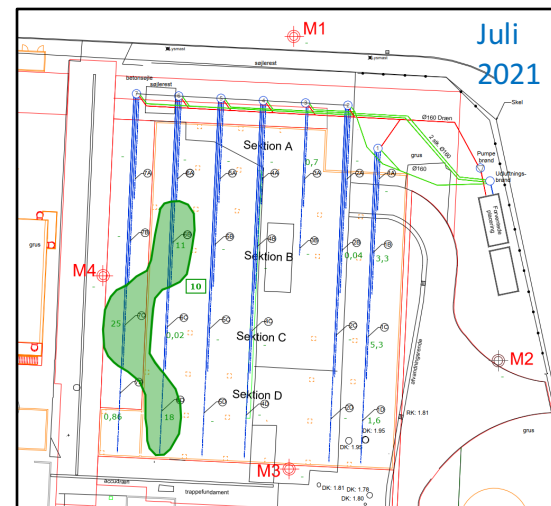
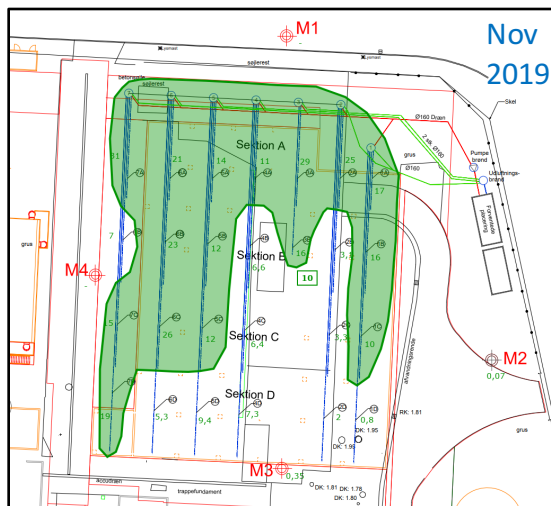
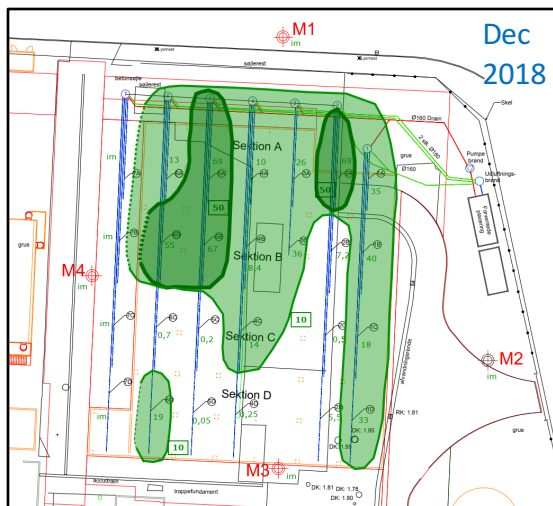
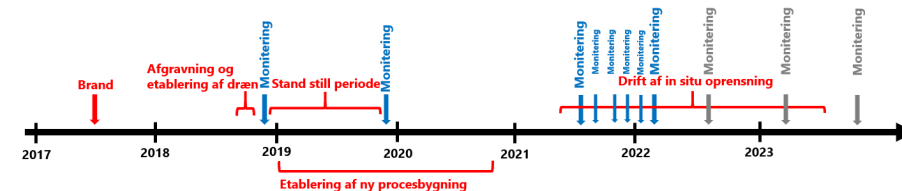
- NMP nedbrudt naturligt i stand still periode
- Naturligt anaerobe forhold

| T½ (d)                                 | Lab  | In situ |
|----------------------------------------|------|---------|
| Anaerob, uden tilsætning (stand still) | 26 d | 27 d    |

- Ingen rebound

# Resultater fra 6 måneders drift

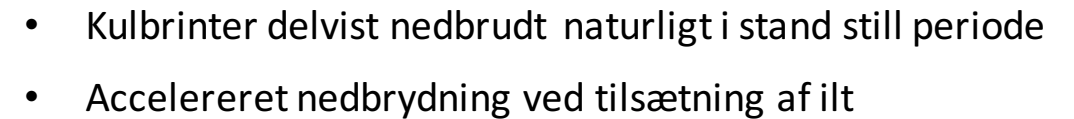
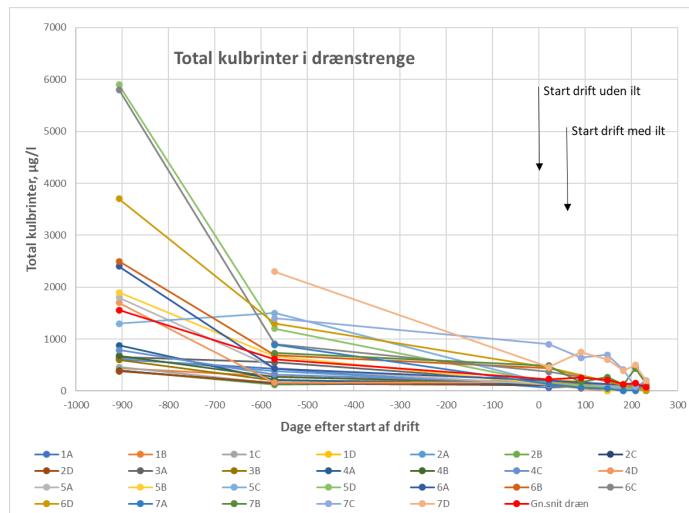
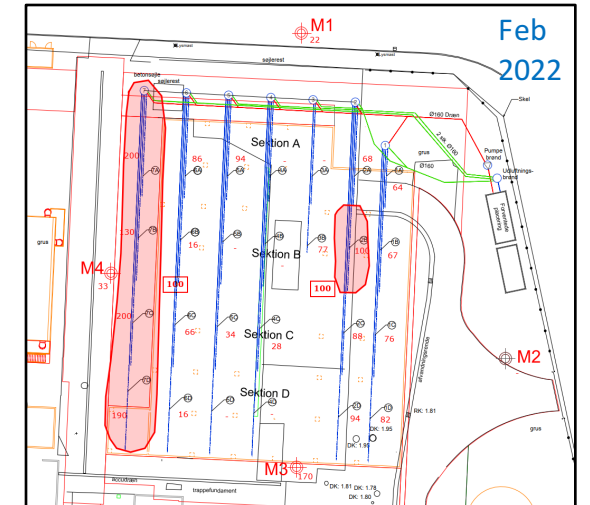
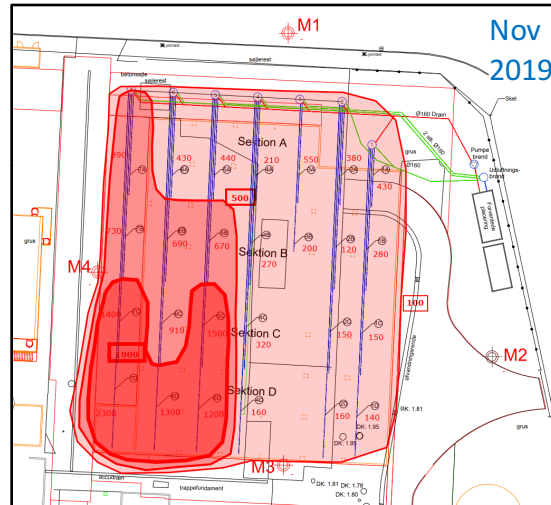
Benzen



- Benzen delvist nedbrudt naturligt i stand still periode
- Accelereret nedbrydning ved tilsætning af ilt

| T½ (d)                                 | Lab   | In situ |
|----------------------------------------|-------|---------|
| Anaerob, uden tilsætning (stand still) | 266 d | 402 d   |
| Ilt (første ½ år)                      | 27 d  | 26 d    |

Total kulbrinter



| T½ (d)                                 | Lab | In situ |
|----------------------------------------|-----|---------|
| Anaerob, uden tilsætning (stand still) | -   | 250 d   |
| Ilt (første ½ år)                      | -   | 120 d   |

# Konklusioner og lessons learned

## Valg af in situ afværgemetode:

- NMP nedbrydes hurtigt både anaerobt og aerobt
- Ilt kræves for at nedbryde benzen

## Design af injektionssystem:

- Krav fra myndigheder om oprensning inden genopbygning:
  - Hurtigt overordnet design med stor fleksibilitet
  - Hurtig etablering
  - Bedre tid til detaljeret design og valg af metode og driftmode (model, lab-forsøg etc.)
- Meget fleksibelt system, der kan tage højde for målrettet oprensning og flere design-varianter

## Drift af in situ oprensning

- Operationelt og hovedsageligt fjernstyret
- Funktionelt ift. raffinaderi i drift
- Ingen tegn på tilklogning/biofouling i dræn eller formation
  - Driftmode med rent chase water har forebygget
  - Endnu ikke behov for udsyring



# Konklusioner og lessons learned

## Oprensning

- Opløst forurening af kritiske stoffer er nedbrudt jf. kriterier:
  - NMP efter standstill-periode (ANAC)
  - Benzen efter ½ års aktiv drift med ilttilsætning
- Observerede nedbrydningsrater in situ svarer til lab-resultater
- Forurening skønnet fjernet til dato:
  - 400-500 kg NMP
  - 100-300 kg olie
- Der sker ingen spredning ud af behandlingsområdet
- Fortsat drift med ilttilsætning:
  - Fjerne mest mulig forurening
  - Fjerne letnedbrydelig del af olien – forebyggende ift. dannelse af metan og svovlbrente (sikkerhedsrisiko og lugtgener)
  - Fokuserer oprensning i mindre områder





# Tak for opmærksomheden!

Spørgsmål ???