

Miljøprojekt Nr. 670 2002
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Forsøg med biofiltre til rensning af poreluft forurenet med chlorerede opløsningsmidler

Lars Haastrup Pedersen, Michael Kristensen og
Niels Thomas Eriksen
Aalborg Universitet, Institut for Bioteknologi

Børge Hvidberg og Majbrith Langeland Sørensen
Carl Bro A/S

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	4
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	5
SUMMARY AND CONCLUSIONS	7
1 INDLEDNING	9
1.1 BIOFILTERTEKNOLOGI	9
1.2 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF CHLOREREDE OPLØSNINGSMIDLER	10
2 FORSØGSBESKRIVELSE	13
2.1 DEFINITIONER	13
2.2 FILTERMATICERNES SAMMENSÆTNING	13
2.3 REAKTORERNES OPBYGNING.	14
2.4 GASTILFØRSEL	15
2.5 MÅLEPARAMETRE OG ANALYSEMETODER	18
3 RESULTATER	19
3.1 MÅLING AF IND- OG UDLØBSKONCENTRATIONER FRA REAKTORERNE	19
3.2 TEMPERATURMÅLINGER	24
3.3 VANDINDHOLD	24
3.4 PH-MÅLINGER	25
3.5 MÅLING AF CHLORIDIONER	26
3.6 DIFFERENSTRYKMÅLING	28
4 DISKUSSION	29
5 KONKLUSION	31
6 PERSPEKTIVERING	33
6.1 AKTIVE KULFILTER	33
6.2 BIOFILTRE	35
6.3 ØKONOMI	36
6.4 VURDERINGER	39
7 REFERENCER	41

Bilag A Forsøgsresultater fra hele forsøgsperioden

Bilag B Analysemetoder

Forord

Denne rapport indgår som en del af Miljøstyrelsens teknologiudviklings-program. Projektet omhandler undersøgelse og evaluering af biofiltre til rensning af ekstraheret poreluft forurenede med chlorerede opløsningsmidler. Projektets overordnede formål er at tilvejebringe et videngrundlag for anvendelse af biofiltre til fjernelse af tetrachlorethylen, trichlorethylen, dichlorethylen og vinylchlorid i ekstraheret poreluft, samt at redegøre for om biofiltre er økonomisk attraktive i forhold til traditionel rensning med aktivt kul. I nærværende rapport fokuseres udelukkende på en præsentation af laboratorieforsøg med biologisk omsætning af chlorerede opløsningsmidler i forskellige biofiltermatricer. Forsøget blev udført ved Institut for Bioteknologi, Aalborg Universitet i samarbejde med Carl Bro as og Roskilde Amt i tidsrummet den 15. december 2000 til den 17. juli 2001.

I rapporten anvendes flg. forkortelser:

chlorerede alifatiske kulbrinter (CAC)

vinylchlorid (VC)

dichlorethylen (DCE)

trichlorethylen (TCE)

tetrachlorethylen (PCE)

Chlorerede opløsningsmidler betegnes i rapporten ud fra den kemiske gruppe som CAC.

Sammenfatning og konklusioner

Biologisk omsætning af de chlorerede alifatiske kulbrinter (CAC), trichlorethylen (TCE) og tetrachlorethylen (PCE) blev undersøgt i kompost- og sphagnumbaserede biofiltre under både aerobe og anaerobe forhold.

Forsøget omfattede en aerob og en anaerob reaktor-linie, hver med 4 reaktorer, med henholdsvis 2 kompost-matricer og 2 sphagnum-matricer. For hver matricetype var der en ikke-autoklaveret, biologisk aktiv og en autoklaveret, biologisk inaktiv referencereaktor.

Til den aerobe linie anvendtes komprimeret, opfugtet luft som bæregas for gasformig TCE og PCE, mens propan/butan-gas (90:10 w/w) blev tilført som primær kulstofkilde for at fremme aerob, co-metabolisk omsætning.

Til den anaerobe linie anvendtes komprimeret, opfugtet N₂ som bæregas for gasformig TCE og PCE.

Gasflowet til hver enkelt reaktor var reguleret af flowmetre og sat til 500 ml/min, hvilket gav en Empty Bed Residence Time (EBRT) på 16 minutter.

Indløbskoncentrationen af PCE og TCE var beregnet til 57,5 ppm svarende til et maksimalt PCE indhold på 333 mg/m³ og et maksimalt TCE-indhold på 309 mg/m³, mens propan/butan-gas koncentrationen var 1% (v/v).

Reaktorerne var udført i TCE- og PCE resistente materialer og bestod af polyethylenrør med højden 110 cm og et arbejdsvolumen på 8,2 L. Hver reaktor var forsynet med tre studse på siden samt én i top og bund, hvorfra der kunne tages gasprøver.

Forsøget varede i 117 dage, hvor indløbs- og udløbskoncentrationen af alle tilførte gasser samt VC blev analyseret v.h.j.a. gaskromatografi. Ved forsøgets afslutning blev der bestemt pH samt indhold af vand og chlorid i alle matricer. Fra dag 57 til forsøgets afslutning blev der konstateret omsætning af TCE og PCE i den aerobe reaktorlinie i både kompost og sphagnum-matricen samt i den anaerobe reaktor-linies kompost-matrice, men ikke i sphagnum matricen .

I den aerobe reaktor-linie var der en gennemsnitlig omsætning på 72% af propan og 50 % af butan i kompostmatricen , mens den var 46 % for propan og 27 % for butan i sphagnummatricen. Den tilsvarende gennemsnitlige omsætning af propan og butan i referencereaktorerne var tæt på 0% i både kompost- og sphagnummatricen. Omsætningen af propan/butan vurderes at være et sikkert bevis på biologiske omsætning.

De højeste omsætningsgrader af TCE og PCE på hhv. 39% og 17% blev konstateret i den aerobe, kompostmatrice hen mod forsøgets afslutning, samtidigt med at propan/butan-gas koncentrationen blev reduceret fra 1% til 0,25% (v/v).

Der blev ligeledes konstateret omsætning af CAC i den aerobe sphagnum matrice på hhv. 13% og 9% af TCE og PCE.

Den mest sandsynlige forklaring på mikrobiel PCE nedbrydning i den aerobe reaktor-linie er dannelse af anaerobe zoner i matricen, hvor betingelserne for anaerob dechlorering er tilstede.

For samtlige ikke autoklaverede reaktorer med undtagelse af den anaerobe kompostmatrice blev der konstateret et højere indhold af chloridioner end i de korresponderende referencereaktorer. Den målte forøgelse i chloridindholdet viser, at der er sket en total mineralisering af den omsatte TCE og PCE i perioden fra dag 57-102, hvilket var overensstemmende med gasanalyser af reaktorernes udløb, som ikke viste indhold af hverken VC (detektionsgrænse $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) eller 1,2-cis-DCE (detektionsgrænse $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Beregninger viser, at mineraliseringen allerede kan være startet 20-40 dage efter forsøgets påbegyndelse.

Med omsætningsgrader af TCE på 39% og PCE på 17% i den aerobe kompostmatrice har forsøget påvist, at det opbyggede reaktorsystem er egnet til biologisk omsætning af CAC. Med den korte forsøgsperiode på 4 måneder har det ikke været muligt at optimere systemet. Det er derfor sandsynligt, at der med yderligere optimering af driftsbetingelserne for den aerobe kompostmatrice kan opnås højere omsætningsgrader.

Afprøvning i felten på faktisk ekstraheret poreluft ved lavere CAC-koncentrationer, herunder indhold af VC end anvendt i forsøget er afgørende for vurdering af biofiltrets effektivitet og økonomi i forhold til aktivt kulfiltre.

Summary and conclusions

The use of biofilters for removal of tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) and vinylchloride (VC) is expected to be extremely competitive to conventional technologies both regarding cost efficiency and conversion of the contaminants to chloride, water and carbon dioxide. Biological conversion of gaseous trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE) was investigated in compost and sphagnum based biofilters under both aerobic and anaerobic conditions. The filter matrices were nutrient enriched and mixed with three different sources of micro organisms including contaminated soil, activated sludge and manure. The matrices were packed in reactors with a length of 105 cm, an inner diameter of 10 cm and a working volume of 8.2 liters. For each biologically active reactor an identical autoclaved matrix was used as reference reactor. The gas flow through the reactors was maintained at 0.5 liters/min resulting in an empty bed residence time of 16 min. PCE and TCE were supplied with a carrier gas in concentrations of 77-212 mg/m³ and 68-155 mg/m³ respectively. To the aerobic biofilters, moisturised air was used as carrier gas and propane-butane gas, 9:1 (w/w) was supplied as primary C-source in a concentration of 1% (v/v). Moisturised N₂ served as carrier gas in the anaerobic filters. The biofilters were run for a period of 117 days. Analysis of all supplied gases and vinyl chloride was performed by gas chromatography on gas samples taken from gas tight inlet and outlet sample ports on the reactors. At the end of the trial all matrices were analysed for pH, chloride and moisture content.

From day 57 to day 102 biological activity in the aerobic biofilters were observed with an average degree of conversion of propane and butane of 72% and 50%, respectively in the compost based matrix and 46% and 27%, respectively in the sphagnum based matrix. For both aerobic reference reactors the degree of conversion of propane and butane was close to 0 %. During the same period a significant conversion of TCE and PCE was observed in both biologically active aerobic biofilters with the highest removal efficiency in the compost based matrix. At the end of the trial removal efficiencies of TCE and PCE increased to 39 % and 17% respectively as an effect of decreasing the concentration of the primary C-source to 0.25 % (v/v). It is concluded that the conditions for co-metabolic degradation of TCE were present in the aerobic biofilters. Further it is suggested that the conversion of PCE is a result of anaerobic zones in these biofilters. In the anaerobic biofilters no TCE and PCE conversion was observed in the sphagnum based matrix, but after 78 days removal efficiencies between 7% and 20 % were observed in the compost matrix. For all biologically active biofilters except the anaerobic compost matrix an increase in the chloride content compared to the respective reference reactors was observed. The increase was explained by a total degradation of TCE and PCE during the last 45 days of the trial. This was consistent with gas-analyses of in- and outlet samples from all reactors which showed no content of vinyl chloride and 1,2-cis-dichloroethylene. The increase of chloride content suggests that total degradation may have taken place already 20-40 days after the beginning of the trial. It is concluded that the reactor system is suitable as use for biological conversion of TCE and PCE. Due to the short time span of the investigation of 4 months the process and design parameters of the reactor system was tested under one set of conditions. Therefore it is expected that the system can be optimised to achieve higher removal efficiencies.

1 Indledning

Anvendelse af biofiltre til rensning af biologisk nedbrydelige stoffer i både vand og luft er kendt teknologi, men udnyttelse af biofiltre til rensning af ekstraheret poreluft har hidtil ikke været anvendt i Danmark. Amerikanske og canadiske undersøgelser viser imidlertid, at biofiltre er konkurrencedygtige i forhold til traditionelt anvendte metoder, når det gælder fjernelse af chlorerede alifatiske kulbrinter, CAC, fordi biofiltre kan opbygges af billige materialer, og total mineralisering af de miljøskadelige stoffer er mulig. Metoden vurderes at være meget udbredt specielt i Holland og Tyskland samt i Nordamerika (Sørensen og Christensen, 2000).

Rensning af ekstraheret poreluft for CAC foretages traditionelt ved anvendelse af aktivt kul. De traditionelle aktive kulfiltre har adsorptions-kapaciteter for PCE og TCE på mellem 7-70%(w/w), hvor den dårligste adsorptionskapacitet opnås ved lave indløbskoncentrationer. For VC er adsorptionskapaciteten meget dårlig mellem 0,02-5% (w/w). De lave adsorptionskapaciteter for lave koncentrationer af PCE, TCE og specielt for VC, gør det attraktivt at afprøve andre metoder, der kan fjerne eller reducere indholdet af forurenende stoffer i den ekstraherede poreluft. I biofiltre nedbrydes de chlorerede opløsningsmidler til CO₂, vand og chloridioner.

Formålet med denne del af projektet er at udføre forsøg med – og tilvejebringe et videngrundlag for anvendelse af biofiltre til fjernelse af CAC (chlorerede opløsningsmidler) i ekstraheret poreluft, samt redegøre for om biofiltre er konkurrencedygtige i forhold til kulfiltre både økonomisk og miljømæssigt.

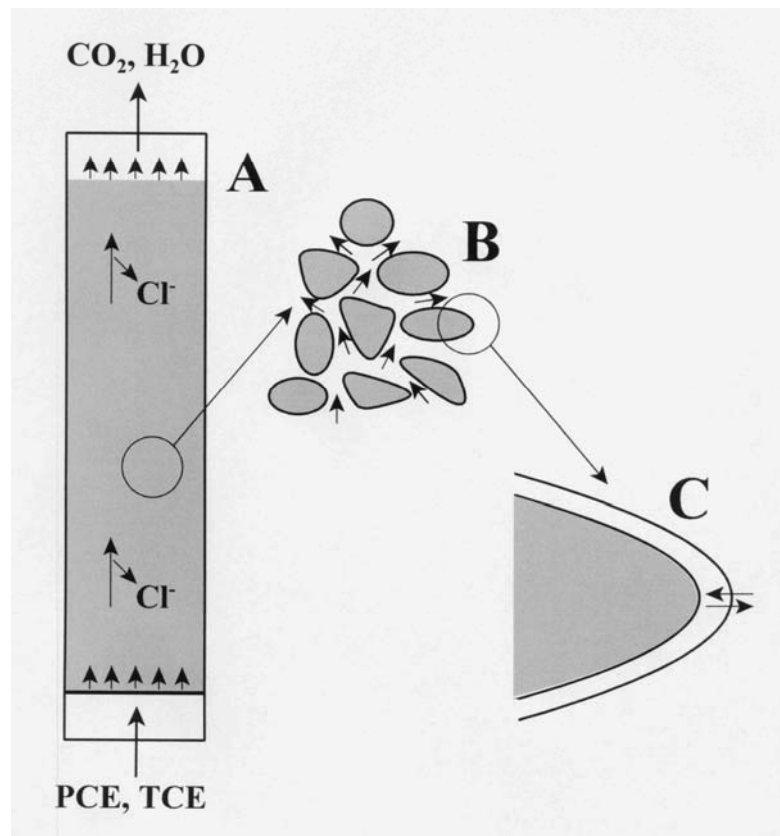
1.1 Biofilterteknologi

Biofiltre er opbygget af et porøst materiale, med stor overflade. Det porøse materiale består af en gas-, partikel- og vandfase, hvor mikroorganismer vokser i en vandfilm i tilknytning til partiklerne. Fra den mobile gasfase opløses gasser i vandfilmen og diffunderer videre til mikroorganismene, hvor de kan optages og omsættes.

Filtermatricen kan bestå af organisk materiale, hvorfra der frigives næringsstoffer til kulturen eller af inert materiale som f.eks. glasuld, der tilføres vandopløste næringsstoffer. Efterhånden som mikroorganismene vokser, dannes en biofilm om matricens faste partikler (se figur 1).

Biofiltre har vist sig at være anvendelige til omsætning af miljøfremmede stoffer, hvoraf nogle forekommer på gasfase. Tilgængeligheden af et stof, der tilføres biofiltret som en gas, er afhængig af masseoverførslen fra gas- til væskefase samt diffusion af den opløste gas gennem filtrets vandfase til mikroorganismene. Både masseoverførsel og diffusion drives af koncentrationsgradienter.

Ved anvendelse af organiske materialer, vil der initierende forventes en adsorption af stof til partikeloverfladen.



- A. Reaktor hvori filtermaterialet er pakket. Bæregas indeholdende PCE og TCE tilledes i bunden og passeret gennem en perforeret plade, som dels løfter filtermaterialet væk fra kolonnens bund, og dels sørger for, at gas-flowet bliver fordelt over hele filtermaterialets tværsnit. Undervejs gennem kolonnen foregår der en mikrobiel omsætning af PCE og TCE, hvorved der fraspaltes chlorid-ioner, som forbliver i filtermaterialet medens resten af nedbrydningsprodukterne er på gasform og forlader kolonnen gennem toppen som CO₂ og vand, såfremt der er sket en fuldstændig omsætning.
- B. Transporten af gas gennem filtermaterialet foregår især ved konvektiv transport i porer mellem filterpartiklerne drevet af trykforskelle mellem reaktorens bund og top.
- C. Filterpartiklerne er fugtige og belagt med en vandfilm. På partiklerne og i denne vandfilm findes de mikroorganismer, som omsætter bl.a. PCE og TCE. Transport fra gassen i porerne og ind i vandfilmen omkring partiklerne foregår ved diffusion dels gennem filmens overflade og dels gennem selve filmen. Diffusionen er drevet af forskelle i aktivitet af PCE og TCE mellem gasfasen og vandfilmen.

Figur 1. Principskitse af et biofilter. 'C_G': Forurenede luft (Contaminated Gas) (Deviny, 1998)

1.2 Biologisk nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler

Biologisk nedbrydning af CAC afhænger af redoxforholdene og foregår forskelligt under aerobe og anaerobe forhold.

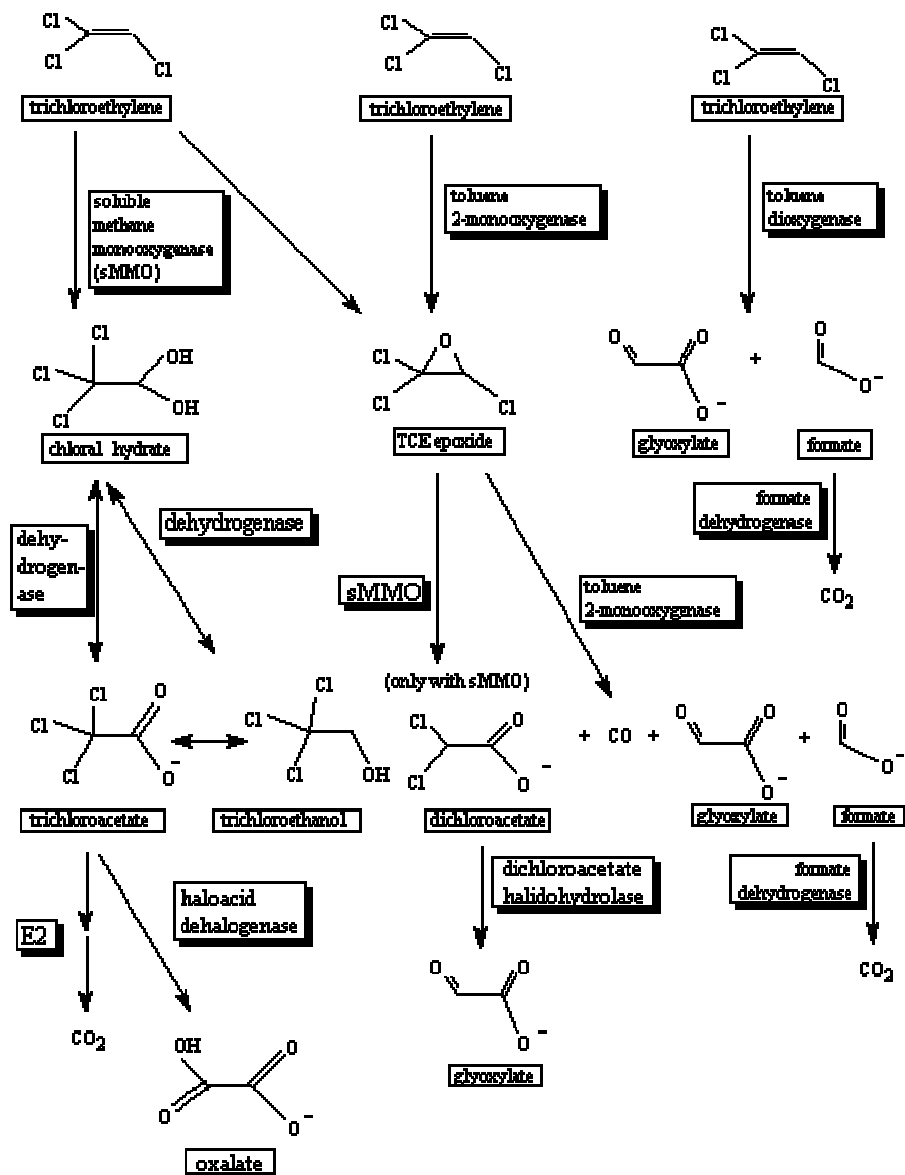
Aerob oxidation kan foregå direkte med CAC som primær kulstofkilde og elektrondonor eller co-metabolisk, hvor den primære kulstofkilde f.eks. kan være metan, propan eller toluen. I dette tilfælde katalyseres nedbrydningen af CAC af de samme enzymesystemer, som den primære kulstofkilde.

Der er rapporteret 3 enzymesystemer som kan medvirke ved aerob nedbrydning af TCE, hvor de centrale enzymer er hhv. methan-monooxygenase, toluen-

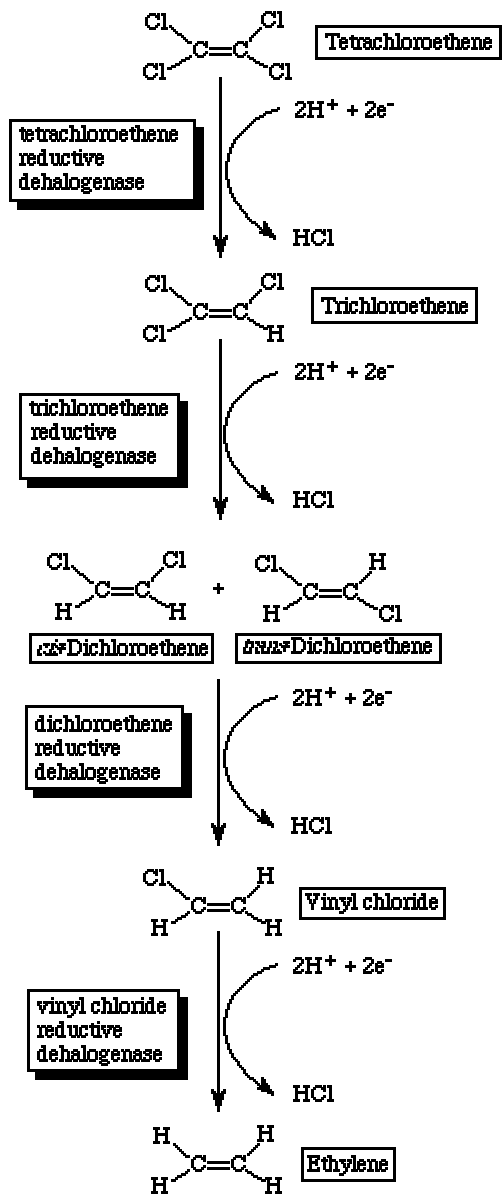
monoxygenase og toluen-dioxygenase (se figur 2). Af enzymet methan-monoxygenase kendes mindst to forskellige typer, som reguleres forskelligt (Nguyen et al, 1998). Der synes derfor mange muligheder for at etablere gunstige betingelser for en effektiv biologisk CAC-nedbrydning. Slutprodukterne er chlorid, CO₂ og organiske syrer, som videre kan nedbrydes til CO₂ og vand af heterotrofe bakterier.

Anaerob reduktiv dechlorering kan ligeledes foregå direkte med CAC som substrat eller co-metabolistisk, der er betinget af tilstedeværelsen af et primært substrat, som f.eks. kan være molekylært brint, simple organiske syrer eller alkoholer. Den direkte reductive dechlorering katalyseres af en række specifikke enzymer, kaldet dehalogenaser, som i hvert trin fraspalter chlorid og optager en proton indtil slutproduktet ethylen (se figur 3).

Nedbrydning af PCE til TCE er indtil videre kun påvist under anaerobe forhold og ofte vil nedbrydningsprodukterne DCE og VC forefindes som resultat af den anaerobe omsætning. TCE, DCE og VC kan nedbrydes aerobt (Broholm, 1991).



Figur 2. Aerob co-metabolistisk nedbrydning af trichlorethylen (UMBBD, 2001)



Figur 3. Anaerob, reaktiv nedbrydning af tetrachlorethylen (UMBB, 2001)

2 Forsøgsbeskrivelse

Forsøget fokuserede på omsætning af de chlorerede alifatiske kulbrinter, (TCE) og (PCE). Aerob cometabolisk nedbrydning ved anvendelse af propan/butan som primær kulstofkilde og anaerob reduktiv nedbrydning er favoriseret i den opbyggede forsøgsopstilling.

Forsøgsopstillingen bestod af en aerob og en anaerob reaktor-linie, hver med 4 reaktorer. To med kompost-matricer og to med sphagnum matricer. For hver matricetype var der en ikke-autoklaveret, biologisk aktiv og en autoklaveret, biologisk inaktiv referencereaktor. Forsøgsplanen og betegnelserne for de enkelte reaktorer er angivet i tabel 1.

Tabel 1 Forsøgsplan for omsætning af CAC i biofiltre.

Ilthforhold	Matrice	Autoklaveret	Reaktor-betegnelse
Aerob*	Kompost	-	A
	Kompost	+	REFA
	Spagnum	-	B
	Spagnum	+	REFB
Anaerob	Kompost	-	C
	Kompost	+	REFC
	Spagnum	-	D
	Spagnum	+	REFD

* tilsætning af propan/butan

2.1 Definitioner

Empty Bed Residence Time (EBRT) defineres som

$$EBRT = V_f / Q \text{ (min eller sek.)}$$

Hvor V_f er volumen af biofiltret (m^3); Q er luftflow (m^3/h)

EBRT er en almindelig og simpel beskrivelse for opholdstiden i filteret, hvor der ikke tages højde for volumen af filtermatricen.

2.2 Filtermatricernes sammensætning

Organiske materialer som kompost, barkflis og lyng har vist sig anvendelige som biofiltermatricer, fordi de har et naturligt indhold af næringsstoffer, en passende vandbindingskapacitet, en varieret mikroflora og en tekstur, som muliggør tilledning og passage af gas og væske. Materialerne er derudover billige og let tilgængelige (Devinny et al, 1999). På baggrund af litteraturstudier (Sørensen og Christensen, 2000) og materialernes tilgængelighed blev kompost og sphagnum undersøgt i dette forsøg. Sphagnum er et reproducerbart materiale og kompost har tidligere vist sig effektivt til omsætning af PCE og TCE (Sukesan and Watwood, 1997). Biofiltrene bestod derfor enten af sphagnum eller kompost som hovedkomponent, hvortil en række tekstur- og aktivitetsgivende komponenter blev tilsat.

Den anvendte sphagnum (Pindstrup Planteskolejord) havde et pH på mellem 5,5 og 6,3. Næringsindholdet af kvælstof er 119 g/m³, phosphor 84 g/m³, kalium 107 g/m³ samt mikronæringsstoffer som jern og kobber (mængde ikke angivet).

Den anvendte kompost (havekompost fra Aalborg Kommune) er ikke karakteriseret nærmere.

For at sikre en vis porøsitet og stabil gasgennemstrømning i filtrene blev der tilsat leca-nødder, mens NPK-gødning opløst i vand blev tilsat som næringsstofkilde, komøg blev tilsat for at opnå cellulosenedbrydende biologisk aktivitet og aktivt, aerobt slam samt jord forurenet med CAC blev tilsat som podningsmateriale for aktiv biomasse.

Det totale vandindhold i begge matricetyper blev bestemt til 50 % (w/w). Tabel 2 giver en oversigt over filtermatricernes sammensætning. Vægten af selve biofilteret var 8 kg for kompostmatricen og 6 kg for sphagnummatricen.

Tabel 2 Filtermatricernes sammensætning.

Komponent	Vægtprocent
Kompost eller sphagnum	83,3
Leca-nødder	6,1
Ko-møg	2,1
Aktivt aerobt slam	2,1
NPK-gødning (12-5-14)	2,7
Jord forurenet med CAC	1,0
Vand	2,7
	100,0

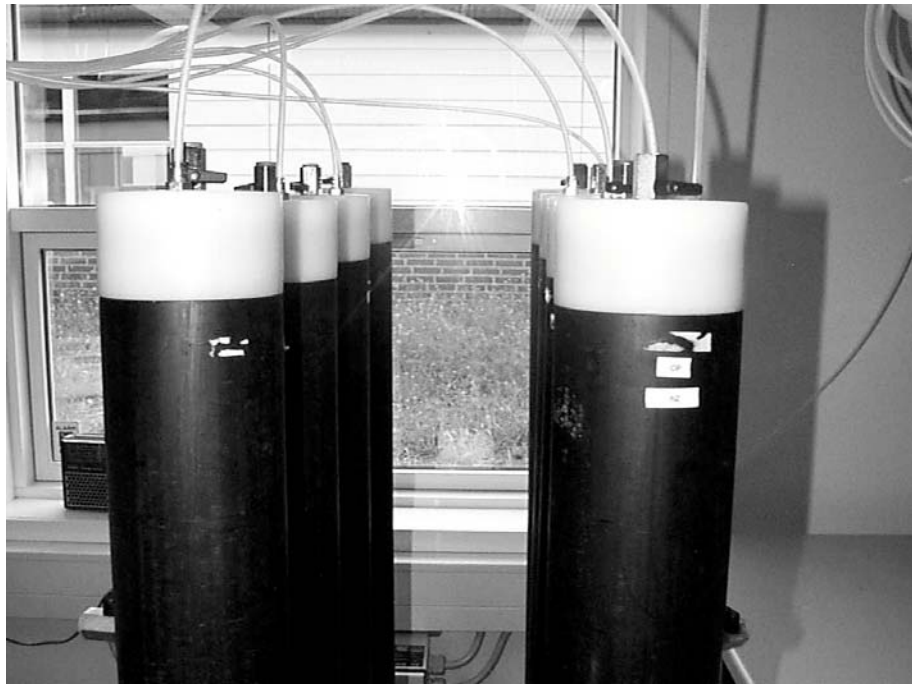
2.3 Reaktorernes opbygning.

Reaktorerne var udført i bestandige materialer og bestod af polyethylenrør med højden 110 cm og en indre diameter på 10 cm. For at sikre en ensartet fordeling af den tillædte gas var der indvendigt placeret en filterplade 5 cm fra bunden, hvilket gav et arbejdsvolumen på 8,2 l. Top og bund var lukket med tætsiddende låg.

Til prøvetagning havde hver reaktor fem studse, tre på siden samt én i top og bund, som var lukket med kugleventiler og tætnet yderligere med polypropylenpropper (se figur 4a og b).

Gasslanger blev tilsluttet top og bund via studse med snapkoblinger. Alle gasslanger var af polyethylen med en indre diameter på 4 mm og godstykkelsen 1 mm.

Inden påfyldning af filtermatrice blev reaktorernes tæthed verificeret ved at de blev fyldt med vand og trykprøvet til 0,25 bar.



Figur 4a. Reaktorenes gasudløb og prøvetagningsstudsede i top.



Figur 4b. Reaktoropstillingens gasreguleringssystem

2.4 Gastilførsel

Dimensionering af gastilførsel var baseret på litteraturstudier (Sørensen og Christensen, 2000), hvorefter det fremgik, at beluftningshastigheder (bestemt ved Empty Bed Residence Time) i størrelsesordenen 4-7 minutter og et indhold af hhv. PCE og TCE i størrelsesordenen 200 – 600 mg/m³ kan resultere i omsætningsgrader på 95-100% (Kim, 1997; Kim et al, 1998; Schwarz et al, 1999).

Gastilførslen til den aerobe og den anaerobe reaktor-linie var flg.

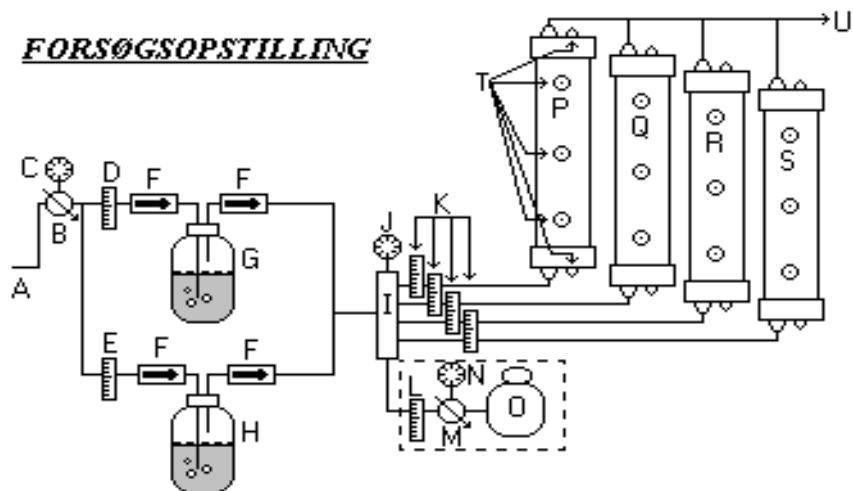
- Aerob-linie: Til den aerobe linie anvendtes komprimeret, opfugtet luft som bæregas for gasformig TCE og PCE, samt propan/butan-gas (90:10w/w) som primær C-kilde
- Anaerob-linie: Til den anaerobe linie anvendtes komprimeret, opfugtet N₂ som bæregas for gasformig TCE og PCE

De to reaktor-linier var opbygget ens efter princippet, som vist i figur 5 og 6. I to sidestrømme blev der tilledt bæregas. Den ene blev opfugtet ved at lede den gennem et vandreservoir, mens den anden blev beriget med gasformig TCE og PCE ved at lede den gennem et reservoir med en blanding af TCE og PCE på væskeform. De to sidestrømme blev sammenført og opblandet i en manifold med et volumen på 4,4 l. Til den aerobe linie blev propan/butan-gassen ligeledes tilledt manifolden. Gasblandingen blev herefter tilledt de 4 reaktorer, som var tilkøbt manifolden. Bæregastrykket blev reguleret til 0,1 bars overtryk ved hjælp af en reduktionsventil. Flowet gennem de to reservoirer blev reguleret vha. flowmetre med indbygget nåleventil. Til den aerobe reaktor-linie blev tryk og flow af den primære C-kilde reguleret v.hj.a. en reduktionsventil og et flowmeter. Fra manifolden blev gasflowet til hver reaktor reguleret vha. ét flowmeter pr. reaktor.

TCE/PCE reservoiret var termostateret i vandbad ved 25 °C og beskyttet mod sollys. For at opnå ens damptryk af TCE og PCE i bæregassen blandedes ren TCE og PCE i forholdet 1:3,6 (v/v), hvilket giver et damptryk af begge stoffer på 2400 Pa ved 25 °C, svarende til et indhold i bæregassen på $2,3 \times 10^4$ ppm (mol/mol) såfremt denne mættes med både TCE og PCE. Ved opblanding af denne sidestrøm ved et flow på 5 ml/min med den opfugtede sidestrøm ved et flow på 2 l/min i manifolden opnås maksimalt et indhold på 57,5 ppm af PCE og TCE svarende til et maksimalt PCE indhold på 398 mg /m³ og et maksimalt TCE-indhold på 315 mg/m³ i den gasblanding, der tilledtes reaktorerne. Ved tilledning af C-kilde med et flow på 20 ml/min blev indholdet 1% mindre i gasblandingen tilledt den aerobe reaktor-linie.

I forsøgsperioden var flowet af bæregas igennem vandreservoiret sat til 2 l/min og flowet af bæregas igennem TCE/PCE reservoiret til 5 ml/min. Til den aerobe reaktor-linie var flowet af propan/butan gas til manifolden sat til 20 ml/min i forsøgets første 3 måneder. Efter 87 dage blev gasflowet for propan/butan justeret til 5 ml/min i resten af forsøgsperioden. Flowet af gas fra manifold til hver enkelt kolonne var i hele forsøgsperioden sat til ca. 500 ml/min, hvilket gav en Empty Bed Residence Time (EBRT) på 16 minutter.

FORSØGSOPSTILLING



☐☐☐☐ = KUN I DEN AEROBE LINIE

A) Bæregasforsyning; B) Trykreduktionsventil; C) Manometer 0-1 bar; D) Flowmeter 0-12,7 l/min; E) Flowmeter 0-16,7 ml/min; F) Kontraventil; G) Vandreservoir; H) TCE/PCE reservoir; I) Manifold; J) Manometer 0-1 bar; K) Flowmeter 0-1623 ml/min; L) Flowmeter 0-16,7 ml/min; M) Trykreduktionsventil; N) Manometer 0-1 bar; O) Propan/butan gasflaske; P)- S) Reaktorer i forsøgsopstillingen; T) Prøveudtagingsstuds; U) Udløb/Ventilation.

Figur 5: Skitse af forsøgsopstillingen.



Figur 6. Reaktoropstillingen

2.5 Måleparametre og analysemetoder

Måleparametrene omfattede temperatur, vandindhold, pH og chlorid i biofiltrene, differenstryk over reaktorenes ind- og udløb, samt koncentrationen af propan, butan, TCE og PCE i gasprøver taget i reaktorerne ind- og udløb. Der blev endvidere analyseret for DCE og VC, som er nedbrydningsprodukter af TCE og PCE. De anvendte analysemetoder er beskrevet nærmere i bilag B.

Analysen af gasprøver for indholdet af propan, butan, TCE og PCE blev foretaget vha. gaskromatografi (GC-FID). For at opnå reproducerbare og pålidelige resultater blev gasprøverne udtaget med en meget nøjagtig termostateret, gastæt, glas-injektionsprøjte. Prøvetagningsproceduren blev indarbejdet under forsøget og var først færdigudviklet 57 dage efter biofiltrenes opstart. Fortolkning af data før dette tidspunkt er derfor ikke mulig.

3 Resultater

Dette afsnit er en indgående beskrivelse af resultaterne fra sidste halvdel af forsøget (dag 57 – 117), hvor prøvetagningsproceduren for gasprøver var færdigudviklet og gasanalyserne optimerede. Samtlige målinger af ind- og udløbskoncentrationer samt beregnede omsætningsgrader fra hele forsøgsperioden er vist i bilag A, mens de anvendte analysemetoder er beskrevet i bilag B.

Resultater fra første halvdel af forsøget (dag 0-56) er ikke anvendt og afrapporteret yderligere, fordi prøvetagningsteknikken i denne periode viste sig at være fejlbehæftet, især som følge af temperaturvariation i prøvetagningsudstyr. Laboratorieforsøgene viser derfor ikke, hvor lang lagfase der kan forventes ved opstart af biofiltre for tilvækning og selektion af mikroorganismer til omsætning af CAC.

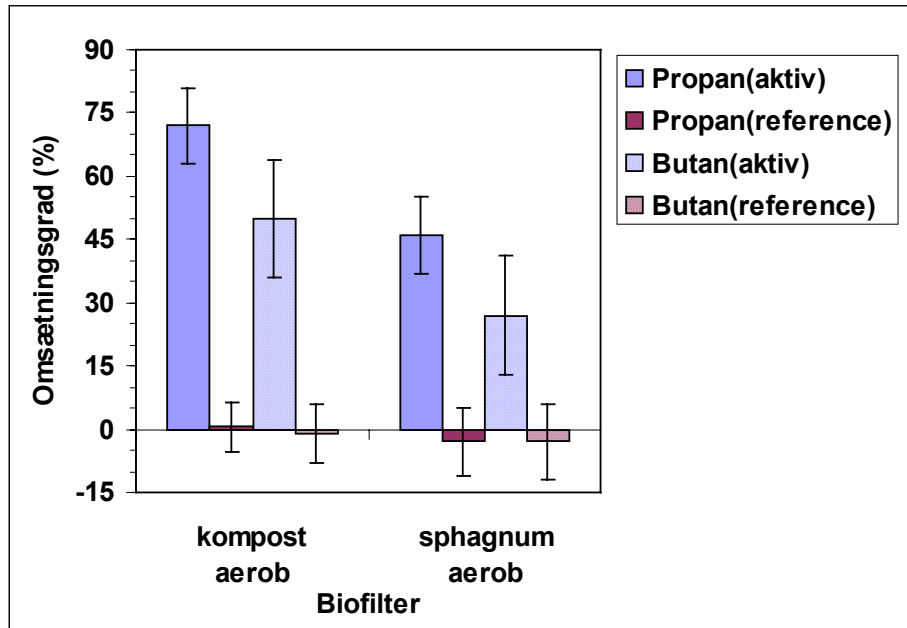
3.1 Måling af Ind- og Udløbskoncentrationer fra Reaktorerne

Fra dag 57 til dag 102 blev der i den aerobe reaktorlinie målt TCE koncentrationer i indløbet fra 77-212 mg /m³, mens indløbskoncentrationerne af PCE blev målt til mellem 68 og 155 mg /m³. De tilsvarende koncentrationer blev i den anaerobe linie målt til mellem 65 og 164 mg /m³ for TCE og mellem 41 og 109 mg /m³ for PCE (se bilag A).

Der var en tendens til, at indløbskoncentrationerne af både TCE og PCE var højere i den aerobe reaktorlinie end i den anaerobe, hvilket hovedsageligt skyldtes udstyrets begrænsning mht. nøjagtig regulering af tryk, flow og massetransport i PCE/TCE-reservoirerne.

For begge reaktorlinier var indløbskoncentrationerne af TCE højere end de tilsvarende koncentrationer af PCE, hvilket sandsynligvis skyldtes en lavere masseoverførselskoefficient for PCE end TCE. Ikke uventet blev de beregnede maximale indløbskoncentrationer på 398 mg /m³ PCE og på 315 mg/m³ TCE ikke opnået med et gasflow på 5 ml/min gennem PCE/TCE-reservoirerne.

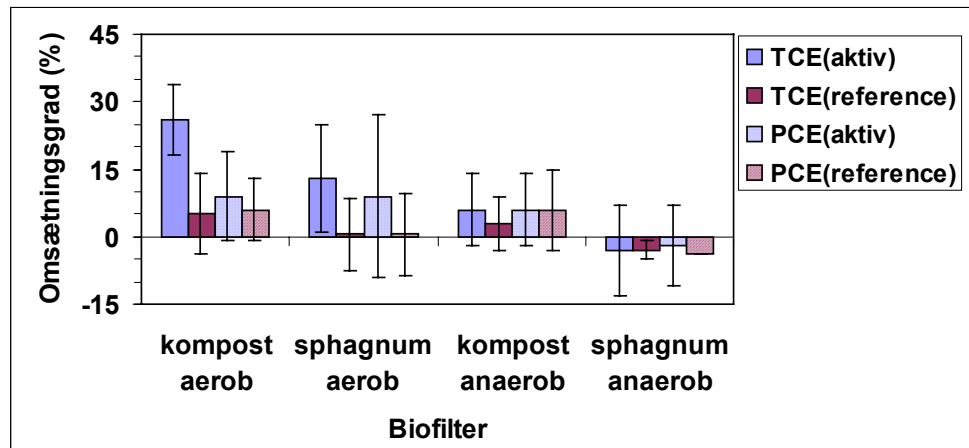
En sikker påvisning af biologisk aktivitet i den aerobe reaktor-linie var en gennemsnitlig omsætning på 72% af propan og 50 % af butan i kompostmatricen , mens den var 46 % for propan og 27 % for butan i sphagnummatricen, hvor den tilsvarende gennemsnitlige omsætning af propan og butan i reference-reaktorerne var tæt på 0% i både kompost- og sphagnummatricen (se figur 7).



Figur 7. Omsætning af propan og butan i aerobe biofiltre.

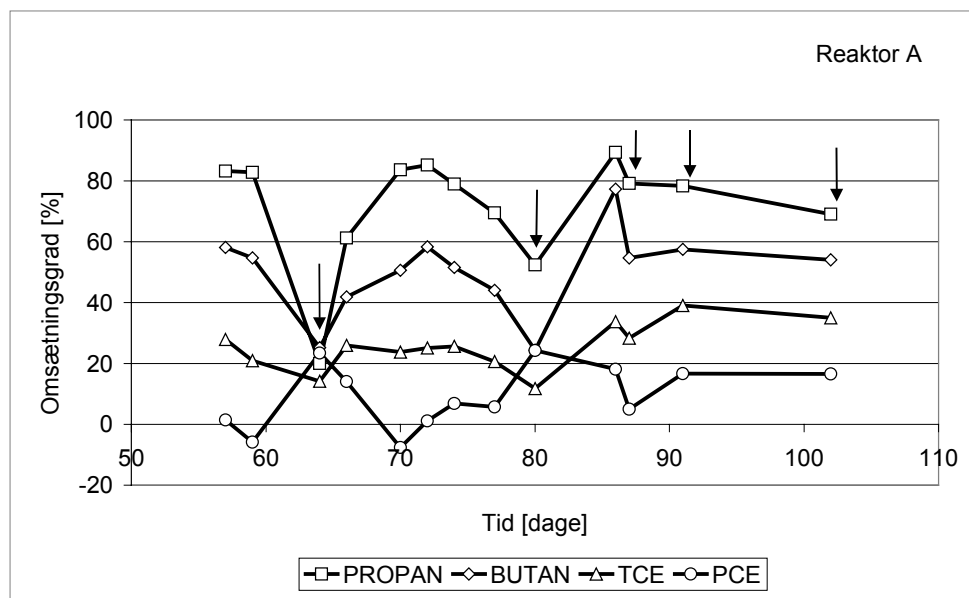
Fra dag 57 til forsøgets afslutning blev der målt omsætning af TCE og PCE i de aerobe kompost- og sphagnummatricer samt i den anaerobe kompost-matrice, men ikke i den anaerobe sphagnum matrice (se figur 8). I referencereaktorerne blev der konstateret meget lidt eller slet ingen omsætning af CAC, hvilket er bevis for biologisk omsætning i de ikke autoklaverede matricer.

Højeste gennemsnitlige omsætningsgrad af TCE er påvist i den aerobe kompost- og sphagnummatrice på hhv. 26 og 13%. Højeste gennemsnitlige omsætningsgrad af PCE var 9 % i begge aerobe matricer.



Figur 8. Omsætning af TCE og PCE i biofiltrene. Gennemsnit over 45 dage fra dag 57.

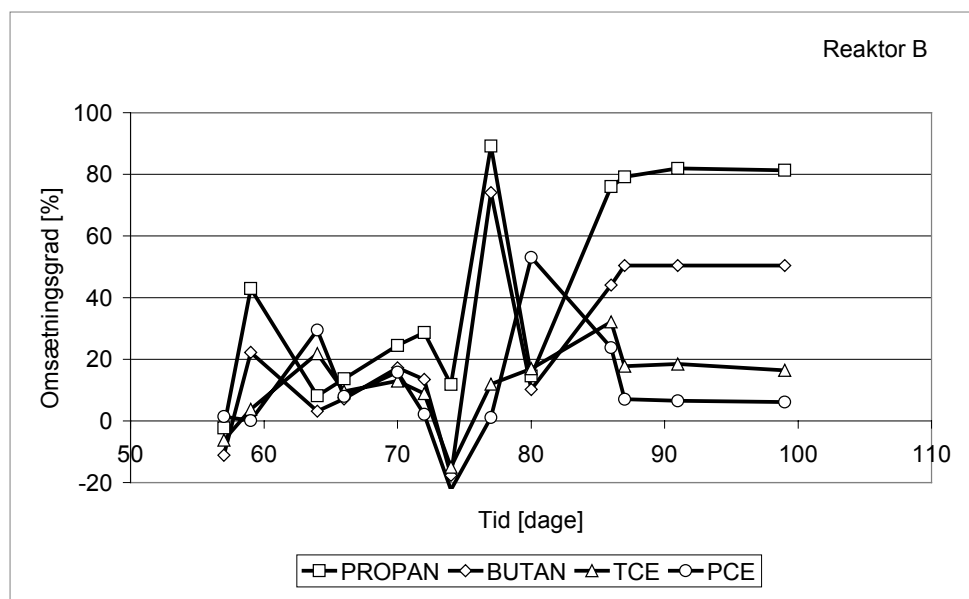
I den sidste del af forsøget fra dag 86 –102 var de højeste omsætningsgrader af TCE og PCE hhv. 39% og 17% (se figur 9) i den aerobe, kompost-matrice (reaktor A), samtidigt med at indholdet af propan/butan-gas blev sat ned fra 1% (v/v) til 0,25% (v/v).



Figur 9. Omsætningsgrader i den aerobe, kompostmatrice (Reaktor A) den sidste del af forsøgsperioden (dag 57-102).

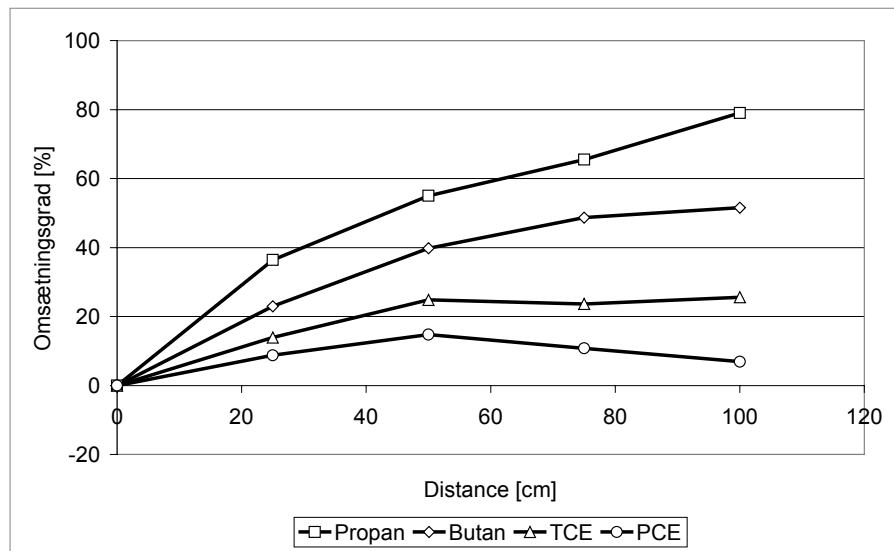
Pilene angiver dage, hvor tilsætning af propan/butan-gas blev sat ned.

Der blev også konstateret omsætning af CAC i den aerobe sphagnum matrice (se figur 10).



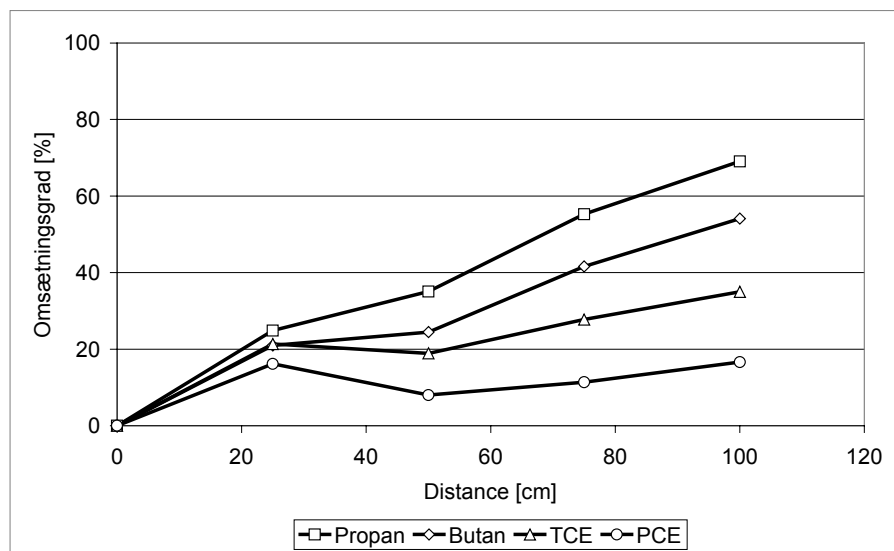
Figur 10. Omsætningsgrader i den aerobe, sphagnummatrice (Reaktor B) sidste del af forsøgsperioden (dag 57-102).

Omsætningsgraden af såvel propan og butan som af CAC steg med afstanden fra indløbet både ved høj indløbskoncentration, 1% (v/v) (se figur 11) og lavere indløbskoncentration, 0,25% (v/v) (se figur 11) af propan/butan-gas i den aerobe kompostmatrice (reaktor A).



Figur 11. Akkumuleret omsætning i reaktor A (aerob kompost-matrice) ved propan/butan-gas indløbskoncentration på 1% (v/v) (flow på 20 ml/min) målt dag 74

Ved reduktion af propan/butan-indholdet til 0,25% (v/v) (se figur 12) ses et lignende forløb af omsætningsgraden af propan, butan og CAC.

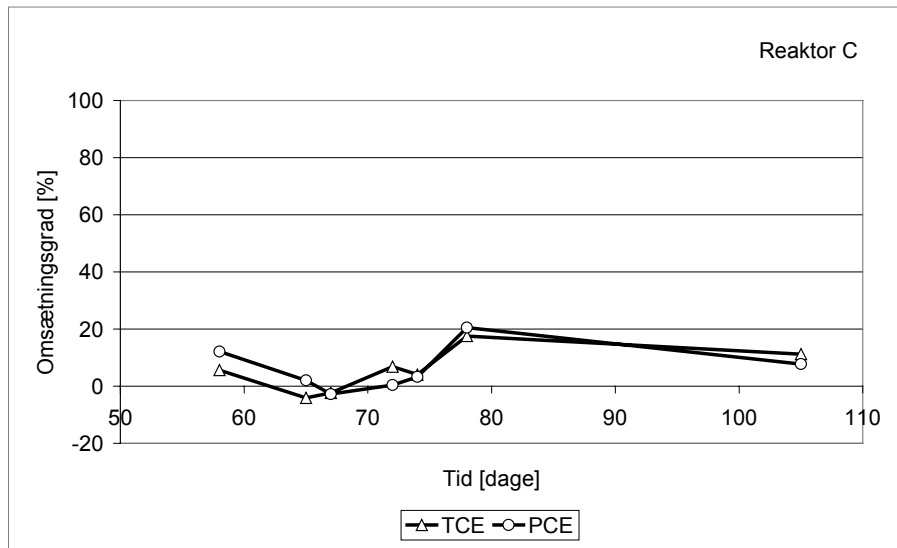


Figur 12. Akkumuleret omsætning i reaktor A (aerob kompost-matrice) ved propan/butan-gas indløbskoncentration på 0,25% (flow på 5 ml/min) målt ved afslutning dag 102.

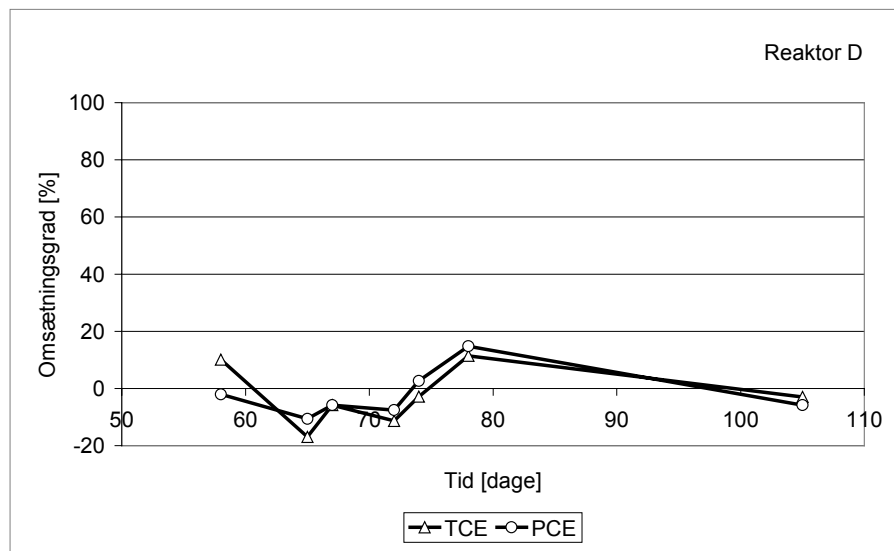
Ved høj propan/butan indløbskoncentration (1%) var omsætningsgraden af CAC lavere end ved den 4 gange lavere indløbskoncentration af propan/butan (0,25%).

Ved både høj og lav indløbskoncentration var omsætningsgraden af butan næsten den samme hhv. 52% og 54%, mens omsætningen af propan faldt fra 79% til 69% ved reduktion af indløbskoncentrationen.

I den anaerobe reaktor-linie blev der konstateret omsætningsgrader af TCE og PCE på mellem 7 % og 20 % i kompostmatricen efter 78 dage (se figur 13), mens der i sphagnummatricen er målt op til 15% omsætning af CAC efter 78 dage (se figur 14), men ved forsøgets afslutning dag 117 har der imidlertid ikke kunnet påvises omsætning.



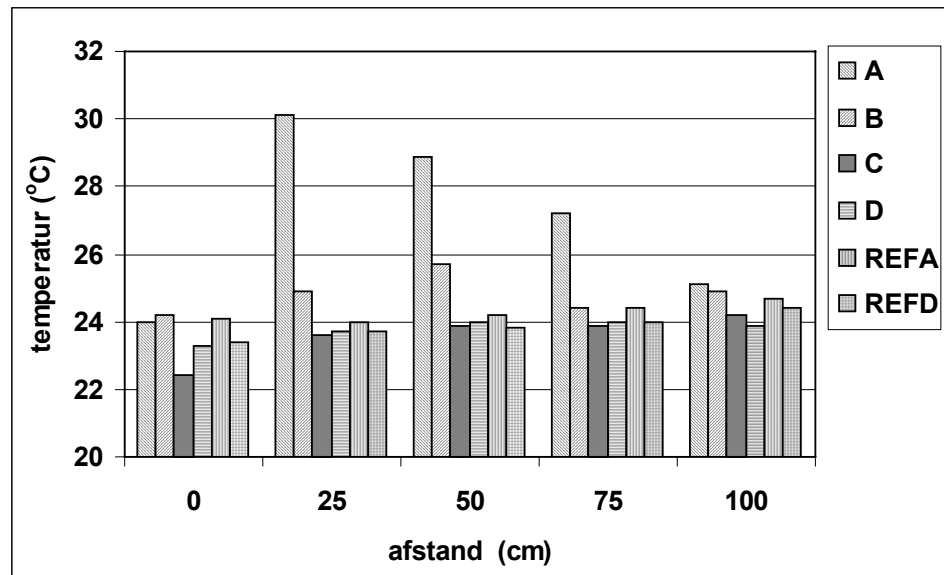
Figur 13. Omsætningsgrader i den anaerobe, kompostmatrice(reaktor C) i den sidste del af forsøgsperioden (dag 57-102).



Figur 14 Omsætningsgrader i den anaerobe, sphagnummatrice (reaktor D) i den sidste del af forsøgsperioden(dag 57-102).

3.2 Temperaturmålinger

På forsøgsdag 70, hvor propan/butan flowet var 20 ml/min, blev der målt temperaturprofiler i de 8 reaktorer (se figur 15). Rum-temperaturen blev målt som et gennemsnit over hele forsøgsdagen til 24,6°C.



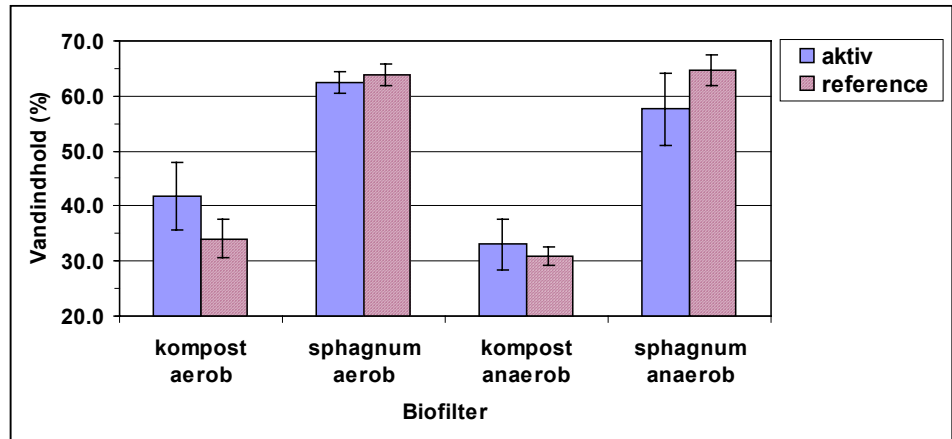
Figur 15. Temperaturprofil i reaktor A-D samt referencereaktor A og D i forhold til afstanden fra indløb. Dag 70. Signatur for reaktorer, se tabel 1.

Som det ses af figur 15 og bilag A blev der i den aerobe kompost matrice målt temperaturer, som var op til 5 °C højere end rum-temperaturen, mens temperaturen i de øvrige reaktorer ikke var væsentligt forskellige fra rum-temperaturen. De højeste omsætningsgrader af CAC og de højeste temperaturer blev ligeledes målt i den aerobe kompost og sphagnummatrice, hvilket sammenhængende indikerede høj biologisk aktivitet.

3.3 Vandindhold

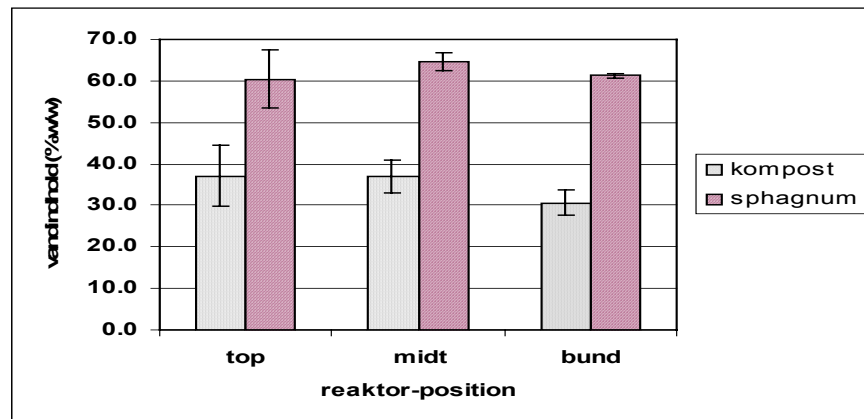
Ved forsøgets start var vandindholdet 50 % (w/w) i både kompost- og sphagnummatricerne. Mod forsøgets afslutning, dag 112 blev vandindholdet bestemt i 4 g matriceprøver udtaget fra reaktorerne prøvetagningsstudse og analysen viste, at kompost-matricerne havde et gennemsnitligt vandindhold på mellem 32 % og 37 % (w/w), mens sphagnum matricerne havde et gennemsnitligt indhold på mellem 56 % og 64 % (w/w). Der var indikation på, at vandholdet i toppen af reaktorerne var lavere end i bunden, hvilket kan forklares ved, at en del af topprøven var en randprøve placeret længst væk fra gasindløbet (se bilag A).

Dag 117 blev matricerne taget ud af reaktorerne og vandindholdet blev bestemt i 20-50 g matriceprøver taget fra matricernes top, midt og bund.



Figur 16. Vandindhold i biofiltrene ved forsøgsafslutningen (dag 117)

Forskellen i vandindholdet mellem kompost og sphagnum var den samme som konstateret tidligere i matriceprøver fra prøvetagningstidspunktet. Kompost reaktorerne havde det laveste gennemsnitlige vandindhold på mellem 31 % og 42 % (w/w), mens sphagnum reaktorerne vandindhold lå mellem 58 % og 65 % (w/w) (se figur 16). Der var ingen signifikante forskelle i vandindholdet som følge af positionen: top midt og bund af reaktorerne (se figur 17).

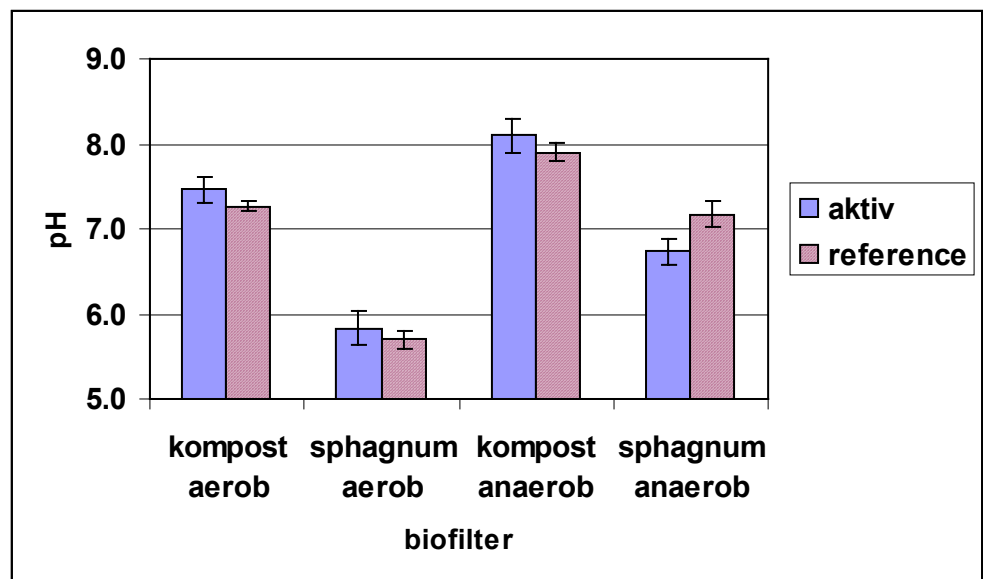


Figur 17. Vandindholdet i forskellige reaktor-positioner ved forsøgets afslutning.

3.4 pH-målinger

Kompost-matricerne havde et højere pH end sphagnum-matricerne, og der blev målt højere pH i de anaerobe reaktorer end i de korresponderende aerobe reaktorer med samme matricemateriale. Det var forventet, at sphagnum-matricerne havde et lavere pH end kompost-matricerne. Der var ikke forskel på pH i de ikke autoklaverede- og de autoklaverede reference-reaktorer (se figur 18).

Fuldstændig mineralisering af CAC ville kunne medføre et fald i pH, såfremt en matrices bufferkapacitet blev overskredet. Dette var imidlertid ikke tilfældet, da pH i samtlige matricer blev målt til mellem 6 og 8.

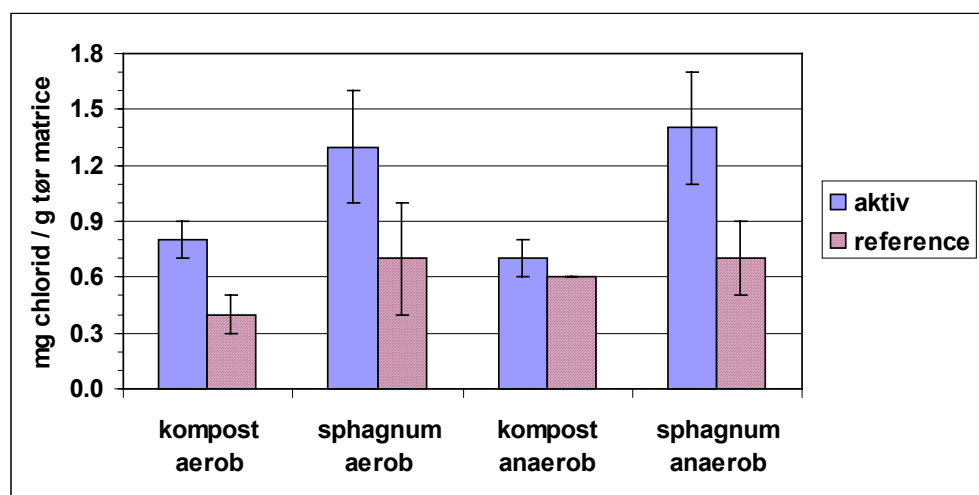


Figur 18. pH i biofiltrene ved forsøgets afslutningen (dag 117).

3.5 Måling af chloridioner

Mineralisering af CAC vil danne chloridioner. Reference-reaktorerne med kompost-matricer havde et gennemsnitligt chloridindhold på 0,4 – 0,6 mg/ g tør matrice, mens det for sphagnum-matricerne var 0,7 mg/ g tør matrice.

Der var en stigning i chloridindholdet i de ikke autoklavede reaktorer. Størst i sphagnum-matricerne, hvor indholdet af chloridioner var dobbelt så stort som i de korresponderende reference-reaktorer (se figur 19). Indenfor den enkelte matricetype var der ingen forskel på chloridindholdet som følge af iltforholdene.



Figur 19 Chloridioner i reaktorerne ved forsøgets afslutning (dag 117) mg chlorid/g tør matrice.

I den aerobe, biologisk aktive kompostmatrice var chloridindholdet på 0,8 mg /g matricetørstof, hvilket var 0,4 mg /g matricetørstof højere end i den korresponderende referencereaktor. Med en matricevægt på 8 kg og et vandindhold på 42 % svarede dette til en total forøgelse af chlorid-indholdet på:

$$8000 \text{ g} \times 0,58 \times 0,4 \text{ g chlorid/g matricetørstof} = 1,9 \text{ g}$$

Den chloridmængde det er muligt at frigøre ved en total mineralisering af den omsatte TCE og PCE på 45 døgn i perioden dag 57-102 beregnes således:

Den totale gastilledning ved det konstante gasflow på 0,5 l/min var ialt

$$45 \text{ døgn} \times 1440 \text{ min/døgn} \times 0,5 \text{ l/min} = 32,4 \text{ m}^3 \text{ gas.}$$

En gennemsnitskoncentration af TCE og PCE på hhv 147 mg/m³ og 113 mg/m³ svarede dette til en samlet tilledning af TCE på

$$34,2 \text{ m}^3 \times 147 \text{ mg /m}^3 = 4,8 \text{ g TCE}$$

og af PCE på

$$34,2 \text{ m}^3 \times 113 \text{ mg} = 3,7 \text{ g PCE}$$

Indholdet af chlorid i den tilledte TCE og PCE er hhv. 3,9 g og 3,1 g (idet et mol TCE indeholder 3 mol chlor eller 0,81 mg chlorid/mg TCE og et mol PCE indeholder 4 mol chlor eller 0,86 mg chlorid/mg PCE).

Den gennemsnitlige omsætningsgrad af TCE var 26%, som ved en total mineralisering resulterer i frigørelse af $0,26 \times 3,9 = 1,0$ g chlorid, mens omsætningsgraden af PCE var 9 %, hvilket ved en total mineralisering kan resultere i frigørelse af $0,09 \times 3,1 = 0,3$ g chlorid.

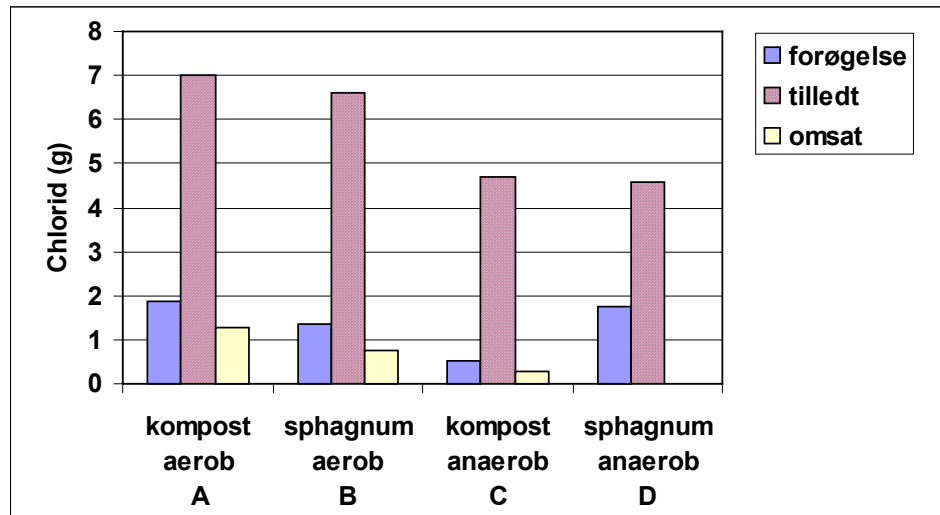
Den forventede forøgelse af chlorid i reaktor A som følge af en total mineralisering af den omsatte TCE og PCE ville derfor maksimalt være 1,3 g, hvilket skal sammenholdes med den målte forøgelse på 1,9 g.

Dette indikerer, at der er sket en total mineralisering af den omsatte TCE og PCE, hvilket er i god overensstemmelse med, at der ikke kunne konstateres VC i reaktorens udløb.

Såfremt forøgelsen af chloridindholdet udelukkende skyldes total mineralisering af TCE og PCE, tyder den målte forøgelse, at mineraliseringen er påbegyndt tidligere end dag 57 svarende til $1,9 - 1,3 = 0,6$ g chlorid.

Ved en gennemsnitlig mineraliseringshastighed på 29 mg /døgn (= 1286 mg / 45 døgn) er der således mulighed for, at mineraliseringen er startet dag 37, hvilket er 20 døgn (= 570 mg / 29 mg/døgn) tidligere end dag 57. En tilsvarende beregning for reaktor B og C viser ligeledes, at mineraliseringen kan være startet tidligere, hhv. dag 19 og 17.

Den beregnede forøgelse af chloridindholdet som følge af total mineralisering af den tilsatte TCE og PCE i perioden dag 57-102 er angivet i figur 20 for alle reaktorer.



Figur 20. Målt og beregnet(forventet) forøgelse af chloridindhold i biofiltrene.

Beregnet (forventet) forøgelse ved total mineralisering af den tilsatte TCE og PCE i perioden dag 57-102.

3.6 Differenstrykmåling

Dag 112 blev der målt differenstryk over samtlige reaktorer. Et højt differenstryk indikerer modstand i matricen evt. som følge af højt vandindhold og sammenpakning af matricen pga. biologisk aktivitet. I alle reaktorer var differenstrykket under 1 % af atmosfæretrykket, hvilket betyder, at der ikke var betydelig flowmodstand i matricerne. I reaktorer med samme iltforhold blev der konstateret størst trykændring over reaktorer med sphagnummatricer (se tabel 3), hvilket sandsynligvis hænger sammen med det højere vandindhold i disse matricer.

Tabel 3. Differenstrykmålinger over reaktorerne i forsøgets sidste fase.

Reaktor	Differenstryk [Pa]
A (kompost, aerob)	19
REFA	13
B (sphagnum, aerob)	265
REFB	101
C (kompost, anaerob)	0
REFC	0
D (sphagnum, anaerob)	8
REFD	13

4 Diskussion

Hensigten med at tilføre propan/butan-gas til den aerobe reaktor-linie var at fremme aerob, co-metabolisk omsætning af TCE med propan som primær kulstofkilde.

I de aerobe, ikke autoklaverede reaktorer blev der konstateret omsætning af både propan og butan som i perioden dag 57-102 gennemsnitligt var 72% for propan og 50 % for butan i kompostmatricen, mens den var 46 % for propan og 27 % for butan i sphagnummatricen. Den tilsvarende gennemsnitlige omsætning af propan og butan i referencereaktorerne var tæt på 0% i både kompost- og sphagnummatricen. Denne forskel i omsætningen af kulstoffkilden er et klart bevis på biologisk aktivitet i de ikke autoklaverede reaktorer.

Med et vandindhold på mellem 31 % og 42% i kompostmatricerne må det konkluderes, at forholdene for opbygning af en biofilm knyttet til den faste matrice har været til stede.

Det er den generelle opfattelse, at dechlorering af PCE til TCE udelukkende forløber under anaerobe betingelser. Mikrobiel nedbrydning af PCE i den aerobe reaktor-linie vil derfor kun foregå, hvis der er anaerobe zoner i matricen, hvor betingelserne for anaerob dechlorering er til stede.

Da der slet ikke - eller kun i meget ringe omfang kunne konstateres omsætning af PCE og TCE i de autoklaverede referencereaktorer, må det konkluderes, at omsætningen af PCE og TCE, hhv. 17% og 39% i de ikke autoklaverede reaktorer var biologisk. Den reelle omsætningsgrad for TCE har været højere end det her angivne, idet beregningerne ikke tager hensyn til, at TCE dannes som følge af PCE-nedbrydningen.

I den anaerobe kompostmatrice blev der konstateret omsætningsgrader af TCE og PCE på mellem 7 % og 20 % efter 78 dage. Den målte omsætning var i samme størrelsesorden for PCE og TCE. Dette er i modsætning til de aerobe reaktorer, hvor TCE-omsætningen var 2,5 gange større end PCE-omsætningen. De relativt lave omsætningsgrader af PCE og TCE under anaerobe forhold, som netop skulle fremme omsætningen af PCE, skyldes muligvis, at andre organiske elektron-donorer ikke har været til stede i tilstrækkeligt omfang.

Nedbrydningsprodukterne af PCE og TCE er vand, kuldioxid, mindre organiske syrer samt chloridioner i tilfældet af en total mineralisering. Hvis nedbrydningen ikke er fuldstændig, kan der dannes dichlorethylen, vinylchlorid og andre lavt chlorerede alifatiske kulbrinter (CAC). Der kunne ikke påvises spor af vinylchlorid ved den rutinemæssigt udførte prøvetagning. Ligesom gasprøver fra reaktorerne udløb hverken viste vinylchlorid (detektionsgrænse $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) eller 1,2-cis-dichlorethylen (detektionsgrænse $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Derimod blev der for samtlige ikke autoklaverede reaktorer med undtagelse af den anaerobe kompostmatrice konstateret et forøget indhold af chloridioner i forhold til de korresponderende referencereaktorer. Den største forskel blev imidlertid konstateret for sphagnummatricerne, som havde den laveste eller slet ingen omsætning af TCE og PCE. Det kan derfor ikke entydigt konkluderes, at forøgelsen i chloridionindholdet udelukkende skyldtes nedbrydning af TCE og PCE.

I den aerobe kompost-matrice blev der opnået omsætningsgrader af TCE på 39% og PCE på 17%. Forsøget har påvist, at det opbyggede reaktorsystem er egnet til biologisk omsætning af CAC.

I litteraturen er der i forsøg med biofiltre i laboratorieskala opnået omsætningsgrader på 95%-100% af TCE og PCE. Indenfor den givne forsøgsperiode er der kun undersøgt nogle få parametres effekt på omsætningen og der er derfor stor sandsynlig for, at der kan opnås højere omsætningsgrader ved at optimere systemet.

Som grundlag for en præcis driftsregulering og maksimering af omsætningen i det udviklede system vil det være essentielt at undersøge

- biofiltrets funktion ved tilledning af PCE og TCE ved koncentrationsniveauer mellem 0-100 mg/m³
- temperatur og vandindholdets betydning for omsætningen og forsøg med regulering af temperatur og vandindhold i matricen
- effekt af opholdstid på omsætningsgraden
- forholdet mellem koncentrationen af den primære kulstofkilde og TCE/PCE i forskellige udviklingstrin i biofiltret.
- effekt på opstart og drift ved inokulering af filtrene med adapterede forkulturer
- effekt af - og betingelser for langtidsdrift (herunder pH, buffer kapacitet, ophobning af chlorid, tilsætning af let omsættelige næringsstoffer, levetid af filtermatrice)
- effekt af partikelstørrelse i matricen
- årsager til PCE-omsætning i biofiltre under aerobe betingelser
- matricematerialets sammensætning og pakning herunder forøgelse af anaerobe zoner.

5 Konklusion

Der er opbygget et reaktorsystem, som er egnet til biologisk omsætning af TCE og PCE under aerob co-metabolistiske betingelser. Det udførte forsøg har påvist biologisk omsætning af CAC i næringsberigede kompost- og sphagnumbaserede biofiltre. De højeste omsætningsgrader blev konstateret i den aerobe, kompostmatrice, hvor en stabil omsætning på 39 % af den tilledte TCE og 17 % af den tilledte PCE blev konstateret dag 91 fra forsøgets start og resten af forsøgsperioden ud (dag 102). En reduktion i af koncentrationen af den tilledte propan/butan-gas på dag 87, resulterede i en forøgelse af omsætningen af CAC.

I den aerobe sphagnum matrice blev der ligeledes påvist omsætning af TCE og PCE, men dog ikke i samme omfang som i den aerobe kompost-matrice.

Analyse af gasprøver fra reaktorernes ind- og udløb viste hverken indhold af vinylchlorid (detektionsgrænse $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) eller 1,2-cis-dichlorethylen (detektionsgrænse $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), hvilket kunne tyde på fuldstændig mineralisering af CAC. Dette understøttes af chloridmålinger og beregninger af den mulige (forventede) forøgelse af chloridindholdet som følge af total mineralisering af den omsatte TCE og PCE i perioden dag 57-102. Det målte indhold af chlorid er højere end forventet, hvilket indikerer, at en total mineralisering har fundet sted. Såfremt den målte stigning i chlorid udelukkende skyldes mineralisering af TCE og PCE, er denne sandsynligvis startet længe før dag 57. Beregninger tyder således på at mineraliseringen kan være påbegyndt 20-40 dage efter opstart af biofiltrene.

Det vurderes, at de påviste omsætningsgrader kan øges væsentligt ved yderligere optimering af de biologiske processer. Laboratorieforsøget viser, at biofiltre kan anvendes til fjernelse af CAC, ligesom der vurderes at være et potentiale for udvikling af en renere teknologi, som kan udvikles til at være konkurrencedygtig med traditionelle kulfiltre.

Det anbefales, at der arbejdes videre med aerob co-metabolistisk omsætning i en kompost-matrice med tilsætning af propan/butangas som primær kulstofkilde.

Det opbyggede reaktorsystem består af moduler er fleksibelt og transportabelt. Systemet kan derfor anvendes i felten for gennemførelse af pilotforsøg for fjernelse af CAC i ekstraheret forurenede poreluft.

6 Perspektivering

Projektets overordnede formål har været at tilvejebringe et videngrundlag for anvendelse af biofiltre til fjernelse af CAC i ekstraheret poreluft samt at redegøre for, om biofiltre kan være en bedre løsning end traditionelle aktive kulfiltre.

Gennem laboratorieforsøg er der udviklet et reaktorsystem, som har vist sig egnet til biologisk omsætning af CAC og forsøgene peger på aerob, co-metabolisk nedbrydning med propan/butan-gas som primær kulstofkilde i en kompostmatrice, som det mest effektive biofilter.

En foreløbig og hovedsageligt kvalitativ sammenligning mellem kul- og biofiltre er foretaget i dette afsnit. Biofiltret er endnu på et udviklingsstadium, og vil alt andet lige vil blive væsentlig dyrere at afprøve som teknologi, end det fremgår af de tænkte beregningsscenarier og prisoverslag i afsnit 6.3.

6.1 Aktive kulfilter

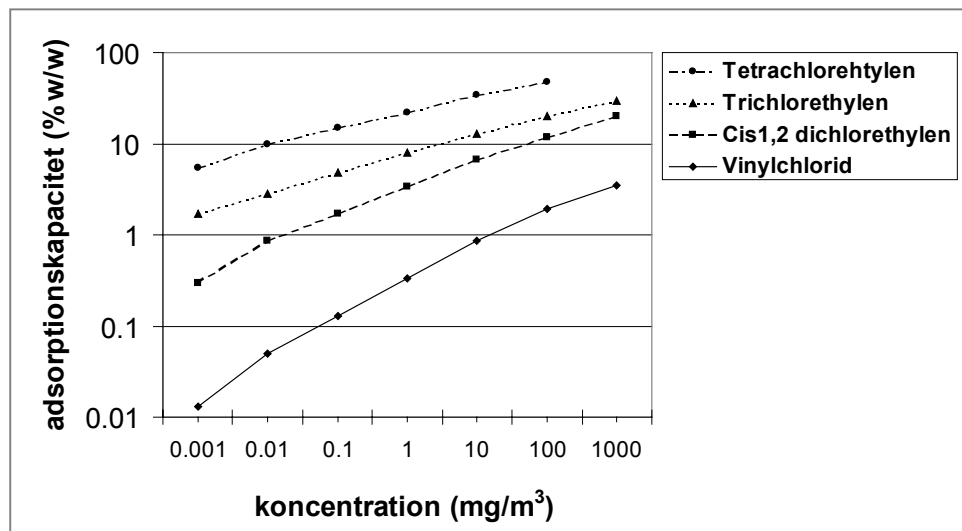
Anvendelse af kulfiltre er en velkendt teknologi. Et aktivt kulfilter er baseret på en fysisk/kemisk adsorption af forureningskomponenterne til fint granulerede kulpartikler med en høj specifik overflade samt med et højt potentiale for adsorption.

Adsorptionsprocessen afhænger af følgende faktorer:

- 1) fysiske egenskaber af kullet
- 2) kulkildens kemiske sammensætning herunder mængden af associeret ilt og brint
- 3) den kemiske sammensætning og koncentration af forureningskomponenten
- 4) tilstedeværelse af andre stoffer (art og koncentration)
- 5) kullets adsorptionsaffinitet over for forureningskomponenten
- 6) temperatur
- 7) kontakttid mellem forureningskomponent og kulpartiklen.

Kulfiltre har igennem mange år været anvendt som rensfiltre i industrien og ved afværgeprojekter, hvilket betyder, at der i dag er et solidt erfaringsgrundlag med denne teknologi. Dette er medvirkende til at forenkle dimensioneringen af aktive kulfiltre.

Som rensenhed for CAC i ekstraheret poreluft dimensioneres der bl.a. ud fra adsorptionskapaciteten for den udvalgte kulstype. På figur 21 er adsorptionskapaciteten ved 20°C i tør luft for kultypen AP4-60 vist for 4 CAC.



Figur 21. Adsorptionskapaciteten af aktivt kul for forskellige CAC. Kulture AP4-60, målt i tør luft ved 20°C (Zwicky Aps, 2001).

Som det fremgår af figur 21 falder adsorptionskapaciteten for den enkelte forureningskomponent ved faldende koncentrationer. Adsorptionskapaciteten varierer meget for forskellige stoffer og vil variere med forskellige kultyper.

Størrelsen af et aktivt kulfilter dimensioneres ud fra den luftmængde, der ledes gennem filtret, koncentrationen af de tilstedeværende forureningskomponenter og adsorptionskapaciteterne for disse.

Adsorptionskapaciteten for stoffer som VC og DCE er mellem 0,01%-8% for den viste kulture i figur 21. Under forudsætning af tilstedeværelse af VC og DCE i ekstraheret poreluft bliver det samlede kulforbrug forholdsvis stort pga. disse stoffers lave adsorptionskapaciteter.

Forureningskomponenterne vil desorbere fra de aktive kul ved temperaturer omkring 50-70°C. Der monteres derfor ofte køleanlæg på vakuumelekstraktionsanlæg med højt flow og/eller højt vakuum pga. den varme, der udvikles ved drift af vakuumpumpe og friktionsvarme fra rørsystemerne.

Normalt serieforbindes to aktive kulfiltre for at hindre gennembrud som følge af høje initiale koncentrationer, temperaturforøgelse og stedvis kanaldannelse i filtrene.

Opbrugt aktiv kul bortskaffes ved deponering eller regenereres ved opvarmning. I begge tilfælde er der tale om en miljømæssig belastning.

I tabel 4 er der foretaget en summering af fordele og ulemper ved aktive kulanlæg.

Tabel 4. Fordele og ulemper ved at anvende aktiv kulfilter til luftrensning.

Fordele	Ulemper

Kendt teknologi	Desorbition ved temperaturer over 50° C
Adsorption kemisk/fysisk proces	Forbrug afhængig af indhold af vanddamp og luftens samlede indhold af adsorberebare komponenter
Dimensioneringsgrundlag afklaret	
Kontrol af funktion er enkel (måling i ind-og udløb af forureningskomponenter)	Ingen omsætning af de adsorberebare miljøfremmede stoffer
	Deponering af forbrugt kul

6.2 Biofiltre

Biofiltre er baseret på biologiske, fysiske og kemiske processer, hvilket gør dem vanskeligere at anvende i praksis, idet det kræves væsentligt bedre kontrol af filtrenes funktion. Fordelene ved biofiltre er dog, at de kan adapteres til en vilkårlig temperatur, filtermatricen er umiddelbart tilgængelig (både lokalt og globalt, f.eks. kompost), anskaffelsesprisen for filtermateriale er lav og der kan opnås fuldstændig mineralisering af de tilstedeværende miljøfremmede stoffer.

Biomassen er baseret på almindeligt forekommende mikroorganismer, der opkoncentreres i biofilm på overfladen af den faste matrice. Det kan tage op til ½ år at opnå tilstrækkelig biologisk aktivitet i et biofilter, men aktive biofiltre vil på lige fod med aktive kulfiltre kunne leveres i færdigpakkede reaktorer til lokaliteten. Det vil kræve, at biofiltret på forhånd er adapteret til at nedbryde de tilstedeværende CAC, således at der er en aktiv biomasse tilstede.

Tilpasning af omsætningsprocesserne (aerob, anaerob, cometabolisk etc.) i biofiltret foretages ud fra den aktuelle sammensætning af den luft, der skal renses.

Et veltilpasset biofilter vil formodentlig kunne omsætte de initielt høje koncentrationer af CAC, der normalt ses ved igangsættelse af vakuumelekstraktionsanlæg, idet omsætningen afhænger af den initiale biomasse.

Ved blandingsforureninger med f. eks. både olieprodukter og CAC vil blandingen formodentlig give højere biologisk aktivitet og dermed en bedre rensningseffekt. Ligesom tilledning af kulstof (propan/butan) kan reduceres, da oliekomponenterne vil fungere som kulstofkilde.

Filtermatricen har formodentlig en lang levetid. På større anlæg er levetiden mellem 3-5 år (Devinny et al., 1999). Udskiftning af filtermatricen vil være lavteknologisk. Den anvendte matrice vil være værdifuldt podningsmateriale for etablering af nye biofiltre, idet biomassen vil være adapteret til omsætning f.eks. CAC.

Biofiltrenes volumen vil på lige fod med kulfiltre være afhængig af driftflow, stoffernes fysiske/kemiske egenskaber og koncentrationsgradienten mellem gas og væskefase.

Under forudsætning af, at opholdstiden (målt som EBRT) skal være 2-7 minutter for at opnå en omsætningsgrad på 60-100% for CAC, skal volumen af et biofilter erfaringsmæssigt være 1,5 – 5 m³, såfremt der skal tilkobles et vakuumelekstraktionsanlæg med et driftflow på 45-60 m³/t.

I en indkøringsfase vil det være nødvendigt at overvåge biofiltrets effektivitet ved at analysere ind- og udløbskoncentrationer af CAC samt pH-værdi, temperatur, vandindhold og CO₂, for at sikre en stabil drift af biofiltret.

I en driftsituation vil det antagelig være muligt at skære antallet af kontrolparametre ned. På dette udviklingsstadium skønnes det som minimum nødvendigt at

overvåge parametre som vandindhold, ud- og indløbskoncentrationer af CAC samt lejlighedsvis pH-værdien af filtermaterialet.

Tabel 5. Fordele og ulemper ved anvendelse af biofiltre til luftrensning

Fordele	Ulemper
Filtermateriale, anskaffelsespris lav og ofte lokalt tilgængeligt	Kombination af biologiske, fysiske og kemiske processer
Industrielle anvendelsesmuligheder	Aktiv biomasse skal være tilstede
Global anvendelse – udviklingslande	Manglende erfaringsgrundlag
Lang levetid af filtermateriale	Processtyring nødvendig
Ikke følsom overfor vanddamp	Problemidentificering kan være kompliceret
Ikke temperaturfølsom	Dimensioneringsgrundlag uafklaret
Formodentlig robust over for blandingsforureninger	Tilsætning af propan/butan gas Udviklingsarbejde kan eventuelt identificere matricemateriale hvor gas tilsætning kan udelades.
Fuldstændig mineralisering af miljøfremmede stoffer mulig	Efterpolering med aktivt kul indtil driftsikkerhed er afklaret
Renere teknologi (mindre miljøbelastende ved livscyklusanalyse)	
Brugt matricemateriale genanvendes som podemateriale til nye filtre	

6.3 Økonomi

I det følgende gennemgås to tænke scenarier, hvor rensning af forurennet luft i henholdsvis et kulfilter og et biofilter er prissat og evalueret.

Prissætningen er foretaget på et overordnet niveau. Kun direkte omkostninger til rensenhederne (kulfilter kontra biofilter) er prissat. Udgifter til vedligeholdelse vurderes at være i samme størrelsesorden for de to typer rensenheder og er derfor ikke medtaget i prisoverslaget.

Biofilteret er prissat som værende en kendt og anvendt teknologi.

Scenarium 1

Et kulfilter anlæg for rensning af PCE og TCE forurenede luft.

Gennemsnitskoncentration for PCE og TCE fastsat til 10.000 µg/m³.

Gennemsnitskoncentration for VC og DCE fastsat til 1.000 µg/m³.

Vakuumelekstraktionsanlægget har et fastsat driftflow på 60 m³/t. Den samlede drifttid for vakuumelekstraktionsanlægget er fastsat til 5 år. Et typisk aktiv kulanlæg vil normalt bestå af to kulfiltre i serie på to gange 300 kg, pga. indholdet af vinylchlorid er størrelsen af kulfiltrene øget. Der forudsættes udført udskiftning af kul 3 gange i den samlede driftperiode.

Anlægsomkostning incl. montering	kr.	40.000,00
Anlægsomkostning, kølesystem	kr.	20.000,00
Driftsomkostning, kul (5 år)	kr.	100.000,00
¹ Driftsomkostning, tilsyn	kr.	250.000,00
Nedtagning og deponering	kr.	40.000,00
<hr/>		
Drifts- og anlægsomkostning i alt	kr.	450.000,00

Note ¹:

Incl. 4 tilsyn , 4 analyser af afkastluft og 4 analyser af indløb til behandlingsanlæg pr. år kr. 50.000.00.

Et tilsvarende biofilter vurderes under forudsætning af en EBRT på 2-7 min og en omsætningsgrad på mellem 60-100% og ved et driftflow på 60 m³/t, at have et volumen på 1,5-5 m³

Anlægsomkostning for biofilter incl. montering	kr.	50.000,00
Anlægsomkostning for 2 kulfiltre incl. montering	kr.	20.000,00
¹ Driftsomkostning, biomateriale, gas og vand (5 år)	kr.	125.000,00
¹ Driftsomkostning, tilsyn (5 år)	kr.	600.000,00
Nedtagning	kr.	5.000,00
<hr/>		
Drifts- og anlægsomkostning i alt	kr.	800.000,00

Note ¹:

Tilsyn 24 gange årligt (1.år), måling af vandindhold, temperatur, CO₂ , pH-værdi etc. 4 analyser af afkastluft fra serie koblet kulfilter, 4 analyser af indløb til biofilter. Tilsyn 12 gange 2. år, måleprogram som 1. år.

Sammenlignes drifts- og anlægsomkostninger for henholdsvis at rense forurenede luft med et kulfilter og et biofilter er det ikke økonomisk attraktivt at anvende biofildreteknologien på et mindre vakuumelekstraktionsanlæg. Biofildret er ikke konkurrencedygtig med aktiv kulfilter pga. omkostningerne til drift og tilsyn af biofildret.

Scenarium 2

Der er taget udgangspunkt i Teknologiuudviklingsprojektet, Drejøgade 3-5, hvor der foreligger et godt datagrundlag for det etablerede vakuumelekstraktionsanlæg, estimerer for drifttid og budgetoverslag for kulforbrug etc.

Koncentration af PCE er mellem 40.000-750.000 µg/m³ Koncentration af oliekomponenter er mellem 300-1.600 µg/m³. Vakuumelekstraktionsanlægget har et fastsat driftflow på 375 m³/t (jf., Walsted et al, 2000). Den samlede drifttid for vakuumelekstraktionsanlægget er estimeret til 3 år. Kulfilteranlægget består af to kulfiltre i serie på 2 gange 300 kg. Der har været et kulforbrug på i alt 9.360 kg. (jf. Walsted et al, 1999, 2000, 2001) svarende til en omkostning på i alt kr. 800.000, jf. Zwicky ApS.

Anlægsomkostning incl. montering	kr.	40.000,00
Anlægsomkostning, kølesystem	kr.	20.000,00
SRO-anlæg	kr.	400.000,00
Driftsomkostning, kul (3 år)	kr.	800.000,00
¹ Driftsomkostning, tilsyn	kr.	660.000,00
Deponering og nedtagning	kr.	180.000,00

Drifts- og anlægsomkostning i alt	kr.	2.100.000,00
-----------------------------------	-----	--------------

Note ¹:

Incl. indkøring, tilsyn(drift), tolkning og rapportering(honorar og udlæg), øvrig prøvetagningsomkostninger er udeladt. Kun uddrag af det opstillede budget for Drejøgadeprojektet er direkte sammenlignelig med tilsvarende poster for et biofilter. Der er således kun tale om et groft overslag.

Et tilsvarende biofilter vurderes under forudsætning af en EBRT på 2-7 min og en omsætningsgrad på mellem 60-100% , ved et driftflow på 375 m³/t, at have et volumen på 12-40 m³ . Hvilket svarer til 1-2 stk. container (2 m x 2m x 5m). Det er forudsat, at der anvendes 1 container til opbygning af et biofilter som alternativ til det etablerede kulfilteranlæg, på Drejøgadeprojektet. Det er endvidere forudsat, at der etableres et sekundært kulfilter til efterpolering af den behandlede luft fra biofiltrets afløb. Pga. tilstedeværelsen af oliekomponenter forudsættes det, at den aerobe co-metabolske omsætning kan foregå uden tilsætning af propan/butan i indløb til biofiltret.

Anlægsomkostning for biofilter incl. montering	kr.	80.000,00
Anlægsomkostning for 2 kulfiltre incl. montering	kr.	20.000,00
SRO-anlæg	kr.	500.000,00
Driftsomkostning, biomateriale, vand (3 år)	kr.	50.000,00
¹ Driftsomkostning, tilsyn (3 år)	kr.	660.000,00
Yderligere driftsomkostning for biofilter, tilsyn	kr.	150.000,00
Nedtagning	kr.	40.000,00

Drifts- og anlægsomkostning i alt	kr.	1.500.000,00
-----------------------------------	-----	--------------

Note ¹:

Incl. indkøring, tilsyn(drift), tolkning og rapportering (honorar og udlæg), øvrige prøvetagningsomkostninger er udeladt. SRO-anlægget er (jf. Walsted, et al 1999) opbygget for on-line GC-måling etc. Det skønnes, at en udbygning af SRO-anlægget for drift af biofiltret vil være på et tilsvarende omkostningsniveau, det er dog estimeret en yderligere omkostning på i alt 100.000.- kr. for montering på flere parametre ifm. biofiltret.

Sammenlignes drifts- og anlægsomkostninger for henholdsvis at rense forurennet luft med et kulfilter og et biofilter er det økonomisk attraktivt at anvende biofiltre som renseenhed på større vakuumelekstraktionsanlæg.

Drift- og deponeringsomkostninger er mindre for biofiltret end kulfiltret, mens omkostninger tilsyn og montering er større eller tilsvarende for de to typer af renseenheder.

Devienny et al, 1999 har opstillet en række faktuelle data for eksisterende biofiltre der bl.a. anvendes til rensning af chlorerede ethener og oliekomponenter. Følgende to anlæg vurderes at kunne være en rettesnor for de faktiske omkostning til drift – og anlæg af biofiltre for rensning af forurenede luft. Ved vurdering af prisniveauet er anvendt det amerikanske prisniveau ganget med en faktor 10, selvom prisniveauet er lavere end i Danmark, jf. Heron G. et al, 1998. En række tekniske detaljer er udeladt, idet eksemplerne kun skal give et indtryk af de totale behandlingsomkostninger på eksisterende anlæg. For nærmere oplysninger henvises til Devienny et al., 1999.

Exxon:

Forureningskomponenter: Benzin og olie

Koncentrationsniveau: 400.000 – 1.400.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Luftflow: 170 m^3/t

Driftsomkostninger: 12,1-24,2 kr/1000 m^3

Anlægsomkostninger: 42,3 kr/1000 m^3

Total behandlingsomkostninger: 54,4-66,5 kr/1000 m^3

Novartis:

Forureningskomponenter: CAC, olie, chloroform, dichlormethan, isopropanol

Koncentrationsniveau: 180 mg/m^3 , heraf 10 mg/m^3 CAC

Luftflow: 60.000-75.000 m^3/t

Driftsomkostninger: 14,4 kr/1000 m^3

Anlægsomkostning: 40 mio (usikkert fastsat)

Totale behandlingsomkostninger er ikke fastsat.

Til sammenligning forventes det samlede behandlede volumen på Drejøgade-projektet (jf. Walsted et al., 2000, p.18) at være 15.000.000 m^3 svarende til en udskiftning af porevolumenet på 1430 gange. Beregnes der pr. 1000 m^3 en driftsomkostning for at rense den evakuerede poreluft på aktiv kul bliver den (jf. de opgjorte omkostningsposter i scenarium 2, for kulfilter) total behandlingsomkostning på 140 kr/1000 m^3 .

6.4 Vurderinger

Sammenligningen mellem 2 tænkte scenarier har vist, at biofilterteknologien formodentlig vil være billigere at anvende som renseenhed på større vakuumelekstraktionsanlæg, hvor drifts- og deponeringsomkostninger for aktiv kul vil være forholdsvis store. Det vil antageligt også være en fordel, at anvende biofiltre ved blandingsforureninger, hvor nogle af forureningskomponenterne vil kunne indgå som kulstofkilde for biofilterets processer.

På mindre vakuumelekstraktionsanlæg, hvor kulforbrug er mindre betydende i de samlede driftomkostninger er biofiltrene ikke økonomisk konkurrencedygtige, i forhold til aktiv kul. Primært pga. høje tilsyns- og monitoringsomkostninger, der er forbundet med at anvende biofiltre.

Biofiltre som renseenhed for luft forurenede med CAC vurderes at være en løsningsmulighed under forudsætning af, at der foretages et udviklings- og optimeringsarbejde for at gøre metoden operationel i fuld skala i Danmark.

Ved bedre nyttiggørelse af biofilterteknologien er det muligt at der i fremtiden vil være kommercielle interesser i at aftage brugte matricematerialer med henblik på podning af nye biofiltre, for dermed at nedbringe opstartstiden (lagfasen) for biofiltrene.

Ved fremtidig anvendelse af biofiltre vurderes det ligeledes at være muligt at udelade det serieforbundne kulfilter, idet der på sigt må kunne accepteres

overskridelser af B-værdien i et kvartal til næste monitorering, på tilsvarende måde som det accepteres ved kulfilteranlæg.

I takt med identificering af hidtil ukendt miljøskadelige stoffer eller ved blandingsforureninger vil biofiltre kunne udvikles som rensningsteknologi.

7 Referencer

- Broholm, K. (1991)
Biologisk rensning af jord og grundvand forurennet med CAC. Ph.D.-
afhandling
Laboratoriet for Tekniks Hygiejne, Institut for Miljøteknologi,
DTU, 2800 Lyngby
p 50
- Devinny, J.S. (1998)
Monitoring biofilters used for air pollution control.
Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management,
Vol. 2, No. 2, April 1998, pp. 78-85
- Devinny, J.S.; Deshusses, M.A. and Webster, T.S. (1999)
Biofiltration for air pollution control
Lewis Publishers, London
p 250
- Kim, J.O. (1997)
Gaseous TCE and PCE removal by an activated carbon filter
Bioprocess Eng. 16: 331-337
- Heron G., Christensen T. H. (1998)
Termisk assisterede oprensninger.
Miljøprojekt nr. 409, 1998
- Kim, J.O.; TerKonda, P.K. and Lee, S.D. (1998)
Gaseous CAH removal by biofiltration in presence and absence of a nonionic
surfactant.
Bioprocess Eng. 19: 253-259
- Lontoh, S.; DiSpirito, A.A. and Semrau, J.D. (1999)
Dichloromethane and trichloromethane inhibition of methane oxidation by the
membrane-associated methane monooxygenase of *Methylosinus*
trichosporium OB3b
Arch. Microbiol 171: 301-308
- Nguyen, H.H.T.; Elliott, S.J.; Yip, J.H.K. and Chan, S.I. (1998)
The particulate methane monooxygenase of *Methylococcus capsulatus* (Bath)
is a novel copper containing three subunit enzyme
J. Biol Chem 273(14): 7957-7966
- Schwarz, B.C.E.; Devinny, J.S. and Tsotsis, T.T. (1999)
Degradation of PCE in an anaerobic waste gas by biofiltration
Chem. Eng. Sci. 54: 3187-3195
- Sukesan, S. and Watwood, M.E. (1997)
Continuous vapour-phase trichloroethylene biofiltration using hydrocarbon
enriched compost as filtration matrix.
Appl. Microbiol. Biotechnol. 48:671-676

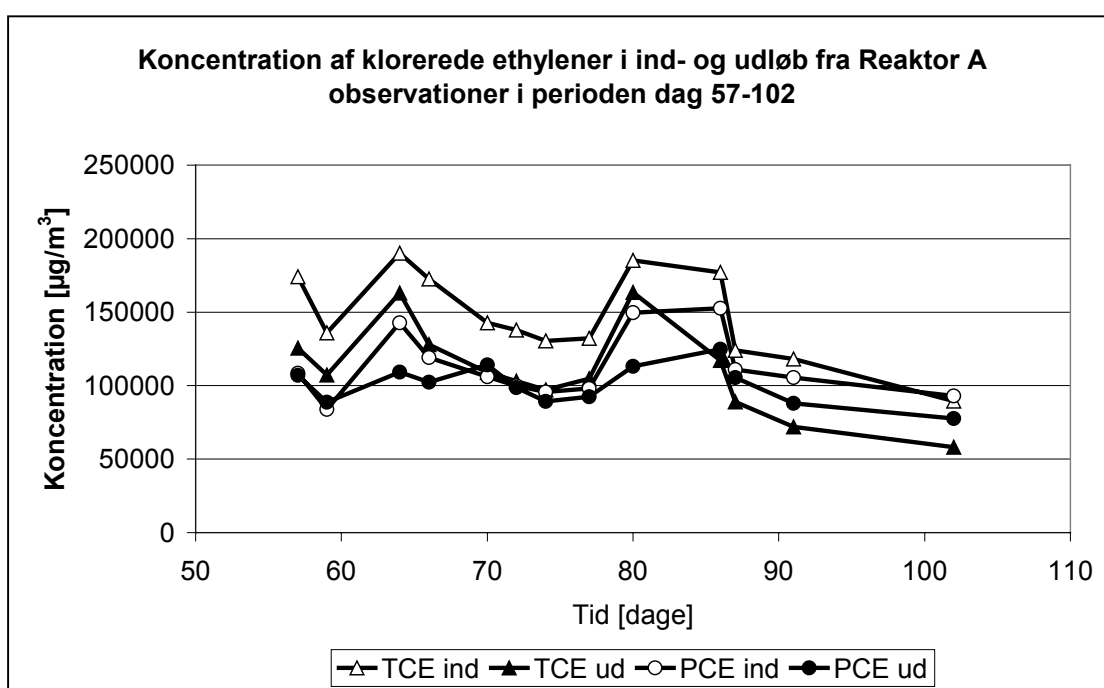
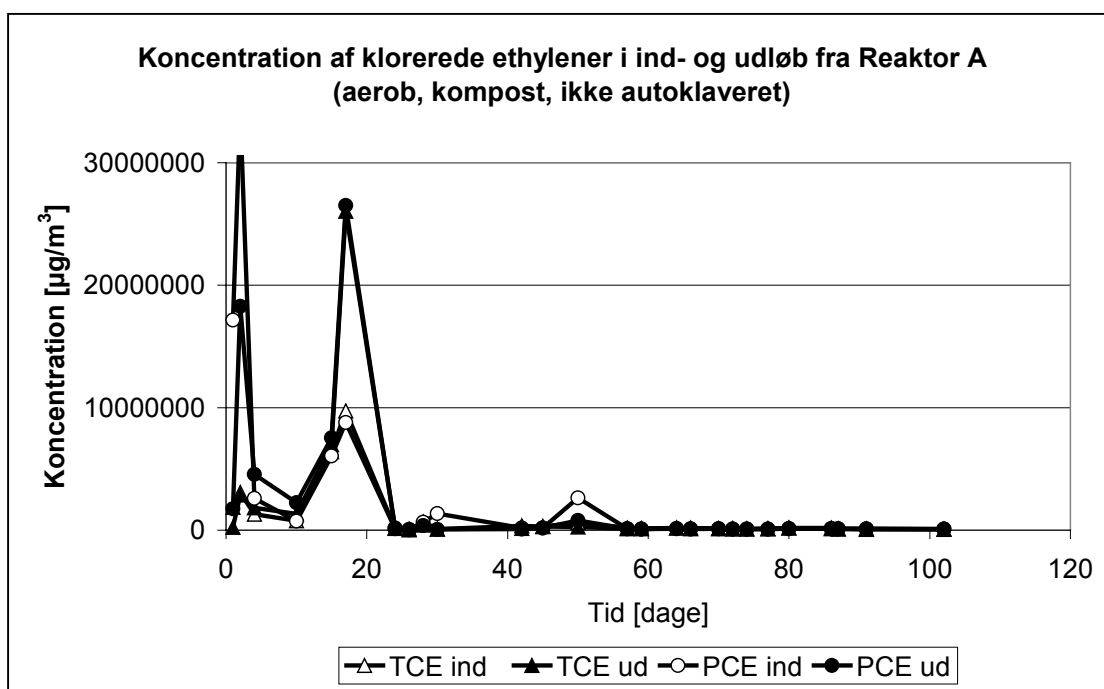
Sørensen, M. Langeland og Christensen, S. Ravn (2000)
Videnopsamlingsnotat, biofilter
Miljøstyrelsens Teknologiuudviklingsprojekt
p 15

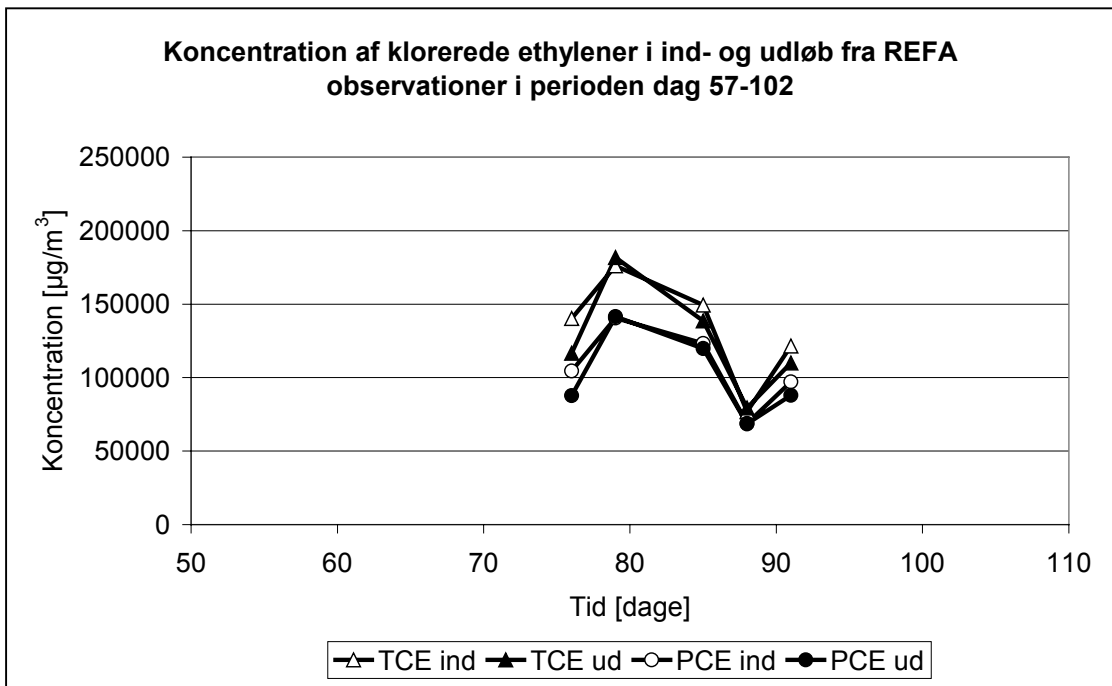
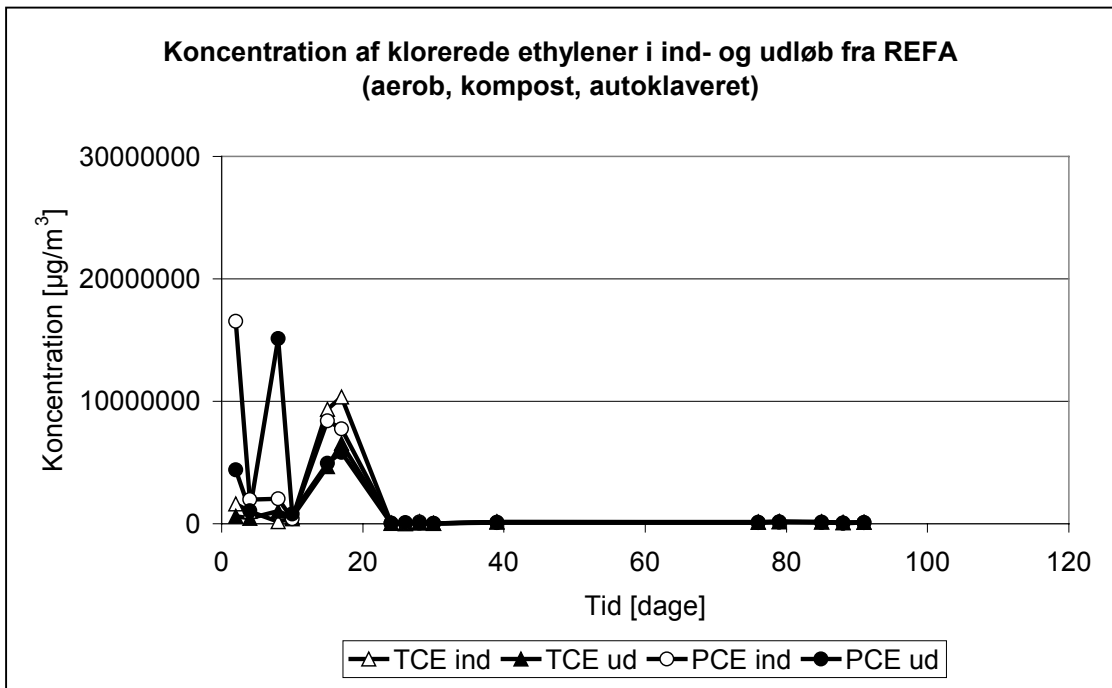
UMBBD (2001)
The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database
<http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html>

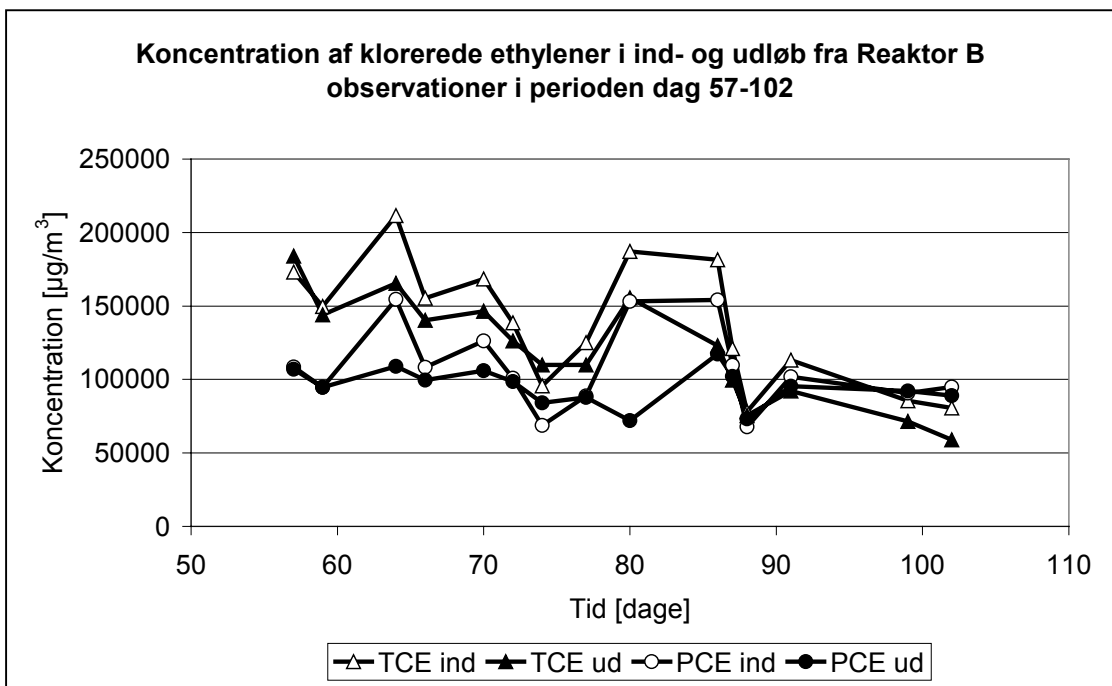
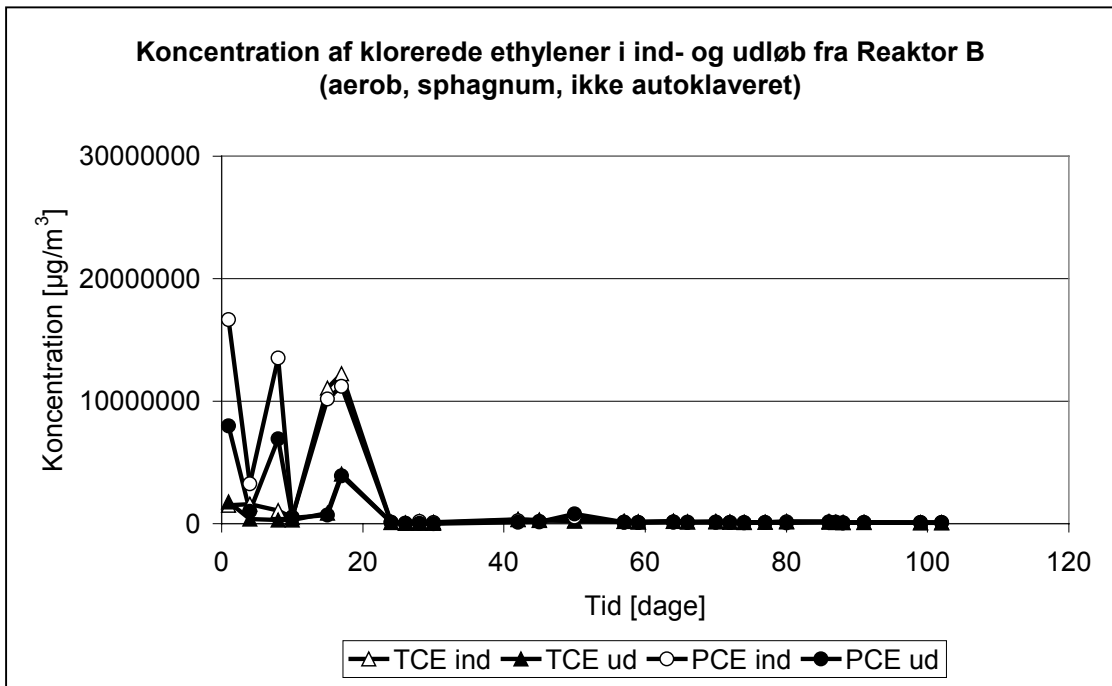
Walsted L., Christensen A. G.(1999)
Airsparing og vakuumventilation fra vandrette boringer på Drejøgade 3-5.
Design og anlæg.
Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 480, 1999

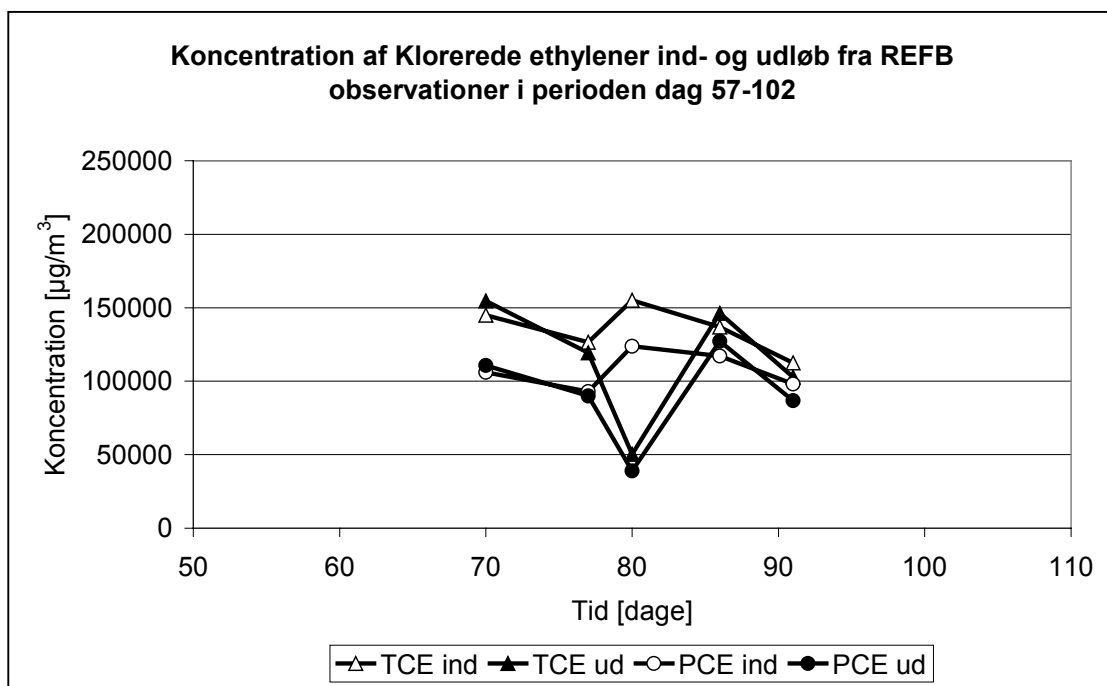
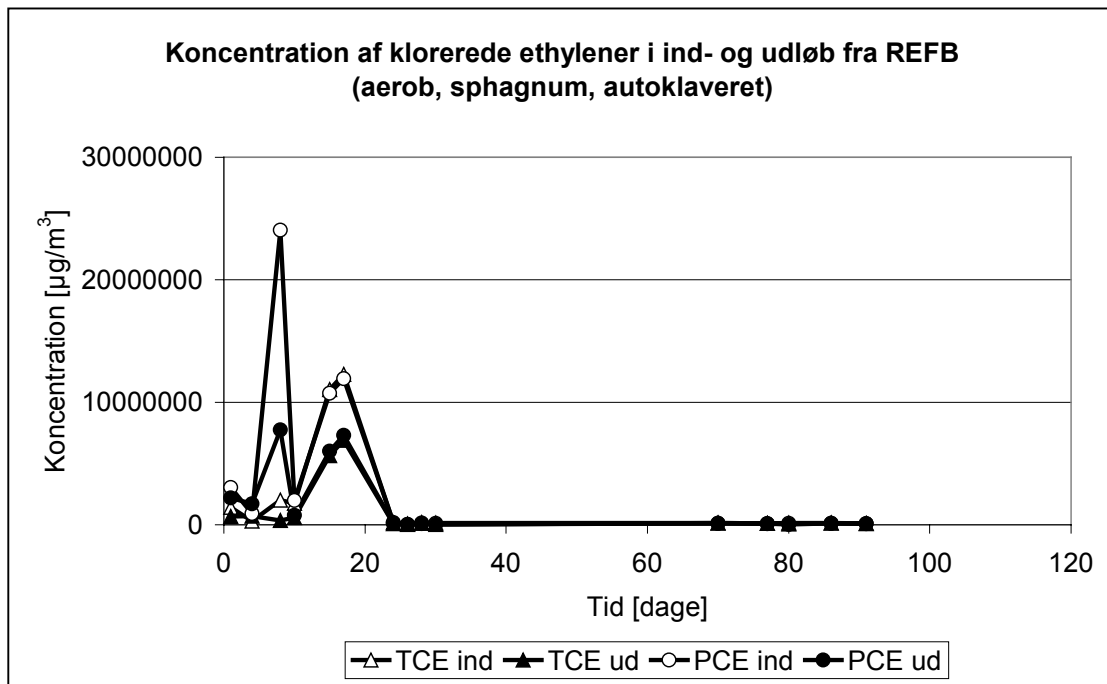
Zwicky ApS
Adsorptionskapacitet for forskellige halogenerede stoffer for kultypen AP4-60, 2001.

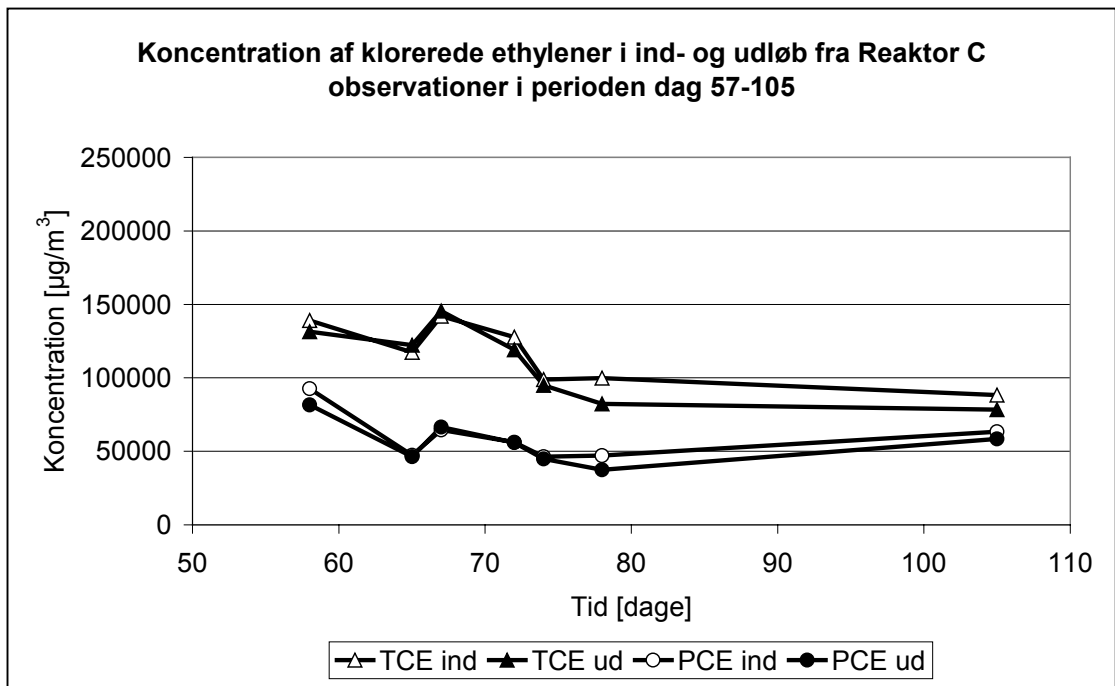
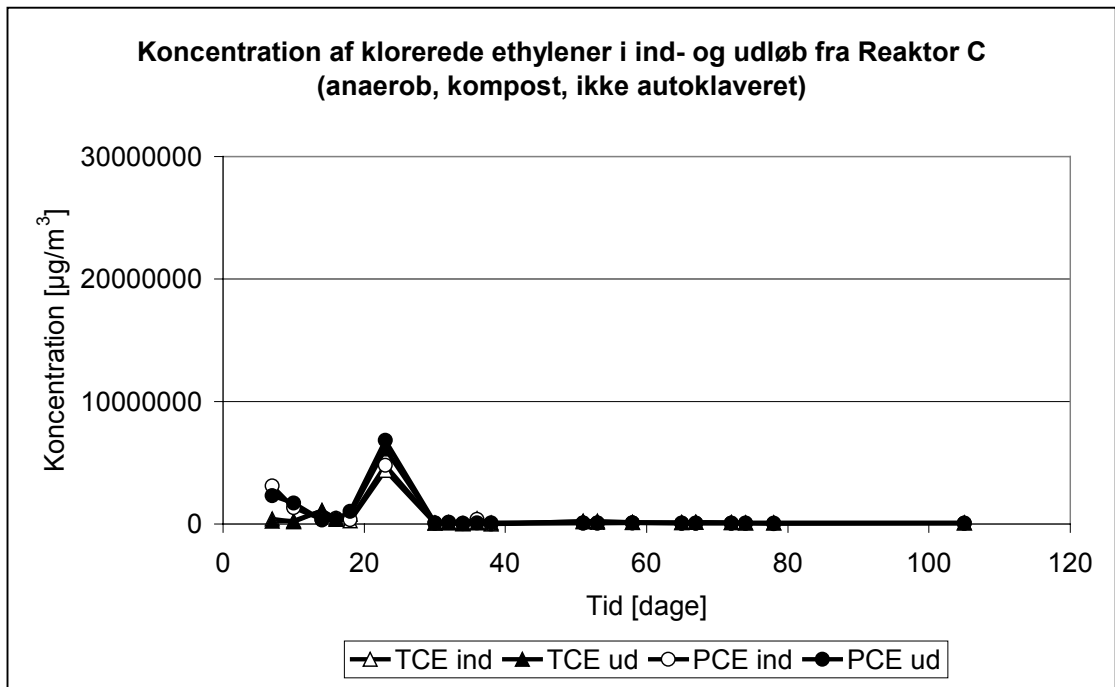
1 Forsøgsresultater fra hele forsøgsperioden

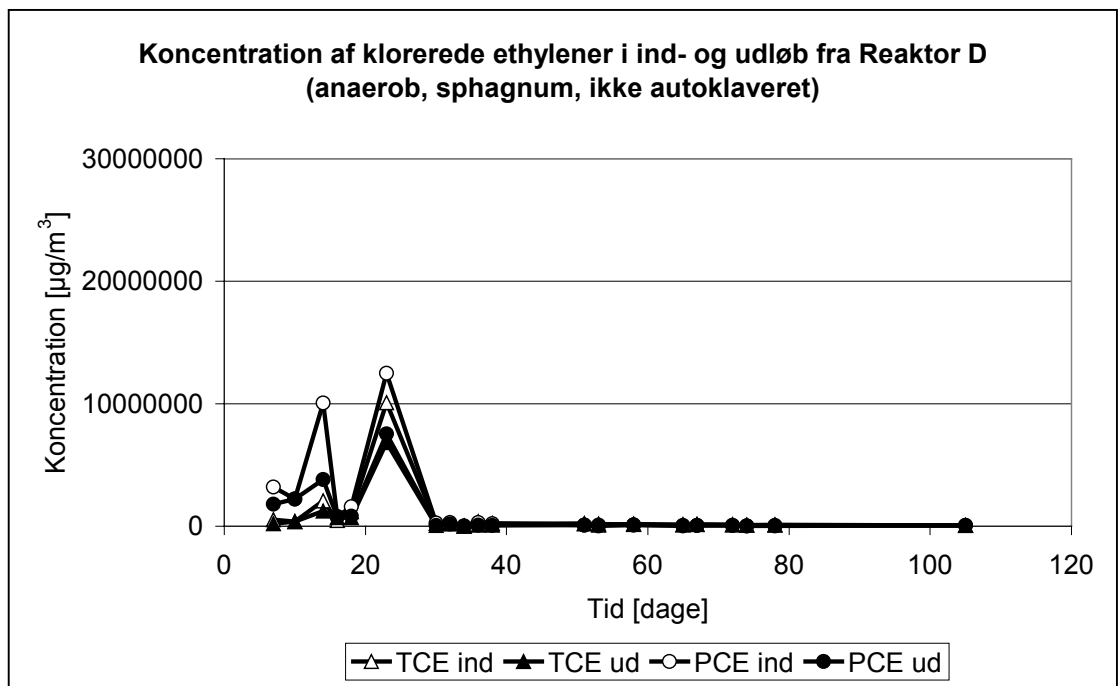
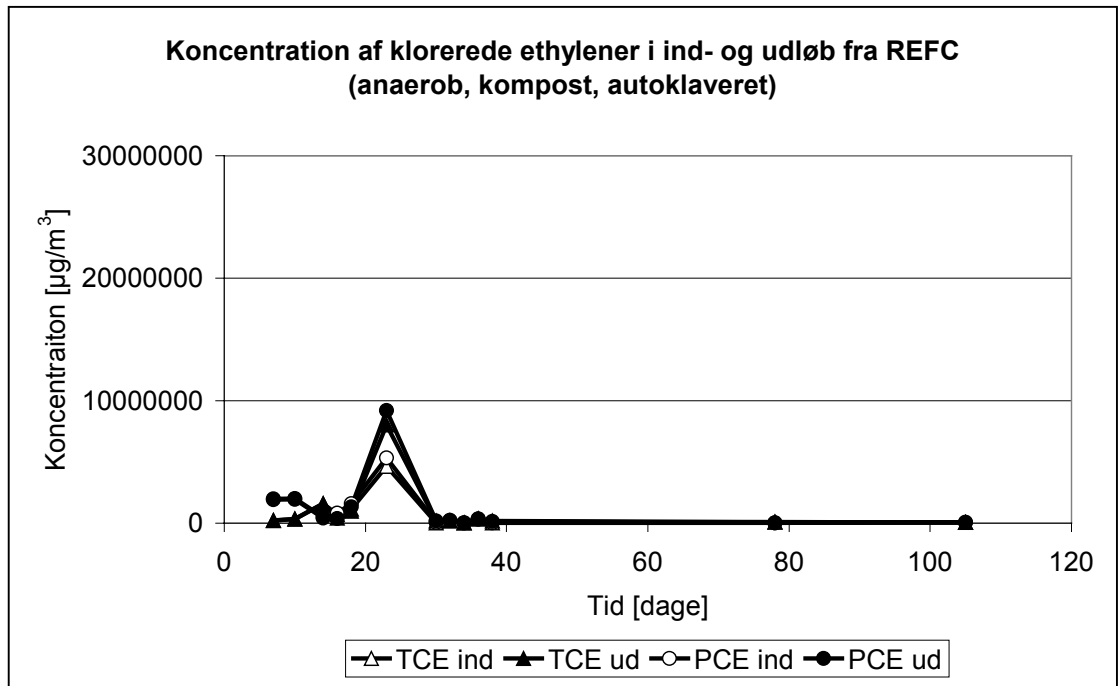


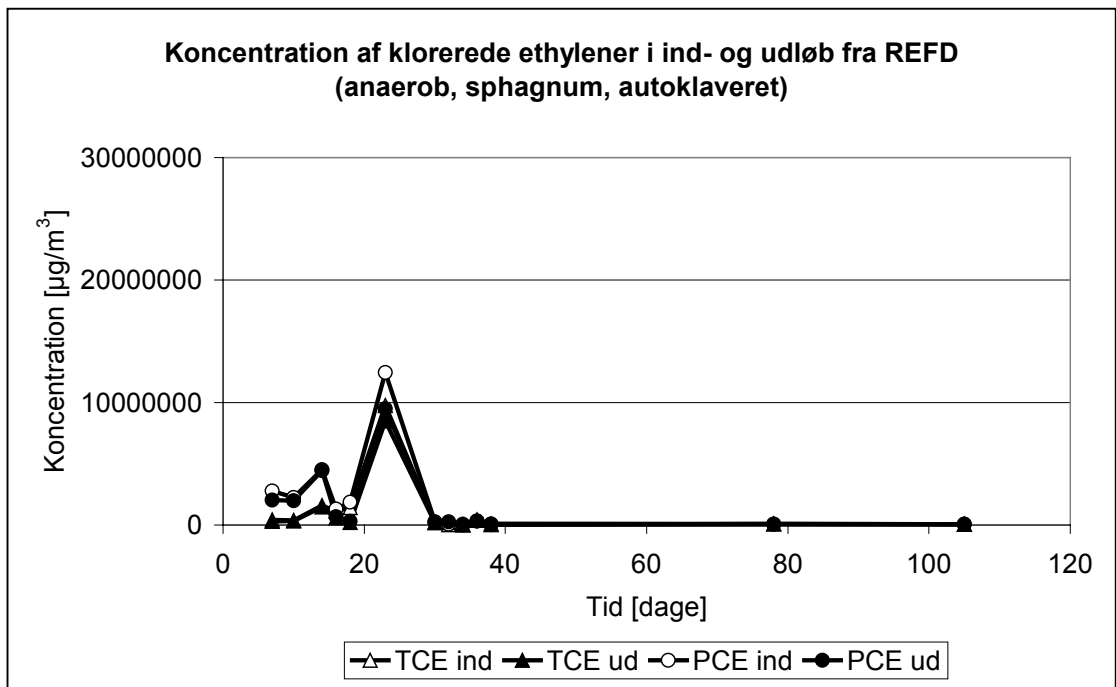
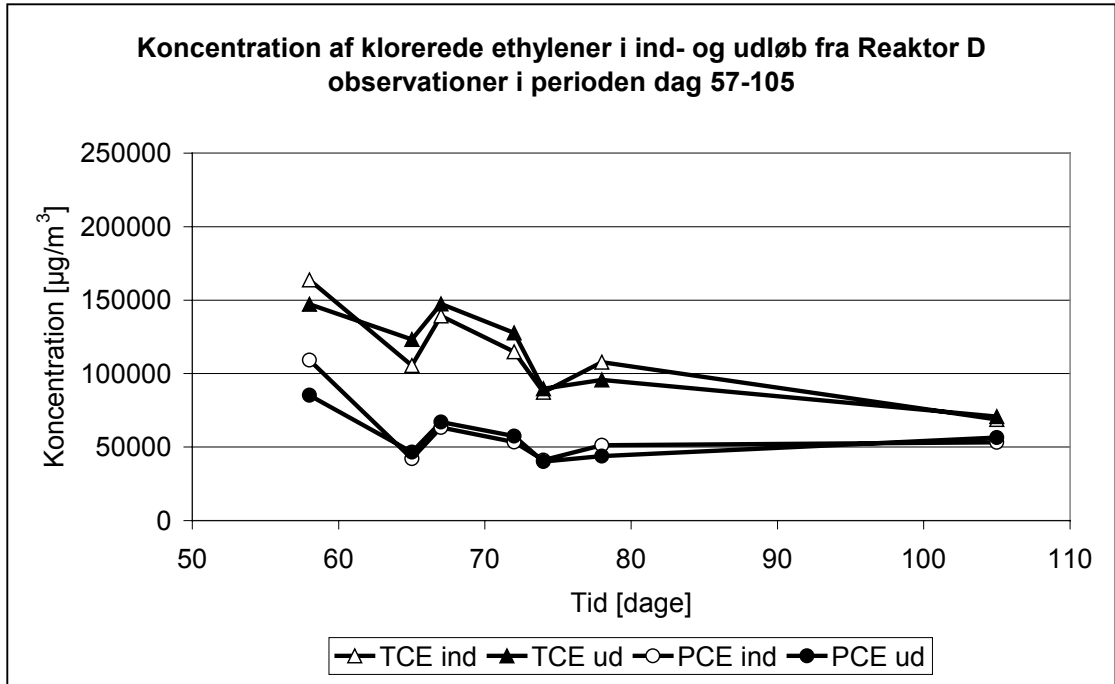


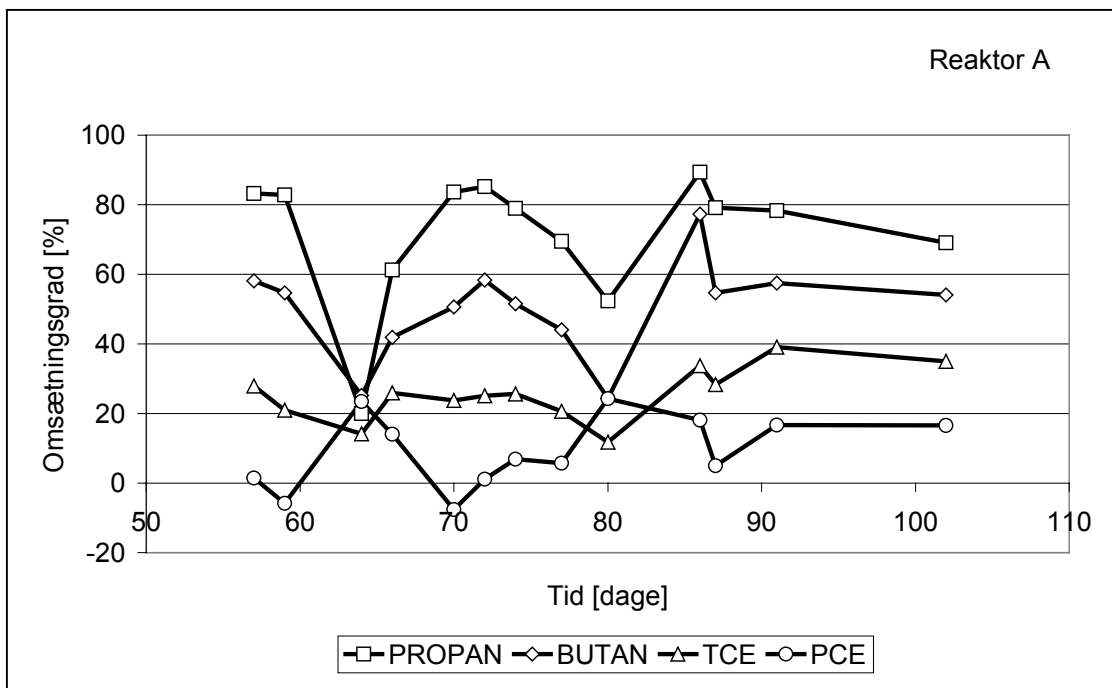
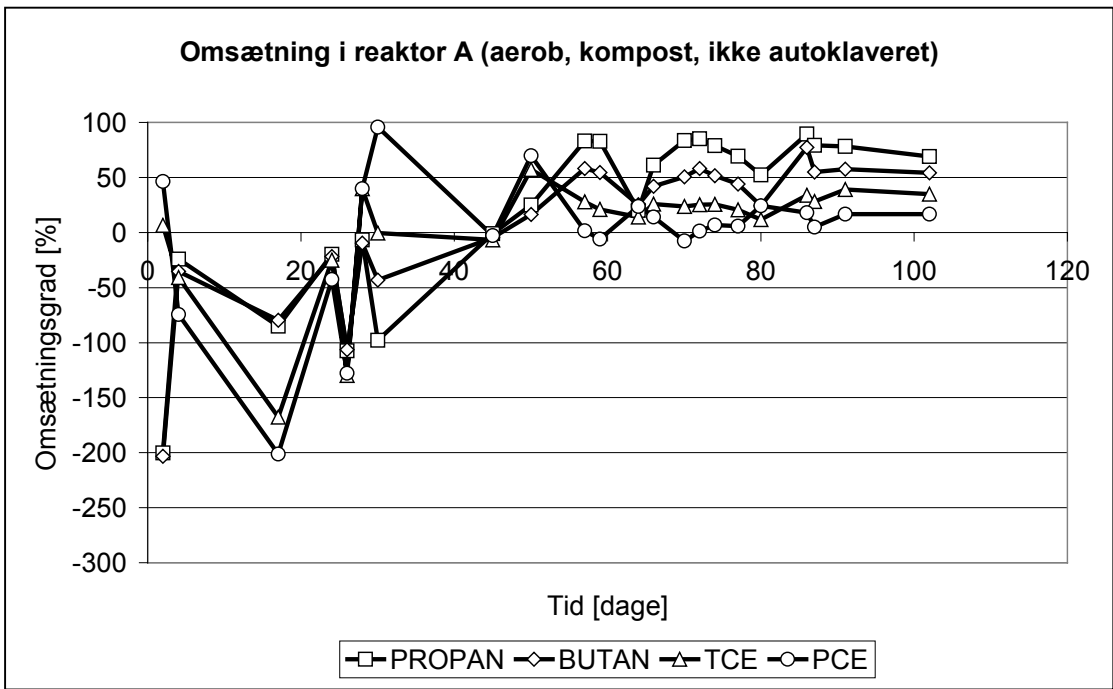


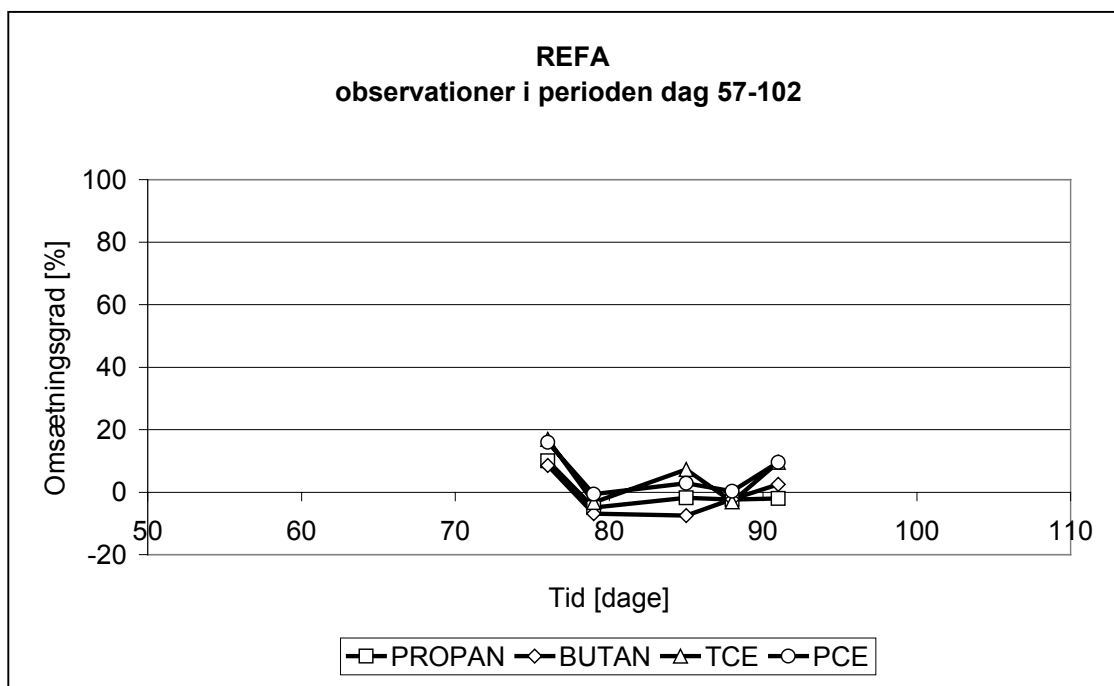
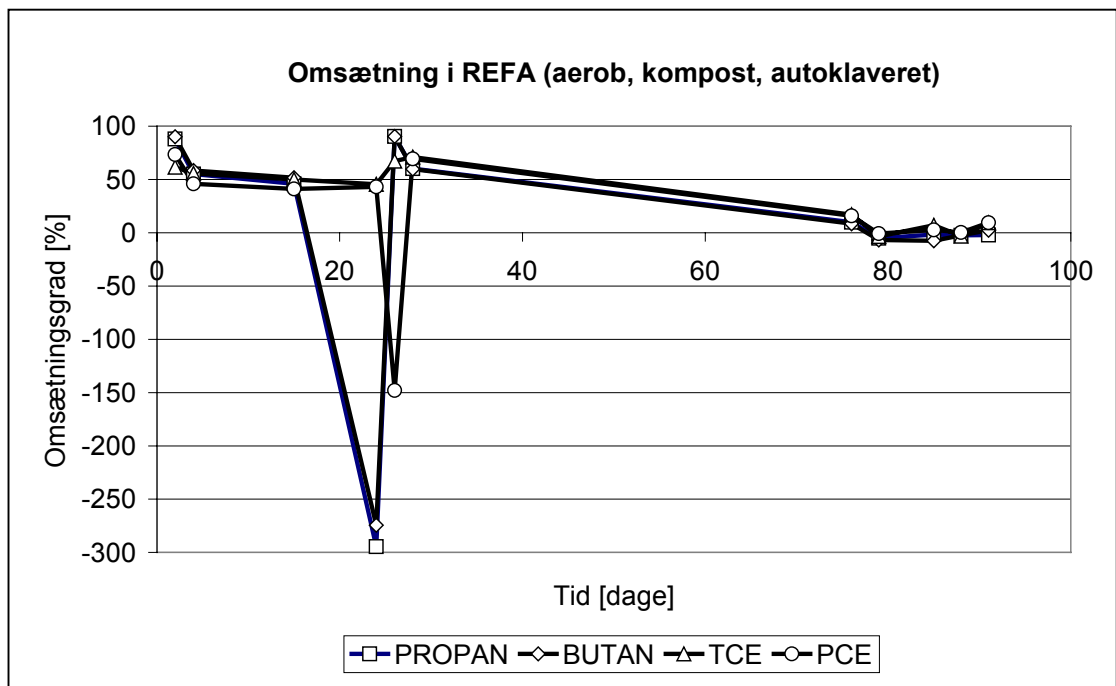


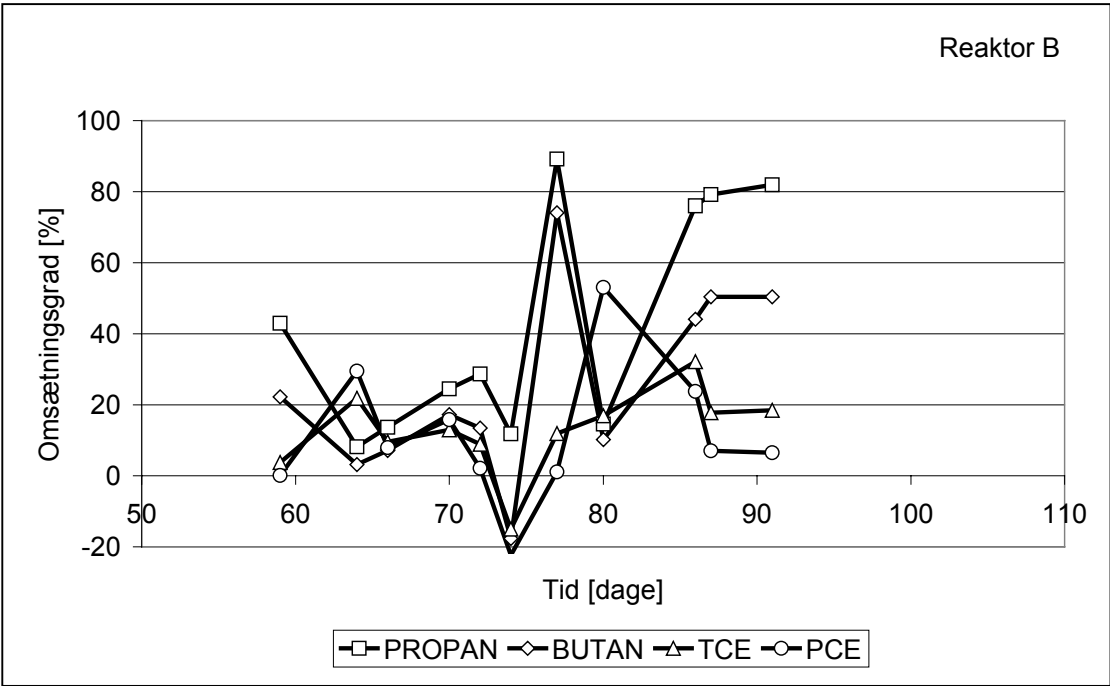
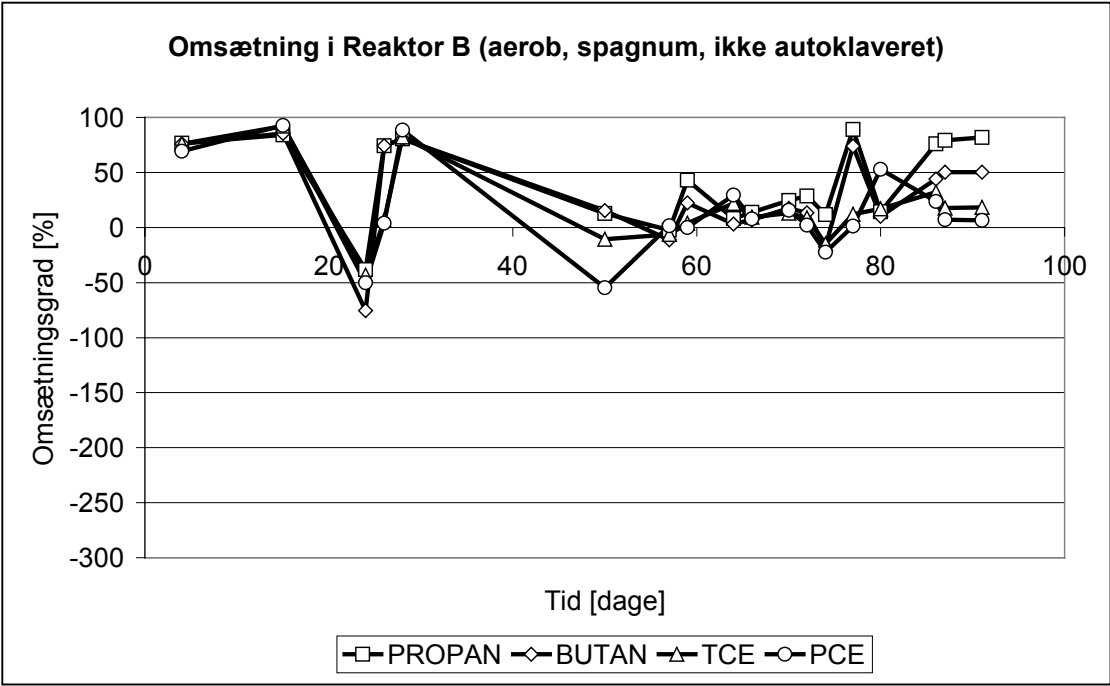


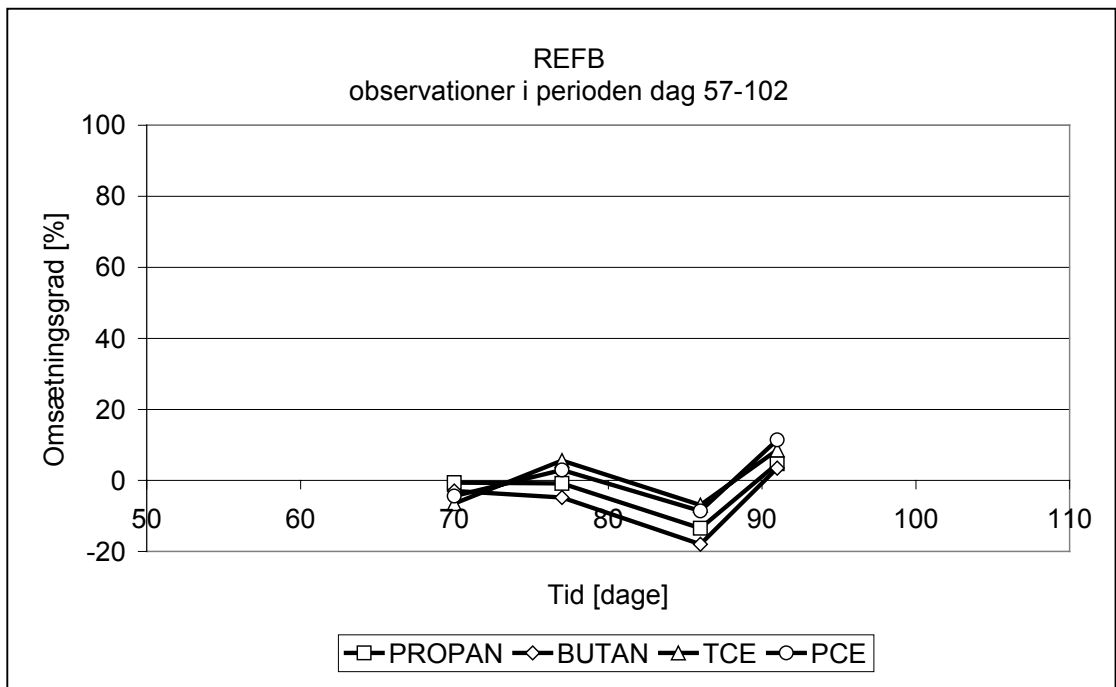
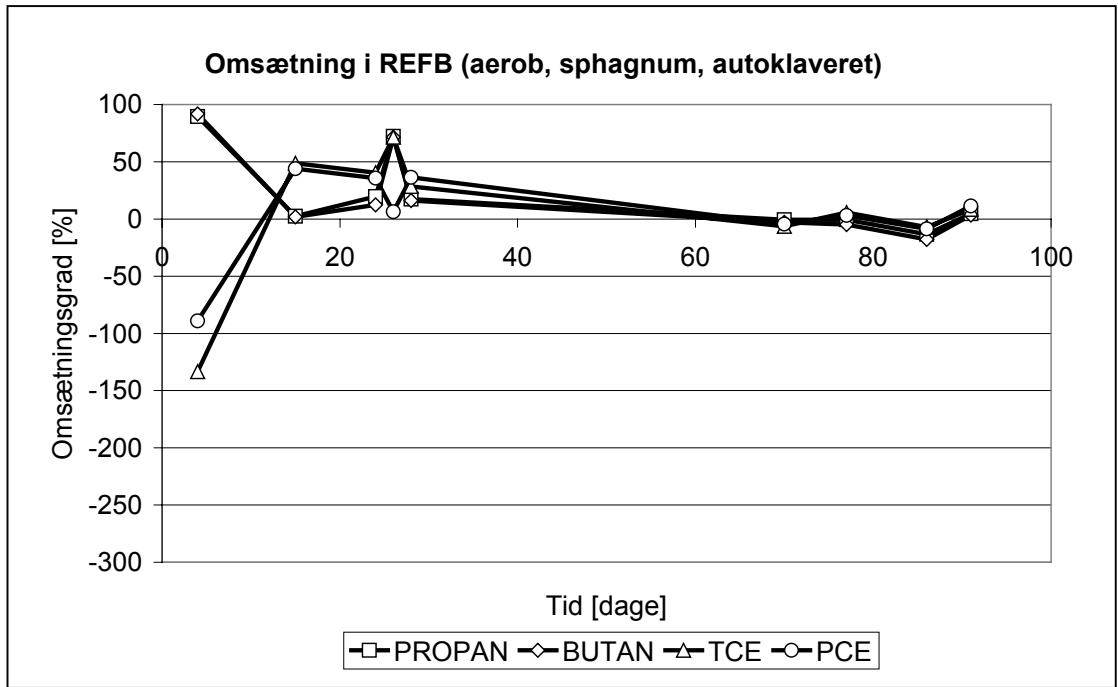




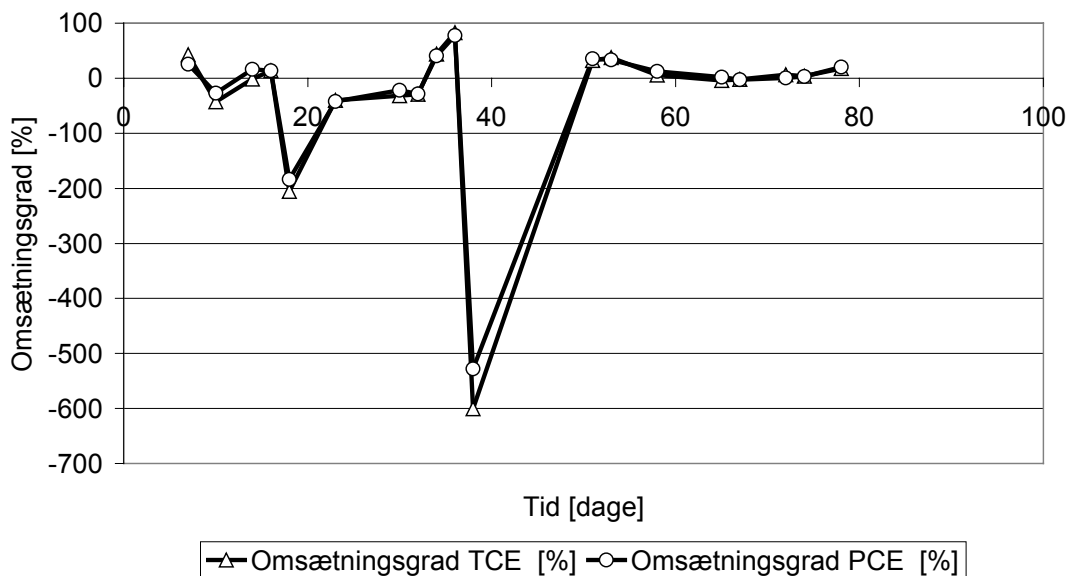




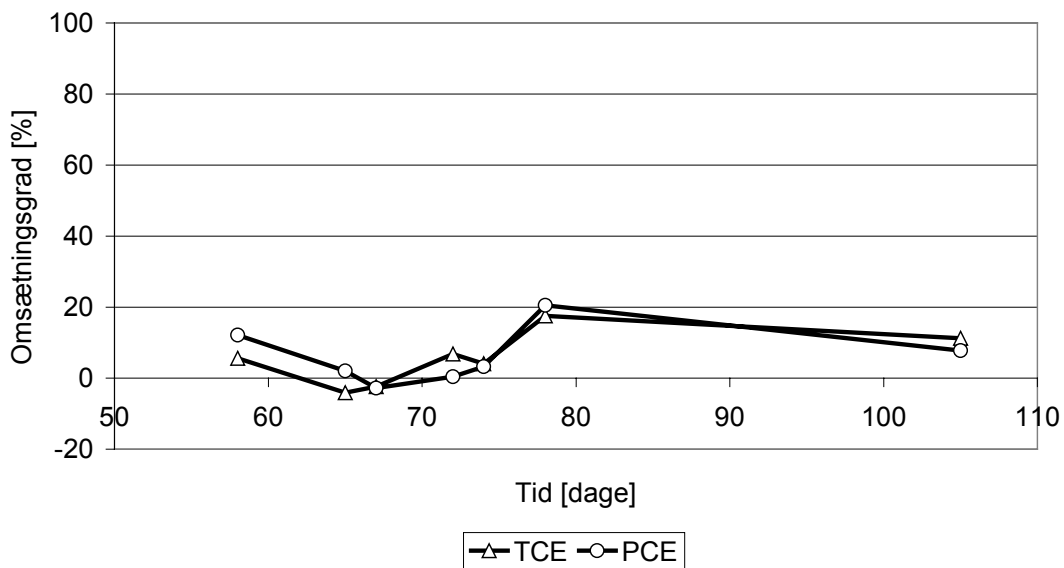




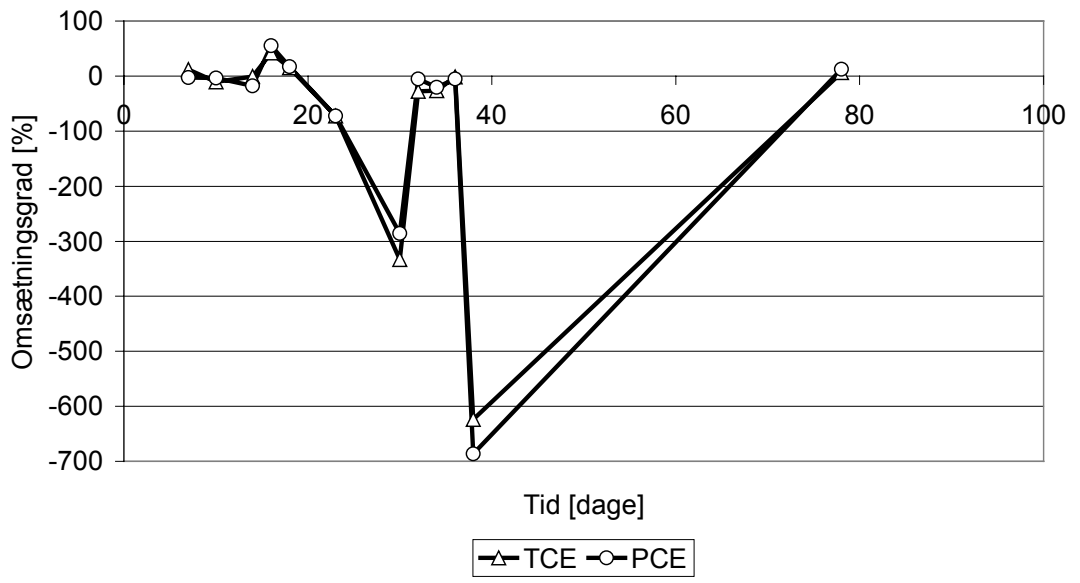
Omsætning i reaktor C (anaerob, kompost, ikke autoklaveret)

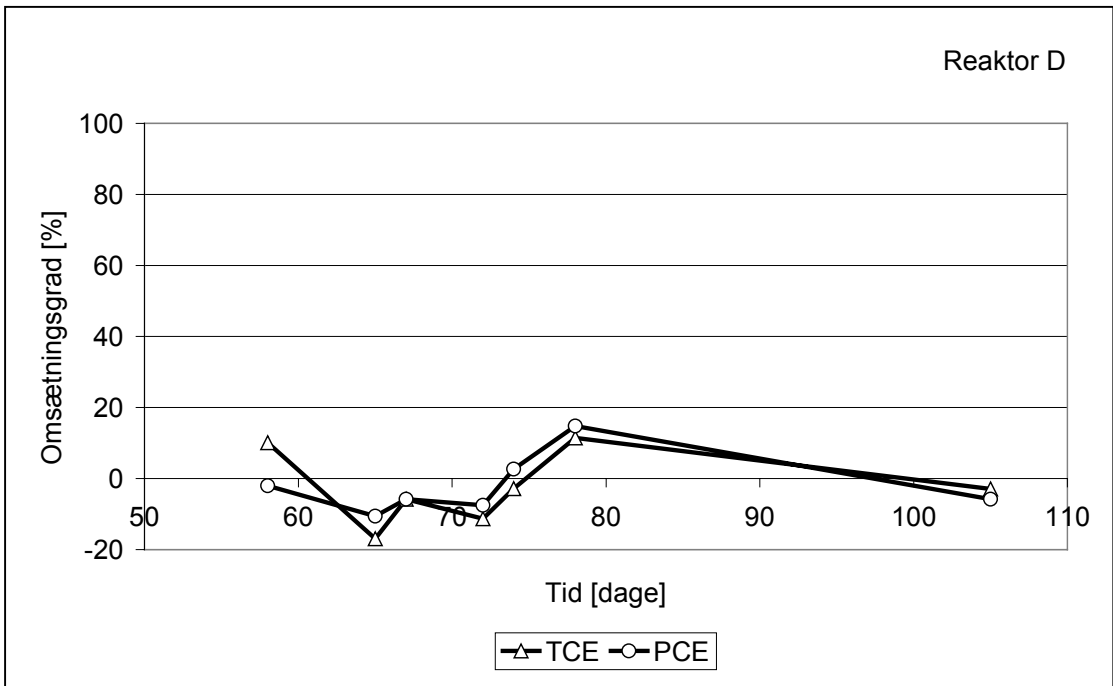
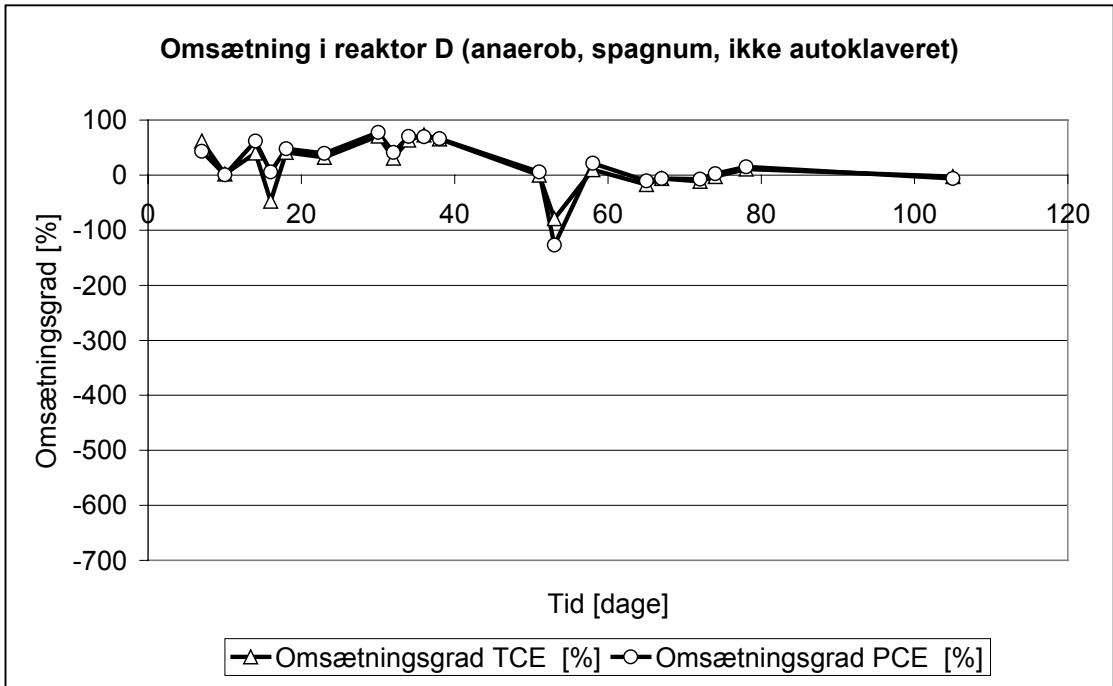


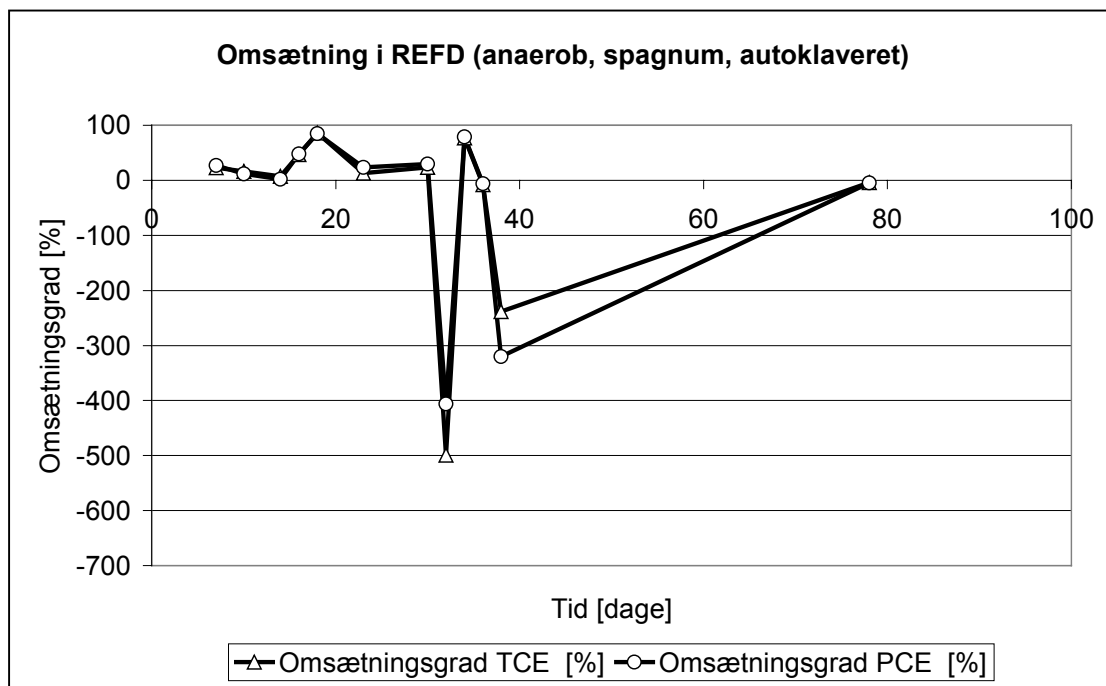
Reaktor C



Omsætning i REFC (anaerob, kompost, autoklaveret)







Tabel A Ind- og udløbskoncentrationer af PCE og TCE i biofiltrene
Gennemsnit samt minimum (min) og maximum (max) værdier for sidste del af
forsøgsperioden (dag 57-102)

Reaktor		TCE (mg/m ³)		PCE (mg/m ³)	
		Indløb	Udløb	Indløb	Udløb
A (kompost, aerob)	Gennemsnit	147	111	113	101
A	min-max	89-190	58-163	84-153	78-125
REFA	Gennemsnit	133	125	107	101
REFA	min-max	77-176	79-180	69-141	68-141
B (sphagnum, aerob)	Gennemsnit	138	120	108	95
B	min-max	81-212	59-184	68-155	72-109
REFB	Gennemsnit	135	115	108	91
REFB	min-max	112-155	50-154	93-124	39-127
C (kompost, anaerob)	Gennemsnit	116	111	60	56
C	min-max	88-142	78-145	43-93	37-82
REFC	Gennemsnit	79	77	48	45
REFC	min-max	68-91	69-84	44-52	39-52
D (sphagnum, anaerob)	Gennemsnit	112	115	59	57
D	min-max	69-164	71-147	41-109	40-85
REFD	Gennemsnit	81	83	47	49
REFD	min-max	65-96	66-100	45-49	47-50

Tabel B Temperaturprofil i reaktorerne.

Målinger foretaget dag 70 ved et propan/butangas flow på 20 mL/min igennem prøvetagnings-studse, hvis afstand fra bunden af reaktoren er angivet. Gennemsnit (Gns) og standardafvigelser er angivet nederst. Signatur for reaktorer, se tabel 1.

Afstand [cm]	Reaktor A	Reaktor REFA	Reaktor B	Reaktor REFB	Reaktor C	Reaktor REFC	Reaktor D	Reaktor REFD
0	24,0	24,1	24,2	24,2	22,4	23,6	23,3	23,4
25	30,1	24,0	24,9	24,0	23,6	23,9	23,7	23,7
50	28,9	24,2	25,7	24,1	23,9	24,2	24,0	23,8
75	27,2	24,4	24,4	24,2	23,9	24,3	24,0	24,0
100	25,1	24,7	24,9	24,9	24,2	24,6	23,9	24,4
Gns	27,1+/-2,5	24,3+/-0,3	24,8+/-0,6	24,3+/-0,4	23,6+/-0,7	24,1+/-0,4	23,8+/-0,3	23,9+/-0,4

Tabel C Vandindholdsprofiler i reaktorerne.

Målinger foretaget d. 12. juni 2001 (dag 112) på prøver taget igennem prøvetagningsstudse, hvis afstand fra reaktorens bund er angivet i cm; Gennemsnit (Gns) og standardafvigelser er angivet nederst; i.b.= ikke bestemt.

Afstand [cm]	Reaktor A	Reaktor REFA	Reaktor B	Reaktor REFB	Reaktor C	Reaktor REFC	Reaktor D9	Reaktor REFD
25	32,44	30,99	61,66	61,26	34,30	34,49	63,16	65,38
50	42,27	28,30	58,83	58,26	32,60	35,16	57,68	64,13
75	37,19	37,68	52,72	64,09	32,18	32,79	54,56	65,60
100	i.b.	31,33	48,62	43,30	32,15	i.b.	55,95	62,28
Gns	37,3+/- 4,9	32,1+/-4,0	55,5+/-5,9	56,7+/-9,3	32,8+/-1,0	34,1+/-1,2	57,8+/-3,8	64,3+/-1,5

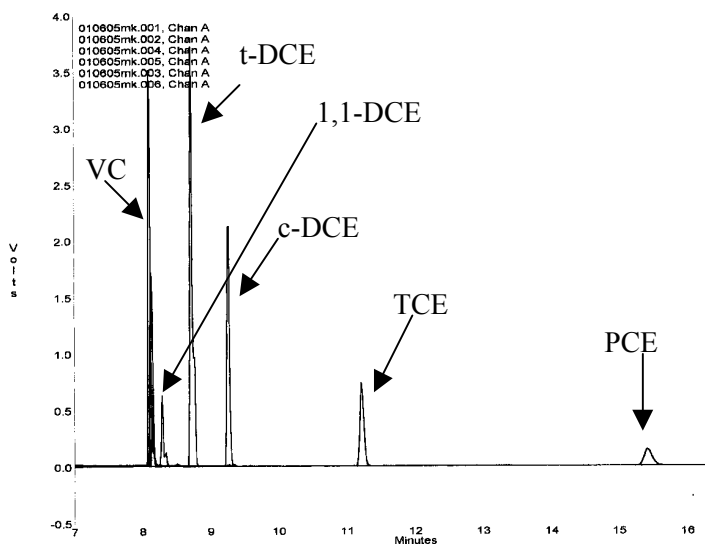
1 Analysemetoder

1.1 GC-FID Analyse af Klorerede Opløsningsmidler på Gasfase

Koncentrationerne af TCE og PCE i gasfase blev analyseret på en gaskromatograf (CHROMPACK CP 9002) monteret med en split/splitless injektionsport og en flamme-ioniserings-detektor (FID). Den analytiske kolonne var en hydrophob Chrompack PORAPlot Q-HT med en indre diameter på 0,53 mm, en filmtykkelse på 20 μm og en længde på 27,5 meter, monteret med et efterfølgende partikelfilter på 2,5 meter.

Den kromatografiske temperatur-programmering var følgende: Initielt isotermt ved 45°C i 3,5 min, herefter stigning til 180°C med en gradient på 30°C/min – holdes i 8 min, herefter stigning til 195°C med en gradient på 25°C/min – holdes i 4 min, herefter stigning til 250°C med en gradient på 25°C/min med afsluttende isotherm kørsel i 10 min ved 250°C. Bæregas var helium og gasflowet var konstant med et tryk på 35 kPa ved starttidspunktet (Varian, 2000)

Prøver af 1000 μL til analyse på GC-FID blev udtaget manuelt fra reaktorerne gennem prøvetagningsstudse i bund (inløb) og top (afgangsgas) med en gastæt sprøjte, der blev opbevaret i varmeskab ved 45°C imellem hver enkelt prøvetagning.



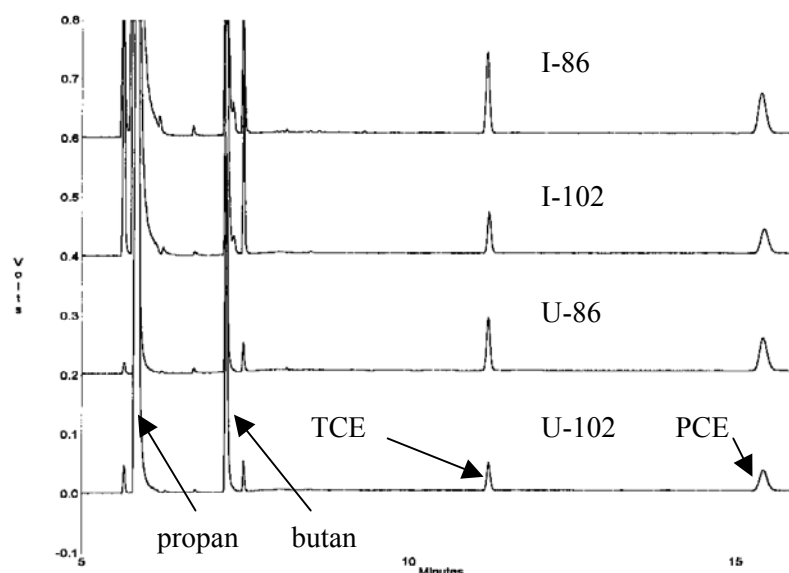
Figur B1. Standarder af chlorerede ethener analyseret ved gas kromatografi.

Standarder på væskefase af vinylchlorid (VC), 1,1-dichlorethen (1,1-DCE), *cis*-dichlorethen (*c*DCE), *trans*-dichlorethen (*t*DCE), trichlorethen (TCE) og

tetrachlorethen (PCE) opløst i methanol blev analyseret vha. GC-FID metoden beskrevet ovenfor med henblik på bestemmelse af retentionstider, se figur B1.

Eksterne standardkurver af TCE og PCE blev brugt til at kvantificere indholdet i reaktor prøverne, mens der for vinylklorid blev foretaget enkeltpunktskalibrering.

Kromatogrammer af gasprøver udtaget fra reaktorenes prøvetagningsstude er vist i figur B2



Figur B2 GC-FID analyse af prøver fra indløb (I) og udløb (U) hhv. på dag 86 og dag 102 fra reaktor A.

1.2 Test af analyseusikkerhed

Standarder af hhv. TCE og PCE var termostaterede til 27°C, injektionsvolumen: 1000 mL. Prøvetagning foregik i prøveflaskens gasfase over væskeoverfladen. Låget blev taget af flasken i 1 minut efter injicering for at sikre en ensartet blanding af atmosfærisk luft og TCE/PCE-dampe i head space. Resultatet af 8 på hinanden følgende analyser gav en varianskoeficient (standardafvigelse i forhold til middelværdien) var 11,3 % for TCE og 13,3 % for PCE.

1.3 GC-MS analyse af vinylchlorid og 1,2-cis-diklorethylen.

Gasprøver fra ind- og udløb blev overført til Tedlarposer og sendt til Miljø-Kemi, Dansk Miljø Center A/S for analyse af vinylchlorid og 1,2-cis-dichlorethylen v.hj.a. ATD/GC-MS

1.4 Temperatur

Temperaturmålinger blev foretaget med et digitalt termometer via et Pt100 spyd, som blev ført ind i reaktoren gennem prøvetagningsstudsene.

1.5 Bestemmelse af vandindhold

Udtagne prøver af matricematerialet blev overført til foliebakker og bakker med indhold blev vejjet, herefter sat i varmeskab ved 105°C i 24 – 48 timer, hvorefter bakker med indhold blev vejjet igen. Vandindholdet blev beregnet:

$$\text{Vandindhold (\%)} = (\text{vådvægt} - \text{tørvægt}) \times 100 / (\text{vådvægt} - \text{vægt af foliebakke})$$

Bestemmelse af vandindhold i matricerne blev udført d. 12 juni og ugen efter ved forsøgets afslutning d. 17. Juni. Førstnævnte dato blev der udtaget 4 gramsprøver i hele reaktorens diameter gennem prøvetagningstudsene v.h.j.a. et spyd, i afstanden 100 cm fra bund blev prøven taget i reaktorens længderetning. Sidstnævnte dato blev reaktorerne åbnet og hele matricen taget ud, hvorefter 20-50 grams-prøver blev udtaget fra matricens øverste, midterste og nederste trediedel benævnt top, midt og bund.

1.6 Måling af pH og klorid.

Ved forsøgets afslutning blev reaktorerne åbnet og hele matricen taget ud, hvorefter prøver blev udtaget fra matricens øverste, midterste og nederste trediedel benævnt top, midt og bund. Af hver af disse blev en del frosset ned og gemt til analyser af pH og klorid:

20 g optøet matrice blev afvejet og opslemmet i 50,0 mL, hvorefter den blev omrørt ved 5 °C i 48 timer og filtreret. I vandekstraktet blev der målt pH med et pH-meter og klorid med en ionselektiv elektrode (Orion model 94-17B)

1.7 Differenstryk

Differenstryk mellem reaktorerens top og bund blev målt med en trykmåler, EMA 150 Halstrup med måleområde 0-1999 Pa, usikkerhed 0-1%.