

Kulbrinte i betonslam

Jørn Bødker

Teknologisk Institut

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 PROBLEMSTILLING	15
2 FORMOLIER	16
2.1 ANVENDELSE	16
2.2 FORBRUG	16
2.3 OLIETYPEN	17
2.3.1 Mineralolier	17
2.3.2 Vegetabiliske olier og derivater	17
2.4 FORMULERING AF FORMOLIER	18
2.4.1 Mineralolie baserede formolier	18
2.4.2 Vegetabilskbaserede formolier	19
2.4.3 Andre typer slipmidler	19
2.5 DEKLARATIONER	19
3 ANALYSEMETODER	21
3.1 ANALYSE FOR KULBRINTER	21
3.2 VEGETABILSK OLIE, FEDTSYRE OG ANDRE ORGANISKE STOFFER	21
4 KILDER TIL KULBRINTE I BETONSLAM	23
4.1 VEGETABILISKE FORMOLIER	23
4.2 MINERALOLIEBASEREDE FORMOLIER	23
4.3 SAMMENLIGNEDE ANALYSE AF EN RÆKKE FORMOLIER	23
4.4 ANDRE TILSÆTNINGSSTOFFER I BETONINDUSTRIEN	24
4.5 SMØREOLIE OG HYDRAULIKOLIE	24
5 ANALYSER AF BETONSLAM	25
5.1 VIRKSOMHED A	25
5.2 VIRKSOMHED B	25
5.3 VIRKSOMHED C	26
5.4 VIRKSOMHED D	27
6 ERFARINGER MED SUBSTITUTION AF FORMOLIE.	28
6.1 VIRKSOMHED B	28
6.2 VIRKSOMHED C	30
6.3 VIRKSOMHED D	31
6.4 VIRKSOMHED E	32

7	RENSNING AF BETONSLAM	33
7.1	PRAKTISK FORSØG	34
8	HÅNDBLIVNING AF BETONSLAM	35
8.1	TYPISK HÅNDBLIVNING	35
8.2	KORSGÅRD GRUSGRAV	35
8.3	MINDSTRUPGÅRD SORTERING & GENBRUG A/S	35
8.4	MOGENSTRUP GRUSGRAV OG GENBRUGSINDUSTRI	35
9	MYNDIGHEDERNES SAGSBEHANDLING	37
9.1	SLAMMET FORLADER BETONINDUSTRIEN	37
9.2	SLAMMET BEHANDLES PÅ EN GENBRUGSVIRKSOMHED	37
10	LABORATORIEFORSØG	38
11	UDVASKNING AF KULBRINTE FRA BETONSLAM	40
11.1	DANSK UDVIKLET UDVASKNINGSTEST	40
11.2	RESULTATER AF UDVASKNINGSTESTEN PÅ BETONSLAM	40
	11.2.1 Betonindustriens Fællesråds test	40
	11.2.2 John Ravn Christensen A/S's test	41
	11.2.3 Castrol's test	42
11.3	DISKUSSION AF UDVASKNINGSTEST	42
12	KONKLUSION	44
	BILAG	47
	Bilag A Sammenlignende analyser	
	Bilag B Analyser af udvalgte formolier og råvarer til formolier	

Forord

Denne rapport er en del af "Produktområdeprojekt vedrørende betonprodukter", som finansieres af Miljøstyrelsen. I "Produktområdeprojekt vedrørende betonprodukter" er der udarbejdet en handlingsplan over undersøgelses- og udviklingsprojekter, der skal igangsættes. Nærværende projekt om kulbrinter i betonslam er en del af denne handlingsplan.

Formålet med denne undersøgelse er at afklare, hvor kulbrinterne i betonslurry stammer fra, hvorledes forskellige kemikalier, som anvendes i betonbranchen, påvirker analysen for kulbrinteindholdet i betonslurry samt at klarlægge branchens muligheder for at reducere kulbrinteindholdet i betonslurryen.

Endvidere er det formålet at belyse problemets omfang og foreslå grænseværdier for kulbrinte i beton og betonslam til deponering på jorden.

Projektets målgruppe er især betonprocenter såvel af elementer som af færdigbeton.

Sekundær målgruppe er bygherrer til betonbyggeri.

Projektet er ansøgt af Teknologisk Institut, Betonindustriens Fællesråd og Ålborg Portland A/S og følgende virksomheder og institutioner har været repræsenteret i følgegruppen:

Teknologisk Institut	Mette Glavind
Betonindustriens Fællesråd	Poul Erik Hjorth, Betonelement-Foreningen Jacob Hougaard Hansen, Dansk Byggeri K. Bernth Eriksen, 4K-Beton A/S
Dansk Byggeri	Kjeld Almer Nielsen. Fra 1/12 2005 repræsenteret af Niels Nielsen
Aalborg Portland A/S Betonproducenter	Jesper Sand Damtoft Erik Fredborg, H+H, nu Expan A/S Gunnar Hansen, Leo Nielsen, nu Guldborgsund Elementfabrik A/S
Byggepanelet* Miljøstyrelsen	Ninkie Bendtsen, Erik K. Jørgensen A/S Inge Werther og Gert Sønderkov Hansen

* Miljøstyrelsens sekretær til at koordinere Byggepanelets projektaktiviteter

Indsamling af informationer og den største del af de kemiske analyser er udført af Teknologisk Institut, og der har i projektet været en aktiv deltagelse fra:

- Betonindustrien, som har afprøvet forskellige formolier. Der har især været gennemført et stort arbejde med projektet på følgende virksomheder:
 - Spæncom A/S
 - Betonelement A/S

- Leo Nielsen Elementfabrik A/S
- Tinglev Elementfabrik A/S

- Leverandører af formolier, som har gennemført en lang række praktiske forsøg med at udskifte mineraloliebaseret formolie med vegetabilsk baseret formolie. Der har især været gennemført et stort arbejde med formulering og test af nye formolier på følgende virksomheder:
 - Benol A/S
 - Nordisk Bygge Kemi A/S

Substitution af mineraloliebaseret formolie med vegetabilsk baseret formolie tager relativ lang tid, da man går skridtvis frem for at sikre, at betonprodukterne efter substitutionen fortsat lever op til den samme høje kvalitet som hidtil. Der er derfor endnu kun enkelte eksempler på, at virksomheder i projektet er gået fuldstændigt over til kun at anvende vegetabilskbaseret formolie.

Det er håbet, at flere virksomheder vil være i stand til at gennemføre denne substitution.

Sammenfatning og konklusioner

Ved rengøring af udstyr i betonindustrien fremkommer et affaldsprodukt i form af uhærdet betonslurry også kaldet betonslam. Dette affaldsprodukt indeholder typisk kulbrinte og ofte i koncentrationer, som myndighederne ikke kan acceptere, hvis affaldet skal bruges og deponeres frit. Myndighederne sidestiller ofte betonslam med jord og anvender ved deponering af betonslam samme grænseværdier som for jord. Den typiske grænseværdi er 100 mg/kg tørstof.

Kilder

Kulbrinte er kemiske forbindelser, der indeholder kulstof og brint og som stammer fra råolie. Kulbrinte i betonslam stammer fra følgende kilder:

- Formolier
- Smøre- og hydraulikolier
- Brændstof fra køretøjer
- Vejsnavs

Formolierne er enten mineraloliebaserede eller vegetabilskbaserede. De mineraloliebaserede formolier indeholder høje koncentrationer af kulbrinte, mens de vegetabilskbaserede formolier normalt ikke indeholder kulbrinte. De vegetabilske formolier indeholder typisk en vegetabilsk madolie blandet med en esterificeret fedtsyre og eventuel en ren fedtsyre.

I beton anvendes i dag en række organiske tilsætningsstoffer (additiver) fx plastificerende stoffer og luftindblandingsmidler. Disse stoffer er typisk højmolekylære stoffer, der ikke udvaskes fra betonslam. Kemiske analyser af en række udvalgte tilsætningsstoffer (additiver) viser, at disse ikke giver udslag i en analyse for kulbrinte. I forbindelse med de kemiske analyser der foretaget på betonslam har det ikke været muligt at genfinde spor af de anvendte betonadditiver.

Langt den væsentligste kilde til kulbrinte i betonslam er formolierne, hvorfor denne undersøgelse er koncentreret om dette emne.

Forbrug

På basis af interview med leverandører af formolier skønnes følgende forbrug i Danmark:

Forbruget af formolie pr. år:	1000 ton
Andel af mineraloliebaseret formolie:	70 %
Andel af vegetabilskbaseret formolie:	30 % (De emulgerede olier, som ofte er vegetabilskbaserede, indgår i de førnævnte 30 %)

Meget små mængder af formolie destrueres ved forbrænding eller lignende, så man må forvente, at ca. 700 tons kulbrinter tabes til miljøet årligt.

Analysemetoder

Kemisk analyse af betonslam ved hjælp af gaskromatografi med flammeionisations detektor (GC/FID) er en ofte anvendt metode til at måle kulbrinteindholdet i betonaffaldet. Denne metode medregner imidlertid ofte fejlagtigt fedtsyrer og fedtsyrestre i den samlede mængde kulbrinte. Dette betyder, at en række analyser af betonslam tidligere har vist fejlagtigt høje kulbrintekoncentrationer. Risikoen for fejlagtigt høje analyseresultater er især til stede i de tilfælde, hvor virksomhederne har anvendt vegetabilskbaseret formolie. Det anbefales derfor at anvende gaskromatografi koblet med massespektroskopi (GC/MS) som analysemetode i stedet for den traditionelle GC/FID metode. Ved hjælp af den anbefalede analysemetode er det muligt at skelne mellem kulbrinte og esterificeret fedtsyre, og på den måde sikres en korrekt bestemmelse af indholdet af kulbrinte og fedtsyre/fedtsyrestre i betonslam.

Løsningsmuligheder

Formolierne bruges såvel på blandere og transportudstyr som på selve formene. I dette projekt er der uden tekniske problemer gennemført en udskiftning af mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie på blandere og transportudstyr. Denne udskiftning har alle steder medført en kraftig reduktion af kulbrinteindholdet i betonslam fra virksomhederne.

Et par virksomheder har uden tekniske vanskeligheder gennemført en fuldstændig udskiftning af mineralbaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie. Udskiftningen har medført, at koncentrationen af kulbrinte i betonslammet fra virksomhederne er reduceret til under 100 mg/kg TS.

På grundlag af erfaringerne i dette projekt må det forventes, at en substitution af mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie vil kunne reducere kulbrinteindholdet i betonslam. Ud over denne substitution kræves der en stor påpasselighed med spild af brændstof og smørelolie og eventuelt en sideløbende udskiftning af mineraloliebaseret hydraulikolie til vegetabilskbaseret hydraulikolie.

Erfaringerne viser, at det er vanskeligt at holde forskellige typer af formolier adskilte på den enkelte virksomhed. Vælger man kun at udskifte en del af formolieforbruget med vegetabilskbaseret formolie, risikerer man let, at den mineraloliebaserede formolie alligevel i en vis grad havner i betonslammet. Bruger man mineraloliebaseret formolie i en del af produktionen, viser det sig, at denne olie af forskellige kanaler let finder vej også til den del af produktionen, hvor man anvender den vegetabilskbaserede formolie. Det må derfor anbefales, at den enkelte virksomhed forsøger at udskifte hele anvendelsen af formolie til vegetabilskbaseret formolie.

Selvom substitution af mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie i de fleste tilfælde forløber uden nævneværdige tekniske vanskeligheder, er der også enkelte eksempler på, at en substitution ikke umiddelbart er teknisk gennemførlig. I enkelte tilfælde har man haft problemer med lokal retardering (forsinkelse af hærdeprocessen) af betonen, ligesom der i enkelte tilfælde har været problemer med vandskyende betonoverflader. Der pågår imidlertid et stort udviklingsarbejde hos flere af leverandørerne af formolie til byggeriet, og hos flere betonproducenter har man i samarbejde med leverandørerne af formolie løst denne type problemer. Man må forvente, at de fleste tekniske forhindringer for en udbredt anvendelse af vegetabilsk formolie kan løses ved fx nye sammensætninger af formolien.

Vegetabilskbaserede formolier er dyrere i indkøb end de traditionelle mineraloliebaserede formolier. De aktuelle priser er naturligvis afhængige af mange parametre som fx leveret mængde m.m. Man må forvente, at omkostningerne til indkøb af formolie kan vokse med ca. 25 % ved substitution af mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie. De øgede omkostninger opvejes ofte helt eller delvis af besparelser i form af mindre efterbehandlingsarbejde og mindre omkostninger til affaldshåndtering.

Udvaskning og grænseværdier

Det er vanskeligt at måle udvaskningshastigheden af kulbrinter fra beton og betonslam. Dog tyder de forsøg, der er gennemført, at udvaskning fra hærdet beton er mindre end fra ikke-hærdet betonslam.

Usikkerheden i forbindelse med udvaskningstest af mineralolie fra betonslam bevirker, at det ikke er forsvarligt på grundlag af denne type test at foreslå grænseværdier for kulbrinte i betonslam der deponeres på jorden.

Hvis betonslam deponeres som forurenede jord, er der derfor vanskeligt at begrunde andre grænseværdier for betonslam end de, der p.t. anvendes af myndighederne for forurenede jord.

Anbefaling

På grundlag af resultaterne i dette projekt anbefales det, at:

- udskifte mineraliskbaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie i så høj grad, det er muligt.
- analysere betonslam ved hjælp af GC/MS. Herved er det muligt at skelne mellem kulbrinte og fedtsyre/fedtsyreester.

Summary and conclusions

Cleaning equipment in the concrete industry generates a waste product in the form of a concrete slurry or sludge. The waste typically contains hydrocarbons, and often in concentrations that the authorities cannot accept if the waste is to be used and deposited without any restrictions. The authorities often compare concrete sludge to soil and therefore use the same threshold values for concrete sludge as for soil when the concrete sludge is landfilled. The typical threshold value for hydrocarbon in soil is 100 mg/kg dry matter.

Sources

Hydrocarbon is a chemical substance containing only carbon and hydrogen, and the sources of hydrocarbon in concrete sludge are:

- Form-release oils
- Lubricants and hydraulic oils
- Fuel from vehicles
- Road dirt

Typically, form-release oils are either mineral-oil based and therefore contain large amounts of hydrocarbons, or they are based on vegetable oils and then contain no hydrocarbons.

The vegetable-based form oils typically consist of vegetable cooking oil mixed with a fatty acid ester and/or a free fatty acid.

A number of organic chemical additives are used in modern concrete. These compounds are typically substances with a high molecular weight, which do not leach from the concrete or concrete sludge.

Chemical analysis of a number of selected additives typically used for concrete verifies that these chemicals do not show up as hydrocarbon in the analysis for hydrocarbon.

In none of the chemical analyses carried out on samples of concrete sludge has it been possible to detect any traces of the organic additives in the concrete

Consumption

On the basis of interviews with suppliers of form-release oils, consumption in Denmark is estimated as:

Total amount of form-release oil per year: 1000 ton

Mineral-oil based: 70 %

Vegetable-oil based: 30 %

(The emulsified oils, which very often are of the vegetable-based type, are included in the above 30 %.)

Very small amounts of form-release oils are incinerated or treated in other types of waste processing plants, therefore approx. 700 tonnes of mineral oils must be expected to be lost to the environment in Denmark every year.

Chemical analysis

Chemical analysis for hydrocarbons in concrete sludge is typically carried out by means of gas chromatography with flame ionisation detector (GC/FID). The method often mistakenly includes free fatty acids and fatty acid esters in the total amount of hydrocarbons. As a consequence of this, many analyses of concrete sludge samples have shown too high hydrocarbon content. This is particularly the case if the sludge originates from plants where vegetable-based form-release oils are used. It is therefore recommended to use gas chromatography with mass spectroscopy (GC/MS) to ensure the correct identification of hydrocarbons, fatty acid esters and free fatty acids.

Solutions

Form-release oils are used on mixers and transport equipment as well as on moulds. In the present project it has, without any technical problems, been possible to substitute mineral-oil-based form-release oils with vegetable-based form-release oils on the mixers and transport equipment. This substitution has in every case resulted in extensive reductions in the hydrocarbon concentrations in the sludge from the plants.

At a couple of plants, total substitution of mineral-oil-based form-release oils with vegetable-based oils has been performed without any technical difficulties. The substitution has resulted in hydrocarbon concentration in the concrete sludge of less than 100 mg/kg dry matter.

Based on the experience in the present project, it must be expected that an extensive substitution of mineral-based form-release oil with the vegetable-based oils will extensively reduce the hydrocarbon concentrations in the sludge from the concrete producers. Beside the substitution it is also necessary to be very careful to reduce spills of fuel, lubricating oils and grease, and perhaps also include substitution of mineral-based hydraulic oils with vegetable-based hydraulic oils.

Experience from this project shows that it is difficult to keep different kinds of oils separated in the same factory. If only a part of the mineral-oil-based form-release oil is substituted with vegetable-based oil, there is a great risk that in the end the mineral-based oil will end up in the sludge, resulting in high concentrations of hydrocarbons in the sludge. It is therefore recommended to substitute all mineral-oil-based form-release oils with vegetable-based oils in the plant.

Substitution of the mineral-based form-release oils is in most cases carried out without any technical difficulties. However there are some examples from industry that substitution is rather difficult. A few cases of local retardation (delay of the hardening process) of the concrete have been observed and also some problems with water-repellent concrete surfaces have been observed. The manufactures of form-release oils are undertaking great efforts to solve these problems and in several cases the problems have been solved in cooperation between the producer of concrete and the supplier of the form-release oil.

Vegetable-based form-release oils are more expensive than the traditional mineral-based oils. Of course the actual prices depend on a number of parameters such as amount purchased. However with to-day's prices it must be expected that the direct costs related to the purchase of form-release oils could grow by approx. 25% when the mineral-based oils are substituted with

the vegetable-based oils. The additional cost is normally more or less balanced by the savings related to the management of waste and savings related to after-treatment of concrete surfaces.

Leaching and limit values

It is difficult to measure the rate of leaching of hydrocarbon from concrete and from concrete sludge. However experiments suggest that rate of leaching of hydrocarbons is slower from regular concrete than from concrete sludge.

The practical experience with testing leaching of hydrocarbon from inorganic waste materials is limited, and these test cannot justify putting forward threshold limit values for hydrocarbon in concrete sludge.

If sludge of concrete is deposited as polluted soil it is therefore difficult to justify different threshold limit values than are typically applied by the authorities for polluted soil.

Recommendations

On the basis of the results from this project it is recommended to:

- Substitute all mineral-based form-release oils with vegetable-based form-release oils as much as possible
- Carry out chemical analysis of sludge and concrete by GC/MS. This makes it possible to distinguish between hydrocarbon and fatty acid/fatty acid ester.

1 Problemstilling

I forbindelse med fremstilling af beton fremkommer der betonaffald, som er vanskeligt at genanvende direkte i produktionen.

Affaldet fremkommer i forbindelse med rengøring af blandere, transportmateriel og lignende, ligesom der kan fremkomme betonblandinger, der er i overskud eller på anden måde ikke finder anvendelse ved fremstilling af betonprodukter. Der fremkommer betonaffald ved de fleste betonproduktioner, såvel i forbindelse med fremstilling af færdigbeton som i forbindelse med fremstilling af betonelementer.

Affaldet, som dannes i forbindelse med rengøring af udstyr, fremstår som en vandig og tynd betonslurry også kaldet betonslam, som kun delvis hærder efter afdræning af vandfasen.

I betonaffaldet har man ved kemiske analyser fundet kulbrinter i mængder, som bevirker, at myndighederne ofte ikke vil acceptere, at betonslammet deponeres direkte på jorden, idet man frygter, at kulbrinte nedsiver til grundvandet.

Kulbrinter stammende typisk fra mineralolie, og består rent kemisk af en lang række forskellige forbindelser med forskellige miljømæssige og sundhedsmæssige egenskaber.

I den aerobe (ilttrige) del af jorden kan de fleste af kulbrinterne biologisk nedbrydes, men hvis olien siver ned i den anaerobe (iltfattige) del af undergrunden vil nedbrydningen forgå meget langsomt. Man kan derfor risikere, at en olieforurening kan forurene meget store mængder grundvand i en sådan grad, at vandet bliver uegnet som drikkevand.

Kulbrinterne, som findes i betonaffaldet, kan stamme fra en række kilder:

- Formolier, som anvendes til indsmøring af såvel blandere som transportudstyr efter den daglige rengøring. Indsmøringen forhindrer, at beton binder fast på udstyret.
- Rester af smøremidler fra lejer, motorer m.m.
- Rester af hydraulikolie.
- Vejsnavs, som hæfter på lastvogne og derefter vaskes af ved den daglige rengøring.

Formålet med denne undersøgelse er at afklare, hvor kulbrinterne i betonslurry stammer fra, hvorledes forskellige kemikalier, som anvendes i betonbranchen, påvirker analysen for kulbrinteindholdet i betonslurry samt at klarlægge branchens muligheder for at reducere kulbrinteindholdet i betonslurryen.

Endvidere er det formålet at belyse problemets omfang og foreslå grænseværdier for kulbrinte i beton og betonslam til deponering på jorden.

2 Formolier

2.1 Anvendelse

Formolierne anvendes fortrinsvis til:

- Indsmøring af forme
- Indsmøring af maskiner efter rengøring

På færdigbetonfabrikkerne bruger man kun olien med det formål at indsmøre blandere og transportmateriel efter rengøring. En del (formodentlig kun en mindre del) af olien vil havne i betonslammet i forbindelse med den næste rengøring. Den del af formolien, der ikke er blevet "slidt af" og overført til produktet i forbindelse med dagens produktion, vil blive vasket af og dermed overført til slambassinet.

På betonelementfabrikkerne bruger man formolie til begge de ovenfor nævnte formål. På de fleste fabrikker sker der imidlertid typisk hverken afvaskning af forme eller af de færdige betonelementer med vand. Formene tørrenses derimod med klude og skrabere, således at olien fra formene ikke havner i slammet, men derimod i det tørre affald fra formrensningen. Den største del af olien må dog forventes at blive optaget i det færdige betonemne.

Der er dog enkelte eksempler på, at man blander det tørre affald fra afrensning af forme med slammet fra rengøring af blandere og transportudstyr, hvilket så alligevel betyder, at betonslammet forurenes med formolie fra formene.

2.2 Forbrug

Det er vanskeligt at estimere hvor meget formolie til betonfremstilling, der sælges i Danmark.

De enkelte leverandører er af forretningsmæssige årsager meget uvillige til at fortælle, hvor stort salg af formolie de har.

I forbindelse med interview med nøglepersoner i branchen er disse blevet bedt om at gætte på det samlede forbrug. Ud fra disse begrundede gæt er følgende forbrugsmønster estimeret:

Samlet salg i Danmark pr. år: 1000 tons

Andel af vegetabilskbaseret formolie: 30 %

Andel af mineraloliebaseret formolie: 70 %

De emulgerede olier, som ofte er vegetabilskbaserede, indgår i de førnævnte 30 %.

Betonelementfabrikkerne aftager langt den største del af formolien. Byggepladserne anvender en mindre del, men bruger typisk større mængde pr. kvadratmeter.

I den Europæiske Union (før udvidelsen) bruges i størrelsesorden 80.000 tons formolie pr. år, hvilket skulle udgøre helt op til 25 % af al den mineralolie, der tabes på årsbasis (Application of vegetable-oil based Concrete Mould release Agents (VERA's) at Construction Sites and in Precast Concrete Factories, februar 1999).

2.3 Olietyper

Der findes en række forskellige typer formolier på markedet. De kan typisk opdeles i mineralolier og i vegetabiliske olier eller rettere olier på vegetabilisk grundlag.

2.3.1 Mineralolier

Mineralolier stammer fra raffinering af råolie. Olierne består af kulbrinter med typisk kædelængder på under 35 kulstofatomer. Olien beskrives ofte af leverandørerne som en raffineret paraffinolie.

Disse olier er typisk renset for aromatiske kulbrinter, og de har derfor et meget lavt aromatindhold.

2.3.2 Vegetabiliske olier og derivater

2.3.2.1 Vegetabilisk olie

Vegetabiliske olier stammer fra planter og er typisk rapsolie, sojaolie eller palmeolie. Disse olier består lige som animalsk fedt af triglycerider. Det vil sige, at olien består af en glycerinrygrad, hvorpå der er hæftet tre fedtsyrer.

Fedtsyrerne kan have forskellige længder, og nogle kan være delvis umættede - det vil sige kan have en eller flere dobbeltbindinger.

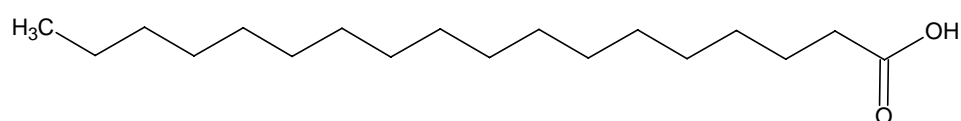
I formolie har de vegetabiliske olier samme funktion som mineralolierne nemlig at bære de øvrige ingredienser og at skille beton og form ved de fysiske/kemiske egenskaber.

2.3.2.2 Fedtsyrer

Vegetabiliske olier og animalsk fedt kan hydrolyseres (forsæbes) ved kogning med en stærk base. Derved spaltes olien eller fedtet, og fedtsyrerne frigøres som frie fedtsyrer.

Typiske fedtsyrer er stearinsyre og palmitinsyre, som kendes fra de fleste fedtstoffer. Stearinsyre og palmitinsyre udgør således ca. en tredjedel af fedtsyreindholdet i mælkefedt, svinefedt og oksefedt.

Stearinsyre og palmitinsyre er mættede fedtsyrer, som ikke indeholder dobbeltbindinger. I figur 2.1 er vist formelen for stearinsyre.



Figur 2.1 Formel for stearinsyre

I de fleste planteolier, som fx rapsolie, indeholder fedtsyrerne en eller flere dobbeltbindinger – de såkaldt umættede fedtsyrer. Mere end halvdelen af fedtsyrerne i rapsolie er oliesyre, som er en fedtsyre med 18 kulstofatomer og en enkelt dobbeltbinding.

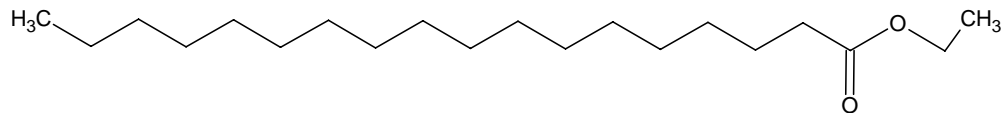
2.3.2.3 Esterificeret planteolie

Rene frie fedtsyrer har et relativt højt smeltepunkt (fx smelter stearinsyre ved 69,3°C), hvilket betyder, at de er faste ved stuetemperatur og derfor er vanskelige at bruge som formolie.

Smeltepunktet og viskositeten kan imidlertid reduceres kraftigt ved en esterificering.

Ved en esterificering med en alkohol fx ethanol falder smeltepunktet i forhold til den frie fedtsyre. For eksempel er smeltepunktet for ethylstearat 33-35°C sammenlignet med de ovenfor nævnte 69,3°C for den frie fedtsyre.

I figur 2.2 er vist formelen for ethylstearat.



Figur 2.2 Formel for ethylstearat

Esterificeret planteolie og især esterificeret rapsolie er meget anvendt som "biodiesel", og det er derfor et relativt billigt produkt, der produceres i relativt store mængder.

2.4 Formulering af formolier

Den praktiske sammensætning af formolier er fabrikanternes hemmelighed. På grundlag af en række kemiske analyser af udvalgte produkter samt samtaler med en række leverandører af formolier er det dog blevet klart, at langt de fleste produkter består af blandinger af ovenstående olietyper og derivater.

2.4.1 Mineralolie baserede formolier

De mineralske olier består som oftest af rene olier eventuelt tilsat en rustinhibitor og eventuelt en mindre mængde fedtsyre. Som regel er mineralolierne, der anvendes i formolie, kulbrinter med et meget lavt aromatindhold.

Formålet med mineralolien i formolie er at være bærer af de øvrige komponenter og at skille betonen fra formen ved den hydrofobe effekt af olie i forhold til vand.

Fedtsyrerne reagerer med calciumioner i cementen og danner herved kalksæber på overfladen af betonen. De fysiske slipegenskaber af formolien bliver kemisk forstærket ved denne reaktion mellem fedtsyre og calcium.

2.4.2 Vegetabilskbaserede formolier

De vegetabilskbaserede formolier består typisk hovedsagelig af blandinger af rene planteolier (triglycerider), esterificerede fedtsyrer fra planteolier og frie fedtsyrer. Blandingsforholdet kan gå fra helt ren planteolie (triglycerider) til overvejende esterificeret planteolie.

Der er imidlertid også eksempler på, at vegetabiliske olier er blandet med lavviskose mineralolier (kulbrinter). Formålet med denne iblanding af mineralolie er sandsynligvis at reducere viskositeten af det færdige produkt.

I enkelte vandholdige formolier, der foreligger som emulsioner, er der tilsyneladende tilsat syntetiske tensider, som også kendes fra rengøringsmidler. Effekten af tensiderne er først og fremmest at stabilisere emulsionen således, at den ikke skiller ved henstand.

2.4.3 Andre typer slipmidler

Ud over formolier og slipmidler på basis af mineralsk eller vegetabilsk olie er der også på markedet produkter, som det er vanskeligt at klassificere under disse kategorier.

Til anvendelse på transportudstyr (blandere, betonkanoner, vanger, transportbånd) findes der på markedet et slipmiddel, som ifølge leverandøren består af sukkerforbindelser tilsat korrosionsinhibitor og overfladeaktive stoffer. Dette produkt kan ikke anvendes som formolie, idet det virker ved at retardere cementafhærdningen. Denne effekt kan udnyttes i forbindelse med indsmøring af udstyr, således at rengøring af udstyret bliver lettere.

På markedet er også kommet et relativt nyt produkt, som ifølge leverandøren består næsten udelukkende af en forsæbet fedtsyre, og som derfor heller ikke indeholder kulbrinte.

2.5 Deklarationer

På praktisk talt alle de formolier, der sælges i Danmark, har leverandørerne et tilhørende produktdatablad og sikkerhedsdatablad, hvor olien og de nødvendige sikkerhedsforanstaltninger er nærmere beskrevet.

Det kan imidlertid være vanskeligt ud fra databladet at afgøre, hvilken type olie der er tale om. Ikke alle leverandører af mineraloliebaserede formolier skriver dette på en let forståelig måde. Tværtimod er der eksempler på, at leverandører af næsten ren mineralolie beskriver deres produkt som "bionedbrydeligt", hvilket kan forlede en til at tro, at der er tale om en vegetabilsk olie.

Tilsvarende beskriver nogle leverandører deres formolie som mineralolie af medicinsk kvalitet, hvilket ligeledes kan forlede en til at tro, at man problemfrit kan blande det i betonslam.

Ifølge bekendtgørelse nr. 329 af 16. maj 2002 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter § 41, stk. 2, er det ikke tilladt at anprise et kemisk produkt med udsagn, der er egnet til at give brugeren den opfattelse, at stoffet eller produktet ikke indebærer risiko for mennesker og/eller natur.

Der er næppe nogen tvivl om, at de leverandører, der beskriver deres produkt som værende "bionedbrydeligt", har ret heri. Formolierne på mineralolie basis kan sandsynligvis nedbrydes af mikroorganismer under aerobe (iltrige) forhold. Men der er på grund af cementens alkalinitet ikke megen biologi i betonslam, og nogle af de olier, som beskrives som "bionedbrydelige", indeholder høje koncentrationer af kulbrinte, som vil blive detekteret i forbindelse med en analyse af betonslam for kulbrinteindhold.

Også mineralolie af medicinsk kvalitet indeholder høje koncentrationer af kulbrinte, som vil blive detekteret i forbindelse med en analyse af betonslam for kulbrinteindhold.

3 Analysemetoder

3.1 Analyse for kulbrinter

Prøver af betonslam bliver på de fleste danske miljølaboratorier analyseret for kulbrinter efter samme metode, som man på laboratorierne anvender til analyse af forurenede jord for kulbrinter i forbindelse med spild af mineralolieprodukter.

Den mest anvendte metode er gaskromatografi med Flammeionisationsdetektor (GC/FID) eller gaskromatografi med Massespektrometri (GC/MS).

Metoderne går i korthed ud på, at en jord- eller slamprøve ekstraheres med et flygtigt organisk opløsningsmiddel. Ekstraktet injiceres på en gaskromatograf, og de organiske komponenter detekteres enten ved hjælp af flammeionisationsdetektor eller ved massespektroskop.

Der anvendes forskellige ekstraktionsmidler. Der kan fx anvendes pentan, dichlormetan eller en blanding af dichlormethan og acetone som ekstraktionsmiddel.

Mængden af kulbrinte i jord eller betonslam angives typisk som kulbrinte i følgende intervaller: C5 - C10, C10 - C25 og C25- C35. Koncentrationen af kulbrinte beregnes ud fra en integration af signalet mellem bestemte retentionstider. Det betyder, at alle organiske stoffer med retentionstider som typiske kulbrinter med de ovenfor angivne kulstofkæder kan indgå i resultatet for kulbrinter.

Når man udfører analyse på jordprøver ved hjælp af GC/FID, vil man typisk se en stor "bule" i kromatogrammet, som repræsenterer en lang række stoffer, der ikke nærmere kan identificeres. (Unresolved Complex Matter, UCM). Disse stoffer medregnes ofte som "kulbrinte", selvom de kan dække over andre stoffer.

Når man anvender massespektroskop som detektor, er det imidlertid muligt at identificere nogle enkelte komponenter, som ikke er kulbrinter. I afrapporteringen af kulbrinteindholdet kan man derfor holde disse komponenter ude af det samlede resultat.

3.2 Vegetabilsk olie, fedtsyre og andre organiske stoffer

Man kan opstille følgende forudsætninger for, at en given kemisk forbindelse vil blive detekteret og registreret som "kulbrinte" i en traditionel gaskromatograf/flammeionisationsanalyse, som anvendes til analyse af olieforurenede jord:

- Stoffet skal kunne ekstraheres med opløsningsmidlet.
- Stoffet skal kunne fordampe og kromatograferes.

Disse forudsætninger ekskluderer en række organiske forbindelser som fx sukkerstoffer, cellulose, polymerer og andre stoffer med høj molekylvægt.

Den gaskromatografiske metode vil heller ikke detektere vegetabiliske olier af typen triglycerider som fx rapsolie og palmeolie.

Andre stoffer som de frie fedtsyrer og esterificerede fedtsyrer vil derimod kunne give udslag ved en GC/FID analyse for kulbrinte.

Mange af de tilsætningsstoffer, som anvendes til beton (plastificerende og suberplastificerende stoffer), er baseret på polymerer fx polyetherester eller sulfoneret lignin. Disse stoffer må forventes ikke at give interferens i forbindelse med analysen af kulbrinter.

I kompost og jord med højt organisk indhold finder man ved traditionel GC/FID analyse ofte spor af "kulbrinte", som formodentlig ikke kan tilskrives kulbrinte stammende fra mineralolie, men som repræsenterer naturligt forekommende organiske nedbrydningsprodukter.

4 Kilder til kulbrinte i betonslam

For at afklare hvorledes de forskellige formolier og additiver i betonfabrikationen opfører sig i en analyse for "kulbrinte", er der gennemført GC/MS analyser af en række udvalgte formolier. Der er analyseret for såvel vegetabilskbaserede formolier som mineraloliebaserede formolier. Desuden er der gennemført analyser af nogle af de rene råvarer, som i dag anvendes især i forbindelse med formulering af vegetabilskbaserede formolier.

Analyserne er udført på Teknologisk Institut, og en gennemgang af de enkelte produkter finder man i bilag B.

4.1 Vegetabiliske formolier

På nær en enkelt er der ingen af de vegetabilskbaserede formolier, der er undersøgt, som indeholder kulbrinte. I en enkelt olieprøve viser en GC/MS analyse af olien, at olien indeholder små mængder mineralsk olie. Indholdet af kulbrinte er i størrelsesorden 3%. Resten af produktet er sandsynligvis vegetabilsk olie.

I alle de øvrige olier, der er på vegetabilsk basis, ser man ved analyserne kun indholdet af fedtsyre eller esterificeret fedtsyre. Resten af produkterne, som sandsynligvis er ren planteolie og/eller vand, giver intet udslag i GC-analyserne.

For at dokumentere egenskaberne af de vegetabiliske olier, fedtsyrer og fedtsyreestre i forbindelse med en traditionel gaskromatografisk analyse for kulbrinter er der gennemført en serie analyser af råvarerne til de vegetabilskbaserede olier. Resultaterne kan ses i bilag B.

Som forventet giver den rene rapsolie intet udslag ved en gaskromatografisk analyse. Derimod er det muligt at detektere såvel fedtsyrer som fedtsyreestre. Man ser endvidere, at fedtsyrer og fedtsyreestre let kan forveksles med kulbrinte i forbindelse med en GC/FID analyse.

4.2 Mineraloliebaserede formolier

GC/MS analysen af et udvalg af mineraloliebaserede formolier (se bilag B) viser tydeligt, at disse typisk består af hovedsagelig en mineraloliebaseret kulbrinte eventuelt tilsat mindre mængder additiver.

4.3 Sammenlignede analyse af en række formolier

Spæncom A/S har i august 2000 ladet 5 udvalgte formolier analysere for kulbrinte. Resultaterne ses i bilag B.

Der er analyseret både mineraloliebaserede formolier og vegetabilskbaserede formolier, og der er fundet "kulbrinter" i alle formolierne. Langt de højeste koncentrationer finder man i de olier, der af producenten er opgivet at være mineraloliebaserede, men også i de vegetabilskbaserede olier finder man "kulbrinter".

På grundlag af det kendskab, der i dette projekt er opnået omkring formolierne, må man forvente, at der her sandsynligvis er tale om, at fedtsyre og fedtsyrestre fejlagtigt er medregnet som kulbrinter. Det viser sig dog, at et enkelt produkt, som er fortrinsvis på vegetabilsk basis, faktisk indeholder en lille mængde mineralsk kulbrinte.

4.4 Andre tilsætningsstoffer i betonindustrien

Disse additiver er typisk polymere stoffer med meget lave damptryk, som derfor ikke vil kunne indgå i den gaskromatografiske analyse for kulbrinte. For at sikre at stofferne ikke alligevel medvirker til at give et "falsk positivt" udslag for kulbrinte, er der analyseret et mindre udvalg af produkter:

- Sika ViscoCrete-22 (VP), som er et superplastificerende tilsætningsstof.
- Sika Rapid-2, som er et afbindings- og hærdningsaccelererende tilsætningsstof.
- SikaAer-15b, som er et luftindblandende tilsætningsstof.

Der er ikke i nogen af ovenstående produkter fundet nævneværdige mængder (maks. 2 mg/g) af stoffer, der kan gaskromatograferes under de vilkår, som anvendes i forbindelse med analyse for kulbrinter i betonslam.

4.5 Smøreolie og hydraulikolie

Næsten al smøreolie og hovedparten af den hydraulikolie, der anvendes i dag, er mineraloliebaseret. Hvis man spilder denne type olie, og spildet havner i betonslammet, vil det resultere i forhøjede kulbrintekoncentrationer. Det er umuligt eller meget vanskeligt ved hjælp af kemiske analyser at skelne brændstof og smøreolier fra mineraloliebaserede formolier.

Der er imidlertid også udviklet hydraulikolier og kædeolier på vegetabilsk basis, og det må forventes, at disse olier i betonslam vil bindes meget kraftigt til slammet. Under alle omstændigheder vil den type olie ikke udgøre noget nævneværdigt miljøproblem.

Det kan til illustration af problemstillingen nævnes, at Skov- og Naturstyrelsen for at undgå forurening i skoven kræver, at alle skovmaskiner skal benytte biologisk nedbrydelige hydraulikolier, som kan være vegetabilske eller på esterbasis. Tilsvarende skal alle motorsave benytte biologisk nedbrydelige kædeolier, som kan være vegetabilske eller på esterbasis.

5 Analyser af betonslam

På en række virksomheder er der udtaget prøver af betonslam og formolie. Disse prøver er analyseret ved hjælp af GC/MS for at afgøre, om indholdet af kulbrinte skyldes anvendelse af formolie, og om der er mulighed for at reducere kulbrinteindholdet ved at skifte formolie.

5.1 Virksomhed A

Virksomhed A er et anlæg til fremstilling af færdigbeton. Der er ingen elementproduktion på virksomheden. Formolie anvendes udelukkende til at indsmøre blandere og andet udstyr efter den daglige rengøring.

Formolien, der anvendes, er Emulfix A light, som er en vegetabilskbaseret olie uden kulbrinte. Emulfix A er en emulsion.

I en slamprøve udtaget august 2003 og analyseret ved hjælp af GC/MS af Teknologisk Institut er der ikke fundet kulbrinte (detektionsgrænse 20 mg/kg tørstof). Der er identificeret to organiske stoffer, som også genfindes i formolien. Stofferne er med stor sandsynlighed fedtsyrer eller fedtsyreestre, og de er fundet i koncentrationer på ca. 1,2 henholdsvis 1,6 mg/kg TS.

Tidligere er der på den samme virksomhed udtaget prøver, som er analyseret af Højvang Miljølaboratorium ved hjælp af GC/FID. Disse har vist stærkt varierende resultater, og kulbrinteindholdet er afrapporteret fra 73 til 620 mg/kg TS.

Betonslammet fra virksomheden placeres i en plansilo til afvanding før bortkørsel, og i forbindelse med at endevæggen i denne silo blev fjernet, var det muligt rent visuelt at se en stor inhomogenitet i materialet. Denne inhomogenitet gør det vanskeligt at udtage en repræsentativ prøve og kan være en medvirkende forklaring på de stærkt svingende kulbrintekoncentrationer, der er målt i materialet.

5.2 Virksomhed B

Virksomhed B er et anlæg til fremstilling af betonelementer.

På selve formene anvendes en mineraloliebaseret olie, mens der til indsmøring af blandere og transportmateriale anvendes en vegetabilsk formolie. Formene rengøres ikke med vand, og virksomheden udfolder store anstrengelser for ikke at forurene betonslammet med den mineraloliebaserede formolie.

Analyser af den vegetabilske formolie, som anvendes på blandemaskiner m.m. viser imidlertid, at også denne olie indeholder små mængder af mineralolie. Det besluttes derfor at ophøre med at anvende denne formolie. Olien, som anvendes til blanderen, udskiftes til Vega L, som er en vandfri ikke-emulgeret olie, der er helt uden kulbrinte.

Der er udtaget en række prøver af betonslammet til analyse både før og efter udskiftningen af olien på blander m.m. Før udskiftning af olien målte Teknologisk Institut ved hjælp af GC/MS på et diklormetaneekstrakt et indhold af kulbrinte på 215 mg/kg tørstof.

Prøven af betonslam, som blev udtaget efter skift af formolie på blander m.m., blev analyseret på to forskellige laboratorier med vidt forskellige resultater (se bilag A). Disse resultater efterlader et noget uklart billede, og man kan næppe fuldstændigt udelukke analysefejl. Ligeledes er det muligt, at slamprøven "ældes", og at formolien derved utilgængelig for ekstraktion og analyse.

Selvom analyseresultaterne er vanskelige at tolke, er der dog ingen tvivl om, at koncentrationen af kulbrinte i slammets umiddelbart efter skift af formolie har været lavt og sandsynligvis under 100 mg/kg tørstof.

Selvom betonvirksomheden forsøger at undgå, at den mineralske formolie havner i betonslammet, er dette i praksis meget vanskeligt. De to typer olier opbevares umiddelbart ved siden af hinanden, og begge typer bruges over store områder på virksomheden. Det er derfor nærliggende at forvente, at den særlige påpasselighed, der har været udvist med hensyn til at holde olierne adskilt i forbindelse med forsøg med udskiftning af olie, har været medvirkende til den lave koncentration, der er fundet i betonslammet. Endelig har den øgede opmærksomhed, som man har udvist i forbindelse med forsøget, muligvis medført, at forureningen af slammets mineraloliebaseret smørelie og fedt fra blandere og køretøjer er blevet reduceret.

Man har derfor på virksomheden fortsat bestræbelserne på at udskifte mineralsk formolie med vegetabilskbaseret formolie også på selve formene, og selvom udskiftningen ikke er fuldstændig gennemført, viser analyser stadig lave koncentrationer af kulbrinte i slammets. For eksempel viser analyser (GC/MS på pentanekstrakt udført af Teknologisk Institut) af slam udtaget i februar og marts 2004 et kulbrinteindhold på henholdsvis 110 og 85 mg pr. kg tørstof. Hertil kommer henholdsvis ca. 17 og 24 mg/kg TS fedtsyreester.

5.3 Virksomhed C

Virksomhed C er en elementfabrik, hvor der fremstilles såvel vægelementer som dækelementer.

Der anvendes en mineraloliebaseret formolie over hele virksomheden til såvel blandere som forme. I forbindelse med fremstilling af dækelementer bruges der vand på formen. Overskudsvandet fra formen, som ud fra en visuel vurdering indeholder relativt høje koncentrationer af mineralolie, løber til betonslambassinet.

Efter afhærdning af dækelementerne saves disse ud i de ønskede længder. Dette savearbejde genererer en del finkornet slam, som er meget olieholdigt, og som ender i slambassinene.

Der er i forbindelse med nærværende projekt udtaget og analyseret to slamprøver fra virksomheden. Prøverne er analyseret af Teknologisk Institut, og der er fundet 16.000 henholdsvis 4.500 mg kulbrinte pr. kg tørstof.

5.4 Virksomhed D

Virksomhed D er en mindre elementfabrik, som især fremstiller vægelementer.

Der anvendes en mineraloliebaseret formolie til blandere og transportudstyr, mens der anvendes en vegetabilsk formolie til formene.

En betonslamprøve er analyseret af Teknologisk Institut, og den viser et indhold af kulbrinte på 406 mg/kg TS.

Det har ikke i slammet været muligt at genfinde vegetabiliske olier, fedtsyrer eller fedtsyreester fra den vegetabiliske formolie.

Virksomheden skiftede herefter formolie, således at der på såvel forme som på blandere m.m. anvendes vegetabilskbaseret formolie. Der er på denne virksomhed tale om formolier på emulsionsbasis, således at der på formene anvendes Emulfix LL og på blandere m.m. anvendes Emulfix A.

Efter skift af olie til vegetabilskbaseret formolie er der på ny udtaget prøver af slammet, som er analyseret af Teknologisk Institut (GC/MS på pentanekstrakt). Kulbrinteindholdet i slammet målt til 56 mg/kg. Hertil kommer 5 mg/kg fedtsyreester.

Samtidigt med indsamling af den ovenfor nævnte slamprøve blev der udtaget en prøve af den formolie, der anvendes på blander m.m. Prøven blev udtaget direkte fra en af de sprøjter, som bruges ved blandestationen. Efterfølgende kemiske analyser viser, at formolie indeholder ca. 20% af den tidligere anvendte formolie, som er på mineralolie basis. Dette skyldes sandsynligvis, at pumpesystemet for formolie indeholder et relativt stort "dødvolumen", som medfører, at der går relativ lang tid, fra man skifter formolie, til systemet er skyllet fuldstændigt igennem.

6 Erfaringer med substitution af formolie.

En række nøglepersoner på danske elementfabrikker er blevet interviewet med henblik på at samle erfaringer såvel positive som negative i forbindelse med et skifte fra mineraloliebaseret formolie til en vegetabilskbaseret formolie.

Indledningsvis skal det nævnes, at der er stor uvilje mod at udskifte formolie. Der er udmærkede, tekniske erfaringer med de traditionelle mineraloliebaserede formolier, og der er på virksomhederne stor bekymring for, at et skifte skal medføre en række uforudsete vanskeligheder.

Der er ligeledes eksempler på, at når der af en eller anden ukendt årsag opstår problemer med betonens overflade, skifter man hurtigt tilbage til den mineraloliebaserede formolie, for på den måde at eliminere usikkerheden om, hvorvidt problemerne eventuelt kunne skyldes formolien.

Erfaringerne er til en vis grad modstridende. På en virksomhed mener man, at betonoverfladerne bliver pænere efter substitution af mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret olie, mens man på en anden virksomhed mener, at overfladerne bliver mindre pæne. På en virksomhed har man muligvis observeret en vis retardering i overfladen, mens man på andre virksomheder ikke har denne type problemer. Denne relativt subjektive vurdering har på en virksomhed givet sig udslag i, at to personer, som udfører samme type arbejde (filsning), har fuldstændig modsatte opfattelser af, hvorvidt substitutionen har været til fordel eller til ulempe for kvaliteten af det færdige produkt.

6.1 Virksomhed B

Denne virksomhed er en relativ stor elementfabrik, der fremstiller mange forskellige typer elementer, herunder huldæk og vægelementer.

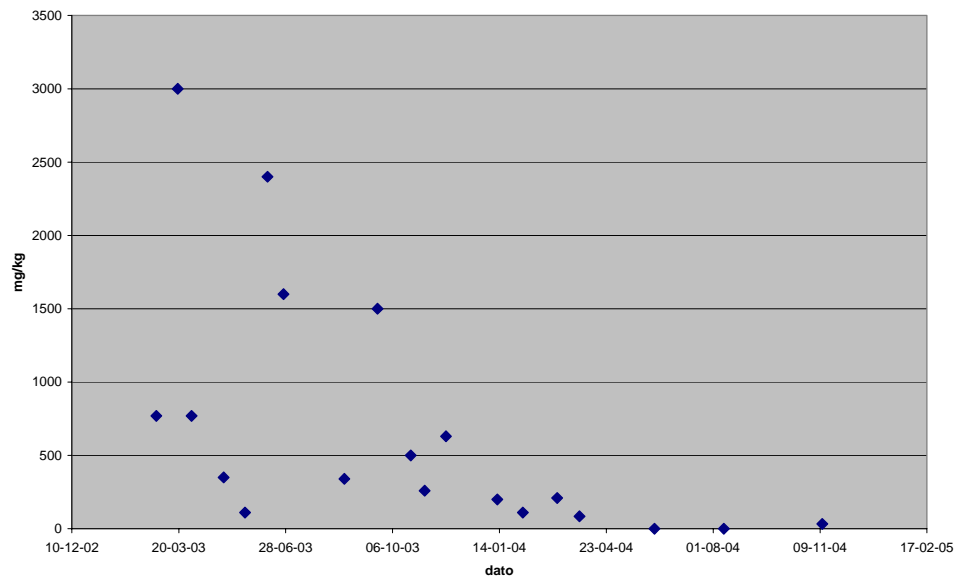
På virksomheden gennemførte man i første omgang en udskiftning af den formolie, der bruges på selve blanderen og transportudstyret. Der blev i første omgang ikke gennemført en udskiftning af den formolie, der bliver anvendt på forme m.m., idet affaldet herfra er tørt og ikke havner i betonslammet. Det viste sig, at denne udskiftning af olie medførte et fald i indhold af kulbrinte i slammet.

Koncentrationen faldt imidlertid ikke i tilstrækkeligt omfang, og man besluttede derfor at substituere hele anvendelsen af formolie overalt på virksomheden til vegetabilskbaseret formolie.

Herudover har man valgt også at substituere den mineraloliebaserede hydraulikolie med en vegetabilskbaseret olie.

Sluttelig gennemfører man på virksomheden en oplysningskampagne for at sikre, at reparatører, chauffører og andet personale er opmærksom på ikke at spille smørelie og brændstoffer.

Denne omfattende substitution har bevirket, at indholdet af kulbrinte i betonslam er faldet dramatisk, og i figur 6.1 er angivet, hvorledes koncentrationen er faldet med tiden.



Figur 6.1 Kulbrinteindhold i betonslam i forbindelse med gradvis substitution af mineraloliebaseret formolie og hydraulikolie med vegetabilskbaseret formolie og hydraulikolie.

Den fuldstændige udskiftning af mineraloliebaseret formolie og hydraulikolie med vegetabilskbaseret formolie og hydraulikolie har medført, at den kommune, som virksomheden er beliggende i, har godkendt, at slammet kan genbruges. Kommunen har accepteret, at slammet tilsættes ekstra cement, hærdes og nedknuzes til genbrug, eller at slammet afleveres til en genbrugsvirksomhed, hvor slammet blandes i nedknuzt bygningsaffald, der anvendes som stabilgrus.

Praktiske erfaringer

Virksomheden anvender såvel stålforme som træforme til produktion af betonelementer. I samarbejde med leverandøren af den vegetabilske formolie er der formuleret en speciel formolie til de forskellige anvendelser, og der anvendes p.t. tre forskellige vegetabilske formolier på virksomheden.

Man har gode erfaringer med den vegetabilske formolie, idet overfladerne er blevet pænere, således at efterbehandlingsarbejdet i form af fx filsearbejde er blevet reduceret.

Der har været en tendens til, at betonoverfladerne blev svagt vandskyende, således at filsearbejdet blev en smule besværliggjort. Justering af formoliens sammensætning fra leverandørens side har praktisk talt elimineret dette problem, således at det nu må konstateres, at det samlede efterbehandlingsarbejde er blevet reduceret.

Det eneste negative, virksomheden har at bemærke til substitutionen, er, at den vegetabilskbaserede formolie koster mere end den traditionelle

mineraloliebaserede formolie. Ud fra en samlet vurdering er det dog opfattelsen på virksomheden, at man ved substitutionen af formolie m.m. har haft en mindre omkostningsreduktion.

6.2 Virksomhed C

Virksomhed C er en relativ stor elementfabrik, som fremstiller såvel dæk- som vægelementer. Der anvendes ved projektets begyndelse mineraloliebaseret formolie til alle formål såvel på blander som på alle forme, herunder på spændbanen til dækelementer.

Forsøgsvis udskiftes formolien på blanderstationen fra en mineraloliebaseret formolie til en vegetabilskbaseret formolie. Den nye formolie er vandfri og består hovedsagelig af rapsolie og butyloleat.

I forbindelse med afprøvningen ledes vand og betonslam fra resten af virksomheden, så godt det er muligt, uden om det aktuelle slambassin. Det er dog desværre ikke muligt helt at friholde slambassinet for mineralolie, idet der er en central genanvendelse af vand på virksomheden. Vandet, der genanvendes, indeholder lige som slammet relativt store mængder af kulbrinte fra andre dele af produktionen. På denne måde overføres der kulbrinte til al betonslam fra virksomheden.

I januar 2004 er der udtaget 2 betonslamprøver. En prøve udtaget direkte under udløbet fra blandertårnet og en anden udtaget fra det efterfølgende sedimentationsbassin. Slamprøverne er analyseret af Teknologisk Institut (GC/MS på pentanekstrakt) og resultatet af de to analyser ses i tabel 5.1.

Tabel 6. Analyse af betonslam

Prøveudtagningssted	Kulbrinte i mg/kg TS	Fedtsyreester i mg/kg TS
Umiddelbart under udløb fra blander	300	90
I sedimentationsbassin	640	320

Der er identificeret 3 fedtsyreester i slammet, hvoraf butyloleat er den dominerende.

Disse resultater skal sammenholdes med, at der i slammet fra denne virksomhed tidligere som ovenfor nævnt er målt meget høje kulbrintekonzentrationer på 4.500 og 16.000 mg/kg TS. Man må derfor konkludere, at overgangen fra mineralisk- til vegetabilskbaseret formolie medfører en voldsom reduktion i betonslammets indhold af kulbrinte.

På grundlag af disse meget positive forsøgsresultater forsøger man at skifte til vegetabilsk formolie også på spændbaner til dækelementer.

Dette resulterer i, at koncentrationen af kulbrinte i virksomhedens samlede slammængde reduceres til 470 -780 mg/kg tørstof. Det skal bemærkes, at disse analyser er udført som GC/FID analyser, som til en vis grad medtager fedtsyre og fedtsyreester som kulbrinte. Man må derfor antage, at analyseresultaterne er "for høje". Dette skal forstås på den måde, at hvis analyserne var gennemført ved hjælp af GC/MS, som det anbefales i denne rapport, og således at fedtsyrer og fedtsyreesterne ikke var medtaget, ville koncentrationerne have været lavere og mere retvisende.

Analyseresultaterne viser tydeligt, at en udskiftning af mineraloliebaseret formolie med den vegetabilskbaserede formolie vil bevirke, at kulbrinteindholdet i slammet reduceres kraftigt.

Resultaterne viser også, at det i praksis er meget vanskeligt at udskifte kun en del af formolien med vegetabilskbaseret olie og på den måde undgå, at betonslammet forurenes med kulbrinte. Når der anvendes mineraloliebaseret formolie i en del af virksomheden, vil denne olie, på trods af at man er meget omhyggelig med håndteringen af olien, alligevel finde vej til slammet, som på den måde forurenes.

Praktiske erfaringer

De praktiske erfaringer på virksomheden er langt fra entydige.

Den vegetabilske olie, der bruges i forbindelse med renholdelse af blanderen og transportmateriel, virker ifølge driftspersonalet lige så godt som den mineraloliebaserede formolie.

På spændbanerne til dækelementer har man derimod haft en række tekniske vanskeligheder.

I forbindelse med en ferie, hvor formen var indsmurt i olie, er der sket en forrådnelse af olie, som lugter meget stærk og ubehageligt. Det viser sig i forbindelse med den første støbning efter ferien, at der omkring kablerne sker en vis retardering af betonen, som muligvis skyldes, at kablerne er blevet indsmurt i den delvis nedbrudte vegetabilskbaserede formolie.

Man har senere haft lignende problemer, hvor der har været tegn på retardering i betonoverfladen, som muligvis kan skyldes den vegetabilskbaserede formolie.

Disse praktiske vanskeligheder har, sammen med det faktum at den vegetabilske olie har en højere pris end den traditionelle mineraloliebaserede formolie, betydet, at man på virksomheden har besluttet at gå tilbage til mineraloliebaseret formolie og fuldstændigt opgive anvendelsen af vegetabilskbaseret formolie.

6.3 Virksomhed D

Virksomheden er en mindre elementfabrik, der overvejende fremstiller vægelementer.

Virksomheden har gennem lang tid anvendt en emulgeret vegetabilskbaseret formolie til selve formene og en mineraloliebaseret formolie til indsmøring af blander og transportudstyr.

I forbindelse med dette projekt udskiftede man den mineraloliebaserede formolie, som blev brugt på blander m.m. med en vegetabilskbaseret emulgerende formolie, således at der kun bruges vegetabilskbaseret formolie på virksomheden.

Denne substitution betød, at kulbrinteindholdet i betonslammet blev stærkt reduceret til ca. 50 mg/kg tørstof.

Praktiske erfaringer

Formolien på vegetabilsk basis til selve formene har man gode erfaringer med, idet den giver pæne overflader på de færdige elementer.

Den emulgerende formolie på vegetabilsk basis til blander m.m. var der ikke gode erfaringer med. Personalet klagede over, at det daglige rengøringsarbejde var blevet kraftigt forøget.

På dette grundlag blev det besluttet at skifte olien til blander m.m. til et andet produkt på vegetabilsk basis. Dette produkt er ikke emulgerende, og det består af en typisk blanding af fedtsyrestre og vegetabilsk olie.

Efter denne seneste udskiftning er der intet at påtale omkring anvendelse af vegetabilskbaseret formolie.

6.4 Virksomhed E

Virksomhed E er en stor elementfabrik, som især fremstiller dækelementer, men også vægelementer

Man har på virksomheden substitueret formolien, som blev benyttet til fremstilling af dækelementer. Tidligere blev brugt en formolie, der var en blanding af vegetabilsk olie, fedtsyrestre og traditionel mineralolie. Denne formolie er udskiftet med en fuldstændig vegetabilskbaseret formolie uden mineralolie.

Udskiftningen har bevirket, at indholdet af kulbrinte i betonslammet er reduceret fra ca. 400 mg/kg til ca. 40 mg/kg. Analyserne er udført ved hjælp af GC/MS.

Praktiske erfaringer

På virksomheden mærker man praktisk talt ingen teknisk forskel på den olie, der anvendes nu og før.

Man har ikke observeret problemer med retardering af overfladen, og der har ikke været eksempler på, at kablerne ikke hæfter i dækelementerne.

Man har på virksomheden hørt fra udenlandske kolleger i branchen, at elementer støbt under anvendelse af vegetabilsk formolie kan være vandskyende og voksagtige på overfladen. Man har imidlertid ikke selv set dette fænomen på egne elementer, og der har ikke været klager fra kunder, der kunne henføres til anvendelsen af formolie.

Den vegetabilskbaserede formolie lugter anderledes end den mineraloliebaserede, men der har ikke været observeret arbejdsmiljøproblemer eller modtaget nogen klager fra personalet på det grundlag.

Prisen på den vegetabilske formolie er imidlertid et problem, idet denne olie er væsentlig dyrere end den mineraloliebaserede.

7 Rensning af betonslam

Kulbrinter og vegetabiliske olier kan fjernes fra betonslam enten ved forbrænding eller biologisk oxidation. Både ved forbrænding og ved biologisk oxidation omsættes stofferne til kulstofdioxid og vand. Forbrænding indebærer, at betonslammet tørres og opvarmes til høj temperatur, og omkostningerne til brændstof medfører, at denne metode må anses for urealistisk i praksis.

De vegetabiliske olier er naturligvis let biologisk omsættelige, men også en stor del af de mineralske olier er relativt let biologisk omsættelige under aerobe (ilttrige) forhold. Nedbrydningshastigheden er hurtigst for de kort- og ligekædede kulbrinter, som de højtraffinerede mineralolier, der typisk anvendes i formolierne, er rige på.

De mineralske olier nedbrydes derimod ikke eller meget langsomt under de anaerobe (iltfattige) forhold, som typisk hersker i undergrunden.

Den biologiske rensning for kulbrinter er en velkendt proces i forbindelse med rensning af jord forurenet med kulbrinteprodukter, fx i forbindelse med lækager af brændstof og lignende. Biologisk jordrensning foregår typisk ved, at jorden opgraves i miler på en særlig plads, der er indrettet til formålet. Jorden podes eventuelt med de rette mikroorganismer, og milerne vendes med mellemrum for at sikre en effektiv ilttilgang til mikroorganismene.

En forudsætning for, at der kan ske en nedbrydning af kulbrinter i betonslam er således, at der er gode vækstforhold for mikroorganismene. Det betyder, at der foruden ilt skal være den rette pH-værdi (omkring neutral) og det rette indhold af kvælstof, fosfor og en række andre mikronæringsstoffer. Betonslam er imidlertid meget alkalisk på grund af cementindholdet, og det er usandsynligt, at man kan få kulbrintenedbrydende mikroorganismer til at leve i betonslam uden en forudgående neutralisering af alkaliindholdet.

Neutralisering af alkaliindholdet i betonslam kan eventuelt udføres med svovlsyre. Svovlsyre reagerer med cement under dannelse af en række sulfater som fx calciumsulfat (gips). Foruden svovlsyre kan det være hensigtsmæssigt at tilsætte en mindre mængde NPK-gødning for at fremme den biologiske omsætning.

Ulemperne ved at anvende biologisk rensning af betonslam er:

- Stort forbrug af svovlsyre til neutralisering af alkaliindholdet.
- Risikabel håndtering af store mængder af koncentreret svovlsyre
- Stort arealforbrug til oplægning af betonslam i miler.
- Stor arbejdsindsats til jævnlig vending af miler.

7.1 Praktisk forsøg

Hos Spæncom A/S i Hedehusene har man gennemført et praktisk forsøg i lille skala med biologisk rensning af betonslam for kulbrinte. Betonslammet neutraliseres med svovlsyre, og derefter tilsættes en kommercielt tilgængelig mikroorganisme kultur, der er særligt velegnet til at omsætte kulbrinter.

Forsøgene viser, at kulbrinterne faktisk omsættes relativt hurtigt, men at den mængde svovlsyre, der er nødvendig for at bringe pH-værdien ned i et for mikroorganismernes acceptabelt område, er urealistisk højt.

Hos Spæncom A/S har man derfor vurderet, at processen ikke er anvendelig i praksis.

8 Håndtering af betonslam

8.1 Typisk håndtering

Betonaffald, herunder betonslam, behandles på flere måder på de enkelte virksomheder. Efter besøg på en række virksomheder er det indtrykket, at den mest benyttede bortskaffelsesmetode er, at betonslammet eventuelt efter en afdræning sendes til et nedknusningsanlæg for rent betonaffald. Her blandes slammet med nedknust beton, og dette blandingsprodukt anvendes som stabilgrus typisk i forbindelse med vejbelægning.

Der er eksempler på, at myndighederne accepterer denne fremgangsmåde.

8.2 Korsgård Grusgrav

Korsgård Grusgrav i Nysted Kommune har fra Nysted Kommune fået påbud om at anvende en stor mængde betonslam, som var ophobet i grusgraven, ved at iblande det i en mængde på 5 til 10% til stabilgrus og knust beton. Kulbrinteindholdet i slammet (defineret på grundlag af en traditionel GC/FID analyse) var relativt lavt. Analyse af 15 prøver viste et kulbrinteindhold på 22 til 180 mg/kg.

8.3 Mindstrupgård Sortering & Genbrug A/S

Mindstrupgård sortering og genbrug A/S modtager betonslam fra virksomhed B omtalt i kapitel 7. Mindstrupgård sortering og genbrug A/S accepterer betonslam, når indholdet af kulbrinte er lavt. Man har dog ingen fast grænse, men man ønsker kun at modtage det relativt lavtforurenende betonslam, som man kan opnå, fx ved at anvende vegetabilisk formolie på betonvirksomheden.

Hos Mindstrupgård sortering og genbrug A/S tilsættes betonslammet direkte i selve knuseren til betonbrokker og havner på denne måde i nedknust betonaffald, der sælges som stabilgrus især i forbindelse med vejbygning. Betonslammet tilsættes typisk i nogle få procent af den samlede mængde af betonbrokker, og man har erfaring for at betonslammet forbedre produktet således, at det bliver endnu mere anvendeligt til vejbygning, end det ville være uden betonslam.

8.4 Mogenstrup Grusgrav og Genbrugsindustri

Mogenstrup Grusgrav modtager betonslam med indhold af kulbrinte. Dette slam blandes med 4 dele grus og cement samt et additiv, som er virksomhedens "forretningshemmelighed". Denne blanding udstøbes og nedknuzes efter delvis udhærdning. Det nedknuste materiale blandes i nedknust beton, som anvendes som stabilgrus.

Dansk Hydraulisk Institut (DHI) har undersøgt udvaskningsegenskaberne af såvel betonslam som stabiliseret, hærdet og nedknust betonslam og fundet, at udvaskningen af kulbrinter fra det stabiliserede produkt reduceres med en faktor 500 i forhold til udvaskningen fra betonslammet.

På en prøve af betonslam har DHI målt et indhold af kulbrinter på 2600 mg/kg. Fra denne prøve udvaskes 600 mg/kg tørstof, mens der fra de stabiliserede og hærkede slamprøver udvaskes henholdsvis 0,22 mg/kg tørstof og 0,11 mg/kg tørstof efter 14 og efter 28 dages hærkning.

Mogenstrup Grusgrav og Genbrugsindustri har indsendt ansøgning om miljøgodkendelse til myndighederne, og Vestsjællands Amts Vej- og Miljøudvalg har torsdag den 25. september 2003 besluttet, at Mogenstrup Grusgrav og Genbrugsindustri får forlænget sin miljøgodkendelse. Amtets administration er ved at færdiggøre en miljøgodkendelse, der ud over betonknusningen også indeholder tilladelse til oparbejdning af betonslam.

9 Myndighedernes sagsbehandling

9.1 Slammet forlader betonindustrien

Myndighedernes sagsbehandling i forbindelse med betonslam, som fjernes fra en betonproducerende virksomhed, tager udgangspunkt i Bekendtgørelse nr. 619 af 27. juni 2000 om affald.

Der er næppe nogen tvivl om, at betonslam er at opfatte som "affald", og at håndteringen af det derfor reguleres af denne bekendtgørelse. "Affald" defineres som et stof eller genstand, som indehaveren skiller sig af med, agter at skille sig af med eller er forpligtet til at skille sig af med. Hvis der måtte være tvivl om, hvorvidt betonslam er affald, afgøres dette af "Kommunalbestyrelsen".

Bekendtgørelsen kræver af virksomhederne, at:

- de skal føre register over affaldsproduktionen (§18).
- de skal følge kommunens regulativ.

Bekendtgørelsen kræver tilsvarende af kommunerne, at:

- der udarbejdes et regulativ.
- der kan anvises en håndtering af affaldet.

I affaldsregulativerne, som kommunerne er forpligtet til at udarbejde, er der næsten altid regler om, hvorledes industriaffald, som fx betonslam, skal håndteres. Kommunerne har typisk en række indsamlingsordninger, men betonslam er sjældent nævnt i en af disse ordninger. Hvis ikke kommunen har en indsamlingsordning for et givet affald, som fx betonslam, kræver kommunen typisk i affaldsregulativet, at man afleverer affaldet på et anvist modtage-/behandlingsanlæg eller til et anlæg, der har en miljøgodkendelse til at modtage affaldet.

9.2 Slammet behandles på en genbrugsvirksomhed

Myndighedernes sagsbehandling vil hos modtageren af betonslammet tage udgangspunkt i Miljøbeskyttelsesloven og Bekendtgørelse om godkendelse af listevirksomhed.

Virksomheden skal have en miljøgodkendelse, og denne vil typisk beskrive og stille krav til virksomhedens forurening af jord og grundvand. Miljøgodkendelsen vil også typisk beskrive, hvilke typer affald virksomheden må modtage og behandle. I miljøgodkendelsen vil der sjældent være krav til indhold af fx mineralolie i de produkter, der leveres fra anlægget.

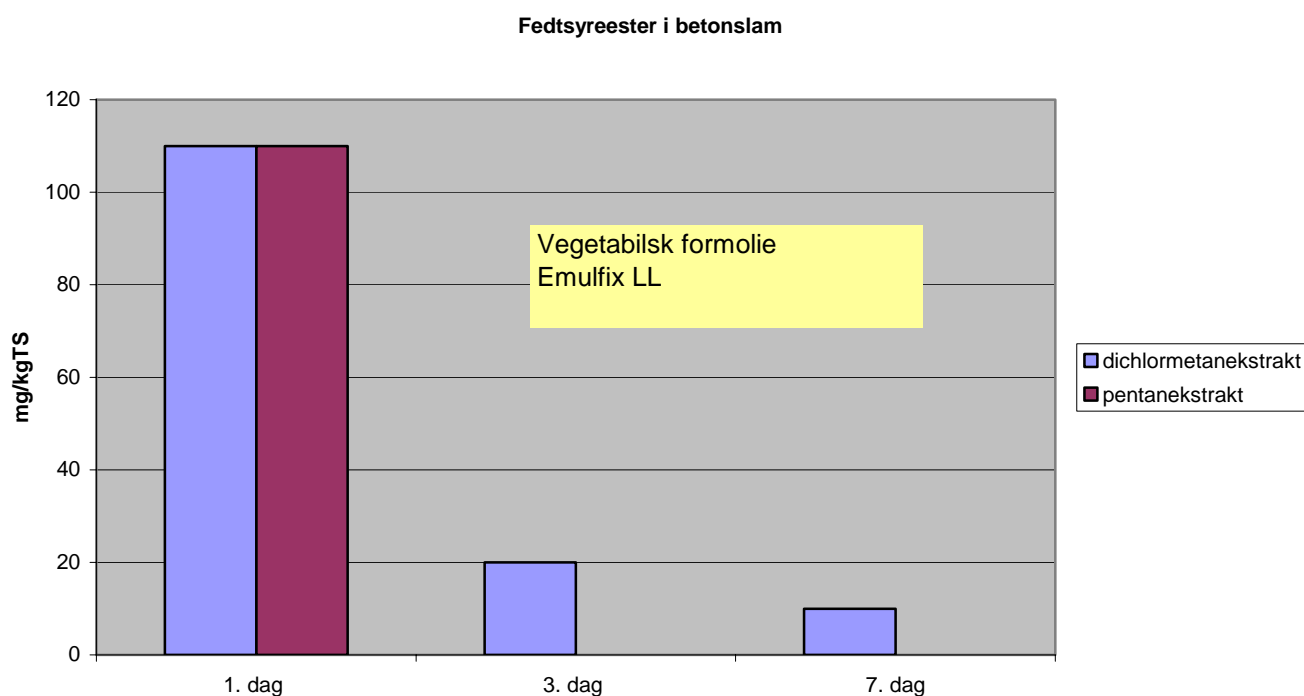
10 Laboratorieforsøg

Med det formål at undersøge, hvorledes formolie bindes til betonslam, er der gennemført et laboratorieforsøg, hvor olierne tilsættes en cementopslemning, der er meget lig betonslam.

Til en blanding af 150 gram rapidcement og 500 ml vand er der tilsat ca. 10 dråber formolie. Der gennemføres et forsøg med vegetabilsk olie (emulsion) og et andet forsøg med mineralolie. Det er valgt at anvende cement uden sand for på den måde at sikre homogene blandinger af hensyn til den efterfølgende prøvetagning og analyse.

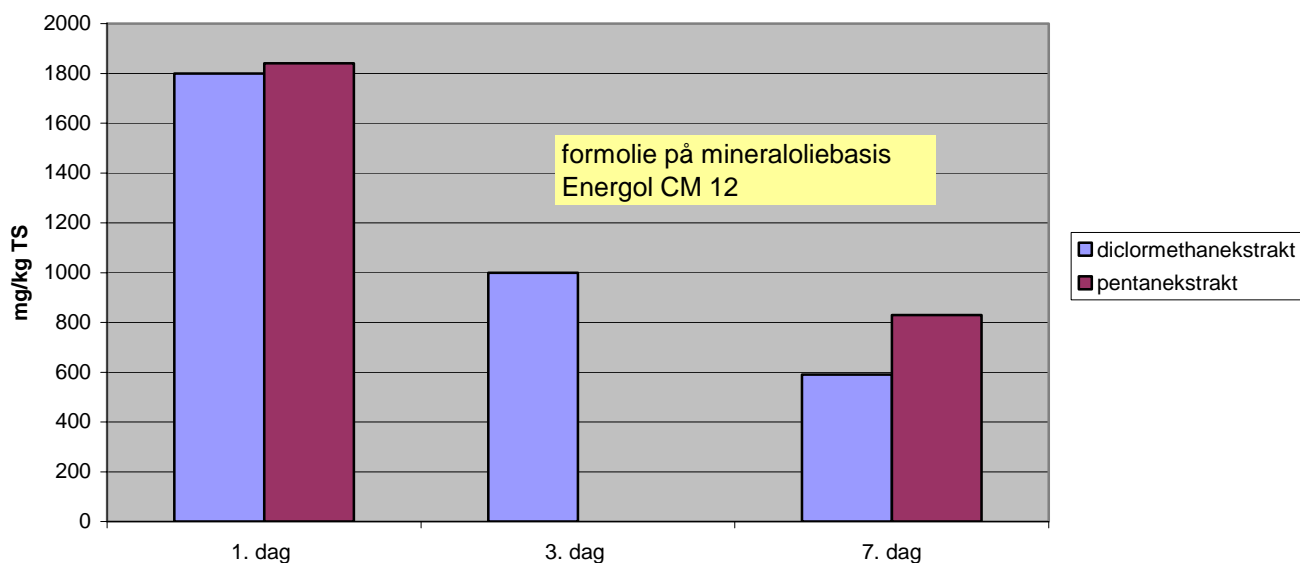
Cement-/vand-/olieblandingen omrøres i 6 timer og henstår derefter uden omrøring. Der udtages prøver til analyse efter 1, 3 og 7 dage, og disse prøver analyseres ved hjælp af GC/MS. Alle prøver analyseres efter en ekstraktion med dichlormetan i to timer, mens enkelte af prøverne analyseres efter en ekstraktion med pentan i 16 timer. Alle analyser er foretaget af Teknologisk Institut.

Resultaterne ses i figur 10.1 og 10.2.



Figur 10.1 Fedtsyreester i betonslam

Kulbrinte i betonslam



Figur 10.2 Kulbrinte i betonslam

Disse målinger viser, at den vegetabiliske formolie bindes stærkt til cementen under hæringsprocessen. Bindingen er så stærk, at formolien kun i meget begrænset omfang kan ekstraheres med et organisk opløsningsmiddel.

Binding af den mineraloliebaserede formolie til cementen er ikke så stærk, som tilfældet er for den vegetabiliske formolie.

Forsøgene viser endvidere, at der ikke er nævneværdig forskel på ekstraktions-effektiviteten, alt efter om der anvendes diclormetan (2 timers ekstraktion) eller pentan (16 timers ekstraktion).

11 Udvaskning af kulbrinte fra betonslam

Kulbrinte og andre miljøfremmede stoffer i betonslam, der er deponeret på jorden, udvaskes, når betonslammet udsættes for regnvand eller lignende. Der er udviklet en lang række udvaskningstest til vurdering af udvaskningshastigheden af uorganiske stoffer som fx tungmetaller fra jord og fra forskellige affaldstyper som fx slagger og lignende. Der er imidlertid relativt få erfaringer med at teste udvaskningen af tungtopløselige organiske stoffer som fx mineralolie fra forurenede jord og restprodukter.

11.1 Dansk udviklet udvaskningstest

Dansk Hydraulisk Institut og Danmarks Tekniske Universitet; Institut For Miljøteknologi, har i et projekt finansieret af Miljøstyrelsen (Miljøprojekt nr. 579; 2000) udviklet en metode til test af udvaskning af organiske stoffer fra jord og restprodukter.

Testen er en batchudvaskningstest, der er meget lig udvaskningstesten, pr. EN 12457-1. Testen gennemføres i en 2 l Pyrex glasflaske med tefloncoated septum. Glasflasken er varmebehandlet ved 550°C i mindst 2 timer.

Testen udføres i store træk som beskrevet nedenfor:

En tynd calciumkloridopløsning (0,001 M) blandes med en prøve af testmaterialet (jord, betonslam eller lignende). Der vælges typiske et væske/faststofforhold på 2:1.

Flasken roteres om sin tværsakse i 1 til 5 døgn og henstår derefter i en time. Væskefasen overføres til centrifugeglas, og partikler centrifugeres fra væsken. Væsken overføres derefter til analysebeholder for afsendelse til analyselaboratorium.

11.2 Resultater af udvaskningstesten på betonslam

I dette afsnit er søgt samlet nogle erfaringer med test af udvaskning af kulbrinte fra betonslam. Testene er udført for forskellige klienter, men alle test er udført på baggrund af udvaskningstesten udviklet af DHI og DTU.

11.2.1 Betonindustriens Fællesråds test

Med henblik på at teste udvaskningen af kulbrinter fra betonslam har Betonindustriens Fællesråd ladet teste 4 prøver af betonslam fra forskellige virksomheder for udvaskning. Testen er foretaget af DHI og af rapporteret februar 2003.

Udvaskningstestene er udført som batchtest med en kontakttid på 24 timer, hvor testflaskerne er roteret om sin tværakse med 8-10 omdrejninger pr. minut. Efter endt kontakttid er væskefasen fraskilt ved centrifugering, og væsken er analyseret på PC-Laboratoriet.

Udvaskningstesten er gennemført med et væske/faststofforhold på 10:1.

Prøve 1 var en størknet betonklods, hvorfra der blev udtaget en prøve, der blev neddelte.

Prøve 2, 3 og 4 var typiske ikke-hærdede slamprøver, hvorfra der ligeledes blev udtaget prøver til neddeling og test.

Foruden analyse af eluat er der foretaget en traditionel analyse af det totale kulbrinteindhold i faststoffasen. Denne bestemmelse er gennemført som en dobbeltbestemmelse.

Tabel 11.1 Kulbrinteindhold i betonslam samt udvaskning fra betonslam

Prøve	Faststofprøvernes indhold af totalkulbrinter i mg/kg		Udvasket mængde af totalkulbrinter i mg/kg
	Første bestemmelse	Anden bestemmelse	
1 (fast)	340	560	<0,05
2 (slam)	550	430	5,8
3 (slam)	140	120	0,44
4 (slam)	3000	2700	2,3

11.2.2 John Ravn Christensen A/S's test

I forbindelse med udvikling af anlæg til stabilisering af kulbrinteholdigt betonslam hos firmaet John Ravn Christensen A/S er der blevet gennemført en række udvaskningstest på såvel betonslam som på stabiliseret betonslam.

Stabiliseringen foregår ved, at der til betonslammet tilsættes 4 dele af en blanding af grus, sand og cement samt et "stabiliseringskemikalie", som er virksomhedens forretningshemmelighed.

Udvaskningstesten er af samme type som den ovenfor beskrevne, som blev gennemført på Betonindustriens Fællesråds foranledning. Dog er der i denne situation anvendt et væske/faststofforhold på 1:2 i stedet for 1:10.

Nedenstående resultater stammer fra målinger på betonslam fra Unicon A/S i Hedehusene:

Tabel 11.2 Test af betonslam fra Unicon A/S, Hedehusene

Prøvebeskrivelse	C6 -C35 kulbrinter i mg/kg tørstof
Totalindhold i ubehandlet betonslam	2600
Mængde udvasket fra ubehandlet betonslam	600
Mængde udvasket fra stabiliseret betonslam (14 dage hærkning)	0,22
Mængde udvasket fra stabiliseret betonslam (28 dage hærkning)	0,11

Ud over disse målinger og forsøg er der endvidere foretaget en serie indledende målinger, hvor der er anvendt et væske/faststofforhold på 4:1.

Tabel 11.3 Test af betonslam fra Betonlement i Greve

Prøvebeskrivelse	C6-C35 i mg/kg tørstof
Totalindhold i ubehandlet materiale	2000
Mængde udvasket fra ubehandlet materiale	52
Mængde udvasket fra behandlet materiale	<0,2

Tabel 11.4 Test af betonslam fra Unicon A/S

Prøvebeskrivelse	C6-C35 mg/kg tørstof
Totalindhold i ubehandlet materiale	420
Mængde udvasket fra ubehandlet materiale	< 0,2
Mængde udvasket fra behandlet materiale	< 0,2

11.2.3 Castrol's test

Castrol A/S har ladet undersøge udvaskningen af kulbrinter m.m. fra betonslam indsamlet fra GH-Beton den 14. februar 2001. GH-Beton anvender formolie af mærket Emulfix A, og formålet med undersøgelsen er at undersøge udvaskningen af de organiske stoffer fra Emulfix A.

Tabel 11.5 Udvasning af Emul fix A

Prøvebeskrivelse	Stof A mg/kg tørstof	Stof B mg/kg tørstof	Andre kulbrinter (C10-C35) i mg/kg tørstof
Totalindhold i ubehandlet materiale	1	2	25
Mængde udvasket (gennemsnit af dobbeltbestemmelse)	0,007	0,008	2,2

11.3 Diskussion af udvasningstest

På grundlag af kendskab til væske/faststofforholdet og udvaskede mængder kan koncentrationen af kulbrinte i selve væskefasen beregnes. Man finder ved denne beregning koncentrationer af kulbrinte fra mindre end 0,005 mg/liter op til 300 mg/l. De laveste koncentrationer finder man i forbindelse med udvaskning fra prøver af betonslam, der er tørret og hærnet eller stabiliseret ved tilsætning af cement og rent grus m.m., hvor kulbrinteindholdet i eluaterne er af størrelsesorden 0,01 mg eller mindre.

Disse lave kulbrintekoncentrationer i eluatet fra hærnet beton med kulbrinte kan ses i lyset af et grundvandskvalitetskriterium på 9 µg/liter (Eluatkoncentrationen er med andre ord under eller på niveau med grundvandskvalitetskriteriet og må derfor anses for uvæsentlig).

Kulbrinte i betonslam kan stamme fra forskellige kilder som fx brændstof (dieselolie), smørelolie og formolier. Kulbrinter i denne type produkter er typisk meget svært opløselige i vand, og selvom opløseligheden af "kulbrinte" er vanskelig at bestemme, kan følgende værdier anvendes som vejledende:

Tabel 11.6 Opløselighed af kulbrinter i vand i mg/liter (data fra California Air Resources board)

Kulbrinte Nummer System	Alifatisk	Aromatisk
>C8-C10	0,430000	65,000
>C10-C12	0,034000	25,000
>C12-C16	0,000760	5,800
>C16-C21	—	0,650
>C16-C35	0,000003	—
>C21-C35	—	0,0066

Man ser tydeligt af tabel 11.6, at de kulbrinter, som typisk findes i mineraloliebaseret formolie nemlig de langkædede alifatiske kulbrinter, er praktisk talt uopløselige i vand, og kun de kortkædede aromatiske forbindelser kan opløses i vand i koncentrationer på over 1 mg/liter.

Det betyder, at koncentrationen af kulbrinte i flere af udvaskningstestene, som er gennemført på betonslam, må forventes at være tæt på eller i et enkelt tilfælde endda langt over opløseligheden for de pågældende kulbrinter. Hvis kulbrintekoncentrationen i eluatet er højere end opløseligheden, betyder det, at kulbrinterne må foreligge som en emulsion i vandet, hvilket igen medfører meget store vanskeligheder med overføring af prøve til laboratoriet for analyse for kulbrinter.

På dette grundlag må man stille spørgsmålet:

Er den ovenfor beskrevne udvaskningstest overhovedet relevant i de situationer, hvor resultaterne viser koncentrationer af kulbrinte i eluatet på omkring eller over kulbrinternes opløselighed i vand?

12 Konklusion

Kulbrinter er kemiske stoffer, der indeholder grundstofferne kul og brint, og som oftest stammer fra råolie. Formolier på mineralolie basis består typisk for hovedpartens vedkommende af kulbrinte. Formolier på vegetabilsk basis består som oftest af vegetabilsk olie, fx rapsolie, frie fedtsyrer og/eller fedtsyreester. Der er også set enkelte eksempler på, at formolie er en blanding af vegetabiliske og mineralske olier.

Kulbrinter, fedtsyrer og fedtsyreestre i betonslammet stammer fra formolie, fra spildt brændstof og smøreolie og fra savs, der vaskes af maskiner og køretøjer. De organiske tilsætningsstoffer, som anvendes i betonen, indeholder normalt ikke lavmolekylære forbindelser, der kan give udslag ved gaskromatografisk analyse for kulbrinter.

Anvendelsen af tilsætningsstoffer, som fx superplastificerende stoffer i betonproduktionen, giver intet bidrag til kulbrinte i betonslam.

Når der anvendes vegetabilsk formolie på en betonvirksomhed, kan man ofte detektere fedtsyre eller fedtsyreestre i betonslammet. Ved en traditionel analyse for kulbrinte ved hjælp af GC/FID kan man let fejlagtigt medtage signalet fra fedtsyre og fedtsyreester som kulbrinte og derved bestemme en fejlagtigt forhøjet koncentration af kulbrinte.

Hvis betonslam, der indeholder kulbrinte, deponeres på jorden, er der risiko for, at kulbrinten udvaskes til grundvandet. Det er vanskeligt at måle denne udvaskning, idet der ikke i dag findes anerkendte og velafprøvede metoder til at teste for udvaskningsrisikoen.

Forsøg og analyser tyder imidlertid på, at der ved hærkning af beton sker en indkapsling af formolie således, at udvaskningshastigheden derefter bliver begrænset.

Hvis betonslam deponeres på samme måde som olieforurenet jord, fx i støjvolde og lignende, er der intet der taler for, at man ikke skulle kunne anvende de samme grænseværdier for kulbrinte i slammet, som der typisk anvendes i forbindelse med deponering af jord.

Vegetabilskbaserede formolier reagerer endnu stærkere med betonen end mineralolierne, og udvaskning af de vegetabiliske olier, fedtsyrer og fedtsyreestre må forventes at være helt ubetydelig fra hærdet betonslam og sandsynligvis også fra ikke-hærdet betonslam.

Ved skift af mineralskbaseret formolie til vegetabilskbaseret formolie opnår man, at:

- betonslammet ikke tilføres kulbrinter fra formolien.
- fedtsyrer bindes kraftigt til cement.
- skulle der ske en udvaskning af den vegetabiliske olie fra deponeret slam, må denne udvaskning vurderes at være miljømæssigt uproblematisk.

Erfaringerne med den praktiske anvendelse af vegetabilskbaseret formolie viser, at det i langt de fleste tilfælde er muligt at substituere den mineraloliebaserede formolie med en vegetabilskbaseret formolie uden nogen nævneværdige tekniske ulemper.

Den vegetabilskbaserede formolie har typisk en noget højere pris, og man må forvente, at udgifterne til indkøb af formolie kan vokse med i størrelsesordenen 25 % ved skift til vegetabilskbaseret formolie. Disse omkostninger opvejes ofte helt eller delvis af reducerede omkostninger til affaldshåndtering og eventuelt reduceret efterbehandlingsarbejde.

De praktiske forsøg med substitution af formolie viser endvidere, at det er vanskeligt at holde forskellige formolier adskilte. Når man vælger kun at udskifte end del af formolieforbruget ud med vegetabilskbaseret formolie, er det vanskeligt at sikre, at den mineraloliebaserede formolie, som man derefter kun anvender i en mindre del af produktionen, ikke alligevel til en vis grad havner i betonslammet. Det må derfor anbefales, at man søger at udskifte hele anvendelsen af formolie til vegetabilskbaseret formolie.

Kort sagt

Vegetabilskbaseret formolie er væsentlig mere miljøvenlig end mineraloliebaseret formolie. Den vegetabilskbaserede formolie bidrager ikke til kulbrinteindhold i hverken betonslam, i andre typer betonaffald eller i den færdige beton.

Ved udskiftning af alle formolier og eventuelt hydraulikolier på en virksomhed til vegetabilskbaserede olier kan man reducere kulbrinteindholdet i betonslam betydeligt. I mange tilfælde vil man sandsynligvis kunne reducere kulbrinteindholdet til under 100 mg/kg TS, der er en grænseværdi, som myndighederne ofte anvender for at acceptere, at betonslammet kan anvendes uden restriktioner.

Traditionel gaskromatografisk (GC/FID) analyse for kulbrinte i betonslam kan give en falsk høj værdi, da fedtsyrerne og fedtsyrestre ofte medregnes som kulbrinte.

Erfaringer på en række danske og udenlandske betonfabrikker viser, at der efter en indkøringsperiode er relativt få tekniske vanskeligheder med at substituere mineraloliebaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie.

På grundlag af resultaterne i dette projekt anbefales det, at:

- udskifte mineralskbaseret formolie med vegetabilskbaseret formolie i så høj grad, det er muligt.
- analyser af betonslam gennemføres ved hjælp af GC/MS, som gør det muligt at skelne mellem kulbrinte og fedtsyre/fedtsyreester.

A Sammenlignende analyser

I forbindelse med udskiftning af formolie på blander m.m. på "virksomhed B" (se afsnit 5.2.2) blev en slamprøve analyseret på 3 forskellige laboratorier med to forskellige metoder. De tre laboratorier og de anvendte metoder er resumeret i Tabel A.1.

Tabel A.1 Laboratorier og analysemetoder

Laboratorium	Metode
Højvang Miljølaboratorium	GC/FID af et pentanekstrakt
Eurofins	GC/FID af et pentanekstrakt
Teknologisk Institut	GC/MS af et dichlormethan/acetone ekstrakt

Prøven af betonslam blev indledningsvis del i to - en såkaldt A og B prøve. De to prøver blev analyseret gentagne gange, og de to prøver blev endvidere byttet mellem de to laboratorier for på denne måde at udelukke, at prøverne var forskellige.

I Tabel A.2 er analyseresultaterne resumeret.

Tabel A.2 Analyseresultater

Prøve	Analyse-dato	Laboratorium	Ekstraktions-væske	Analyse-princip	Resultat på tørstofbasis
A	17-10-03	Teknologisk Institut	Dichlormethan-/acetone	GC/MS	Kulbrinte: < 20 mg/kg Fedtsyreester: 11 mg/kg
B	23-10-03	Højvang	Pentan	GC/FID	Kulbrinte: 150 mg/kg
B	06-11-03	Teknologisk Institut	Dichlormethan-/acetone	GC/MS	Kulbrinte: < 20 mg/kg
A	06-11-03	Højvang	Pentan	GC/FID	Kulbrinte: 72 mg/kg
B	07-11-03	Højvang	Pentan	GC/FID	Kulbrinte: 96 mg/kg
A	14-11-03	Eurofins	Pentan	GC/FID	Kulbrinte: 24 mg/kg
B	18-11-03	Højvang	Pentan	GC/FID	Kulbrinte: 38 mg/kg

B Analyser af udvalgte formolier og råvarer til formolier

For at afklare, hvorledes de forskellige formolier og additiver i betonfabrikationen opfører sig i en analyse for "kulbrinte", er der gennemført GC/MS analyser af en række udvalgte formolier. Der er analyseret såvel vegetabilsk baserede formolier som mineralolie baserede formolier. Desuden er der gennemført analyser af nogle af de rene råvarer, som i dag anvendes især i forbindelse med formulering af vegetabilsk baserede formolier. Analyserne er udført på Teknologisk Institut.

B.1 Vegetabilske formolier

B.1.1 Emulfix A light

Emulfix A light er en hvid emulsion, og ifølge forhandleren Castrol A/S (forhandlingen er nu overtaget af Degussa Construction Chemicals Denmark A/S) er det en formolie baseret på vegetabilsk olie.

En GC/MS analyse af olien finder ingen kulbrinter (detektionsgrænse 20 mg/kg). Der detekteres to komponenter, som er almindelige fedtsyrer eller fedtsyrestre. Koncentrationen af disse stoffer svarer til i alt ca. 27 g/kg. Langt hovedparten af produktet består således af vand og stoffer, som ikke detekteres ved den anvendte analysemetode.

B.1.2 Emulfix LL

Emulfix LL er en hvid emulsion, og ifølge forhandleren Castrol A/S, (forhandlingen er nu overtaget af Degussa Construction Chemicals Denmark A/S), er det en formolie baseret på vegetabilsk olie.

En GC/MS analyse af olien finder ingen kulbrinter (detektionsgrænse 20 mg/kg). Der detekteres fire komponenter, som er almindelige fedtsyrer eller fedtsyrestre. Koncentrationen af disse stoffer svarer til ca. i alt 35 g/kg. Langt hovedparten af produktet består således af vand og stoffer, som ikke detekteres ved den anvendte analysemetode.

B.1.3 Benolclean Vega L og Benolclean Vega H

Benolclean Vega L og Benolclean Vega H er klare olier, som ifølge leverandøren (Benol Aps) er fremstillet på vegetabilsk grundlag. Olierne er ikke emulsioner og indeholder ikke vand.

En GC/MS analyse af olierne finder ingen kulbrinter (detektionsgrænse 20 mg/kg). Der detekteres en række komponenter, som er almindelige fedtsyrer eller fedtsyremethylestre. I Vega L finder man ca. 110 g/kg, og i Vega H er der fundet ca. 12 g/kg af disse fedtsyrer og fedtsyrestre. Størstedelen af

Bilag B

produkterne består således af stoffer, som ikke kan detekteres ved den anvendte analysemetode (sandsynligvis vegetabilsk olie).

B.1.4 ELF Valona Vegetabilsk

GC/MS analyse af olien viser, at olien indeholder små mængder mineralisk olie. Indholdet af kulbrinte er i størrelsesorden 3%. Resten af produktet er sandsynligvis vegetabilsk olie.

B.1.5 Uni-slip KF

GC/MS analysen af produktet viser at det ikke indeholder kulbrinte stammende fra mineralolie. Ifølge leverandøren Petrochem A/S består produktet af forsæbet fedtsyre hvilket bekræftes af de kemiske analyser.

B.1.6 Analyse af nogle af de råvarer der indgår i vegetabilsk baseret formolie

For at dokumentere de vegetabiliske olier, fedtsyrer og fedtsyrestres egenskaber i forbindelse med en traditionel gaskromatografisk analyse for kulbrinter, er der gennemført en serie analyser af en teknisk ren rapsolie, en teknisk ren oliesyre fra rapsolie, methylfedtsyreester fra rapsolie, teknisk butyloleat og en teknisk stearinsyre/palmitinsyre blanding.

Rapsolien giver intet udslag ved en gaskromatografisk analyse.

Teknisk ren oliesyre (fra rapsolie) har i kromatogrammet en tydelig enkeltkomponent af oliesyre og mindre toppe repræsenterende andre fedtsyrer med 16 eller 18 kulstofatomer.

Metyloleat (fra rapsolie) har i gaskromatogrammet en række enkeltkomponenter, hvoraf den væsentligste er methylester af oliesyre. Hertil kommer en række andre methylestre af C18 fedtsyrerne.

Butyloleat består af ifølge gaskromatogrammet af en række enkeltkomponenter, hvoraf den væsentligste er butylester af oliesyre. Hertil kommer en række andre butylestre af C18 fedtsyrerne.

Stearinsyre/palmitinsyre har to veldefinerede toppe i gaskromatogrammet svarende til de to fedtsyrer.

Alle analyser er foretaget med samme analyseparametre, og retentionstiden på gaskromatografen for oliesyren er 12,65 min., for palmitinsyren 11,9 min., for stearinsyren 12,7 min., for metyloleat er den 12,44 min. og for butyloleat er den 13,44 min. Alle disse fedtsyrer og fedtsyreestre har retentionstider, der svarer til typiske kulbrinter fra form- og smøreolier, hvilket bevirker, at de i forbindelse med en traditionel GC/FID analyse ofte vil blive medregnet som "kulbrinte".

B.2 Mineral olie baserede formolier

B.2.1 Energol CM 12 TS

Energol CM 12 TS er en klar olie, og ifølge forhandleren (Castrol) er olien fremstillet på mineralolie basis med tilsætning af vegetabiliske fedtsyrer.

GC/MS analysen bekræfter, at der er tale om en olie med et meget højt indhold af mineralolie.

B.2.2 Differol M-9

Differol er ifølge leverandøren Nordisk Bygge kemi A/S en formolie bestående af mineralolie, fedtsyre og emulgator.

GC/MS analysen bekræfter, at der er tale om en olie med et meget højt indhold af kulbrinte.

B.2.3 Mi-Form

Miform er ifølge leverandøren Castrol A/S en formolie, der er baseret på mineralolie.

GC/MS analysen bekræfter, at der er tale om en olie med et meget højt indhold af kulbrinte.

B.2.4 UNI-slip 12

Unislip 12 er ifølge leverandøren en bionedbrydelig formolie.

GC/MS analysen viser, at der er tale om en næsten ren mineralolie med et meget højt indhold af kulbrinte.

B.3 Sammenlignende analyse af en række formolier.

Spæncom A/S har i august 2000 ladet 5 udvalgte formolier analysere for kulbrinte. Analyserne er udført af AnalyCen og er gennemført som en GC screening af olierne opløst i dichlormethan efter metode KG14. Resultaterne af de sammenlignende analyser ses i Tabel B.1.

Tabel B.1 Sammenligning af formolier

Formolie	"Kulbrinteindhold" i g/kg
Deiterman relax	743
Castrol Cooledge	696
Castrol Ferma Emulfix	142
Abrova food	124
Elf Valona Vegetabilsk	31

Man ser tydeligt, at olierne Deiterman relax og Castrol Cooledge har et meget højt indhold af kulbrinte.

Også de vegetabilsk baserede olier som Castrol Emulfix og Elf Valona Vegetabilsk har et relativt højt "kulbrinteindhold". Dette kan skyldes, at olierne faktisk indeholder kulbrinter, eller at de fedtsyrer og fedtsyrestre, som er hovedkomponenten i de vegetabilsk baserede olier, fejlagtigt tolkes som kulbrinte.

Det målte indhold af kulbrinte i Elf Valona Vegetabilsk stemmer godt overens med analyser foretaget på Teknologisk Institut i oktober 2003.