MILJØMINISTERIET

Miljøstyrelsen

Afprøvning af elektrokemisk reaktor til rensning af grundvand indeholdende klorerede opløsningsmidler

Dorthe Lærke Baun DHI – Water, Environment, Health

Charlotte Nielsen Rambøll Danmark A/S

Miljøprojekt Nr. 1175 2007 Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening

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	7				
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER					
SUMMARY AND CONCLUSIONS	13				
1 INDLEDNING	15				
1.1 BAGGRUND OG FORMÅL	15				
1.2 AKTIVITETSOVERSIGT	15				
2 TEORI	16				
2.1 KLOREREDE KULBRINTER	16				
2.2 Elektrokemisk nedbrydning	17				
2.2.1 Generelt om elektrokemisk nedbrydning	17				
2.2.2 Elektrokemisk nedbrydning af klorerede kulbrinter	<i>19</i>				
2.3 SONOELEKTROKEMISK NEDBRYDNING AF ORGANISKE					
STOFFER I VAND	20				
2.3.1 Generelt om ultralyd	20				
2.3.2 Sonoelektrokemi	<i>20</i>				
3 OPBYGNING AF ELEKTROKEMISK REAKTOR I					
PILOTSKALA	22				
3.1 BAGGRUND FOR OPBYGNING AF NY REAKTOR	22				
3.1.1 Reaktordimensioner og reaktoropbygning	22				
4 NAKAN I ERISERING AF GRUINDVAIND FRA UDPEGE I FEI TI OKALITET	25				
FEET LONALITET	20				
5 INDKØRINGS- OG OPTIMERINGSFORSØG	28				
5.1 INDLEDENDE FORSØG	28				
5.1.1 Sammenhæng mellem pumpefrekvens og flowhastighed	<i>28</i>				
5.1.2 Blindforsøg	29				
5.1.3 Forsøg til vurdering af pilotskalareaktorens effektivitet	29				
5.1.4 Forsøg til undersøgelse af klordannelsen	31				
5.2 INDKØRING OG OPTIMERING AF PILOTSKALAREAKTOR	32				
5.2.1 Variation i flowhastighed	33				
5.2.2 Variation i elektrodeatstand	35				
5.2.3 Forsøg uden fordelingsplade i bund af reaktor	37				
5.2.4 NIASSEDAIANCEr 5.2.5 Sommenfotning of inducting og ontimeringsforreg	38 20				
5.2.5 Sammeniauning at mukerings og optimeringstorsøg	39 41				
5.5 RENTIULDELSE AF ELEK I KUDEK 5.2.1 Udfaldningar ná alaktrodarna	41 1				
5.3.2 Renoming a freaktor mellem karsler	41 41				
6 FUK50G PA UDPEGET FELTLOKALITET	43				
6.1 FORSØGSPRINCIP OG FORSØGSBETINGELSER	43				
6.1.1 Forsøgsprincip	<i>43</i>				

6	6.1.2 Ombygning af pilotskalarea drift 6.1.2 Formerschetingshow	ktor til gennemstrømning/kontinuert	43			
6 2	D.1.3 FOISOGSDELINGEISET PRESINTATER AF FEI TEORSOC	•	44 45			
6. <i>∞</i>	6.2.1 Resultater af langtidsforsøg	1	4 5			
6	6.2.2 Resultater af batchforsøg		47			
6	6.2.3 Vurdering af reaktorens lan	gtidsstabilitet	48			
7 Т	TESTNING AF ANDRE STOFF	ER I LABORATORIESKALA	49			
7.1	FORSØGSPRINCIP OG FORSØG	SBETINGELSER	49			
7.2	ELEKTROKEMISK NEDBRYDN	ING AF BAM	49			
7.3	ELEKTROKEMISK NEDBRYDN	ING AF MTBE	50 51			
8 T	TESTNING AF KOMBINERET	ANVENDELSE AF	51			
E	ELEKTROKEMI OG ULTRALY	D	52			
8.1	FORSØGSPRINCIP OG FORSØG	SBETINGELSER	52			
8.2	RESULTATER AF KOMBINERET	Γ ANVENDELSE AF ELEKTROKEMI	~ 0			
	OG ULTRALYD		52			
9 S	STRØMFORBRUG OG ØKONO	DMI	54			
9.1	STRØMOMKOSTNINGER VED	RENSNING AF VAND MED				
0.9	ELEKTROKEMISK REAKTOR		54			
9.2	AKTIVT KUL	NG AF FORURENE I VAIND MED	55			
9.3	ØKONOMISK SAMMENLIGNIN	G AF ELEKTROKEMISK REAKTOR				
	OG AKTIVT KUL		55			
10	KONKLUSION		57			
11	PERSPEKTIVERING OG VID	ERE ARBEJDE	60			
12	REFERENCER		61			
BILA	AG A - SPECIFIKATIONER PÅ A	ANVENDT PUMPE	63			
BILA	G B - RESULTATER AF INDL	EDENDE FORSØG MED				
PILO	OTSKALAREAKTOR (01.11.02)		67			
BILA	AG C - RESULTATER AF BIOFO	DRSØG I LABORATORIE-				
SKAL	LA-REAKTOR (28.01.03)		71			
BILAG D - RESULTATER AF KLOR-BLINDFORSØG (24.01.03)						
BIL.A	G E - RESULTATER AF FORS	ØG MED FORSKELLIGE				
FLOV	WHASTIGHEDER (10.03.03 OC	19.03.03)	83			
ELEK	KTRODEAFSTAND (25.03.03)		89			
BILA	NG G - KESULTATER AF FORS	ØG UDEN FORDELINGS-				

BIL ELE ANV	AG H - RESULTATER AF FORSØG MED DOBBELT EKTRODEAFSTAND OG HELT RENGJORTE ELEKTRODER. VENDT TIL OPSTILLING AF MASSEBALANCER (23.04.03)	101
BIL. I FE	AG I - REGISTRERET POTENTIALE I STABILITETSFORSØG ELTEN	107
BIL. FEL	AG J - ANALYSERAPPORTER, LANGTIDSFORSØG I .TEN	109
BIL. FEL	AG J - ANALYSERAPPORTER, LANGTIDSFORSØG I .TEN	111
BIL	AG K - ANALYSERAPPORTER, BATCHFORSØG I FELTEN	115
BIL LAE ANV	AG L - RESULTATER AF FORSØG I 30RATORIESKALAREAKTOR MED OG UDEN VENDELSE AF ULTRALYD (26.03.03 OG 17.06.03)	123

Forord

Denne rapport er resultatet af et projekt under Miljø- og Energiministeriets Teknologiudviklingsprogram indenfor jord- og grundvandsforurening. Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen, der har givet Roskilde Amt det økonomiske tilsagn. Roskilde Amt har herefter udpeget DHI – Institut for Vand og Miljø som projektleder.

Projektet er blevet gennemført i et samarbejde mellem DHI – Institut for Vand og Miljø og Rambøll, med Dorthe Lærke Baun, DHI, som projektleder og Olaf W. Asmussen som ansvarlig tekniker.

Projektet har været fulgt af en styringsgruppe bestående af Preben Bruun (Miljøstyrelsen), Tommy Nielsen (Roskilde Amt), Knud Erik Aunsholt (Roskilde Amt), Ernst Maahn, Peter Kjeldsen (Miljø & Ressourcer, DTU), Charlotte Nielsen (Rambøll), Claus Kirkegaard (Rambøll), Bjørn K. Jensen (DHI, til 30. april 2003), Lizzi Andersen (DHI, fra 1. maj 2003), Nikolaj Lehmann (DHI, til 31. december 2002) og Dorthe Lærke Baun (DHI, fra 1. januar 2003).

Rapporten er skrevet af Dorthe Lærke Baun (DHI) og Charlotte Nielsen (Rambøll).

Sammenfatning og konklusioner

Denne rapport er udfærdiget i forbindelse med et projekt under Miljø- og Energiministeriets Teknologiudviklingsprogram indenfor jord- og grundvandsforurening. Rapporten beskriver videreudvikling og pilotskalaafprøvning af en elektrokemisk reaktor til rensning af grundvand forurenet med klorerede opløsningsmidler. Projektet er udført som et samarbejde mellem DHI – Institut for Vand og Miljø og Rambøll Danmark A/S.

Baggrunden for de gennemførte undersøgelser er, at der tidligere i et projekt i regi af den tidligere Erhvervs Fremmestyrelse i laboratorieskala er udviklet og afprøvet en elektrokemisk reaktor til nedbrydning af organiske forureningskomponenter i vand. Nedbrydningen af organiske forureningskomponenter foregår i den elektrokemiske reaktor ved anvendelse af elektroder, der påføres strøm. Der sker herved en elektrokemisk nedbrydning ved direkte udveksling af elektroner mellem de organiske forureningskomponenter og elektroderne. Den elektrokemiske reaktor har vist lovende resultater i laboratorieforsøg, men den har ikke tidligere været afprøvet i pilotskala og ved reelle feltforsøg, hvilket derfor var formålet med nærværende projekt.

I løbet af projektperioden er der derfor blevet opbygget en elektrokemiske reaktor og tilhørende strømforsyning i pilotskala. Denne reaktor er efter indkøring og optimeringsforsøg blevet afprøvet ved feltforsøg på en lokalitet, der er udpeget af Roskilde Amt. Denne feltlokalitet er en forurenet grund, hvor der har ligget et renseri. Der er derfor forurening med klorerede opløsningsmidler, og der er et fuldskala afværgeprojekt i gang med oprensning ved aktivt kul. Formalet med feltforsøgene var at afprøve den udviklede elektrokemiske reaktor under realistiske betingelser og med "naturligt" (ikke spiket) forurenet grundvand. Grundvandet ved feltlokaliteten er saltvandspavirket og har derfor en forholdsvis høj ledningsevne. Dette stiller særlige krav til den anvendte strømforsyning, og der blev derfor opbygget en strømforsyning, som var tilpasset grundvand med høj ledningsevne. Ved opbygning af pilotskalareaktoren blev erfaringer fra tidligere gennemførte forsøg med elektrokemisk nedbrydning af klorerede opløsningsmidler anvendt. Der er bl.a. tidligere blevet opbygget en pilotskalareaktor, som viste sig at have et uhensigtsmæssigt design. Ved opbygning af den elektrokemiske reaktor blev det tilstræbt at sikre turbulens i reaktoren under drift, da dette vil mindske diffusionslaget på elektroderne og dermed øge nedbrydningshastigheden.

Den opbyggede elektrokemiske reaktor består af en buffertank og reaktorenhed med et samlet volumen på 150 liter, et effektivt vandvolumen på ca. 140 liter og et elektrodeareal på 1,9 m². Til forsøgene er der opbygget en specifik strømforsyning, som omdanner almindelig vekselstrøm til jævnstrøm, og som kan leveres de ønskede høje strømstyrker. Under forsøgene bliver der anvendt vekslende jævnstrøm (dvs. skiftende polaritet (+/-) med en bestemt frekvens), da der ved anvendelse af almindelig jævnstrøm er stor risiko for udfældninger på elektroderne. Dette skyldes, at derunder påførelse af strøm opstår meget sure og meget basiske forhold ved overfladen af henholdsvis anoden og katoden. Det forholdsvis høje kalkindhold i dansk grundvand kombineret med de basiske forhold ved katoden betyder, at der ret hurtigt udfælder karbonater på katodeoverfladen, hvorved de elektrokemiske nedbrydningsprocesser stort set går i stå. Ved jævnligt (her hvert 7. minut) at skifte polaritet (+/-) på elektroderne, så elektroderne skiftevis fungerer som katode og anode, hindres karbonatudfældninger på elektrodeoverfladerne. De indledende forsøg med den elektrokemiske reaktor viste, at der med den opbyggede pilotskalareaktor blev opnået nedbrydningskonstanter, der var sammenlignelige med dem, som tidligere var opnået ved laboratorieforsøg. Der var endvidere tale om fuldstændig nedbrydning, da der blev ikke dannet uønskede nedbrydningsprodukter i målelige koncentrationer. Forsøgene viste yderligere, at der generelt ikke kom kalkudfældninger på elektroderne ved anvendelse af en pulslængde på 7 minutter.

Efter de indledende forsøg blev den elektrokemiske pilotskalareaktor optimeret og indkørt i forhold til grundvandet på den anvendte feltlokalitet. Disse optimeringsforsøg viste, at der for både TCE og PCE var tale om 1. ordens nedbrydningsprocesser, og at det ved anvendelse af den elektrokemiske reaktor i løbet af et døgn var muligt at fjerne 99,8% af det initielle indhold af TCE og 98% af det initielle indhold af PCE.

Den elektrokemiske reaktor blev efter optimeringsforsøgene, der foregik under kontrollerede forhold, flyttet ud til en eksisterende feltlokalitet i Greve. Her blev der udført både batchforsøg af ½-1 dags varighed og langtidsforsøg (stabilitetsforsøg), hvor den elektrokemiske reaktor kørte kontinuert i 1 uge. Feltforsøgene demonstrerede, at reaktor, strømforsyning, styringsenhed m.m. ved længerevarende kontinuer drift fungerede uden behov for regulering og uden tekniske problemer. Batchforsøg før og efter stabilitetsforsøget viste dog, at rensningskapaciteten var væsentlig mindre efter stabilitetsforsøget sammenlignet med før forsøget. Specielt for PCE, hvor nedbrydningskonstanten faldt med næsten en faktor 3. For TCE var der derimod kun tale om et mindre fald i nedbrydningshastigheden. Faldet i nedbrydningshastigheden for PCE vurderes primært at skyldes et betydeligt fald i startkoncentrationen af PCE fra 910 µg/l ved første batchforsøg til 140 µg/l ved sidste batchforsøg, men også generelle ændringer i vandkvaliteten og udfældninger på elektroderne kan have haft betydning. Samlet viste feltforsøgene, at en længerevarende driftsperiode med direkte gennemstrømning kan medføre udfældninger på elektroderne, med nedsatte nedbrydningskonstanter til følge. Det vurderes dog, at disse udfældninger kan undgås eller minimeres ved enten at sænke den anvendte pulslængde og/eller ved at indføre en fast rengøringsprocedure.

Udover pilotskalaafprøvning af elektrokemisk nedbrydning af klorerede opløsningsmidler, blev processens effektivitet overfor andre stofgrupper undersøgt i laboratorieskala. Her blev den elektrokemiske reaktors effekt overfor nedbrydningen af BAM og MTBE samt overfor bakterier undersøgt, og forsøgene viste, at elektrokemi er en meget effektiv metode til nedbrydning af BAM, mens der ikke blev fundet tilsvarende positive resultater for MTBE. De mikrobiologiske undersøgelser viste endvidere, at den elektrokemiske proces har en desinficerende effekt.

Ved de gennemførte forsøg blev der generelt opnået yderst tilfredsstillende rensningsgrader, men den nødvendige opholdstid i reaktoren var for høj. Muligheden for at øge nedbrydningshastigheden og dermed mindske opholdstiden ved en kombineret anvendelse af elektrokemi og ultralyd (sonoelektrokemi) blev undersøgt i et indledende forsøg. Dette forsøg viste, at anvendelse af sonoelektrokemi resulterede i en forøgelse af nedbrydningshastigheden med en faktor 3. Ligeledes viste forsøg med variation af flowhastigheden, at øget flow og dermed øget turbulens gav øget nedbrydningshastighed. Disse resultater indikerer, at en yderligere optimering af strøm- og flowforhold samt en optimeret anvendelse af sonoelektrokemi, vil kunne øge nedbrydningshastigheden af både TCE og PCE væsentligt. På baggrund af de opnåede resultater vurderes det, at det vil være muligt at øge nedbrydningshastigheden med mindst en faktor 10.

Summary and conclusions

This report describes the development and pilot-scale testing of an electrochemical reactor for cleaning groundwater contaminated with chlorinated solvents. The project was carried out in a cooporation between DHI – Water and Environment and Rambøll Denmark A/S.

In a previous project, a lab-scale electrochemical reactor was developed and tested for degradation of organic contaminants in water. Degradation of the organic contaminants in the electrochemical reactor is achieved by direct transfer of electrons between the organic contaminants and the electrodes when an electrical current is applied to the electrodes. The electrochemical reactor has shown promising results at lab-scale but it has not previously been tested at larger scale under field conditions.

During the project period, a pilot-scale electrochemical reactor and power supply was constructed. This reactor was tested at a site designated by the County of Roskilde, which had previously housed a dry-cleaning facility. The groundwater on this site, was contaminated with chlorinated solvents and a full-scale remediation project for cleaning the groundwater using active coal is ongoing.

The purpose of the pilot-scale testing was to test the reactor under realistic field conditions with natural groundwater as opposed to the spiked tap water that had been used in previous lab tests. The groundwater at the site was influenced by saltwater intrusion and had relatively high electrical conductivity.

The electrochemical reactor consisted of a buffer tank and a reactor unit with a total volume of approximately 140 litres and an electrode surface of 1.9 m². The reactor unit was constructed to ensure turbulent flow across the electrodes to minimise the diffusion layer surrounding the electrodes, thereby optimising the degradation rate. To minimise precipitates on the electrodes caused by the alkaline conditions on the cathode, the power supply was equipped with a facility to change the direction of the direct current supplied. The polarity of the electrodes was changed every 7 minutes, which was sufficient to prevent significant precipitation of carbonates from taking place.

The first tests performed in the lab showed that the reactor achieved degradation rates that were comparable to the rates achieved in previous lab tests. Also, these tests showed that the degradation was complete, since no unwanted intermediate degradation products were detected. Following these first tests, the reactor was optimised with respect to the groundwater at the chosen site. These optimisation tests showed that for both PCE and TCE, degradation followed a first-order process and that 99.8 % of TCE and 98 % of PCE was degraded over one day.

Subsequently, the reactor was moved to the field site in Greve. Here, batch tests of ½-1 day's duration and longer term tests with continuous operation for one week were performed. These tests showed that the reactor, the power supply, the control unit, and all other components could function for such

periods without need for adjustment and without technical problems. Batch tests performed before and after the long-term test showed that the efficiency of the reactor was significantly less after the long-term test than before, especially for PCE, where the degradation rate decreased by a factor of almost 3. For TCE, the decrease in efficiency was less significant. The decrease in degradation rate for PCE is primarily thought to be caused by a much smaller initial concentration in the batch test performed after the long-term test than in the batch test performed before the long-term test (140 μ g/l after as opposed to 910 μ g/l before) but also general differences in water quality and precipitates on the electrodes could play a role. Altogether, the pilot-scale tests showed that long-term flow-through operation periods can lead to precipitates on the electrodes and/or by reducing the time between polarity changes for the electrodes and/or by introducing a procedure for cleaning the electrodes.

Apart from the pilot-scale tests, the efficiency of the electrochemical process with respect to other compounds than chlorinated solvents was also tested in the laboratory. Lab-scale tests with tap water contaminated with BAM and MTBE showed that electrochemistry is a very effective method to degrade BAM in water but not a very effective method with respect to MTBE in water. It was also found that the electrochemical process is disinfectious.

Tests generally showed that satisfactory degrees of cleaning could be achieved but that the time to reach this was too high. The possibility of increasing the degradation rate with respect to the chlorinated solvents by combining electrochemistry with ultrasound was investigated in preliminary experiments. These experiments showed that the inclusion of ultrasound in the setup could increase degradation rates by up to a factor of 3. Also, experiments with variation of the flow velocity in the reactor showed that increased flow and thereby increased turbulence resulted in increased degradation rates. These results indicate that further optimisation of current and flow conditions and inclusion of ultrasound could increase the efficiency of the electrochemical reactor towards chlorinated solvents significantly. In light of the results achieved, it is thought that an increase in degradation rates of at least a factor of 10 is possible.

1 Indledning

1.1 Baggrund og formål

Miljøstyrelsen har under Teknologiudviklingsprogrammet i september 2002 givet tilsagn om tilskud til afprøvning af en elektrokemisk reaktor til rensning af grundvand forurenet med klorerede opløsningsmidler. Tilsagnet er givet til Roskilde Amt, der har bedt DHI – Institut for Vand og Miljø og Rambøll Danmark A/S om at udføre projektet.

Formålet med projekt har været at afprøve en elektrokemisk reaktor til rensning af grundvand forurenet med klorerede opløsningsmidler i forbindelse med en aktuel afværgeforanstaltning. Den elektrokemiske reaktor, som er udviklet i forbindelse med et projekt i regi af den tidligere Erhvervs Fremmestyrelse (Lehmann et al., 2003), har i forbindelse med laboratorieforsøg vist lovende perspektiver, men den har ikke været afprøvet i pilotskala og under feltbetingelser, hvilket er formålet med dette projekt.

På en lokalitet udpeget af Roskilde Amt skal muligheden for at anvende den elektrokemiske reaktor til rensning af grundvand forurenet med klorerede opløsningsmidler undersøges. I forbindelse med projektet skal der:

- tilvejebringes dokumentation for effekten af brugen af en elektrokemisk reaktor; herunder vurdering af proceseffektiviteten og af, hvilken betydning forskellige reaktor- og driftsparametre har på processen.
- tilvejebringes et skøn over de samlede omkostninger ved brug af metoden.

1.2 Aktivitetsoversigt

Projektet indeholdt følgende aktiviteter, der er beskrevet i nærværende rapport:

- Opbygning af elektrokemisk reaktor i pilotskala.
- Opbygning af strømforsyning tilpasset grundvand med høj ledningsevne.
- Gennemførelse af forsøg til indkøring og optimering af en elektrokemisk pilotskala reaktor med henblik på nedbrydning af klorerede opløsningsmidler (TCE og PCE) i grundvandet fra den aktuelle oprensningslokalitet.
- Afprøvning af den elektrokemiske pilotskalareaktor på en aktuel afværgelokalitet i Håndværkerbyen, Greve.
- Testning i laboratorieskala af elektrokemisk nedbrydning af andre stofgrupper end klorerede opløsningsmidler.
- Indledende testning i laboratorieskala af kombinationen af elektrokemi og ultralyd.

2 Teori

2.1 Klorerede kulbrinter

Klorerede kulbrinter (klorerede opløsningsmidler) er organiske stoffer opbygget af enten methan, ethan eller ethylen, hvor en eller flere af brintatomerne er erstattet af klorid. Dette projekt har fokuseret på nedbrydningen af triklorethylen (TCE) og tetraklorethylen (PCE), der er nogle af de mest anvendte klorerede kulbrinter og derfor også typisk de stoffer, som findes i forurenet jord og grundvand. I Figur 2.1 er strukturen af disse stoffer samt deres nedbrydningsprodukter vist og i Tabel 2.1 er angivet deres systematiske navne og trivialnavne samt deres bruttoformel og hyppigt anvendte forkortelse. Tabel 2.2 sammenfatter de fysiske og kemiske egenskaber af de klorerede kulbrinter.



Figur 2.1 Kemisk struktur af klorerede kulbrinter.

Tabel 2.1 Oversigt over udvalgte klorerede kulbrinter med angivelse af deres
systematiske navne, hyppigt anvendte forkortelser, bruttoformler og mest
almindelige trivialnavne (Fra Broholm 1989).

Stof	Forkortelse	Bruttoformel	Trivialnavne
Tetraklorethylen	PCE	CI2C=CCI2	Perklorethylen
Triklorethylen	TCE	HCIC=CCI2	
Trans-1,2-Diklorethylen	t-1,2-DCE	HCIC=CHCI	
Cis-1,2-Diklorethylen	c-1,2-DCE	HCIC=CHCI	
1,1-Diklorethylen	1,1-DCE	H2C=CCl2	Vinyliden-diklorid
Klorethylen	VC	H2C=CHCI	Vinylklorid

Tabel 2.2	Fysiske og kemiske egenskaber for klorerede kulbrinter (Miljøstyrelsen,
1996)	

Stof	Molvægt MW	Densitet P	Vandopløselighed C _w	Fordelingskoefficient mellem luft og vand, K _H
	g mol⁺	kg∈l⁼'	mg∈l⁻	-
Tetraklorethylen	165,83	1,63	240	0,72
Triklorethylen	131,39	1,47	1400	0,39
Trans-1,2- Diklorethylen	96,94	1,25	6260	O,38
Cis-1,2-Diklorethylen	96,94	1,27	3500	0,17

1,1-Diklorethylen	96,94	1,22	3344	1,1
Klorethylen	62,5	0,92	2763	1,1

De klorerede kulbrinter er tidligere bl.a. blevet anvendt til affedtning på fabrikker, til rensning af tøj på renserier, i malings- og lakfjernere, på garverier, som kølemiddel og til industriel fremstilling af eksempelvis pesticider (Broholm, 1989). I dag er der fundet mindre farlige stoffer til erstatning af de klorerede kulbrinter i en del af anvendelserne.

Forurening med klorerede kulbrinter vil for det meste begynde med nedsivning af fri fase fra en utæt kloak, utætte rør og samlinger eller fra spild på jordoverfladen ved uhensigtsmæssig spild ved håndtering af tønder el. lign. Da især de tungere klorerede kulbrinter har en lille opløselighed i vand (se Tabel 2.2), vil opløsningen af den frie fase være langsom, og forureningsmæssigt vil der derfor ofte være tale om lange tidshorisonter. I den umættede zone vil de klorerede kulbrinter endvidere sprede sig til poreluften, da de er flygtige (Miljøstyrelsen, 1996).

Klorerede kulbrinter har et kompliceret spredningsmønster (se bl.a. Broholm, 1989), hvilket betyder, at det efter et spild er meget svært at lokalisere selve den frie fase, og det er derfor vanskeligt at rydde op efter et spild. Til oprensning af den mættede zone findes der ikke ret mange anvendelige afværgeteknikker. Derfor benyttes "pump and treat" i stort omfang til afværge og kontrol af forureninger med klorerede kulbrinter. Til rensning af det oppumpede vand benyttes for det meste aktivt kul filtrering.

2.2 Elektrokemisk nedbrydning

2.2.1 Generelt om elektrokemisk nedbrydning

Elektrokemisk nedbrydning er en nyudviklet teknik til nedbrydning af organiske forureningskomponenter i forurenet grundvand. Elektrokemisk nedbrydning foregår ved anvendelse af elektroder, hvorimellem der påføres en strøm.

Elektrokemi er populært sagt en proces, hvor det er muligt elektrisk at styre et kemisk reaktionssystem. Ved elektrokemisk nedbrydning anvendes således et elektrolytisk system med direkte udveksling af elektroner mellem de organiske forureningskomponenter og elektroderne. I forbindelse med nedbrydning af organiske forureningskomponenter har den elektrokemiske proces den fordel, at størrelsen af elektronudvekslingen i systemet kan kontrolleres ved at kontrollere den påførte strøm. Dermed er det muligt at styre den kemiske reaktions retning og hastighed. Ved elektrokemisk nedbrydning kan de organiske forureningskomponenter nedbrydes ved både oxidation og reduktion. Yderligere kan nedbrydningen initieres af reaktive radikaler som f.eks. hydroxyl radikaler (HO•) (Bunce et al., 1997). Hvorvidt der dannes radikaler afhænger af størrelsen af den påførte strøm, og da det ikke nødvendigvis er ønskværdigt, at der dannes frie radikaler, er det en fordel at kunne styre størrelsen af den påførte strøm.

Studier med elektrokemisk nedbrydning har vist, at elektrokemiske reaktorer har et stort potentiale for at nedbryde en lang række af organiske forureningskomponenter (bl.a. Torres et al., 2003; Comninellis, 1994). Sammenlignet med nogle af de etablerede oprensningsmetoder som f.eks. aktivt kul har elektrokemisk nedbrydning den fordel, at det er en såkaldt destruktiv teknik, hvor forureningskomponenterne nedbrydes fuldstændig. En yderligere fordel er, at der ikke anvendes nogle kemikalier, og metoden må dermed betegnes som værende miljøvenlig (Rodgers og Bunce, 2001).

Princippet i elektrokemisk nedbrydning er vist på Figur 2.2.



Figur 2.2 Princippet i elektrokemiske reaktorer.

Typen af elektroder, der anvendes i elektrokemiske reaktorer, har stor indflydelse på effektiviteten af den elektrokemiske nedbrydning. Elektroderne kan være lavet af en lang række forskellige materialer som f.eks. Pt, PbO₂ eller de såkaldte DSA-elektroder, der består af et tyndt lag (belægning/coatning) af metaller eller metaloxider (Pt, RuO₂, IrO₂, SnO₂, PbO₂ etc.) på et basismetal som f.eks. Ti, Zr eller Ta. En nyudviklet type af lovende elektroder er diamantelektroder (Tröster et al., 2002). Diamantelektroder er dog endnu ikke særlig anvendte, hvilket sandsynligvis primært skyldes, at de er meget dyre. Generelt er DSA-elektroder som f.eks. Ti belagt med Pt kendt for at være nogle af de mest effektive elektroder og for at have en lang levetid (bl.a. Bunce et al, 1997). I den elektrokemiske reaktor, der er anvendt i nærværende projekt, er der anvendt Pt-belagte Ti-elektroder.

Udover typen af elektroder er den elektrokemiske nedbrydning styret af stofoverførslen til elektrodeoverfladerne. Reaktionshastigheden er således begrænset af diffusionen af de organiske stoffer fra vandfasen ind til elektrodeoverfladen gennem det såkaldte diffusionslag, der ofte er omkring 0,1 mm tykt (Atkins, 1987). En høj reaktionshastighed kræver derfor et tyndt diffusionslag. Det betyder, at det er meget vigtigt at sikre et minimalt grænselag på elektroderne under drift. Et andet aspekt, der kan have stor indflydelse på stofoverførslen til elektrodeoverfladerne, er renhedsgraden af elektroderne, som vil mindskes betydeligt, hvis der sker udfældninger på elektroderne under drift.

Diffusionsbegrænsning og udfældninger på elektroderne er kendt for at være nogle af de største problemer ved elektrokemiske behandlingsmetoder (Rodgers og Bunce, 2001). I kalkholdigt vand, som meget af det danske grundvand, kan kalkudfældninger på elektroderne være et stort problem. Kalkudfældningerne sker som følge af den dannelse af OH⁻ og dermed pH- stigning, der sker i forbindelse med redox-reaktionerne. Dannelsen af OH og den resulterende pH-stigning vil ske ved katoden, hvor der er forbrug af elektroner og dermed reducerende forhold ($Ox_1 + ne^- Red_1$). Udfældninger vil reducere den tilgængelige elektrodeoverflade og dermed omsætningshastigheden. Hvis strømmen vendes med passende intervaller (såkaldt skiftende jævnstrøm), er det stort set muligt at undgå udfældninger på elektroderne (Se Lehmann et al., 2002).

Strømforløbet i hver puls (intervallet mellem vending af strømmen) kan følges ved måling af potentialet. På Figur 2.3 er vist et eksempel på en potentialekurve, der er opnået under et driftforsøg med en pulslængde på 7 minutter. Af figuren fremgår det, at potentialekurven for hver puls kan opdeles i 3 perioder. I den første periode sker der udelukkende en opbygning af potentialet. Den anden periode er en kombination af potentialeopbygning og redox-processer, mens der i den tredje periode udelukkende sker redox-processer. Indikationer af at redox-processerne er i gang, er gasproduktion (primært dannelse af H₂ og O₂) som følge af vandspaltning og aftagning i potentialekurvens stejlhed efter polarisationsskift. For at formindske antallet af perioder med potentialeopbygning er det vigtigt at have en så lang pulslængde som mulig, da øget pulslængde betyder øget tid til at redox-processerne kan foregå. Det er dog samtidig vigtigt at holde pulslængden nede på et niveau, hvor kalkudfældninger på elektroderne undgås.



2.2.2 Elektrokemisk nedbrydning af klorerede kulbrinter

Der er flere processer, såvel biotiske som abiotiske, under hvilke klorerede kulbrinter kan nedbrydes. Nedbrydningen kan f.eks. foregå som en reduktiv deklorering af stoffer, med følgende dannelse af deklorerede nedbrydningsprodukter, f.eks. DCE (diklorethylen) ved deklorering af TCE. Dette menes at være en mulig nedbrydningsvej ved elektrokemisk nedbrydning, hvor der sker en direkte elektronoverførsel fra elektroden til stoffet, hvorved kloratomet fjernes og erstattes med brint (H⁺), som stammer fra vandet. Denne mulige nedbrydningsvej er skitseret nedenfor:

$$TCE + 2e^- + H^+ \Longrightarrow DCE + Cl^-$$

Da der i den elektrokemiske proces hersker oxiderede forhold ved anoden, hvor der afgives elektroner, og reducerede forhold ved katoden, hvor der optages elektroner, kan nedbrydningen af klorerede kulbrinter teoretisk set foregå ved såvel reduktion (se ovenfor) som oxidation. Den mulige nedbrydning ved oxidation er vist nedenfor:

$$TCE + 2H_2O \Rightarrow DCE + Cl^- + 3H^+ + O_2 + 2e$$

Generelt er der kun publiceret meget få studier omhandlende anvendelse af elektrokemi i forbindelse med oprensning af forurenet grundvand. Der findes dog et par studier, der dokumenterer elektrokemisk nedbrydning af klorerede kulbrinter (Nielsen og Lehmann, 2002; Sonoyama et al., 2001). I disse undersøgelser blev der opnået rensningsgrader for de undersøgte klorerede kulbrinter på 98-100%.

2.3 Sonoelektrokemisk nedbrydning af organiske stoffer i vand

2.3.1 Generelt om ultralyd

Almindelig hørbar lyd ligger i frekvensområdet 16 Hz til 16 kHz og alt herover op til 10 MHz kaldes ultralyd. Frekvensområdet lige over høregrænsen kaldes "power-ultralyd" og dette frekvensområde anvendes blandt andet i ultralydsbade og til homogenisering, mens frekvenser nærved og over 1 MHz bliver brugt til medicinsk diagnosticering, scanninger og andre analytiske formål.

Udsættes væsker for ultralyd opstår bølger af under- og overtryk i væsken. Herved dannes små dampfyldte bobler (cavitation bubbles) i "svage" områder af væsken, det vil sige på fangede gasbobler og partikeloverflader. Boblerne er af størrelsesordenen 10-200 µm og har en levetid på omkring 10 µs. Disse bobler vokser ved hjælp af trykbølgerne i væsken til en kritisk størrelse, hvor de ikke længere kan holde til trykket og kollapser. Ved denne kollaps opstår en jetstrøm af væske ind i boblens indre, hvorved der opstår ekstreme lokale forhold med temperaturer på op til 5000°K og tryk på 1000 atm. Denne effekt udnyttes i ultralydsbade, hvor de kollapsende bobler renser overflader. Boblernes størrelse kan reguleres med frekvensen af den anvendte ultralyd. Ved rensning af porøse emner anvendes højfrekvens ultralyd, der giver små bobler, der kan komme ind i de porøse overflader, mens der ved rengøring af glatte flader anvendes mere lavfrekvent ultralyd, som giver større bobler, der hver især har større effekt (Birkin et al., 2003; Schiffrin, 2003).

Ud over den rensende effekt medfører ultralyd generelt højere diffusionshastigheder i væsker og sandsynligvis tyndere diffusionslag.

2.3.2 Sonoelektrokemi

I forhold til de elektrokemiske reaktioner, vil de kollapsende bobler på elektrodeoverfladerne sandsynligvis medføre følgende:

- diffusionslaget vil nedbringes, hvilket både vil reducere transportbegrænsningen og mindske udfældningerne.
- bobler, der sidder på elektroderne, vil blive frigjorte. Herved øges det aktive elektrodeareal, og hermed reaktionshastigheden.
- elektroderne vil blive rengjorte og forblive rene, og skulle der opstå udfældninger, vil de blive fjernet med det samme.

En yderligere sandsynlig positiv effekt er, at anvendelsen af ultralyd kan lede til deciderede sonokemiske reaktioner især på grund af dannelse af de meget reaktive hydroxylradikaler ved boblernes kollaps. Disse sonokemiske reaktioner vil kunne bidrage til nedbrydningen af organiske forureningskomponenter i væsken.

I forbindelse med elektrokemi anvendes ultralyd rent forskningsmæssigt til at øge reaktionshastigheden. Ved laboratorieopstillinger med små elektroder i flowkamre kan anvendelsen af ultralyd betyde en forøgelse af reaktionshastigheden med op til en faktor 100 (Daasbjerg, 2003).

3 Opbygning af elektrokemisk reaktor i pilotskala

3.1 Baggrund for opbygning af ny reaktor

På baggrund af erfaringer fra tidligere gennemførte forsøg med elektrokemisk nedbrydning af klorerede opløsningsmidler er der opbygget en elektrokemisk reaktor i pilotskala til afprøvning på den udpegede feltlokalitet i Greve. De tidligere gennemførte forsøg er beskrevet i Lehmann et al. (2002).

Der er tidligere blevet opbygget en pilotskalareaktor (1. pilotskalareaktor), som dog viste sig at have et uhensigtsmæssigt design (Lehmann et al., 2002). Erfaringerne fra designet af denne første pilotskalareaktor er blevet anvendt ved opbygningen af den nye pilotskalareaktor (2. pilotskalareaktor). Ved opbygningen er det tilstræbt at sikre turbulens i reaktoren under drift. Dette er vigtigt, da elektrokemisk nedbrydning af organiske stoffer i miljømæssigt relevante koncentrationsniveauer som tidligere nævnt er transportbegrænset og dermed afhængig af tykkelsen af diffusionslaget på elektroderne. Turbulente forhold i reaktoren under drift vil mindske dette diffusionslag. Dimensionering af reaktoren er endvidere foretaget dels ud fra et ønske om at kunne rense en delmængde forurenet vand, som oppumpes ved afværgeforanstaltningen på den specifikke feltlokalitet i Håndværkerbyen 15, Greve, og dels ud fra et ønske om, at den samlede reaktoropbygning med pumpe, strømforsyning m.m. er en forholdsvis lille og kompakt enhed.

3.1.1 Reaktordimensioner og reaktoropbygning

Reaktoren blev opbygget af gennemsigtigt PVC med en stor buffertank og en mindre reaktorenhed. Reaktor og buffertank har et samlet volumen på 150 liter, et effektivt vandvolumen på ca. 140 liter og et elektrodeareal på 1,9 m². Reaktorenheden er opbygget som et up-flow system med en fordelingsplade i bunden og med elektrodepladerne placeret vinkelret på strømningsretningen. Denne opbygning er valgt for at sikre stor turbulens i reaktoren og for at mindske diffusionslaget på elektroderne. I toppen af buffertanken er der et gasudtag, der sikrer, at der ikke som følge af gasdannelse kommer overtryk i systemet under drift. På dette gasudtag kan der under forsøg monteres en Tedlarpose til opsamling af den producerede gas.

Vandet bliver pumpet fra buffertanken til reaktorenheden vha. en Grundfos pumpe (CHIU 4-40). Pumpehuset er udført i syrefast rustfrit stål. Dette er valgt for at hindre stofafsmitning og rustdannelse i pumpehuset. Specifikationer på den anvendte pumpe kan ses i bilag A.

Til forsøgene er der opbygget en specifik strømforsyning, som omdanner almindelig vekselstrøm til jævnstrøm, således at der kan leveres de ønskede høje strømstyrker. Pga. den høje ionstyrke i grundvandet fra Håndværkerbyen 15 i Greve (se kap. 4) kunne der ved anvendelse af den opbyggede strømforsyning ikke opnås tilstrækkelig højt potentiale ved elektrodeoverfladerne. Der blev derfor i løbet af projektperioden opbygget en ekstra strømforsyning, så der i forbindelse med forsøg med det forurenede grundvand fra Håndværkerbyen blev anvendt 2 strømforsyninger. Ved de indledende forsøg med postevand var det dog kun nødvendigt at anvende én strømforsyning for at opnå det ønskede potentiale ved elektrodeoverfladerne. For at hindre udfældninger på elektroderne under drift anvendes der som tidligere nævnt skiftende jævnstrøm. Retningen (+/-) af den producerede jævnstrøm styres af programmerbar styringsenhed, en Programmable Logic Controller (PLC) af mærket OK ALFA-LAVASL - SattCon 05-35. PLC'en programmeres til den ønskede pulslængde (typisk 5-7 minutter).

Til måling af den elektriske strøm i reaktoren er der monteret en SCEelektrode (XR100 calomel referenceelektrode fra Radiometer Danmark) med en væskeleder (et glasrør), som ender nær den yderste elektrodeplade. Ved hjælp af denne elektrode er det muligt at måle potentialet i et fast punkt og dermed bruge potentialet som styringsredskab. Til styring af potentialet blev der anvendt en laboratoriepotentiostat (Laboratory potentiostat, Wenking Model LB 81M). Alternativt kan et almindeligt pH-meter fra WTW eller Radiometer anvendes ved at omstille apparatet til mV-aflæsning. Erfaringer fra tidligere undersøgelser har vist, at det er ønskeligt at opnå potentialer i størrelsesordenen 700-1000 mV for at få de ønskede redoxreaktioner til at foregå (Lehmann et al., 2002). Det er derfor potentialer i denne størrelsesorden, der er blevet anvendt gennem hele projektet. Specifikationer for reaktoren fremgår af Tabel 3.1 og på Figur 3.1 og Figur 3.2 er vist hhv. en skitse og billeder af reaktoren.

Tabel 3.1 Specifikationer og dimensioner på den anvendte pilotskala reaktor.

Parameter	Værdi
Vandvolumen	0,14 m ³
Elektrodetype	Stræknet af platinbelagt titanium
Antal elektrodeplader	26 stk. (13 anoder og 13 katoder)
Pladeareal pr. elektrode	0,072 m ² (19 cm x 38 cm)
Samlet elektrodeareal	1,88 m ² (0,94 m2 anode, 0,94 m2 katode)
Pladeafstand	5 mm



Figur 3.1 Principskitse af pilotskalareaktoren.



Figur 3.2 Billeder af pilotskalareaktoren. Til venstre er vist den samlede opstilling incl. buffertank, mens de 2 billeder til højre viser reaktorenheden.

4 Karakterisering af grundvand fra udpeget feltlokalitet

Det overordnede formål med projektet har været at afprøve den elektrokemiske pilotskalareaktor som opkobling til en afværgeforanstaltning på en specifik lokalitet (Håndværkerbyen 15 i Greve, Roskilde Amt). En detaljeret beskrivelse af lokaliteten samt af det eksisterende afværgeanlæg kan findes i HOH (2002).

Da sammensætningen af vandet har stor indflydelse på flere af reaktorparametrene, er det vigtigt at have et godt kendskab til det grundvand, der ønskes renset. I Tabel 4.1 er vist en generel grundvandsanalyse af det anvendte råvand fra Håndværkerbyen 15 i Greve. Til sammenligning er vist kvalitetskravene til drikkevand samt den generelle grundvandssammensætning for uforurenet grundvand i Danmark.

Af Tabel 4.1 fremgår det, at der er tale om kalkholdigt grundvand med høj ledningsevne. Det ses af tabellen, at indholdet af bl.a. klorid er meget højt, og grundvandet må betragtes som forholdsvis usædvanligt. Det ses desuden, at grundvandet er meget forurenet med især tetraklorethylen (PCE).

Den høje ledningsevne i vandet betyder, at der med hensyn til rensningsprocessen i reaktoren skal påføres meget strøm for at opnå det nødvendige potentiale. Da vandet endvidere har et højt kalkindhold, er der forhøjet risiko for udfældninger på elektroderne. Det valgte grundvand stiller hermed stor udfordring til den elektrokemiske proces.

Parameter	Enhed	Kvalitetskrav til drikkevand ¹	Generel grundvands- sammensætning ²	Grundvand fra Hånd- værkerbyen 15, Greve, Boring M2 11. juli 2002
pH Ledningsevne NVOC Inddampningsrest Hårdhed, total Aggressiv kuldioxid Oplast ilt	mS/m mg C/I mg/I °dH mg/I mg/I	7-8,5 30 4 1500 5-30 2	7,4-7,5 1,4-2,3 2-3 0 4	7,2 160 3,1 1010 32,3 < 2 0.18
Natrium Calcium Magnesium Kalium Ammonium (NH₄) Jern Mangan	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l	175 200 50 10 0,05 0,1 0,02	15-75 75-110 10-30 2-5 0,1-0,8 0,8-2,0 0,1-0,2	96 178 30 5,3 0,01 0,02 0,019
Nitrat (NO ₃) Nitrit (NO ₂) Total fosfor Fluorid Klorid Hydrogenkarbonat Sulfat	mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l mg/l	50 0,01 1,5 250 100 250	0,7-1,2 0,01-0,02 0,05-0,1 0,2-0,8 25-40 270-440 20-70	14 0,005 0,014 0,18 228 401 150
Nikkel	µg/I	20	0,3-0,9	4
<u>Klorerede opløsnings</u> Flygtige organiske klorforbindelser Halogenerede kulbrinter	<u>midler</u> µg/l	1		Påvist
trihalomethaner Triklorfluormethan	µg/l µg/l	25		< 0,3
(F11) Triklormetan 1,1,1-triklorethan Tetraklormethan Triklorethylen Vinylklorid 1,1 diklorethylen trans-1,2- diklorethylen	hā\I hā\I hā\I hā\I hā\I hā\I	O,3		3,8 0,05 < 0,04 93 5400 1,0 0,31 0,90
cis-1,2-diklorethylen 1,1-diklorethan	µg∕l µg∕l			50 < 0,2

Tabel 4.1 Sammensætning af forurenet grundvand for feltlokaliteten (Håndværkerbyen 15, Greve). Til sammenligning er vist kvalitetskravene til drikkevand og den generelle grundvandssammensætning for uforurenet grundvand.

 ¹:Bekendtgørelse nr. 871 af 21/09/2001. Værdi ved afgang fra vandværk
 ²:Grundvandssammensætning for hovedgrundvandstyperne på Sjælland. Grundvandsovervågning 1995, GEUS.

Der er gennem de sidste 2 år løbende udtaget prøver af det sekundære grundvand ved lokaliteten til analyse for klorerede kulbrinter. Resultaterne af disse analyser fremgår af. Tabel 4.2.

Dato for		Borir	ng M2 ¹			Borir	ng M1 ²	
prøvetagning	09.11.01	11.07.02	28.02.03	28.05.03	09.11.01	11.07.02	28.02.03	28.05.03
I alt oppumpet før prøvetagning (liter)	90	990	400.000	405.000	90	210	30.000	55.000
<u>Analyseparameter</u> (µg/l)								
Vinylklorid (VC)	påvist	1,0	0,32	u.d.	påvist	8,4	0,89	0,51
1,1-dikloretylen (1,1-DCE)	påvist	0,31	u.d.	u.d.	påvist	9,1	0,68	0,48
1,2- transdikloretylen (t-1,2-DCE)	0,92	0,90	0,52	0,39	0,74	0,41	u.d.	0,062
1,2-cisdikloretylen (c-1,2-DCE)	62	50	14	20	240	110	6,8	3,8
Trikloretylen (TCE)	78	93	18	27	1.200	1.400	72	27
Tetrakloretylen (PCE)	2.100	5.400	430	360	7.100	14.000	280	48

Tabel 4.2 Indhold af klorerede forbindelser i det sekundære grundvand ved Håndværkerbyen 15 i Greve

¹: M2 er filtersat fra 5-7 m u.t. i det tidligere udgravningshul, nu opfyldt med singels ²: M1 er filtersat fra 8-11,5 m u.t. i et sandlag direkte under det tidligere udgravningshul u.d.: Under detektionsgrænsen

Den 16. oktober 2002 og 10. april 2003 blev der fra lokaliteten udtaget 200 liter grundvand til brug for laboratorieforsøgene. Grundvandet blev transporteret til DHI og opbevaret mørkt og køligt.

5 Indkørings- og optimeringsforsøg

5.1 Indiedende forsøg

Indledningsvis blev der foretaget forsøg med postevand dels for at undersøge sammenhængen mellem frekvensen på den anvendte pumpe og den opnåede flowhastighed og dels for generelt at teste den opbyggede pilotskalareaktor.

5.1.1 Sammenhæng mellem pumpefrekvens og flowhastighed

Det er vigtigt at fastsætte den pumpefrekvens, der skal anvendes, for at opnå den maksimale flowhastighed pumpen kan levere ved recirkulering af vandet gennem reaktorenheden. Der blev derfor udført et indledende forsøg (uden strøm), hvis formål var at bestemme sammenhængen mellem flowhastighed og pumpefrekvens. Ud fra denne sammenhæng er det muligt at vurdere, hvilken pumpefrekvens, der bør anvendes til de efterfølgende forsøg.

Buffertanken blev fyldt med ca. 140 liter postevand og pumpen blev tilsluttet for at skabe et flow gennem reaktorenheden ved recirkulering af vandet, se Figur 3.1. Pumpens maksimale ydelse var ca. 160 l/min, hvilket svarer til en opholdstid i reaktoren på under et minut. I løbet af forsøget blev pumpefrekvensen øget fra 10 til 35,7 Hz.

Den fundne sammenhæng mellem flowhastighed og pumpefrekvens er vist på Figur 5.1.



Figur 5.1 Opnået flowhastighed som funktion af den anvendte pumpefrekvens ved recirkulering af vand gennem reaktorenheden.

Af Figur 5.1 fremgår det, at der helt op til pumpens maksimale ydeevne på ca. 10 m³/time er en lineær sammenhæng mellem pumpefrekvens og resulterende flowhastighed. Det er vigtigt at anvende den højest mulige flowhastighed for at sikre maksimal turbulens og dermed minimere grænselaget på elektroderne. På baggrund af resultaterne på Figur 5.1 anvendes der derfor i de følgende forsøg en pumpefrekvens på 35 Hz svarende til en flowhastighed på 10 m³/time eller 167 l/min.

5.1.2 Blindforsøg

Der blev indledningsvis lavet et blindforsøg i pilotskalareaktoren, hvor der ikke blev påtrykt strøm over elektroderne. Baggrunden for forsøget var et ønske om at undersøge, om der sker nogen TCE-fjernelse, hvis vandet recirkuleres gennem reaktoren uden at elektroderne påtrykkes strøm. Til forsøget blev der anvendt postevand, der var spiket med TCE i en koncentration svarende til 5 mg TCE/l. Vandet blev recirkuleret gennem buffertanken og reaktorenheden i 8 timer. I løbet af forsøgsperioden blev der løbende udtaget vandprøver, der blev analyseret på en bærbar GC.

Resultaterne af blindforsøget er vist på Figur 5.2 som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden, hvor C/C_0 er den målte koncentration af TCE i forhold til startkoncentrationen.



Figur 5.2 Blindforsøg i pilotskalareaktoren med TCE-spiket postevand.

Som det fremgår af Figur 5.2, skete der ingen målelig fjernelse af TCE i løbet af det 8 timers forsøg. Dette ses af, at C/C_0 ligger omkring 1 i hele forsøgsperioden. I de følgende forsøg kan det derfor antages, at en given TCE-fjernelse kan relateres til den påtrykte strøm.

5.1.3 Forsøg til vurdering af pilotskalareaktorens effektivitet

Den opbyggede reaktors (2. pilotskalareaktor) effektivitet blev i et indledende forsøg vurderet i forhold til den tidligere opbyggede pilotskalareaktor (1. pilotskalareaktor) og i forhold til en reaktor i laboratorieskala. Til forsøget blev der anvendt postevand, der var spiket med TCE.

Der blev fyldt 100 liter postevand i buffertanken, hvortil der blev tilsat en mængde TCE svarende til 5 mg TCE/l. Efter tilsætning blev recirkulation gennem reaktorenheden påbegyndt. Systemet ekvilibrerede i ca. 1 time, hvorefter der blev udtaget en startprøve (nulprøve) til bestemmelse af initialkoncentrationen. Umiddelbart efter udtagelsen af nulprøven blev strømmen tilsluttet. Der blev anvendt en strømstyrke på 4,4-5,0 A per elektrodeplade svarende til 6,1-6,9 mA/cm² og en pulslængde 7 min. Der blev løbende udtaget vandprøver gennem forsøgsperioden på ca. 3 timer. De udtagne vandprøver blev analyseret ved hjælp af en bærbar GC.

I Figur 5.3 er den opnåede nedbrydning af TCE vist sammen med tilsvarende resultater fra den 1. pilotskalareaktor og fra laboratoriereaktoren. Resultaterne af forsøget i pilotskalareaktoren kan findes i bilag B, resultaterne fra forsøget med laboratoriereaktoren kan findes i bilag C, mens forsøgene med den 1. pilotskalareaktor er nærmere beskrevet i Lehmann et al. (2002).

Nedbrydningskurven er vist som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden, hvor C/C_0 er den målte koncentration af TCE i forhold til startkoncentrationen. På Figur 5.3 er endvidere vist de opnåede nedbrydningskonstanter under antagelse af en 1. ordens reaktion.



Figur 5.3 Nedbrydning af TCE i laboratoriereaktor, 1. pilotskalareaktor og den i dette projekt opbyggede 2. pilotskalareaktor.

Nedbrydningskonstanterne kan omregnes til normaliserede nedbrydningskonstanter i forhold til elektrodeareal og vandvolumen ved anvendelse af følgende formel:

$$k_{A,V} = \frac{V}{A} \cdot k$$

hvor k er den fundne nedbrydningskonstant i det enkelte forsøg, V er vandvolumenet, A er elektrodearealet og $k_{A,V}$ er den normaliserede nedbrydningskonstant.

De normaliserede nedbrydningskonstanter for TCE er vist i Tabel 5.1.

Af Figur 5.3 fremgår det, at der, under antagelse af, at den elektrokemiske nedbrydning af TCE er en 1. ordens reaktion, generelt opnås gode korrelationskoefficienter. Dette viser, at der reelt er tale om en 1. ordens nedbrydning i alle 3 elektrokemiske reaktorer.

Ved sammenligning af den opnåede normaliserede nedbrydningskonstant med tidligere opnåede nedbrydningskonstanter i den 1. pilotskalareaktor ses det, at der i den opbyggede pilotskalareaktor opnås en reaktionshastighed, som er ca. 3 gange højere ned den reaktionshastighed, der blev fundet ved tilsvarende forsøg i den 1. pilotskalareaktor. Sammenlignes den fundne reaktionshastighed med den reaktionshastighed, der er fundet ved forsøg i laboratorieskala ses det, at der opnås sammenlignelige reaktionshastigheder. Dette viser, at den opbyggede reaktor har et mere hensigtsmæssigt design end den 1. pilotskalareaktor, og det er sandsynligt, at både flowforhold og udnyttelsen af elektrodearealet er betydelig bedre i den her anvendte 2. pilotskalareaktor.

Reaktortype	Nedbrydningskonstant for TCE, k (min ⁻¹)	Elektrodeareal, A (m²)	Vandvolumen, V (liter)	Norm. nedbrydningskonst. for TCE, k _{A,V} (liter· min ^{-1,} m ⁻²)
2. pilotskalareaktor (01.11.02)	0,0101	1,88	100	O,54
1. pilotskalareaktor (05.04.02)	0,0057	2,50	80	0,19
1. pilotskalareaktor (17.04.02)	0,0054	2,50	80	0,16
Laboratoriereaktor (28.01.03)	0,0096	0,16	10,5	0,63

Tabel 5.1 Normaliserede nedbrydningskonstanter for nedbrydningen af TCE i den opbyggede 2. pilotskalareaktor, i den 1. pilotskalareaktor og i en laboratoriereaktor.

Der blev ikke konstateret dannelse af kalk med den anvendte pulslængde på 7 min, hvorfor det blev valgt at anvende denne pulslængde til de efterfølgende forsøg.

For at sikre, at der skete en fuldstændig nedbrydning af PCE og TCE og ikke kun en delvis nedbrydning til uønskede nedbrydningsprodukter som diklorethylen og vinylklorid, blev koncentrationen af disse to stoffer i vandfase målt løbende gennem forsøget (se bilag C). Analyseresultaterne viste, at der ikke blev dannet hverken vinylklorid eller diklorethylen i løbet af forsøget. Der er dermed tale om en fuldstændig nedbrydning af PCE og TCE, hvilket svarer til, hvad der blev fundet af Lehmann et al. (2002).

5.1.4 Forsøg til undersøgelse af klordannelsen

Fra tidligere forsøg i laboratorieskala (Lehmann et al., 2002) vides det, at dannelsen af klor (svag klorlugt) kan bruges som et tegn på, at de ønskede elektrokemiske processer forløber. Der blev derfor gennemført et indledende forsøg i laboratorieskala til undersøgelse af sammenhængen mellem strømstyrke og klordannelse. Klordannelsen blev bestemt ved anvendelse af Dr. Lange spektrofotometer (CANDAS 50) med tilhørende analyseampuller til måling af Cl_2 og Cl_{total} (LCK 310). Herved er det ved hjælp af farvereaktioner og fotometriske målinger muligt at bestemme indholdet af Cl_2 og indholdet af Cl_{total} . Ud fra dette forsøg vil det endvidere være muligt at indkredse den strømstyrke, hvor der sker gasdannelse og dermed let vandspaltning, men hvor der lige præcis ikke sker dannelse af frit klor eller hvor dannelsen af frit klor er begrænset. Dannelse af frit klor er uønsket, da klor er en giftig gas.

Forsøget blev udført i en laboratoriereaktor, hvor der blev påfyldt 10,5 l postevand. Forsøget strakte sig over 2,5 time, hvor der løbende blev skruet op for strømmen. I løbet af forsøget blev der ved de forskellige strømstyrker udtaget vandprøver, der blev analyseret for indhold af Cl_2 og Cl_{total} . På Figur 5.4 er de målte klorkoncentrationer i løbet af forsøgsperioden afbilledet sammen med de anvendte strømstyrker. De opnåede resultater kan endvidere findes i bilag D. Af Figur 5.4 fremgår det, at der er en tydelig sammenhæng mellem strømstyrke og klordannelse/klorkoncentration, idet indholdet af både Cl_2 og Cl_{total} stiger med stigende strømstyrke. De konsistente resultater indikerer, at Dr. Lange Candas 50 med tilhørende analyseampuller (LCK310) er velegnet som en simpel metode til løbende at følge klorkoncentrationen i vandet. Det er ønskeligt, at have en sådan simpel analysemetode til Cl, da dannelse af frit klor i forbindelse med den elektrokemiske proces er uønsket. Dette skyldes dels, at frit klor er sundhedsskadeligt, og dels at dannelsen af frit klor indikerer, at strømstyrken og dermed strømforbruget er for højt. Løbende kontrol af Clindholdet kan derfor bruges til at sikre, at strømstyrken holdes nede på et niveau, hvor der sker en let vandspaltning men ingen målelig klordannelse.



Figur 5.4 Koncentrationen af Cl₂ og Cl_{total} i vandet ved stigende strømstyrke.

5.2 Indkøring og optimering af pilotskalareaktor

Sammensætningen af det vand, som ønskes renset, har betydning for størrelsen af nogle af reaktorparametrene, herunder frekvensen (pulslængden) af den vekslende jævnstrøm og strømstyrken. Der vil eksempelvis være større risiko for udfældninger og dermed driftsforstyrrelser ved rensning af meget kalkholdigt vand, hvilket har betydning for frekvensen af den vekslende jævnstrøm (Lehmann et al., 2002). Tilsvarende har ledningsevnen i vandet stor betydning for, hvor meget strøm der skal påføres systemet for at sikre et optimalt reaktionsforløb. Det er derfor væsentligt at få fastsat disse parametre i forhold til det vand, der ønskes renset.

For at indkøre og optimere den elektrokemiske pilotskalareaktor blev der derfor udført en række forsøg med pilotskalareaktoren. Det primære formål med indkørings- og optimeringsforsøgene var at fastlægge den nødvendige strømstyrke og frekvens for den vekslende jævnstrøm med henblik på at opnå et optimalt reaktionsforløb. Erfaringer fra tidligere undersøgelser viste, at det er ønskeligt at opnå potentialer i størrelsesordenen 700-1000 mV for at få de ønskede redoxreaktioner til at foregå (Lehmann et al., 2002). Som tidligere nævnt er det endvidere vigtigt at optimere pulslængden, så den bliver så lang som mulig uden at der optræder kalkudfældninger på elektroderne. Ud over strømstyrke og frekvens blev der også fastlagt andre drifts- og reaktorparametre som elektrodeafstand, flowhastighed, effekt af fordelingsplade og effekt af elektrodernes renhedsgrad. Under forsøgene blev der generelt påtrykt en strøm på 2,5-3,5 A per elektrodeplade, svarende til 4-5 mA/cm². Der blev holdt øje med gasproduktionen, og potentialet blev løbende målt. Alle forsøgene blev udført i pilotskalareaktoren med forurenet grundvand udtaget fra Håndværkerbyen 15 i Greve (se kap. 4). Under forsøgene var pilotskalareaktoren placeret på DHI. I det følgende er de gennemførte forsøg nærmere beskrevet.

5.2.1 Variation i flowhastighed

For at øge effektiviteten af den elektrokemiske reaktor er det som tidligere nævnt meget vigtigt at skabe turbulente forhold i reaktoren. En faktor, der må forventes at have indflydelse på turbulensen i reaktoren, er flowhastighed. Til undersøgelse af dette blev der gennemført 2 forsøg, hvor samtlige driftforhold på nær flowhastigheden blev holdt konstant. Til forsøget blev der anvendt forurenet grundvand fra Greve, der var spiket med TCE og PCE.

Til begge forsøg blev der fyldt 130 liter forurenet grundvand i buffertanken, hvortil der blev tilsat TCE og PCE svarende til 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l. Efter tilsætningen af TCE og PCE ekvilibrerede systemet i en time, imens vandet blev recirkuleret gennem reaktorenheden. Der blev herefter udtaget en startprøve til bestemmelse af initialkoncentrationen, hvorefter strømmen blev tilsluttet. Der blev anvendt en strømstyrke på 2,5-3,1 A per elektrodeplade svarende til 3,5-4,3 mA/cm² og en pulslængde på 7 min. Til det ene forsøg blev der anvendt en flowhastighed på 10 m³/time, mens der til det andet forsøg blev anvendt en flowhastighed på 7 m³/time. Under begge forsøg blev der løbende udtaget vandprøver til analyse for TCE og PCE.

På Figur 5.5 er de opnåede nedbrydningskurver for TCE og PCE vist. Resultaterne af forsøgene kan endvidere findes i bilag E. På figuren er nedbrydningskurven vist som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden. På figuren er endvidere vist den estimerede nedbrydningskurve under antagelse af en 1. ordens reaktion. Af figuren fremgår det, at reaktionstiden i de to forsøg har været forskellig. Den korte reaktionstid i forsøget med maksimalt flow skyldtes, at reservoirtanken blev utæt som følge af det store flow og dermed store tryk. Forsøget måtte derfor



afbrydes efter 2 timers reaktionstid.

Figur 5.5 Nedbrydning af TCE og PCE i forurenet grundvand fra Greve ved anvendelse af to forskellige flowhastigheder gennem pilotskalareaktoren. For begge stoffer var startkoncentrationen (C_0) omkring 5 mg/l.

Nedbrydningskonstanterne kan som nævnt i kapitel 5.1.3 omregnes til normaliserede nedbrydningskonstanter. De normaliserede nedbrydningskonstanter er angivet i Tabel 5.2 sammen med den opnåede regressionskoefficient ved antagelse af, at nedbrydningen følger en 1. ordens reaktion. De opnåede regressionskoefficienter er alle større end 0,9, hvilket viser, at det godt kan antages, at nedbrydningen følger en 1. ordens proces.

Af Figur 5.5 og Tabel 5.2 fremgår det, at nedbrydningen af både TCE og PCE stiger ved stigende flowhastighed. Nedbrydningshastigheden stiger til omkring det dobbelte ved en øgning af flowhastigheden gennem reaktoren fra 7 til 10 m³/time, hvilket sandsynligvis skyldes øget turbulens i reaktoren. Øget turbulens vil som tidligere nævnt betyde en mindskelse af grænselaget på elektroderne og dermed en øget reaktionshastighed. I de følgende forsøg blev det på baggrund af de her opnåede resultater valgt at anvende den maksimalt mulige flowhastighed på 10 m³/time.

forurenet grundvand fra Greve i den opbyggede pilotskalareaktor.							
Forsøgs-iD	Norm.						
Nedbrydningskonst. Regressions- Elektrodeareal, Vandvolumen,	neapryanings-						
for TCE, k koefficient, A V							
(min^{-1}) R ² (m^2) (liter)	(liter min-1 m-						
	(Inter-minmi 2)						
Nedbrydning af)						
TCE							
Flow: 7 m ³ /time							
Strøm: 3,5-4,3 0 0039 0 977 1 88 130	0.27						
mA/cm ²	0,21						
(10.03.03)							
Flow: 10							
	0.45						
Strøm: 3,5-4,3 0,0066 0,953 1,88 130	0,45						
elektrodealstand	1 07						
SILIDITI: 4,7-5,3 0,0073 0,849 0,94 138	1,07						
(23.03.03) Dobbolt							
Stram: $3.0.4.7$ 0.0073 0.064 0.04 138	1 08						
$\Delta = 1000000000000000000000000000000000000$	1,00						
$(23 \cap 4 \cap 3)$							
Ingen							
fordelingsplade							
Strøm: 5.0-5.1 0.0061 0.991 1.88 138	0.45						
mA/cm ²							
(06.05.03)							
Nedbrydning af							
PCE							
Flow: 7 m ³ /time							
Strøm: 3,5-4,3 0,0024 0,917 1,88 130	0.16						
mA/cm ² 0,0024 0,717 1,00 130	0,10						
(10.03.03)							
Flow: 10							
m ³ /time							
Strøm: 3,5-4,3 0,0044 0,951 1,88 130	0,31						
(19.03.03)							
	0.35						
Strøm: 4,7-5,3 0,0024 0,317 0,94 138	0,35						
Stram: 2 0 4 7 0,0037 0,946 0,94 138	O,54						

 Tabel 5.2 Normaliserede nedbrydningskonstanter for nedbrydningen af TCE og PCE i

 forurenet grundvand fra Greve i den opbyggede pilotskalareaktor.

(23.04.03)					
Ingen					
fordelingsplade					
Strøm: 5,0-5,1	0,0042	0,984	1,88	138	0,31
mA/cm ²					
(06.05.03)					

5.2.2 Variation i elektrodeafstand

Den anvendte afstand mellem elektrodepladerne forventes at kunne have indflydelse på reaktionshastighederne i den elektrokemiske reaktor. Dels kan selve afstanden have betydning bl.a. for strømningsforholdene i reaktoren og for stoftransporten til elektrodeoverfladerne. En anden faktor, der kan være af betydning i denne forbindelse, er forholdet mellem elektrodeareal og vandvolumen. I det anvendte reaktordesign vil ændringer i pladeafstanden betyde, at antallet af aktive elektroder ændres. En fordobling af elektrodeafstanden opnås for eksempel ved, at det kun er halvdelen af elektroderne, der er aktive. Da der stadig anvendes samme vandvolumen vil en fordobling af elektrodeafstanden betyde en halvering af forholdet mellem elektrodeareal og vandvolumen.

Til undersøgelse af hvilken effekt den anvendte elektrodeafstand har på reaktionshastigheden, blev der gennemført to forsøg, hvor elektrodeafstanden blev fordoblet og således var 1 cm. For at gøre de opnåede resultater sammenlignelige med tidligere opnåede resultater ved anvendelse af en elektrodeafstand på 0,5 cm, blev potentialet anvendt som styringsparameter. Det blev således tilstræbt at have samme potentiale ved elektrodeoverfladerne som i de tidligere forsøg.

Der blev anvendt forurenet grundvand fra Greve til begge forsøg. Inden forsøgene blev der fyldt 138 liter forurenet grundvand i buffertanken. Til vandet blev der tilsat TCE og PCE svarende til koncentrationer på 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l, hvorefter systemet ekvilibrerede i en time. Efter ekvilibreringen blev der udtaget en startprøve til bestemmelse af initialkoncentrationen, hvorefter strømmen blev tilsluttet. I det første forsøg blev der anvendt en strømstyrke 3,4-3,8 A per elektrodeplade svarende til 4,7-5,3 mA/cm², mens der i det andet forsøg blev anvendt en strømstyrke på 2,8-3,4 A per elektrodeplade svarende til 3,9-4,7 mA/cm². Til begge forsøg blev der anvendt en pulslængde på 7 min. I begge forsøg blev strømstyrken valgt efter, at der skulle opnås det ønskede potentiale på omkring 1000 mV. Under forsøgene blev der løbende udtaget vandprøver til analyse for TCE og PCE. I forbindelse med det ene af forsøgene, blev den dannede gas opsamlet i en Tedlarpose, der var monteret på gasudtaget i toppen af reservoirtanken (se Figur 3.1). Gassen blev analyseret for TCE og PCE, og der blev lavet en samlet massebalance for forsøget. De opnåede massebalancer kan ses i kap. 5.2.4. De opnåede resultater kan endvidere se i bilag F.

I begge forsøg blev der anvendt et potentiale på omkring 1000 mV. Opnåelse af dette potentiale krævede i det første af forsøgene en strømstyrke på 3,4-3,8 A per elektrodeplade, mens det i det andet af forsøgene krævede en strømstyrke på 2,8-3,4 A per elektrodeplade. Grunden til, at der skulle anvendes forskellige strømstyrker i de to forsøg for at opnå samme elektrodepotentiale skyldtes sandsynligvis forskelle i elektrodernes renhed i de to forsøg. Umiddelbart inden det andet forsøg blev reaktorenheden skilt ad. Her viste der sig at være både udfældninger og vækst af biofilm på elektrodeoverfladerne. Som tidligere nævnt vil udfældninger og andre urenheder på elektrodeoverfladerne generelt reducere reaktionshastigheden.





de 2 forsøg stort set var identiske, på trods af, at forsøget 23. april 2003 blev udført med rengjorte elektroder, mens elektroderne ved forsøget 25. marts 2003 sandsynligvis var beskidte. Grunden til de sammenlignelige resultater skal formentlig findes i, at der ved forsøget 25. marts 2003 blev anvendt en højere strøm. Erfaringer viser, at reaktionshastigheden normalt er proportional med den anvendte strømstyrke (Lehmann et al., 2002). Da det i de to forsøg med dobbelt elektrodeafstand var valgt at have samme potentiale fremfor samme strømstyrke, betyder de opnåede resultater reelt set, at reaktionshastigheden normeret til samme strømstyrke var lavere i det første forsøg (25. marts 2003), hvor elektroderne var beskidte, end i det andet forsøg (23. april 2003), der blev gennemført med rengjorte elektroder. På baggrund af de opnåede resultater blev der indført en rengøringsprocedure for elektroderne mellem de enkelte kørsler. Denne rengøringsprocedure er nærmere beskrevet i kapitel 5.3.2.

Figur 5.6 Nedbrydning af TCE og PCE i forurenet grundvand fra Greve ved anvendelse af dobbelt elektrodeafstand (1 cm). Startkoncentrationen (C_0) af TCE og PCE var omkring 5 mg/l.

De opnåede nedbrydningskonstanter kan som nævnt i kapitel 5.1.3 omregnes til normaliserede nedbrydningskonstanter (normaliseret i forhold til elektrodeareal og vandvolumen). De normaliserede nedbrydningskonstanter for forsøgene med dobbelt elektrodeafstand kan findes i Tabel 5.2 sammen med nedbrydningskonstanterne for de øvrige optimeringsforøg. Endvidere er opgivet de opnåede regressionskoefficienter ved antagelse om, at nedbrydningen følger en 1. ordens reaktion. Af Tabel 5.2 fremgår det, at for forsøget 25. marts 2003 var regressionskoefficienterne for nedbrydningen af både TCE og PCE lave (TCE: 0,85; PCE: 0,32), hvilket indikerer, at den elektrokemiske reaktor ikke fungerede optimalt under dette forsøg. Ud over de lave regressionskoefficienter ses dette også af, at målingerne for især PCE varierer meget og ikke følger noget entydigt mønster. De lave regressionskoefficienter kan sandsynligvis relateres direkte til de observerede urenheder på elektrodeoverfladerne. Forsøget med rengjorte elektroder 23. april 2003 resulterede derimod i høje regressionskoefficienter (0,95-0,96): Antagelsen om, at nedbrydningen følger en 1. ordens proces, er derfor acceptabel for dette forsøg.

Af Tabel 5.2 ses det, at der i forsøget med dobbelt elektrodeafstand og rengjorte elektroder opnås væsentlig højere normaliserede nedbrydningskonstanter end f.eks. i forsøget 19. marts 2003. Den eneste driftparameter, der var forskellig i de 2 forsøg var elektrodeafstanden. Der kan være flere grunde til, at nedbrydningen per arealenhed af elektroderne er hurtigere ved større afstand mellem elektroderne. En grund kan være, at det på grund af strømningsforholdene i reaktorenheden måske reelt kun er en
mindre del af elektrodeoverfladerne, der er aktive med hensyn til nedbrydningen af TCE og PCE. Ved at inaktivere hver anden elektrode, som det er gjort i dette forsøg, og dermed fordoble afstanden mellem de aktive elektroder, ændres forholdene i reaktoren. Vandspaltningen og dermed gasdannelsen (brint og ilt) vil for eksempel kun foregå ved hver anden elektrode. En anden grund kan være, at det ved opbygning af reaktorenheden er meget vigtigt at sikre, at der er præcis den samme afstand mellem elektroderne overalt på elektrodefladerne. Strømmen vil løbe der, hvor der er den mindste afstand, hvilket betyder, at det måske kun er en del af det samlede elektrodeareal, der udnyttes, hvis afstanden mellem elektroderne ikke er helt konstant. Denne problematik er illustreret på Figur 5.7. En fordobling af elektrodeafstanden kan give en mere jævn afstand mellem elektroderne og dermed en øgning af den aktive del af den enkelte elektrode.



Figur 5.7 Illustration af, at strømmen løber, hvor der er kortest afstand mellem elektroderne. Det betyder, at der skal være præcis samme afstand over hele elektrodearealet for at udnytte det optimalt.

Det er ikke muligt at sige, hvad den præcise årsag er til, at der opnås dobbelt så stor normeret nedbrydningshastighed ved anvendelse af dobbelt elektrodeafstand og dermed halvt elektrodeareal. Men de opnåede resultater indikerer, at det ved en videreudvikling af reaktoren er meget vigtigt dels at optimere strømningsforholdene i reaktoren med henblik på at minimere diffusionslaget på elektrodeoverfladerne, og dels at sikre at afstanden mellem elektroderne er konstant over hele elektrodearealet.

5.2.3 Forsøg uden fordelingsplade i bund af reaktor

For at sikre en jævn fordeling af det indstrømmende vand over hele elektrodearealet er der nederst i reaktorenheden, hvor vandet løber ind, anbragt en fordelingsplade. Fordelingspladen består af en PVC-plade med hundredvis af jævnt fordelte huller med en diameter på 0,5 cm. Denne fordelingsplade kan have betydning for strømningsforholdene i reaktoren og der blev derfor gennemført et forsøg, hvor fordelingspladen var fjernet, for at undersøge, hvilken effekt dette ville have på den elektrokemiske reaktors effektivitet.

Til forsøget blev der anvendt forurenet grundvand fra Greve. Som i de tidligere forsøg blev der fyldt 138 liter forurenet grundvand i buffertanken. Vandet blev spiket med TCE og PCE svarende til koncentrationer på 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l. Systemet ekvilibrerede herefter i en time, hvorefter der blev udtaget en startprøve til bestemmelse af initialkoncentrationen. Strømmen blev tilsluttet, og der blev anvendt en strømstyrke på 3,6-3,7 A per elektrodeplade svarende til 5,0-5,1 mA/cm² og en pulslængde på 7 min. Strømstyrken blev valgt efter, at der skulle opnås det ønskede potentiale på omkring 1000 mV. Under forsøgene blev der løbende udtaget vandprøver til analyse for TCE- og PCE-resultaterne.

På Figur 5.8 er de opnåede nedbrydningskurver for TCE og PCE vist. Resultaterne af forsøgene kan endvidere findes i bilag G. Nedbrydningskurverne er vist som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden. På figuren er endvidere vist de estimerede nedbrydningskurver samt de opnåede nedbrydningskonstanter og regressionskoefficienter under antagelse af en 1. ordens reaktion. At denne antagelse kan bruges, ses ud fra de opnåede regressionskoefficienter for TCE og PCE, der ligger på 0,98-0,99.

De opnåede nedbrydningskonstanter er omregnet til normaliserede nedbrydningskonstanter (normaliseret i forhold til elektrodeareal og vandvolumen) og angivet i

Tabel 5.2 sammen med nedbydningskonstanterne for de øvrige optimeringsforsøg. Af tabellen fremgår det, at de normaliserede nedbrydningskonstanter for dette forsøg var på samme niveau som de nedbrydningskonstanter, der blev fundet i forsøget med maksimalt flow. De 2 forsøg blev kørt under samme reaktor- og driftforhold på nær det forhold, at det ene forsøg blev kørt uden fordelingsplade i bunden af reaktorenheden. De opnåede resultater viser derfor, at fordelingspladen ikke har nogen målelig effekt på effektiviteten af den elektrokemiske reaktor.



Figur 5.8 Nedbrydning af TCE og PCE i forurenet grundvand fra Greve når fordelingspladen i bunden af reaktorenheden blev fjernet. Startkoncentrationen (C_0) for TCE og PCE var omkring 5 mg/l.

5.2.4 Massebalancer

I forbindelse med vandspaltningen dannes der gas, og en kraftig gasdannelse vil potentielt kunne resultere i øget afstripning af TCE og PCE. Dette er problematisk, da både TCE og PCE er flygtige stoffer. For at undersøge størrelsen af afstripningen, blev der derfor i forbindelse med et forsøg, hvor der var moderat gasdannelse, lavet en samlet massebalance for både TCE og PCE. Massebalancen blev opstillet ud fra samhørende værdier af koncentrationen i gasfasen og væskefasen. Gaskoncentrationerne blev målt ved at opsamle den producerede gas i Tedlarpose, hvorfra der blev udtaget prøver til analyse. Der blev opstillet følgende massebalance:

$$M_{total} = M_{nedbrudt} + M_{strippet} + M_{prøvetaget} + M_{res}$$

hvor M_{total}:

samlet stofmængde ved forsøgets start

M_{nedbrudt}: samlet stofmængde fjernet ved nedbrydning

 $M_{strippet}$: samlet stofmængde fjernet ved stripning

 $M_{\text{provetaget}}$: samlet stofmængde fjernet ved prøvetagning

M_{rest}:samlet stofmængde tilbage i vandfasen ved forsøgets afslutning

De opnåede resultater er vist på Figur 5.9 og kan endvidere findes i bilag H.



■Nedbrudt ■Strippet ■Fjernet ved prøvetagning ■Tilbage i vandfasen

Figur 5.9 Massebalance for TCE og PCE i forsøget med dobbelt elektrodeafstand og rengjorte elektroder (d. 23. april 2003).

Af Figur 5.9 fremgår det, at det kun var en mindre del af TCE, der blev fjernet ved stripning, mens den langt overvejende del blev fjernet ved nedbrydning. Også for PCE, der er dobbelt så flygtigt som TCE, blev hovedparten af stoffet fjernet ved nedbrydning. Der var dog også en del af stoffet, der blev fjernet ved afstripning. Af figuren fremgår det endvidere, at der ved forsøgets afslutning stadig var 13% TCE og 34% PCE tilbage i vandfasen. Dette skyldes udelukkende reaktionstiden, der var knap 5 timer. Havde reaktionstiden været længere, ville restkoncentrationen i vandfasen tilsvarende have været lavere. Fordelingen mellem nedbrudt og afstrippet stofmængde må dog forventes at være den samme også ved længere reaktionstid. Den fundne fordeling mellem nedbrudt og afstrippet stofmængde svarer endvidere til, hvad der tidligere er fundet for elektrokemiske processer (se Lehmann et al., 2002).

5.2.5 Sammenfatning af indkørings og optimeringsforsøg

De opnåede normerede nedbrydningskonstanter for TCE og PCE i den elektrokemiske pilotskalareaktor og i laboratorieskalareaktoren er sammenfattet på Figur 5.10.





Af figuren fremgår det, at der for TCE generelt er opnået

nedbrydningskonstanter i intervallet 0,3-1 l·(min·m²)⁻¹, mens nedbrydningen for PCE er langsommere med nedbrydningskonstanter i intervallet 0,2-0,5 l·(min·m²)⁻¹. For begge stoffer opnås den højeste normerede nedbrydningskonstant ved anvendelse af dobbelt elektrodeafstand og dermed halveret elektrodeareal. Som tidligere nævnt skyldes dette sandsynligvis strømningsforhold i reaktoren samt forhold relateret til elektrodernes indbyrdes placering. Ud over elektrodeafstanden kan det på baggrund af de gennemførte optimeringsforsøg anbefales at anvende følgende driftparametre for den elektrokemiske pilotskalareaktor til nedbrydning af TCE og PCE i det forurenede grundvand fra Greve:

- Maksimalt flow svarende til 10 m³/time
- Potentiale på ca. 1000 mV
- Fordelingsplade i bunden af reaktorenheden
- Periodelængde på 7 min.

5.3 Renholdelse af elektroder

5.3.1 Udfældninger på elektroderne

I forbindelse med elektrokemisk nedbrydning i reaktoren kan der som følge af pH-ændringer forekomme især karbonatudfældninger på elektrodeoverfladerne (se kap. 2.2.1). Udfældninger på elektroderne er kritisk, da der kræves rene elektroder for at den elektrokemiske proces kan fungere optimalt. Problemet med udfældninger imødegås langt hen ad vejen ved at skifte elektrodernes polaritet med passende tidsintervaller (generelt 5-7 minutter). Da den sidste del af hver periode er den mest effektive, er dette imidlertid en balancegang. Ved for høj frekvens, og dermed for korte tidsintervaller, nedsættes reaktionshastigheden, mens en for lav frekvens, og dermed for lange tidsintervaller, betyder øget risiko for (kalk)udfældninger på elektroderne.

Ved forsøg med såvel pilotskalareaktoren som laboratoriereaktoren blev der observeret sorte udfældninger, som mindede om sulfidudfældninger. En prøve af disse udfældninger blev udtaget og analyseret og resultatet heraf er vist i Tabel 5.3.

lotalindhold
mg/kg
350.000
340
10.000
4.800
6.300
120
< 10
28.000
1.200

Tabel 5.3 Analyse af observerede udfældninger på elektroderne.

Som det ses af Tabel 5.3 er der primært tale om kalkudfældninger med et forholdsvis stort indhold af platin. Dette tyder på, at der fjernes platin fra elektroderne under kørsel med reaktoren. Dette vil være uheldigt, da det betyder en kortere levetid for elektroderne, da platinbelægningen i givet fald langsomt forsvinder. Om dette er tilfældet skal undersøges nærmere.

5.3.2 Rengøring af reaktor mellem kørsler

Efter at reaktoren i længere tid havde stået fugtigt både som følge af forsøg og generelt mellem forsøg, blev der observeret en tydelig biofilm eller evt. algelag på indersiden af reaktoren (se også kap. 5.2.2). Både reaktor, reservoir og elektroder blev rengjort grundigt med en sæbeopløsning, en svag syre og demineraliseret vand. Efterfølgende blev reaktoren mellem forsøgskørslerne skyllet med Perma Clean 77 (PC 77) fra Ondeo Nalco, der er et rensemiddel til osmosemembraner. Perma Clean 77 består primært af citronsyre tilsat tensider og inhibitorer. Der er således tale om en inhiberet citronsyre. Der blev anvendt en 10% opløsning, hvilket svarer til en syrestyrke på 5-6%. Syrestyrken blev valgt ud fra, at syren skal virke kalkopløsende, hvilket er tilfældet ved en syrestyrke på mindst 3%. Anvendelse af Perma Clean 77 var dog ikke uproblematisk, idet citronsyre er kendt for at være et godt vækstmedie for bakterier. Dette viste sig desværre også at være tilfældet med denne inhiberede citronsyre, idet der ved længere tids henstand med Perma Clean i reaktoren blev konstateret bakterievækst.

På baggrund af dette, er der efterfølgende blevet indført en fast 3-trins rengøringsprocedure. I reaktoren fremstilles der en svag syreopløsning (5% syrestyrke), som henstår i reservoir, reaktorenhed, rør og pumpehus i max. 1 døgn, hvorefter syreopløsningen skylles ud. Systemet skylles efterfølgende igennem med postevand, og til sidst afsluttes der med en skylning med demineraliseret vand for at hindre bakterievækst og kalkudfældninger ved henstand mellem forsøg.

6 Forsøg på udpeget feltlokalitet

6.1 Forsøgsprincip og forsøgsbetingelser

6.1.1 Forsøgsprincip

De forsøg, der tidligere er udført med elektrokemisk rensning af forurenet vand, er alle udført som batchforsøg, hvor det samme vand er blevet recirkuleret gennem reaktoren og forsøgene har kun kørt i kortere perioder på 2 timer til 2 døgn. Da risikoen for udfældninger på elektroderne er væsentligt større ved direkte gennemstrømning over længere tid, blev der iværksat et længerevarende stabilitetsforsøg i felten (Håndværkerbyen 15, Greve) over 1 uge til vurdering af driftstabiliteten ved længerevarende kontinuer drift. Forsøget var opbygget af 3 faser:

- 1. Batchforsøg (1) med oppumpet forurenet grundvand over ca. $\frac{1}{2}$ dag
- 2. 1 uges forsøg med direkte gennemstrømning
- 3. Batchforsøg (2) med oppumpet forurenet grundvand over ca. $\frac{1}{2}$ dag.

Formålet med forsøget var at undersøge, hvorvidt længere tids drift med direkte gennemstrømning vil påvirke funktionen og effektiviteten af reaktoren, f.eks. som følge af udfældninger på elektroderne.

Effekten af langtidskørsel med direkte gennemstrømning blev vurderet ud fra en registrering af det målte potentiale på elektroderne under hele forsøget, en visuel bedømmelse af elektroderne før og efter og sammenlignende batchforsøg før og efter langtidsforsøget.

6.1.2 Ombygning af pilotskalareaktor til gennemstrømning/kontinuert drift

Ved Håndværkerbyen 15 findes et eksisterende afværgeanlæg med aktivt kul. Feltafprøvningen af den elektrokemiske reaktor skete på en delstrøm fra denne afværge-oppumpning. Tilslutning af den elektrokemiske reaktor til en delstrøm af det oppumpede vand krævede dog mindre anlægstekniske ændringer på det eksisterende anlæg.

Der blev etableret en væg, der opdelte containeren i 2 rum, hvor det eksisterende kulfilteranlæg var placeret i det ene rum. Reaktorens strømforsyning blev placeret i rummet med aktiv kul anlægget, mens selve den elektrokemiske reaktor og buffertanken blev placeret i den anden del af containeren. Grunden til, at strømforsyningen blev adskilt fra den elektrokemiske reaktor er, at der under drift med den elektrokemiske reaktor er risiko for udvikling af brint og dermed dannelse af eksplosiv knaldgas. Det er derfor uønsket at have elektriske komponenter i samme rum som reaktorenheden.

Dørene i den ende af containeren, hvor reaktoren stod, blev åbnet og fastlåst, således at rummet stod åbent langs hele den ene væg. Åbningen blev lukket

med et tremmehegn, der kunne låses op ved tilsyn. Reaktoren kunne således stå beskyttet mod hærværk, men med stort naturligt luftskifte i rummet, hvilke sikrede, at der ikke opstod eksplosionsfare ved eventuel udslip af brint fra reaktoren.

På grund af temperatursvingninger blev reaktorens buffertank utæt, og det var nødvendigt at udskifte den. Der blev i stedet installeret en 100 l PVCbuffertank. Det samlede vandvolumen ved batchforsøgene var 140 l. Bortset fra denne mindre ændring var forsøgsopstillingen ved batchforsøgene som vist på Figur 3.1 og 3.2.

I forbindelse med gennemstrømningsforsøgene blev der foretaget en mindre ombygning af reaktoren efter det indledende batchforsøg. Reaktoren blev ombygget, så det var muligt at køre med kontinuer drift, hvilket betyder, at der under hele stabilitetsforsøget af én uges varighed kontinuert blev til- og afledt frisk vand til/fra den elektrokemiske reaktor. Efter gennemstrømningsforsøget blev reaktoropbygningen ført tilbage til batchopstilling.

I forbindelse med gennemstrømningsforsøgene blev der ført vand direkte fra det eksisterende aktiv kulfilteranlægsbuffertank til den elektrokemiske reaktor. Efter behandling i reaktoren blev vandet ledt gennem et kulfilter og herefter udledt til kloak.

Under gennemstrømningsforsøget var anlægget udstyret med en elektronisk flow-vagt, der lukkede for strøm til reaktoren, såfremt vandflowet gennem anlægget stoppede. Formålet med dette var at eliminere risikoen for en knaldgaseksplosion, hvis vandtilførslen til anlægget pludselig blev afbrudt.

6.1.3 Forsøgsbetingelser

6.1.3.1 Batchforsøg

Der blev udført i alt 3 batchforsøg; 18. november 2003, 6. maj 2004 og 25. maj 2004. Heraf blev ét forsøg (18.11.2003) udført før langtidsforsøget mens de to øvrige batchforsøg blev udført efter. Ved alle forsøg var flowet gennem reaktoren 10 m³/time.

Ved batchforsøgene blev det tilstræbt, at opnå et potentiale, der gav anledning til let vandspaltning, men ikke klorid-oxidation og dermed dannelse af frit klor. Dette var imidlertid svært at opnå ved forsøget 18. november 2003, idet der ved laveste strøm, som gav anledning til synlige bobler i reaktoren, også skete klorid-oxidation (klorlugt) i den sidste del af forsøgsperioden. Ved det 3. forsøg (25.05.2004) blev anvendt samme spænding som ved forsøget 18.11.2003. Ved dette forsøg blev der imidlertid ikke observeret tegn på klorid-oxidation. De anvendte strøm- og spændingsforhold ved de 3 batchforsøg er angivet i Tabel 6.1. Resultaterne af batchforsøgene kan findes i kap.6.2.2.

Tabel 6.1 Strøm- og spændingsforhold under batchforsøg

	18.11.2003	06.05.2004	25.05.2004
Spænding (V)	8,4	3,6	8,5
Strøm (A/elektrode)	2,19	0,8	2,15

6.1.3.2 Langtidsforsøg

Langtidsforsøget forløb i perioden 28. april til 4. maj 2004. Den samlede periode for en strømcyklus var 14 minutter (2x7 minutter). Der blev udført daglige målinger af flow, spænding, strøm og potentiale. Gennem hele forsøgsperioden lå strøm og spænding meget stabilt. I bilag I ses udskrifter af potentialet gennem forsøgsperioden. Disse udskrifter viser, at der ikke blev konstateret ændringer i potentialet gennem forsøget.

Gennem hele forsøgsperioden kunne der registreres bobledannelse i den sidste del af hver halvperiode. Dette var en indikation på vandspaltning og dermed på opnåelse af et acceptabelt potentiale. Der blev ikke registreret tegn på klorid-oxidation (klorlugt) i løbet af forsøget.

Flowet gennem reaktoren varierede mellem 111 og 150 l/time, med et gennemsnit på omkring 134 l/time. Dette vand blev som under batchkørslerne recirkuleret gennem reaktorenheden med en hastighed på 10 m³/time (se kap. 5.1.1). Samlet er der i løbet af langtidsforsøget på 1 uge passeret godt 19 m³ vand gennem reaktoren, og den gennemsnitlige opholdstid i den samlede reaktoropstilling har været på omkring 18 minutter. I løbet af langtidsforsøget blev der udtaget vandprøver før- og efter reaktoren, for at undersøge hvorvidt vandkvaliteten ændrede sig under den elektrokemiske behandling. Prøverne blev analyseret for udvalgte hovedkomponenter. Det anvendte analyseprogram er vist i Tabel 6.2. Resultaterne af langtidsforsøgene kan finde i kap. 6.2.

Hovedparametre	Hovedkationer	Hovedanioner
рН	Calcium	Bicarbonat
Aggressiv kuldioxid	Magnesium	Klorid
Ledningsevne	Kalium	Sulfat
llt	Jern	Nitrat
NVOC	Mangan	Nitrit
	Natrium	Fosfor

Tabel 6.2 Analyseparametre ved langtidsforsøg

6.2 Resultater af feltforsøg

6.2.1 Resultater af langtidsforsøg

Som beskrevet i kap. 6.1 blev der udført både batch- og stabilitetsforsøg på den anvendte feltlokalitet. I det følgende er resultaterne af stabilitetsforsøget, hvor den elektrokemiske reaktor kørte kontinuert i 1 uge, beskrevet.

For at undersøge om den elektrokemiske behandling resulterede i væsentlige ændringer i vandkvalitet blev sammensætningen af det oppumpede grundvand bestemt før og efter elektrokemisk behandling. I Tabel 6.3 er vist vandets sammensætning samt den procentvise ændring af vandkvaliteten ved elektrokemisk behandling under langtidsforsøget. Analyseresultaterne kan ses i bilag J.

Parameter	Far	Ffter	Ændring i %
T di di neter	1.01	Erter	7Endring 170
рН	7,1	7,2	1
Ledningsevne (mS/m)	141	142	1
Aggressiv kuldioxid (mg/l)	<2	<2	0
Ilt (mg/l)	1,5	2,9	93
Calcium (mg/l)	190	190	0
Magnesium (mg/l)	34	33	-3
Kalium (mg/l)	5,4	5,5	2
Jern (mg/l)	<0,010	<0,010	0
Mangan (mg/l)	0,004	0,004	0

Tabel 6.3 Analyse af vandkvalitet før- og efter elektrokemisk behandling.

Natrium (mg/l)	68	68	0
Bikarbonat (mg/l)	450	440	-2
Klorid (mg/l)	160	160	0
Sulfat (mg/I)	120	120	0
Nitrat (mg/l)	18	18	0
Nitrit (mg/l)	0,003	0,006	100
Fosfor (mg/l)	0,011	0,012	9
NVOC (mg/l)	6,5	4,7	-28

Som det ses af Tabel 6.3, er værdierne for hovedparten af de analyserede parametre uændrede som følge af den elektrokemiske behandling. En del af de mindre ændringer, der blev observeret, kan skyldes analyseusikkerhed. Dette vurderes at være tilfældet for magnesium, kalium og forfor. Faldet i indhold af bikarbonat og stigningen i pH skyldes sandsynligvis stripning af CO, og/eller udfældninger på elektroderne i reaktoren. Der er dog tale om små ændringer, og de kan derfor også helt eller delvist skyldes analyseusikkerhed. Stigningen i indholdet af nitrit kan formentlig forklares ved elektrokemisk reduktion af nitrat, og for ilt vurderes det, at stigningen i iltindholdet alene skyldes opløsning af den dannede ilt på anoderne. Indholdet af opløst organisk stof (NVOC) falder med 28% som følge af den elektrokemiske proces. Dette kan være et udtryk for elektrokemisk nedbrydning af forskellige organiske stoffer i reaktoren. Det bemærkes, at nedbrydningskonstanten i så fald overstiger nedbrydningskonstanten for PCE / TCE ved batchforsøgene i Handværkerbyen. Det vurderes dog, at der ikke kan konkluderes noget endeligt om elektrokemisk nedbrydning af NVOC på baggrund af dette ene forsøg.

Sammenholdes Tabel 6.3 med Tabel 4.1 ses det, at grundvandskvaliteten har ændret sig væsentligt i løbet af den periode, hvor der er gennemført forsøg (juli 2002 – maj 2004). Ledningsevnen er i perioden faldet fra 160 til 141 mS/m, hvilket hænger sammen med faldet i indhold af klorid (30%), natrium (30%) og sulfat (20%). Samtidig er der i løbet af forsøgsperioden sket en mindre stigning i indholdet af bikarbonat, calcium, nitrat og NVOC. Samlet set vurderes denne ændring i vandkvaliteten at kunne have betydning for den elektrokemiske nedbrydning af TCE og PCE.

I løbet af langtidsforsøgene blev potentialet målt dagligt, for at kunne følge en eventuel udvikling i potentialeforløbet. I bilag I er vist udskrifter af potentialet over en elektrode som funktion af tiden. Som det ses af bilaget viste de daglige målinger, at der ikke blev observeret nogle synlige ændringer i cyklusforløbene over tiden i løbet af langtidsforsøget.

Selvom måling af strøm, spænding og potentiale ikke indikerede ændringer i elektrodernes funktion i løbet af langtidsforsøget, kunne der ses hvidlige belægninger på elektroderne ved forsøgets afslutning. Dette kan være indikation af, at der i mindre omfang er sket kalkudfældninger i løbet af langtidsforsøget. Eventuelle kalkudfældninger kan dog også være sket i tiden mellem stabilitetsforsøget og det afsluttende batchforsøg. I denne periode har reaktorenheden og dermed også elektrodeoverfladerne været fugtige, og i sådanne situationer er der tidligere observeret kalkudfældninger (se kap. 5.3.2).

6.2.2 Resultater af batchforsøg

På Figur 6.1 og Figur 6.2 er resultaterne af batchforsøgene illustreret for henholdsvis TCE og PCE. Endvidere er de beregnede nedbrydningskonstanter angivet i Tabel 6.4.



Figur 6.1 Resultater af TCE-batchforsøg, i forbindelse med langtidsforsøget, Håndværkerbyen 15, Greve.



Figur 6.2 Resultater af PCE-batchforsøg, i forbindelse med langtidsforsøget, Håndværkerbyen 15, Greve.

Tabel	6.4 Beregnede ne	edbrydningskonstanter	for batchforsøg	i Håndværkerbyen	15
Greve	9		-	-	

	Nedbrydnings- konstant, k (min ⁻¹)	Regressions- koefficient, R ²	Normaliseret nedbrydningskonstant, k _{A,v} ¹ liter·min ⁻¹ ·m ⁻²)
Før langtidsforsøg (18.11.2003)			
TCE	0,0037	0,991	0,28
PCE	0,0023	0,984	O,17
Efter langtidsforsøg (06.05.2004)			
TCE	0,0011	0,772	0,082
PCE	0,0003	0,416	0,022
Efter langtidsforsøg (25.05.2004)	0.0000	0.057	0.00
ICE	0,0029	0,957	0,22

PCE	0,0007	0,869	0,052
¹ : For beregning af normaliseret ne	dbrydningskonstant i	den elektrokemiske re	aktor henvises til

kap.5.1.3. De opnåede resultater indikerer umiddelbart, at der er sket en væsentlig forringelse af rensningskapaciteten fra det første batchforsøg (18.11.2003 - før langtidsforsøget) til det sidst udførte batchforsøg (25.05.2004 - efter langtidsforsøget), specielt for PCE hvor nedbrydningskonstanten, som angivet i Tabel 6.4, er faldet med næsten en faktor 3. Batchforsøget 06.05.2004 blev

ikke udført med så høj spænding/strøm som de øvrige forsøg. Resultaterne fra denne dag kan derfor ikke sammenlignes direkte med de øvrige resultater. Der ses dog som for batchforsøget fra 25.05.2004 en lavere nedbrydning end ved batchforsøget før langtidstesten (19.11.2003).

Ændringerne i vandkvaliteten vurderes at kunne være en del af forklaringen på nedgangen i nedbrydningskonstanter, ligesom udfældninger på elektroderne kan være forklaringen.

6.2.3 Vurdering af reaktorens langtidsstabilitet

Langtidsforsøget viste, at reaktor, strømforsyning og PLC fungerede uden behov for regulering og uden tekniske problemer gennem 1 uges uafbrudt drift med direkte gennemstrømning af forurenet vand. Potentiale, strøm og spænding forblev stabile under hele forsøgsperioden. Det kan ligeledes konstateres, at ændringerne i vandkvaliteten (hovedparametre) ved elektrokemisk behandling i reaktoren var minimale.

En visuel bedømmelse af elektroderne før og efter langtidsforsøget viste, at der var hvidlige belægninger på elektroderne, hvilket indikerede, at der i mindre omfang var sket udfældninger på elektroderne. Disse udfældninger kan som tidligere nævnt enten være kommet under stabilitetsforsøget eller i tiden mellem stabilitetsforsøget og det afsluttende batchforsøg, hvor reaktorenheden og dermed også elektroderne har været fugtige. Batchforsøgene viste endvidere et fald i nedbrydningskonstanten for PCE på næsten en faktor 3 og et mindre fald i nedbrydningskonstanten for TCE ved sammenligning før og efter langtidsforsøget. Dette kan skyldes de observerede udfældninger på elektroderne, men det kan som tidligere nævnt også skyldes, at der især for PCE er sket et væsentligt fald i startkoncentrationen fra det første til det sidste batchforsøg.

Samlet må det konkluderes, at en længerevarende driftsperiode med direkte gennemstrømning kan medføre udfældninger på elektroderne med nedsatte nedbrydningskonstanter som følge. Det vurderes dog, at disse udfældninger kan undgås eller minimeres ved enten at sænke den anvendte pulslængde på 7 minutter og/eller ved at indføre en fast rensningsprocedure, hvor der jævnligt under drift foretages en renskylning (afkalkning) af reaktorenheden med en svag syreopløsning.

7 Testning af andre stoffer i Iaboratorieskala

7.1 Forsøgsprincip og forsøgsbetingelser

Der blev gennemført et forsøg i laboratorieskala til nærmere undersøgelse af, om den elektrokemiske proces i sig selv har en effekt overfor bakterier, samt til undersøgelse af den elektrokemiske reaktors effekt på pesticid nedbrydningsproduktet BAM (2,6-dichlorbenzamid) og benzinstoffet MTBE (Methyl-Tertiær-Butyl-Ether). Som procesvand blev anvendt postevand, der var tilsat de nævnte stoffer i miljømæssigt relevante koncentrationer svarende til 7 mg MTBE/l, 1 mg BAM/l og 4·10⁵ bakterier/ml. Som kontrol blev der endvidere tilsat 5 mg TCE/l. Ud fra den opnåede nedbrydningskurve for TCE vil det være muligt at sammenligne med tidligere kørsler og dermed vurdere, om reaktoren har kørt optimalt under forsøget.

Inden forsøget blev alt udstyr, hvor det var muligt, autoklaveret af hensyn til de mikrobiologiske undersøgelser. Udstyr, der ikke kunne autoklaveres, blev vasket omhyggeligt i sprit.

Procesvandet (spiket postevand) ekvilibrerede i laboratoriereaktoren i en time inden forsøget blev påbegyndt. Der blev udtaget en startprøve til bestemmelse af initialkoncentrationen, hvorefter strømmen blev tilsluttet.

Strømstyrken blev valgt så høj, at der skete gasdannelse, men med en minimal dannelse af frit klor, hvilket blev bestemt dels ved måling af klortal og dels ved registrering af eventuel klorlugt. Dannelse af frit klor var specielt uønsket i dette forsøg, da der ved reduktion i bakterieantallet ikke vil kunne skelnes mellem den desinficerende effekt relateret til tilstedeværelsen af klor og den desinficerende effekt relateret til elektrokemiske reaktioner. Dette er problematisk, da ideen med forsøget bl.a. specifikt var at undersøge, om selve de elektrokemiske reaktioner har en desinficerende effekt. På baggrund af resultaterne fra det indledende forsøg til undersøgelse af klordannelsen (se kap. 5.1.4) blev strømstyrken valgt, så der netop begynder at være gasdannelse (2,0-2,5 A svarende til 2,5-3,1 mA/cm²). Der blev anvendt en pulslængde på 7 min.

Der blev løbende udtaget vandprøver gennem forsøgsperioden på ca. 48 timer. De udtagne vandprøver blev analyseret for TCE, DCE, VC og MTBE på en bærbar GC. Analyserne af BAM blev foretaget på GEUS, mens de mikrobiologiske undersøgelser (bakterier) blev gennemført på DHI's mikrobiologiske laboratorium. I det følgende er de opnåede resultater gennemgået.

7.2 Elektrokemisk nedbrydning af BAM

De opnåede resultater for nedbrydningen af BAM er vist på Figur 7.1. Resultaterne af forsøget kan endvidere findes i bilag C. Nedbrydningskurven er vist som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden, hvor C/C_0 er den målte koncentration af BAM i forhold til startkoncentrationen på 710 µg/l. På Figur 7.1 er endvidere vist den opnåede nedbrydningskonstant under antagelse af en 1. ordens reaktion. Som det



fremgår af figuren, findes nedbrydningskonstanten, k for BAM til 0,306 min⁻¹. Ved normalisering af denne nedbrydningskonstant i forhold til elektrodeareal og vandvolumen fås, at den normaliserede nedbrydningskonstant, $K_{A,V}$ for BAM er 20 liter (min·m²)⁻¹.

Figur 7.1 Nedbrydningskurve for BAM. Nedbrydningskurven er vist som relativ koncentration af BAM (C/C_0)som funktion af reaktionstiden. Startkoncentrationen (C_0) af BAM var 0,7 mg/l.

Som det fremgår af Figur 7.1, er den elektrokemiske nedbrydning af BAM en 1. ordens proces, hvilket ses af den meget høje korrelationskoefficient på 0,9994. Forsøget viser endvidere, at anvendelse af elektrokemi er en meget effektiv metode til nedbrydning og dermed fjernelse af BAM. Efter en reaktionstid på 24 timer er mere end 99,9% af BAM blevet nedbrudt.

7.3 Elektrokemisk nedbrydning af MTBE

I Figur 7.2 er de opnåede nedbrydningsresultater for MTBE vist (se også bilag C). Som for de øvrige undersøgte stoffer er koncentrationen vist som den relative koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden, hvor C/C_0 er den målte koncentration af MTBE i forhold til startkoncentrationen på 3,9 mg/l. Endvidere er den relative koncentration af TCE vist.

De fundne resultater indikerer, at elektrokemi ikke umiddelbart er en velegnet metode til nedbrydning af MTBE. Efter 48 timers reaktionstid er der kun fjernet 38% af det tilsatte MTBE. Disse resultater stemmer rimelig overens med, hvad Lehmann et al, (2002) fandt for MTBE. Det er dog vigtigt at pointere, at der kun er udført disse to screeningsforsøg med MTBE. Det vil derfor være interessant at undersøge mulighederne for elektrokemisk nedbrydning af MTBE nærmere.

Af de opnåede resultater for TCE ses det, at reaktoren har fungeret tilfredsstillende i det gennemførte forsøg, idet der opnås en nedbrydningshastighed fra TCE svarende til hvad der er fundet ved de øvrige forsøg (se Figur 5.10). For at sikre, at der er tale om en fuldstændig nedbrydning og ikke nedbrydning til et uønsket nedbrydningsprodukt som vinylklorid, blev indholdet af vinylklorid også bestemt (se bilag C). Det var kun muligt at detektere vinylklorid i enkelte af de udtagne prøver, og her kun i





Figur 7.2 Relativ koncentration af MTBE og TCE (C/C0) som funktion af reaktionstiden. Startkoncentrationen (C_0) af MTBE var 3,9 mg/l.

7.4 Elektrokemisk effekt overfor bakterier

Som tidligere nævnt blev den elektrokemiske proces' desinficerende effekt undersøgt ved at tilsætte en bakteriesuspension til procesvandet og måle udviklingen i antallet af bakterier i løbet af forsøgsperioden. Parallelt med dette forsøg var der en kontrolprøve, der stod under samme betingelser (lys, temperatur m.m.). Resultaterne kan ses i bilag C og er endvidere sammenfattet i

Tabel 7.1.

Tabel 7.1 Bakterieindhold i vandet før og efter den elektrokemiske proces.	Til
sammenligning er bakterieindholdet i kontrolprøven vist.	

	E.coli		Kimtal	
	Reaktor	Kontrol	Reaktor	Kontrol
Bakterieindhold før elektrokemisk behandling (bakt./ml)	1,7.105	1,7.105	1,3.105	1,3.105
Bakterieindhold efter elektrokemisk behandling (bakt./ml)	1	2,2.105	8	5,7·10 ⁴

Af Tabel 7.1 fremgår det, at den elektrokemiske proces har en desinficerende effekt i sig selv, idet der reelt ikke var nogle bakterier tilbage i vandet efter forsøget i den elektrokemiske reaktor. For at demonstrere at fjernelsen af bakterier skyldtes den elektrokemiske proces og ikke dannelsen af frit klor, blev klorindholdet i vandet løbende målt gennem hele forsøgsperioden. Disse målinger viste, at der ikke blev dannet målelige mængder af klor, og det kan derfor antages, at den desinficerende effekt ikke skyldes tilstedeværelsen af frit klor, men udelukkende skyldes den elektrokemiske proces.

8 Testning af kombineret anvendelse af elektrokemi og ultralyd

8.1 Forsøgsprincip og forsøgsbetingelser

Som tidligere nævnt er to af de hyppigste problemer i forbindelse med elektrokemisk nedbrydning:

- For tykt diffusionslag på elektroderne og dermed for langsom reaktionshastighed
- Udfældningerne på elektroderne

En mulig løsning på disse problemer kan være at kombinere den elektrokemiske proces med anvendelse af ultralyd også kaldet sonoelektrokemi, idet det umiddelbart vurderes, at ultralyd dels vil mindske risikoen for eller decideret hindre udfældninger på elektrodeoverfladerne og dels vil reducere diffusionslaget på elektroderne. Dette blev testet i et indledende forsøg i laboratorieskala, hvor anvendelsen af elektrokemi og ultralyd blev kombineret.

Som ultralydskilde blev der anvendt en Branson ultralydssonde (Sonifier[®] II Ultrasonic Cell disruptor model 250). Som procesvand blev der anvendt forurenet grundvand fra Greve, der var tilsat TCE og PCE i koncentrationer svarende til 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l.

Som i de øvrige forsøg ekvilibrerede procesvandet i laboratoriereaktoren i en time inden forsøget blev påbegyndt. Der blev udtaget en startprøve til bestemmelse af initialkoncentrationen, hvorefter ultralyd og strøm blev tilsluttet. Der blev langsomt skruet op for strømmen indtil den ønskede bobledannelse blev opnået. Strømstyrken blev således valgt ud fra, hvornår bobledannelsen rent visuelt vurderet svarede til bobledannelsen i de øvrigt gennemførte forsøg. Der blev anvendt en strømstyrke på 1,3-1,8 A (svarende til 1,6-2,3 mA/cm²). Efter 3 timers reaktionstid blev strømstyrken øget til 2,8-3,2 A (svarende til 3,5-4,0 mA/cm²), for at se om en øget strømstyrke ville have nogen effekt på nedbrydningen. Gennem hele forsøget blev der anvendt en pulslængde på 7 min. Under forsøget, der strakte sig over 6 timer, blev der løbende udtaget vandprøver til analyse for TCE og PCE.

8.2 Resultater af kombineret anvendelse af elektrokemi og ultralyd

Som nævnt i kap. 8 blev der gennemført et indledende forsøg i laboratorieskala, til vurdering af hvilken effekt anvendelsen af ultralyd har på den elektrokemiske proces. En visuel vurdering viste, at de dannede bobler var større end de bobler, der normalt er blevet dannet under forsøgene. Dette indikerer, at anvendelsen af ultralyd "samler" boblerne og dermed sandsynligvis hurtigere får dem væk fra elektrodeoverfladerne. En anden effekt af anvendelsen af ultralyd ses i Tabel 8.1, hvor anvendt strømstyrke og opnået potentiale er vist for to forsøg i laboratorieskala med forurenet grundvand fra Greve. Af tabellen fremgår det, at anvendelsen af ultralyd betyder, at der skal anvendes en væsentlig lavere strømstyrke for at opnå samme elektrodepotentiale. Strømforbruget til den elektrokemiske proces vil således være betydelig lavere ved samtidig anvendelse af ultralyd.

 Tabel 8.1 Anvendt strømstyrke og opnået potentiale ved forsøg i laboratorieskala med og uden anvendelse af ultralyd.

Forsøg	Potentiale	Strømstyrke
Grevevand i laboratorieskala 26.03.03	+ 1100-1200 mV	3,8-4,3 A
Grevevand + ultralyd i laboratorieskala 17.06.03	+1200-1300 mV	1,3-1,8 A

De opnåede nedbrydningskurver for forsøget med anvendelse af ultralyd er vist i Figur 8.1. Til sammenligning er vist resultaterne af et tilsvarende forsøg uden anvendelse af ultralyd. Resultaterne af begge forsøg kan endvidere findes i bilag L. Anvendelsen af ultralyd øgede nedbrydningshastigheden af TCE med 2,9 gange og nedbrydningshastigheden af PCE med 2,7 gange. De opnåede resultater i dette indledende forsøg med ultralyd er således meget positive, og kombinationen af ultralyd og elektrokemi (sonoelektrokemi) bør undersøges nærmere.



Figur 8.1 Nedbrydningskurve for TCE og PCE med og uden anvendelse af ultralyd. Nedbrydningskurven er vist som relativ koncentration (C/C_0) som funktion af reaktionstiden. Startkoncentrationen (C_0) af TCE og PCE var 5 mg/l.

9 Strømforbrug og økonomi

9.1 Strømomkostninger ved rensning af vand med elektrokemisk reaktor

På baggrund af resultaterne fra indkørings- og optimeringsforsøgene blev det valgt at lave overslagsberegninger over strømomkostninger og økonomi ud fra forsøget 19. marts 2003. Til dette forsøg blev der anvendt maksimalt flow (10 m³/time), et potentiale på ca. 1000 mV, fordelingsplade i bunden af reaktorenheden, elektrodeafstand på 0,5 cm, en periodelængde på 7 min., en gennemsnitlig spænding på 3,8 V og en gennemsnitlig strømstyrke på 2,9 A/elektrodeplade svarende til 4 mA/cm². Da der benyttes 13 elektrodesæt i pilotskalareaktoren, kan den samlede effekt (P) beregnes til:

$$P = I \cdot U = 13 \cdot 2, 9 \cdot 3, 8 = 143 W$$

Den samlede energi (E), der skal bruges for at nedbryde en given %-del af TCE eller PCE kan beregnes ved at kombinere nedenstående to formler:

$$E = P \cdot t \text{ og } C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} =>$$
$$E = P \cdot \left(-\frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C}{C_0}\right)$$

I Tabel 9.1 er vist den nødvendige reaktionstid og det samlede energiforbrug ved nedbrydning af henholdsvis 90, 95, 99 og 99,9% af det oprindelige indhold af TCE eller PCE. Som en typisk startkoncentration (C_0) for både TCE og PCE kan anvendes 3 mg/l. Endvidere er eludgiften per renset liter vand vist. Der vil ved et fuldskalaanlæg være andre mindre driftudgifter, som udgifter til periodisk rengøring af reaktoren. På den nuværende baggrund er det dog ikke muligt at komme med et realistisk bud på øvrige driftudgifter. Da udgiften til strøm endvidere forventes at være den klart dominerende udgift, er det den eneste driftudgift, der er medtaget her.

Tabel 9.1 Nødvendig reaktionstid og samlet energiforbrug per m³ ved nedbrydning af hhv. 90, 95, 99 og 99,9% af den oprindelige mængde TCE eller PCE. Den samlede effekt er sat til 143 W og det samlede volumen var 130 I. Prisen per kWh er sat til 1,5 kr.

		TCE			PCE	
	Reaktionstid	Energiforbrug	Eludgifter per m ³ vand	Reaktionstid	Energiforbrug	Eludgifter per m ³ vand
	timer	kWh/m ³	kr./m³	timer	kWh/m³	kr./m³
Nedbrydn.konst, k (min ⁻¹)	0,0066			0,0044		
90% nedbrydning	5,8	6,4	9,0	8,7	9,6	13
95% nedbrydning	7,6	8,3	12	11,3	12	17
99% nedbrydning	11,6	13	18	17,4	19	27
99,9% nedbrydning	17,4	19	27	26,2	29	40

Ved en startkoncentration (C_0) for både TCE og PCE på f.eks. 3 mg/l ses det af Tabel 9.1, at det med reaktorens nuværende effektivitet vil koste omkring 9

kr. for TCE og omkring 13 kr. for PCE at rense det forurenede grundvand til en koncentration på 0,3 mg/l. Yderligere rensning ned til en koncentration på f.eks. 0,03 mg/l vil koste ca. 18 kr. og ca. 27 kr. for henholdsvis TCE og PCE. Dette viser, at det er uforholdsmæssigt dyrt at rense vandet for de sidste få % af stofferne, hvilket skyldes, at der for begge stoffer er tale om en 1. ordens nedbrydningsproces. En mulighed kunne være at kombinere den elektrokemiske rensning med en efterpolering (efterrensning) af vandet, hvor de sidste få % af forureningskomponenterne blev fjernet. En sådan efterpolering kunne typisk ske ved anvendelse af aktivt kul.

9.2 Omkostninger ved rensning af forurenet vand med aktivt kul

Den mest anvendte metode til rensning af grundvand forurenet med organiske stoffer som f.eks. TCE og PCE er aktivt kul. I Tabel 9.2 er driftudgifterne ved oprensning med aktivt kul derfor beregnet, hvilket muliggør en sammenligning af driftudgifterne for den elektrokemiske reaktor med driftudgifterne for aktivt kul.

Driftsudgifterne for rensning med aktivt kul er som for den elektrokemiske reaktor udregnet pr. m³ vand ved fjernelse af henholdsvis 90, 95, 99 og 99,9% af den oprindelige forurening på 3 mg TCE/l og 3 mg PCE/l. Kulforbruget er estimeret ud fra gennembrudskurver for TCE og PCE på et kulfilter, der renser forurenet grundvand et andet sted i Håndværkerbyen. Ud fra gennembrudskurverne kan det beregnes, at for TCE kan kullene adsorbere ca. 4% af kullenes vægt, og for PCE er tallet ca. 9%, ved en indløbskoncentration på 3 mg/l.

Der er regnet med brug af et lille engangskulfilter med 75 kg kul, som koster ca. 7.000 kr. Dertil kommer arbejdstimer i forbindelse med udskiftningen, hvilket gør at udgiften bliver ca. 8.000 kr. pr. filterskift. Dette giver en kulpris på ca. 100 kr./kg. Det skal bemærkes, at ved større filtre, hvor kullene indkøbes i løs vægt, kan udgiften godt komme ned på under det halve, og derved vil driftsudgifterne pr. kubikmeter renset vand ligeledes halveres.

		TCE		PCE			
	Adsorberet mgd. TCE ved udledningskrav*	Kulforbrug	Udgifter til kulskift	Adsorberet mgd. PCE ved udled- ningskrav*	Kulforbrug	Udgifter til kulskift	
	(g TCE)	kg kul/liter	kr./m³	(g PCE)	kg kul/liter	kr./m³	
90% fjernelse	2.427	0,09	9,3	6.025	0,04	3,7	
95% fjernelse	2.235	0,10	10	5.724	0,04	3,9	
99% fjernelse	1.788	0,13	13	5.024	0,04	4,5	
99,9% fjernelse	1.148	0,20	20	4.023	0,06	5,6	

Tabel 9.2 Kulforbrug og driftsudgift pr. kubikmeter renset vand ved adsorption på aktivt kul af minimum hhv. 90,95,99 og 99,9% af den oprindelige mængde TCE eller PCE.

: Den maksimale adsorberede forureningsmængde svarer til, at filteret skal skiftes når koncentrationen i det rensede vand når op på eksempelvis 10% af indløbskoncentrationen, svarende til 90% fjernelse.

9.3 Økonomisk sammenligning af elektrokemisk reaktor og aktivt kul

I Figur 9.1 er driftsudgifterne for den elektrokemiske reaktor og aktivt kul sammenlignet. Anlægsudgifterne er ikke inddraget i beregningerne på det nuværende detaljeringsniveau.

Det ses, at aktivt kul er billigst undtagen ved en fjernelsesgrad på 90% for TCE, hvor udgifterne for den elektrokemiske reaktor nærmer sig

kuludgifterne. Da TCE er sværere at fjerne på aktivt kul end PCE, må det forventes, at stoffer, som er sværere at tilbageholde på aktivt kul end TCE, for eksempel nedbrydningsprodukterne diklorethylen og vinylklorid, vil være billigere at fjerne elektrokemisk ved en fjernelsesgrad på 90%. Ved højere fjernelsesgrader vil aktivt kul muligvis stadig være den billigste løsning, hvorfor det optimale antagelig vil være førnævnte kombinerede løsning med aktivt kul til efterpolering efter elektrokemisk rensning.



Figur 9.1 Renseudgifter for den elektrokemiske reaktor sammenlignet med aktivt kul.

Udviklingen af den elektrokemiske reaktor er endnu på et indledende stade, og det forventes, at pilotskalaanlægget kan optimeres så reaktionstiden bringes væsentligt ned. At dette er muligt blev indikeret ved de beskrevne indledende forsøg med kombination af elektrokemi og ultralyd, der viste en øgning af nedbrydningshastigheden for både TCE og PCE med næsten en faktor 3 (se kap. 8.2).

En væsentlig øgning af nedbrydningshastigheden vil betyde, at driftsudgifterne til elektrokemisk rensning vil falde betydeligt, og driftudgifterne til elektrokemisk rensning kan vise sig at blive væsentligt lavere end driftudgifterne ved brug af kulfilter. Vandrensning baseret på den elektrokemiske proces har desuden den væsentlige fordel, at processen nedbryder stoffer fremfor at overføre dem til et nyt medie som i tilfældet med aktivt kulfiltrering.

10 Konklusion

En elektrokemisk reaktor, der tidligere er blevet afprøvet i laboratorieskala, blev opskaleret til pilotskala, så den havde et samlet vandvolumen på ca. 150 l og et elektrodeareal på 1,9 m². Den opbyggede pilotskalareaktor blev både afprøvet ved optimeringsforsøg i DHI's forsøgshal og ved forsøg på en udpeget feltlokalitet i Greve. På baggrund af de gennemførte forsøg, kan det samlet set konkluderes, at det var muligt at opskalere fra laboratorieskala til pilotskala, og at den elektrokemiske reaktor er anvendelig til nedbrydning af en lang række organiske stoffer selv ved store variationer i den generelle vandsammensætning.

Grundvandet på den anvendte feltlokalitet i Greve var kalkholdigt med en høj ledningsevne, og det må betragtes som grundvand med en forholdsvis usædvanlig sammensætning. Den høje ledningsevne i vandet betød, at der i forhold til mindre saltholdigt vand blev anvendt en højere strømstyrke for at opnå det nødvendige potentiale og dermed en acceptabel rensningsgrad.

Indledende forsøg

På baggrund af de indledende forsøg med den elektrokemiske reaktor kan det konkluderes, at der med den opbyggede pilotskalareaktor blev opnået nedbrydningskonstanter, der var sammenlignelige, med dem, som tidligere var opnået ved laboratorieforsøg. Forsøgene viste endvidere, at der i almindeligt postevand ikke kom kalkudfældninger på elektroderne ved anvendelse af en frekvens for den vekslende jævnstrøm på 7 minutter. Undersøgelse af nedbrydningsprodukter for PCE og TCE viste endvidere, at der var tale om fuldstændig nedbrydning, og der blev ikke dannet uønskede nedbrydningsprodukter som følge af den elektrokemiske proces. Yderligere blev det fundet, at løbende kontrol af Cl-indholdet kan bruges til at sikre, at strømstyrken holdes på et niveau, hvor der sker en let vandspaltning men ingen målelig og uønsket klordannelse.

Indkøring og optimering af pilotskalareaktor

Den elektrokemiske pilotskalareaktor blev optimeret og indkørt i forhold til grundvandet på den anvendte feltlokalitet. På baggrund af disse optimeringsforsøg kan det i forhold til det aktuelle grundvand konkluderes, at der for TCE generelt blev opnået nedbrydningskonstanter i intervallet 0,3-1 l·min⁻¹·m⁻², mens nedbrydningen for PCE var langsommere med nedbrydningskonstanter i intervallet 0,2-0,5 l·min⁻¹·m⁻². For begge stoffer blev den højeste nedbrydningskonstant opnået ved anvendelse af dobbelt elektrodeafstand (1 cm) og dermed halveret elektrodeareal. Ud over elektrodeafstanden blev der på baggrund af de gennemførte optimeringsforsøg anvendt følgende driftparametre for den elektrokemiske pilotskalareaktor til nedbrydning af TCE og PCE i det forurenede grundvand fra feltlokaliteten i Greve: maksimalt flow svarende til 10 m³/time, potentiale på ca. 1000 mV, fordelingsplade i bunden af reaktorenheden og periodelængde på 7 min for den vekslende jævnstrøm.

Forsøg på udpeget feltlokalitet

Der blev udført både batch- og stabilitetsforsøg på en eksisterende feltlokalitet i Greve. På baggrund af stabilitetsforsøgene, hvor den elektrokemiske reaktor kørte kontinuert i 1 uge, kan det konkluderes, at den elektrokemiske proces ikke resulterer i væsentlige ændringer i den overordnede vandsammensætning. Grundvandskvaliteten ændrede sig væsentligt i løbet af forsøgsperioden. Bl.a. faldt ledningsevnen fra 160 til 141 mS/m. Denne ændring i vandkvaliteten vurderes samlet set at kunne have betydning for den elektrokemiske nedbrydning af TCE og PCE.

Stabilitetsforsøget viste, at reaktor, strømforsyning og PLC fungerede uden behov for regulering og uden tekniske problemer ved længerevarende kontinuer drift, og potentiale, strøm og spænding forblev stabile under hele forsøgsperioden. Der var således ingen tegn på ændringer i elektrodernes funktion i løbet af forsøget. Der blev dog konstateret hvidlige belægninger på elektroderne ved forsøgets afslutning, hvilket er en indikation af, at der i mindre omfang er sket kalkudfældninger i løbet af forsøget.

Vurdering af effektiviteten af den elektrokemiske reaktor før og efter stabilitetsforsøget viste, at der var sket en væsentlig forringelse af rensningskapaciteten efter stabilitetsforsøget sammenlignet med før forsøget. Faldet i nedbrydningshastigheden vurderes primært af skyldes ændringerne i den generelle vandkvalitet samt udfældninger på elektroderne.

Samlet må det konkluderes, at en længerevarende driftsperiode med direkte gennemstrømning kan medføre udfældninger på elektroderne med nedsatte nedbrydningskonstanter til følge. Det vurderes dog, at disse udfældninger kan undgås eller minimeres ved enten at sænke den anvendte pulslængde på 7 minutter og/eller ved at indføre en fast rensningsprocedure, hvor der jævnligt under drift foretages en renskylning af reaktorenheden med en svag syreopløsning.

Testning af andre stofgrupper i laboratorieskala

På baggrund af laboratorieforsøg til undersøgelse af den elektrokemiske reaktors effekt overfor nedbrydningen af BAM og MTBE samt overfor bakterier kan det konkluderes, at elektrokemi er en meget effektiv metode til nedbrydning af BAM. Efter 24 timer var mere end 99,9% af det initielle indhold af BAM nedbrudt ved en 1. ordens proces. Der blev ikke fundet tilsvarende positive resultater for MTBE, idet der efter 48 timers reaktionstid kun var fjernet 38% af det initielle MTBE-indhold. Elektrokemi er således ikke umiddelbart en specielt velegnet metode til nedbrydning af MTBE. Der er dog kun udført helt indledende screeningsforsøg for MTBE og en nærmere undersøgelse af muligheden for elektrokemisk nedbrydning af MTBE vil være interessant.

Mikrobiologiske undersøgelser viste, at den elektrokemiske proces har en desinficerende effekt, også ved rimeligt lave strømstyrker, hvor der ikke dannes frit klor.

Der er behov for en forøgelse af nedbrydningshastigheden. Muligheden for at anvende en kombination af elektrokemi og ultralyd (sonoelektrokemi) til dette formål blev undersøgt i et indledende forsøg. Dette indledende forsøg viste, at anvendelse af sonoelektrokemi resulterede i en forøgelse af nedbrydningshastigheden med en faktor 3. Ligeledes viste forsøg med variation af flowhastigheden, at øget flow og dermed turbulens gav øget nedbrydningshastighed. Disse resultater indikerer, at en yderligere optimering af strøm- og flowforhold samt en optimeret anvendelse af sonoelektrokemi, vil kunne øge nedbrydningshastigheden af både TCE og PCE væsentligt. På baggrund af de opnåede resultater vurderes det, at det vil være muligt at øge nedbrydningshastigheden med mindst en faktor 10.

Strømforbrug og økonomi

Anvendelse af den elektrokemiske reaktor til grundvandsoprensning er en "pump-and-treat" teknologi i lighed med traditionel og bred anvendt filtrering gennem aktivt kul. Driftsudgifterne for den elektrokemiske reaktor er derfor sammenlignet med driftudgifterne for aktivt kul. Med den nuværende nedbrydningseffektivitet i den elektrokemiske reaktor, er aktivt kul generelt den billigste oprensningsteknologi. Ved en fjernelsesgrad på 90% for TCE nærmer driftudgifterne for den elektrokemiske reaktor sig dog udgifterne til oprensning med aktivt kul. Yderligere forventes det, at stoffer der er svære at tilbageholde på aktivt kul, som f.eks. nedbrydningsprodukterne af PCE og TCE (diklorethylen og vinylklorid), ved en fjernelsesgrad på 90% vil være billigere at fjerne elektrokemisk.

Udviklingen af den elektrokemiske reaktor er endnu på et indledende stade, og det forventes, at pilotskalaanlægget kan optimeres så reaktionstiden bringes væsentligt ned. En væsentlig øgning af nedbrydningshastigheden vil betyde, at driftsudgifterne til elektrokemisk rensning vil falde betydeligt, og driftudgifterne til elektrokemisk rensning kan vise sig at blive væsentligt lavere end driftudgifterne ved brug af kulfilter. Vandrensning baseret på den elektrokemiske proces har desuden den væsentlige fordel, at processen nedbryder stoffer fremfor at overføre dem til et nyt medie som i tilfældet med aktivt kulfiltrering.

11 Perspektivering og videre arbejde

På baggrund af de resultater, der er opnået i nærværende projekt, synes perspektiverne for opbygning og anvendelse af en fuldskala reaktor at være lovende. Der er dog behov for yderligere udvikling og optimering rettet mod at øge nedbrydningshastigheden. En forøgelse af nedbrydningshastigheden vil dels mindske det elektrodeareal og den opholdstid, der skal til for at rense en given vandmængde og dels vil strømforbruget pr. m³ vand blive lavere, hvilket vil gøre processen billigere og dermed mere konkurrencedygtig. At det reelt er muligt at øge nedbrydningshastigheden væsentligt viste introduktionen af ultralyd, hvor der allerede ved den første simple afprøvning uden nogen form for optimering skete en forøgelse af nedbrydningshastigheden med en faktor 3.

Den elektrokemiske nedbrydning er transportkontrolleret, og dermed begrænset af diffusionslaget på elektrodeoverfladerne. Dette diffusionslag vil aldrig helt kunne fjernes, men det vil være meget vigtigt at minimere det og dermed øge nedbrydningshastigheden. De indledende forsøg med kombineret anvendelse af ultralyd indikerede, at den resulterende vibrering af elektroderne havde en meget positiv effekt. I det videre arbejde vil det derfor være vigtigt at inddrage ultralyd eller en anden form for vibration af elektroderne med henblik på at øge nedbrydningshastigheden. Anvendelse af sonoelektrokemi (ultralyd + elektrokemi) vurderes endvidere at være en attraktiv model for vand med et højt indhold af suspenderet stof, der ellers let vil kunne sætte sig på elektroderne.

Alle de undersøgte organiske stoffer er blevet nedbrudt ved en første ordens proces. Det betyder, at det vil være uforholdsmæssigt dyrt at nedbryde de sidste få procent af et givet forureningskomponent. Muligheden for at anvende en kombineret rensningsmodel, hvor der anvendes aktivt kul til efterpolering (efterrensning) efter elektrokemisk rensning, bør undersøges nærmere.

Generelt viser de hidtil gennemførte undersøgelser, at den anvendte teknologi med elektrokemisk nedbrydning er forholdsvis simpel, og en reaktor baseret på denne teknologi vil være fleksibel, kompakt og mobil, da der ikke er tale om en udstyrskrævende metode. Den elektrokemiske reaktor har endvidere flere miljømæssige fordele. Der anvendes blandt andet ingen kemikalier og de organiske forureningskomponenter bliver fuldstændig nedbrudt og bliver ikke blot overført til et andet medie.

Det videre arbejde med udviklingen af den elektrokemiske reaktor vil være rettet mod at øge nedbrydningshastigheden og at designe, opbygge og afprøve en elektrokemisk reaktor i fuld skala.

12 Referencer

Atkins, P.W. (1987). Physical chemistry. Third edition. Oxford University Press, Oxford, UK.

Broholm, K. (1989): Klorerede hydrokarboner i grundvand. Side 197-214 i: E. Dahi (ed.) Vandforurening med Miljøgifte, Polyteknisk Forlag.

Birkin, P.R., Leighton, T.G., Watson, Y.E. and Power, J.F. (2003). Acoustoelectrochemistry. www.ioa.org.uk/publications/web_articles/acoustochem/acoustoelectrochemist ry. html

Bunce, N.J., Merica, S.G., and Lipkowski, J. (1997). Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes. Chemosphere, 35, 2719-2726.

Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. Electrochim Acta, 39 (11/12), 1857-1862.

Daasbjerg, K., Aalborg Universitet (chem). Oplysninger om sonoelektrokemi ved telefonsamtale 01.04.2003.

GEUS (1995) Grundvandsovervågning 1995. Miljøministeriet samt Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS).

HOH (2002) Oplæg til videregående undersøgelser og optimering af afværgeanlæg. Håndværkerbyen 15, 2670 Greve. Kortlagt areal nr. 253-118. HOH Vand og Miljø A/S, Maj 2002.

Lehmann, N.K.J., Nielsen, C., Maahn, E. og Jensen B.K. (2002). Reaktor til on-site rensning af grundvand forurenet med klorerede kulbrinter. Miljøkontrollen, København, Danmark.

Miljøstyrelsen (1996): Kemiske stoffers opførelse i jord og grundvand: Bind 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen nr. 20, 1996.

Miljøstyrelsen (2001) Bekendtgørelse nr. 871 af 21/09/2001. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.

Nielsen, C. and Lehmann, N.K. (2002). Results of pilot and laboratory tests with electrochemical reactor for on-site treatment of contaminated water. The Eighth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. Toronto, Ontario, Canada. November 17-21, 2002.

Rodgers, J.D. and Bunce N.J. (2001). Electrochemical treatment of 2,4,6-trinitrotoluene and related compounds. Environmental Science and Technology, 35, 406-410.

Schiffrin, D.J. Introduction to sonoelectrochemistry. The Electrochemistry Group at the University of Liverpool. (2003). www.liv.ac.uk/Electrochem/groupinfo/sono.html

Sonoyama, N., Ezaki, K., and Sakata, T. (2001). Continuous electrochemical decomposition of dichloromethane in aqueous solution using various column electrodes. Advances in Environmental Research, 6, 1-8.

Torres, R.A., Sarria, V., Torres, W., Peringer, P., and Pulgarin, C. (2003). Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemicalbiological coupling. Water Research, 37, 3118-3124.

Tröster, I., Fryda, M., Herrmann, D. Schäfer, L., Hänni, W., Perret, A., Blaschke, M., Kraft, A., and Stadelmann, M. (2002). Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. Diamond and related materials, 11, 640-645.

Vlyssides, A.G., C.J. Israilides, M. Loizidou, G. Karvouni and V. Mourafeti (1996): Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. Proceedings of the 2nd Specialised Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, IAWQ, Athens, Greece, pp. 522-529.

Bilag A - Specifikationer på anvendt pumpe

		Firmanavn: - Udfærdiget af: - Telefon: - Fax: - Dato: -	
ositionsnr.	Antal	Beskrivelse	Stykpris
	1	CHIU 4-40	Pris på forespørgsel
		CDS. Deduktilledet kon skine fo det fekti	Te produkt
			ke produkt
		<pre>Produktnr.: 4J008004 CHIU er en normalsugende, horisontal, flertrins- centrifugalpumpe. Motor-pumpe-enheden er sammenbygget og monteret på fodpladen. Pumpen er en vådløberpumpe med forlænget pumpe-/ motoraksel. CHIU har et bredt anvendelsesområde, bl.a.pumpning, cirkulation og trykforøgning af "lette industrielle medier". Pumpen er meget støjsvag.</pre>	•
		Medie: Minimum medietemperatur: -15 °C	
		Tekniske: Nominelt flow: 4.5 m³/h Nominel løftehøjde: 28 m	
		Materialer: Materiale, pumpehus: Materiale, løber: Materiale, løber: Materiale, løber: Materiale, løber: Materiale, løber: Rustfrit stål 1.4401 DIN WNr. 316 AISI	
		Installation: Min. omgivelsestemperatur: -15 °C Maks. omgivelsestemperatur: 40 °C Maks. driftstryk: 10 bar Størrelse, rørtilslutning: Rp 1/4 / G 1 1/4	
		Eldata: Optagen effekt (P1): 1080 W Netfrekvens: 50 Hz Mærkespænding: 3 x 380-415 V Mærkestrøm: 2.1 A Startstrøm: 16 A Kapslingskl.IP (IEC 34-5): IP44 Isolationskl. (IEC 85): H	
		Øvrige: Nettovægt: 20.9 kg Bruttovægt: 22.8 kg Shippingvolumen: 0.052 m ³	
19 - 19 A			



Bilag B - Resultater af indledende forsøg med pilotskalareaktor (01.11.02)

Dato:	01-11-2002
Forsøg:	Pilotskala- reaktor i lab
Sted:	DHI

Vandtype:	Spiket postevan (5 mg TCE/I)
Mængder, L:	100
Elektrodeareal, m2:	2,5
Påført strøm/elektrode:	

Prøve ID	Tid	Vol. bortskaf. (ml)	Vol. udtag. (ml)	TCE-konc.	Strøm (A)	Potentiale (V)	Periode (min)	Spænding (V)	Kommentarer
0.1	09:57	20	40	Tilsigtet: 5 mg TCE/I	0	0	0	0	Blindprøve. Flow: 16,0
0.2	10:25			18.220	0	0	0	0	$\begin{array}{l} 21,5^\circ C, pH=7,90, \text{ledn.evne}(25^\circ C)\\ = 684 \mu S/cm \end{array}$
	10:35								
0.3	10:40								Start strøm
	11:10			23.000	5,03 -> 4,00	+4,780	7 min.		
	11:18				5,65 -> 4,61	-5,49			
1.0	11:27			17.562	-4,49	+5,740			Flow ændret fra 16,0 til 22,7
	11:33								
1.1	11:47			13.090	-4,99	-4,950			
1.2	12:29			11.150	-4,4				
1.3	12:51			7674	-4,91			5,71	
1.4	13:12			6700					
1.5	13:40			5379	-4,6				

Forsøg 01-11-02

Tid	С	C/Co		
0	23000	1		
17	17562	0,764		
37	13090	0,569		
79	11150	0,485		
101	7674	0,334		
122	6700	0,291		
150	5379	0,234		



Bilag C - Resultater af bioforsøg i laboratorieskala-reaktor (28.01.03)
Dato:	28-01-2003		Prøve ID	Tid	V.bortskaf	V.udtag*	Konc. Cl	Strøm	Potentiale	Periode	Spænding	Kommentarer
Forsøg:	Eksikatorreaktor i lab.			09:46	-	-	-	-	-	-	-	28/1: Kemikalietilsætning + omrøring Temperatur: 19,1°C
Sted:	DHI		0	10:35	20 ml	10+40+10+ 100 = 160 ml	Frit Cl2: 0,052 Total Cl: 0,074	-	-	-	-	28/1: Startprøve
				10:42				1,25	-	+7,00 -7,00	2,57	28/1: Startproblemer med placering af potentialemåler
Vandtype:	Spiket postevand			11:05		10 ml til pH		1,21	-	+7,00 -7,00	2,57	28/1: Ledn.evne = 694 mS/cm pH = 7,13
Mængder, L:	10,5 I		1	11:21	15 ml	10+40+10+20 = 80 ml	Frit Cl2: 0,037 Total Cl: 0,066	1,3	-	+7,00 -7,00	-	28-jan
Elektrodeareal, m2:	0,08			11:40				2,5	+1000	+7,00 -7,00	3,33	28/1: Tilretter potentialemålingen og opjusterer potentialet til ca. + 1000. Strømforsyning: 75 V
Påført strøm/elektrode:			2	11:50	15 ml	10+40+10+20 = 80 ml	Frit Cl2: 0,045 Total Cl: 0,080	2,15	+950 -355	+7,00 -7,00	3,58	28-jan
		-		12:05		10 ml til Cl	Frit Cl2: 0,040 Total Cl: 0,080	-	-	+7,00 -7,00	-	28-jan
Spiket med:	7 mg MTBE/l		3	12:55	15 ml	10+40+10+20 = 80 ml	Frit Cl2: 0,045 Total Cl: 0,083	2,19	+962 -303	+7,00 -7,00	3,53	28-jan
	1 mg BAM/I		4	14:47	15 ml	10+40+20+20 = 90 ml	Frit Cl2: 0,035 Total Cl: 0,054	2,35	+973 -275	+7,00 -7,00	3,57	28-jan
	5 mg TCE/I		5	19:40	15 ml	10+40+10+20 = 80 ml	Frit Cl2: 0,039 Total Cl: 0,061	2,53	+925 -352	+7,00 -7,00	3,57	28/1: Reaktoren var varm. Gasdannelse i tedlarpose. Sætter kanyle på tedlarpose til hindring af overtryk. Placerer reaktor i vandbad.
	2-10 ⁵ bakt./ml		6	10:38	15 ml	10+40+10+20+40 = 120 ml	Frit Cl2: 0,036 Total Cl: 0,094	2,01	+923 -650	+7,00 -7,00	3,63	29/1: Kommer køleelement i vandbad pga. varmeudvikling. Herefter t=20°C Ledn.evne = 643 µS/cm pH = 6,10
	2-10 ⁵ "DNA"/ml			13:15		30 ml til Cl	Frit Cl2: 0,050 Total Cl: 0,083	1,97	+920 -684	+7,00 -7,00	3,63	29/1: Temp = 20,3 °C
				07:35				2,21	+911 -896	+7,00 -7,00	3,63	30/1: Temp = 24,3 °C
			7	10:40	15 ml	10+40+10+120+ 15 = 195 ml	Frit Cl2: 0,031 Total Cl: 0,051	2,08	+902 -895	+7,00 -7,00	3,56	30/1: Temp = 22,5 °C Ledn.evne = 643 $\mu S/cm$ pH = 6,05
				11:00		10 ml til Cl	Frit Cl2: 0,041 Total Cl: 0,080	5,06	+1100 -1160	+7,00 -7,00	5,84	30/1: Efter endt forsøg skrues op for strømmen for at undersøge Cl-dannelsen Strømforsyning: 121 V
			8	12:03	15 ml	15+40+10 = 65 ml	Frit Cl2: 0,059 Total Cl: 0,100	5,12	+1131 -1198	+7,00 -7,00	5,83	30/1: Strømforsyning: 121 V
				12:18				7,35	+1240 -1320	+7,00 -7,00	7,53	30/1: Strømforsyning: 150 V
			9	13:20	15 ml	15+35+10 = 60 ml	Frit Cl2: 0,054 Total Cl: 0,114	7,56	+1245 -1324	+7,00 -7,00	7,54	30/1: Strømforsyning: 150 V
				13:29				11,22	+1430 -1524	+7,00 -7,00	10,05	30/1: Strømforsyning: 196 V
			10	13:29	15	15+35+10 = 60 ml	Frit Cl2: 0,068 Total Cl: 0,105	12,07	+1422 -1555	+7,00 -7,00	9,99	30/1: Strømforsyning: 196 V

Bioforsøg 28/01-2003. Undersøger nedbrydningen/fjernelsen af BAM, MTBE, TCE, DNA og bakterier

*: 10 ml til BAM, 40 ml til MTBE og TCE, 10-20 ml til Cl, 20-100 ml til bakterier/DNA, 15-40 ml til pH

Fredag d. 31/1: Ved åbning af reaktoren blev der konstateret sorte (fedtede ?) udfældninger i reaktoren på alle flader (sider, bund, el-moter, elektroder) samt en svag oliefilm på væskeoverfladen.

	Prøvenr.	Vinylklorid	Diklorethylen	MTBE	Triklorethylen
		ppm	ppm	areal	ppm
t=0		0	75,2	3935	70,5
t=0	0	0	72,4	3708	79
t=1	1	0	87,8	4333	52,2
t=2	2	0	83,2	4202	33,7
t=3	3	0,2	76,8	3925	17,4
t=4	4	0	81,9	1852	6,5
t=5	5	0,01	71,4	3890	0,38
t=6	6	0	71,4	3585	0,1
t=7	7	0	74,8	2774	0,1
t=8	8	0	74,4	3004	0,1
t=9	9	0	67,3	2446	0,1
t=10	10	0	60	3438	0

GC-analyseresultater for VC, DCE, TCE og MTBE



			C-Co		
	Prøvenr.	Vinylklorid	Diklorethylen	MTBE	Triklorethylen
		ppm	ppm	areal	ppm
t=0		0	0	3935	70,5
t=0	0	0	-2,8	3708	79
t=1	1	0	12,6	4333	52,2
t=2	2	0	8	4202	33,7
t=3	3	0	1,6	3925	17,4
t=4	4	0	6,7	1852	6,5
t=5	5	0	-3,8	3890	0,38
t=6	6	0	-3,8	3585	0,1
t=7	7	0	-0,4	2774	0,1
t=8	8	0	-0,8	3004	0,1
t=9	9	0	-7,9	2446	0,1
t=10	10	0	-15,2	3438	0



Resultater af Bioforsøg d. 28-30. jan. 2003

Spiket postevand

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	E.coli kimtal	E.coli kimtal	Kimtal (R2A), 21 °	°C Kimtal (R2A), 21 °C
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsper.	bakt./ml (37°C)	bakt./ml (37°C)	bakt./ml (d. 31/1-0	3) bakt./ml (d. 31/1-03)
nr.		timer	timer	t/t _{total}	Reaktorprøve	Kontrol	Reaktorprøve	Kontrol
					E.coli		Kimtal	
0-prøve			0					
Opstart	10:35	00:00	0	0	170000	170000	128500	128500
Prøve 1	11:21	00:46	0,77	0,015	150000		140000	
Prøve 2	11:50	01:15	1,25	0,025	20000		97000	
Prøve 3	12:55	02:20	2,33	0,046	20000	220000	49500	56500
Prøve 4	14:47	04:12	4,20	0,083	14800		14900	
Prøve 5	19:40	09:05	9,08	0,18	11		82	
Prøve 6	10:38	24:03:00	24,05	0,47	1		8	
Prøve 7	10:40	48:05:00	48,08	0,95				
Prøve 8	12:03	49:28:00	49,47	0,97				
Prøve 9	13:20	50:45:00	50,75	1,0				
Prøve 10	13:29	50:54:00	50,90					

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Diklore	thylen	MTBE		Triklor	ethylen	Vinylklorid	B	AM
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsper.									
nr.		timer	timer	t/t _{total}	headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	µg/l i væsker	C/C ₀
					Diklore	thylen	MTBE		Triklor	ethylen	Vinylklorid	B	AM
0-prøve			0		75,2	1,00	3935	1,00	70,5	1,00	0		
Opstart	10:35	00:00	0	0	72,4	0,96	3708	0,94	79	1,12	0	709	1
Prøve 1	11:21	00:46	0,77	0,015	87,8	1,17	4333	1,10	52,2	0,74	0	570	0,804
Prøve 2	11:50	01:15	1,25	0,025	83,2	1,11	4202	1,07	33,7	0,48	0	495	0,698
Prøve 3	12:55	02:20	2,33	0,046	76,8	1,02	3925	1,00	17,4	0,25	0,2	383	0,540
Prøve 4	14:47	04:12	4,20	0,083	81,9	1,09	1852	0,47	6,5	0,092	0	221	0,312
Prøve 5	19:40	09:05	9,08	0,18	71,4	0,95	3890	0,99	0,38	0,0054	0,01	42	0,059
Prøve 6	10:38	24:03:00	24,05	0,47	71,4	0,95	3585	0,91	0,1	1,42E-03	0	0,446	6,29E-04
Prøve 7	10:40	48:05:00	48,08	0,95	74,8	0,99	2774	0,70	0,1	1,42E-03	0	0,054	7,62E-05
Prøve 8	12:03	49:28:00	49,47	0,97	74,4	0,99	3004	0,76	0,1	1,42E-03	0	0,02	2,82E-05
Prøve 9	13:20	50:45:00	50,75	1,0	67,3	0,89	2446	0,62	0,1	1,42E-03	0	0,02	2,82E-05
Prøve 10	13:29	50:54:00	50,90		60	0,80	3438	0,87	0	0,00E+00	0	0,046	6,49E-05

kursiv: under detektionsgrænsen



Bilag D - Resultater af klorblindforsøg (24.01.03)

Klorforsøg 24/01-2003

Dato:	24-01-2003
Forsøg:	Eksikatoreaktor i lab.
Sted:	DHI

Vandtype:	Postevand
Mængder, L:	10,5 I
Elektrodeareal, m2:	0,4 ??
Påført strøm/elektrode:	

Prøve ID	Tid	V.bortskaf	V.udtag	Konc.	Strøm	Potentiale	Periode	Spænding	Kommentarer
0	15:49	20	20	Frit Cl2: 0,081 Total Cl: i.m.	0	-310	-	-	Startprøve
1	16:18	20	10	Frit Cl2: 0,058 Total Cl: 0,100	0	-297	-	-	Startproblemer med placering af ledninger
2	16:48	20	10	Frit Cl2: 0,084 Total Cl: 0,16	1,42	+715 ? -1120	+7,00 -7,00	3,02	Strømforsyning: 63 V Lidt boblen
3	17:15	20	10	Frit Cl2: 0,078 Total Cl: 0,149	1,42		+7,00 -7,00	3,02	Strømforsyning: 63 V Lidt aktivitet
4	17:23	10	10	Frit Cl2: 0,115 Total Cl: 0,160	2,43	+1069 -1295	+7,00 -7,00	3,89	Strømforsyning: 80 V
5	17:39	10	10	Frit Cl2: 0,100 Total Cl: 0,226	2,48	+1110 -1265	+7,00 -7,00	3,87	Strømforsyning: 80 V
6	17:51	15	10	Frit Cl2: 0,164 Total Cl: 0,264	2,48	+1110 -1265	+7,00 -7,00	3,87	Strømforsyning: 80 V
-	17:51	-	·	-	4,28	+1401 -1513	+7,00 -7,00	3,93	Strømforsyning: 100 V
7	18:05	10	10	Frit Cl2: 0,157 Total Cl: 0,223	4,28	+1401 -1513	+7,00 -7,00	3,93	Strømforsyning: 100 V
8	18:14	10	10	Frit Cl2: 0,137 Total Cl: 0,226	4,28	+1401 -1513	+7,00 -7,00	3,93	Strømforsyning: 100 V
	18:18					-1800		5,85	Strømforsyning: 130 V

Resultater af klorforsøg d. 24. jan. 2003

Postevand

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgsperiode	Strømstyrke	Pote	ntiale	Konc.	Konc.	Konc./strøm	Konc./strøm	
nr.	tidspunkt	timer	А	+	-	Frit Cl2 mg/l	l otal Cl2 mg/l	Frit Cl2 mg/l/amp.	Total Cl2 mg/l/amp.	
			Strømstyrke			mg Cl ₂ /l	mg Tot-Cl/l	mg Cl ₂ /l/A	mg Tot-Cl/l/A	
Opstart	15:49	00:00	0		310	0,081	#N/A	#N/A	#N/A	
Prøve 1	16:18	00:29	0		297	0,058	0,1	#N/A	#N/A	
Prøve 2	16:48	00:59	1,42	715	1120	0,084	0,16	0,059	0,113	
Prøve 3	17:15	01:26	1,42			0,078	0,149	0,055	0,105	
Prøve 4	17:23	01:34	2,43	1069	1295	0,115	0,16	0,047	0,066	
Prøve 5	17:39	01:50	2,48	1110	1265	0,1	0,226	0,040	0,091	
Prøve 6	17:51	02:02	4,28	1110	1265	0,164	0,264	0,038	0,062	
Prøve 7	18:05	02:16	4,28	1401	1513	0,157	0,223	0,037	0,052	
Prøve 8	18:14	02:25	4,28	1401	1513	0,137	0,226	0,032	0,053	





Bilag E - Resultater af forsøg med forskellige flowhastigheder (10.03.03 og 19.03.03)

Reaktorforsøg "høj strøm", flowhastighed på 7 m3/time

Dato:	11-03-2003						
Forsøg:	Reaktor i lab						
Sted:	DHI						

igneu pa 7 mort		-
Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l
Mængder, L:	130	
Elektrodeareal, m2:	2,5	
Periode:	7 min	

Tedlarposer erstattet af kanyle + slange mellem T=1 TED og T=2 TED

Mindre utætheder. lalt mistet 2 l incl. prøveudtagning

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer
	09:33			TCE PCE		CI2 Tot CI				-87		Tilsat 27,6 ml TCE + PCE 14°C
0	10:55	15	40+30	TCE: 131 PCE. 98		< 0,03 0,078				-206		11:10:40 -> 11:25:40
	11:03	-	-	-	-	-	-	144 168	2,50 2,49	964 -723	3,84 -3,77	Strøm startet
	11:16							144 168	2,50 2,49	964 -723	3,84 -3,77	Tedlarpose tømt ~ ca. 4,8 l
1 = TED	11:36				TCE: 112 PCE: 126							Tedlarpose tømt ~ ca. 5,0 l
1	11:43	15	40	TCE: 100 PCE: 82,4		0,096		144 168	±2,37	984	±3,80	11:45:19 -> 12:00:19
	12:05	15	10			0,296 0,295		144 168	±2,37	984	±3,80	
2	12:20	15	40	PC-udfald, ingen værdier				144 168	±2,42	1002	±3,81	12:21:43 -> 12:36:43
3	12:55	15	40+10	TCE: 74 PCE: 67		0,138 0,248		144 168	±2,82	1073 -985	±3,70	12:59:25 -> 13:14:25 17°C
	13:10											Tedlar pose på
4	13:46	15	40+10	TCE: 65,1 PCE: 60,5		0,148 0,200			±2,45	1061 -981	±3,72	13:48:37 -> 14:03:37
2 = TED	13:50				TCE: 95 PCE: 128							Tedlarpose tømt ca. 4,8 l 18°C (reel temp. 23,65 °C)
5	15:36	15	40+10	TCE: 42,7 PCE: 47,6		0,099 0,184			±2,75	1023 -939	±3,69	14:42:02 -> 14:57:02 21 °C (reel temp. 26 °C)
3 = TED	16:06				TCE: 50 PCE: 92							Tedlarpose på kl. 16:06 Tedlarpose af kl. 17:15
6	17:06	15	40	TCE: 34,1 PCE: 46,0		0,114 0,184			±2,87	986 -980	±3,67	17:09:11 -> 17:24:11 22 ℃

Resultater af forsøg d. 10. marts. 2003 (høj strøm, flowhastighed på 7 m3/time)

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væs	skefase-k	oncentrationer		Gasfase-koncentrationer			
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsperiode	Triklorethyle	n (TCE)	Tetraklorethyl	en (PCE)	Triklorethyl	en (TCE)	Tetraklorethy	/len (PCE)
nr.		timer	timer	t/t _{total}	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀
						TCE		PCE		TCE		PCE
Opstart	10:55	00:00	0	0	131	1,00	98	1,00		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 1	11:43	00:48	0,80	0,13	100	0,76	82,4	0,84	112	#DIV/0!	126	#DIV/0!
Prøve 2	12:20	01:25	1,42	0,23	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 3	12:55	02:00	2,00	0,32	74	0,56	67	0,68		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 4	13:46	02:51	2,85	0,46	65,1	0,50	60,4	0,62	95	#DIV/0!	128	#DIV/0!
Prøve 5	15:36	04:41	4,68	0,76	42,7	0,33	47,6	0,49		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 6	17:06	06:11	6,18	1,00	34,1	0,26	46	0,47	50	#DIV/0!	92	#DIV/0!



Reaktorforsøg "max flow (36 HZ, 10 m3/time)"

Dato:	19-03-2003
Forsøg:	Reaktor i lab
Sted:	DHI

no/une/		_
Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l
Mængder, L:	130	
Elektrodeareal, m2:	2,5	
Periode:	7 min	

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer
	09:44			TCE PCE		CI2 Tot CI				-275		Tilsat TCE + PCE, 18°C, pumpe startet
0	10:57	15	40+50		Udgået							11:26:50 -> 11:41:50 + tedlarpose
0*	10:57	-	40		Udgået							12:14:02 -> 12:29:02
0**	10:57		40		TCE: 95,2 PCE: 69,3							
	10:57							144 169	±2,75	1159 -877	±3,85	Strøm startet + tedlarpose
1	11:23	15	40+10		Udgået	+ CL2 + Tot Cl		144 168	±2,92	1135 -910	±3,81	11:40:18 -> 11:55:18 22°C
2	12:03	15	40		TCE: 56,6 PCE: 50,3				±2,92	1133 -895	±3,75	
3	12:55	15	40+10		TCE: 42,9 PCE: 40,5	+ CL2 + Tot Cl			±3,07	1020 -901	±3,69	Tedlarpose tømt og sat på igen 28 °C
Reservoir utæ	t pga. overtryk.	. Forsøget stopp	et	•								

Resultater af forsøg d. 19. marts. 2003 (max flow, 10 m3/time)

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væs	skefase-k	oncentrationer	entrationer		Gasfase-koncentrationer			
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsperiode	Triklorethyle	n (TCE)	Tetraklorethyl	en (PCE)	Triklorethyle	en (TCE)	Tetraklorethy	/len (PCE)	
nr.		timer	timer	t/t _{total}	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀	headspace	C/C ₀	
						TCE		PCE		TCE		PCE	
0**	10:57	00:00	0	0	95,2	1,00	69,3	1,00		#DIV/0!		#DIV/0!	
Prøve 1	11:23	00:26	0,43	0,22	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A		#DIV/0!		#DIV/0!	
Prøve 2	12:03	01:06	1,10	0,56	56,6	0,59	50,3	0,73		#DIV/0!		#DIV/0!	
Prøve 2*	12:03	01:06	1,10	0,56	59,5	0,63	49	0,71		#DIV/0!		#DIV/0!	
Prøve 3	12:55	01:58	1,97	1,00	48	0,50	43,9	0,63		#DIV/0!		#DIV/0!	
Prøve 3*	12:55	01:58	1,97	1,00	42,9	0,45	40,5	0,58		#DIV/0!		#DIV/0!	



Bilag F - Resultater af forsøg med dobbelt elektrodeafstand (25.03.03)

Reaktorforsøg "dobbelt elektrodeafstand"

Dato:	25-03-2003
Forsøg:	Reaktor i lab
Sted:	DHI

Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l
Mængder, L:	138	
Elektrodeareal, m2:	1,25	
Periode:	7 min	

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer
				TCE PCE		CI2 Tot CI						
	09:35											Tilsat TCE + PCE, 18°C, pumpe startet, tedlarpose på
0	12:00	20	40	TCE: 113 PCE: 116						-229		
0*	12:00		40+20									strøm startet (anvender kun én strømforsyning) 17°C
	12:10							147	± 3,1	+932 -943	± 4,87	
1	12:47	15	40	TCE: 58 PCE: 78		0,121 0,197		147	± 3,35	+939 -943	± 4,87	25 °C
1*	12:49		40+10	TCE: 69 PCE: 89				147	± 3,35	+939 -943	± 4,87	
2	13:29	15	40	TCE: 65 PCE: 122		0,075 0,124		147		+938		
2*	13:30		40+10	TCE: 72 PCE: 101				147				26 °C
	13:42							147	± 3,40	+941 -780	± 4,85	
3	14:20	15	40	TCE: 31 PCE: 67				147		+920 -647		28 °C
3*	14:21		40	TCE: 36 PCE: 78				147		+920 -647	± 4,81	29 °C
4	15:25	15	40	TCE: 30 PCE: 81				147	± 3,46	+947 -551	± 4,79	
4*	15:27		40	TCE: 27 PCE: 71				147				31 °C
	16:01			TCE: 50,5 PCE: 149				147	± 3,75	+943 -496	± 4,72	
				TCE: 47 PCE: 139								

Resultater af forsøg d. 25. marts. 2003 (dobbelt elektrodeafstand)

Prøve	Prøvetagn	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væ	skefase-k	oncentration	er
	ings-	periode	periode	rsøgsperio	Triklorethyl ppm ı	en (TCE)	Tetrakloreth ppm ı	ylen (PCE)
					headspac		headspac	
nr.		timer	timer	t/t _{total}	е	C/C ₀	е	C/C ₀
						TCE		PCE
Prøve 0	12:00	00:00	0	0,00	113	1,00	116	1,00
Prøve 0*	12:00	00:00	0	0,00	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Prøve 1	12:47	00:47	0,78	0,23	58	0,51	78	0,67
Prøve 1*	12:49	00:49	0,82	0,24	69	0,61	89	0,77
Prøve 2	13:29	01:29	1,48	0,43	65	0,58	122	1,05
Prøve 2*	13:30	01:30	1,50	0,43	72	0,64	101	0,87
Prøve 3	14:20	02:20	2,33	0,68	31	0,27	67	0,58
Prøve 3*	14:21	02:21	2,35	0,68	36	0,32	78	0,67
Prøve 4	15:25	03:25	3,42	0,99	30	0,27	81	0,70
Prøve 4*	15:27	03:27	3,45	1,00	27	0,24	71	0,61
	16:01	04:01	4,02		50,5	0,45	149	1,28
	16:01	04:01	4,02		47	0,42	139	1,20



Bilag G - Resultater af forsøg uden fordelingsplade i bunden af reaktorenheden (06.05.03)

Reaktorrorsøg uden fordelingsplade - max now - alle elektroder	Reaktorforsøg	"uden f	fordelingsplade	e - max flow	 alle elektroder"
--	---------------	---------	-----------------	--------------	--------------------------------------

Dato:	06-05-2003			
Forsøg:	Reaktor i lab			
Sted:	DHI			

e - max flow - a	lie elektro	der
Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l
Mængder, L:	138	Lille utæthed i reservoir. Mister 2- 3 liter i løbet af forsøget.
Elektrodeareal, m2:	2,5	Max flow = 35,7 Hz
Periode:	7 min	Grevevandet er afhentet d. 10/4-2003

Anvender begge strømforsyninger

Høj strøm

Udtager start- og slutprøve til tox-test

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer
				TCE PCE		CI2 Tot CI						
	09:15											Tilsat TCE + PCE, 20°C, pumpe startet
	10:27											Udtager 3 I prøve til tox-test
0	10:53	15	30							-018		
0*	10:55		30+20									
	10:58							148 (gl.) 172 (ny)	+3,69 -3,70	+1103 -954	+3,65 -4,06	strøm startet, temp. 23 °C, tedlarpose på
	11:32							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose fuld (12 l). Ny tedlarpose på.
	11:41							148 (gl.) 172 (ny)	+3,696 -4,22	+1109 -936	+3,58 -3,74	
1	11:46	15	30					148 (gl.) 172 (ny)				
1*	11:49		30+10			Cl2 < 0,1 Tot-Cl > 0,1		148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose tømt ca. 6 l
	12:36							148 (gl.) 172 (ny)	+3,59 -4,14	+1080 -930	+3,58 -4,06	Temp. = 25 °C. Tedlarpose tømt ca. 12 l.
2	12:44	15	30					148 (gl.) 172 (ny)				
2*	12:45		30					148 (gl.) 172 (ny)				

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer
	13:04							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose tømt ca. 12 l.
3	13:19	15	30					148 (gl.) 172 (ny)	+4,27 -4,21	+1021 -962	+3,63	
3*	13:21		30					148 (gl.) 172 (ny)				Temp. 28 °C
	13:35							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose tømt ca. 12 l.
	14:01							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose tømt ca. 12 l.
	14:31							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose tømt ca. 12 l.
4	14:35	15	30					148 (gl.) 172 (ny)				
4*	14:36		30					148 (gl.) 172 (ny)	+4,33 -4,29	+965 -994	+3,62 -3,59	Ingen tedlarpose, temp. 30 °C
5	16:42	10	30			Cl2 < 0,1 Tot-Cl < 0,1		148 (gl.) 172 (ny)	+4,48 -4,49	+968 -1047	+3,68 -3,63	Temp. 32 °C
5*	16:43		30					148 (gl.) 172 (ny)				
07-05-2003	10:15							148 (gl.) 172 (ny)				Tedlarpose på. Temp. 36 °C
6	10:17	15	40					148 (gl.) 172 (ny)				
6*	10:20		40					148 (gl.) 172 (ny)	+4,335 -4,35	+997 -1096	+3,61 -3,58	pH i vandet = 7
	11:00											Tedlarpose af - ca. 11 I.
						Forsøg	et slut, slukket for s	trømmen				

Reaktorforsøg d. 6/5-03 "uden fordelingsplade - max flow - alle elektroder"

Spiket vand fra Greve

Prøve	Prøvetagnin	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væ	skefase-k	concentration	er			Gasfase-kon	centratione	ər	
	gs-tidspunkt	periode	periode	rsøgsperio	Triklorethyl	en (TCE)	Tetrakloreth	/len (PCE)	Triklorethyle ppm i	en (TCE)	Tetrakloreth ppm ı	ylen (PCE	Diklorethyle ppm ı	en (DCE)
									headspac		headspac		headspac	
nr.		timer	timer	t/t _{total}	Areal TCE	C/C ₀	Areal PCE	C/C ₀	е	C/C ₀	е	C/C ₀	е	C/C ₀
						TCE		PCE		TCE		PCE		DCE
Prøve 0	10:53	00:00	0	0,00	5330	1,00	6020	1,00						
Prøve 0*	10:55	00:02	0	0,00	4919	0,92	5594	0,93						
Prøve 1	11:46	00:53	0,88	0,04	3802	0,71	5059	0,84	308		384			
Prøve 1*	11:49	00:56	0,93	0,04	3401	0,64	4377	0,73						
Prøve 2	12:44	01:51	1,85	0,08	2816	0,53	3996	0,66						
Prøve 2*	12:45	01:52	1,87	0,08	2759	0,52	3972	0,66						
Prøve 3	13:19	02:26	2,43	0,10	2319	0,44	3556	0,59						
Prøve 3*	13:21	02:28	2,47	0,11	2088	0,39	3162	0,53						
Prøve 4	14:35	03:42	3,70	0,16	1499	0,28	2567	0,43						
Prøve 4*	14:36	03:43	3,72	0,16	1204	0,23	2190	0,36						
Prøve 5	16:42	05:49	5,82	0,25	669	0,13	1402	0,23						
Prøve 5*	16:43	05:50	5,83	0,25	630	0,12	1299	0,22						
Prøve 6	5-7-03 10:17	23:24	23,40	1,00	14,3	0,003	122	0,02						
Prøve 6*	5-7-03 10:20	23:27	23,45	1,00	15,1	0,003	122	0,02	8,9		32,4			
		########												

Gennemsnitlig TCE-væskekonc ved en antaget startkonc. på 5 mg/l Gennemsnitlig PCE-væskekonc ved en antaget startkonc. på 5 mg/l 2,11

2,58



Reaktorforsøg d. 6/5-03 "uden fordelingsplade - max flow - alle elektroder" Estimering af strippet mængde Spiket vand fra Greve

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Forsøgsperiode omregnet til		Gasfase-kor	ncentrationer		
	tidspunkt	periode	periode	produceret gasmængde*		Triklorethy	/len (TCE)	Tetra	klorethylen (PCE)
							Estimeret strippet		
					ppm i	mg/m3 i	mængde TCE		mg/m3 i
nr.		timer	timer	m3	headspace	headspace	mg	ppm i headspace	headspace
						TCE	TCE		PCE
Prøve 0	10:53	00:00	0	0,00					
Prøve 0*	10:55	00:02	0	0,00					
Prøve 1	11:46	00:53	0,88	0,02	308	1655,26		384	2603,98
Prøve 1*	11:49	00:56	0,93	0,02					
Prøve 2	12:44	01:51	1,85	0,04					
Prøve 2*	12:45	01:52	1,87	0,04					
Prøve 3	13:19	02:26	2,43	0,05					
Prøve 3*	13:21	02:28	2,47	0,05					
Prøve 4	14:35	03:42	3,70	0,07					
Prøve 4*	14:36	03:43	3,72	0,07					
Prøve 5	16:42	05:49	5,82	0,12					
Prøve 5*	16:43	05:50	5,83	0,12					
Prøve 6	5-7-03 10:17	23:24	23,40	0,47					
Prøve 6*	5-7-03 10:20	23:27	23,45	0,47	8,9	47,83		32,4	219,71
		########					236		
*:Antaget g	gasproduktion: 201/1	time i 23 tim	er				Strippet mængde er	Molekylevægte:	
Vol. fjerne	t ved prøvetagning:	0,57 l					estimeret ud fra	M(TCE) = 131,4 g/mol	
Gns. væsk	kekonc. sættes til: 2	2,11 mg TCE	/l og 2,58 m	g PCE/L			bestemmelse af	M(PCE) = 165,8 g/mol	

arealet under



TCE-nedbrudt	435,8	%
TCE-strippet	236,0	65
TCE-fjernet ved prøvetagning	1,20	35
TCE-tilbage i vandfasen	2,0	0
TCE ved start	675,0	0
PCE-nedbrudt	176,1	%
PCE-strippet	484,0	26
PCE-fjernet ved prøvetagning	1,47	72
PCE-tilbage i vandfasen	13,4	0
PCE ved start	675,0	2

Bilag H - Resultater af forsøg med dobbelt elektrodeafstand og helt rengjorte elektroder. Anvendt til opstilling af massebalancer (23.04.03)

Reaktorforsøg "dobbelt elektrodeafstand - rengjorte elektroder". Opstilling af massebalancer

Dato:	23-04-2003
Forsøg:	Reaktor i lab
Sted:	DHI

Tid

ml

Prøve ID

Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket me
Mængder, L:	138	
Elektrodeareal, m2:	1,25	
Periode:	7 min	

ed 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l Lille utæthed i reservoir. Mister 2-3 liter i løbet af forsøget. Max flow = 35,7 Hz

Grevevandet er afhentet d. 10/4-2003

V.bortskaf V.udtag Konc. Konc. pH Ledningsevne Strøm-Strøm Potentiale Spænding Kommentarer Klor position ml væske gas TCE CI2 PCE Tot CI

	09:04							-265		Tilsat TCE + PCE, 20°C, pumpe startet
0	10:27	15	30					-270		strøm startet (anvender kun én strømforsyning), tedlarpose (12 l) på
0*			30					-270		
	10:33					147	+2,55 -2,92	+1168 -1020	+4,33 -4,09	
						147				
1	11:09	15	30		ca. 0,1 mg Cl2	147	+2,82 -3,32	+1124 -972	+4,37 -4,11	
1*	11:12		30			147	+2,82 -3,32	+1124 -972	+4,37 -4,11	
2	11:57	15	30			147	+3,13 -3,47	+1070 -835	+4,46 -4,17	
2*	11:59	15	30			147	+3,13 -3,47	+1070 -835	+4,46 -4,17	
3	13:26	15	30		< 0,1 mg Cl2	147	+3,26 -3,39	+981 -627	+3,97 -3,45	Ny tedlarpose på (12 l)
4	14:15	15	30			147	+3,36 -3,48	+952 -665	+4,10 -4,35	
5	15:20	15	30		< 0,1 mg Cl2	147	+3,36 -3,56	+938 -689	+4,15 -4,41	Tedlarpose afmonteret
5*	15:21		30			147	+3,36 -3,56	+938 -689	+4,15 -4,41	Slut temp. 32,7 °C
										l alt opsamlet ca. 24 l gas

Resultater af forsøg d. 23. april 2003 (dobbelt elektrodeafstand - rengjorte elektroder). Opstilling af massebalancer.

ings-	periode	periode	forsøgsperiode	Triklorethyle	n (TCE)	Tetraklorethy		T 11 1 1 1					
					· · ·	renakiorenty	en (PCE)) Triklorethylen (TCE)		Tetraklorethylen (PCE		Diklorethylen (DCE)	
	timer	timer	t/t _{total}	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀
					TCE		PCE		TCE		PCE		DCE
10:27	00:00	0	0,00	7130	1,00	7412	1,00						
10:28	00:01	0	0,00	6457	0,91	6556	0,88						
11:09	00:42	0,70	0,14	4711	0,66	5956	0,80						
11:12	00:45	0,75	0,15	4268	0,60	5352	0,72						
11:57	01:30	1,50	0,31	3004	0,42	5075	0,68						
11:59	01:32	1,53	0,31	2887	0,40	4818	0,65						
13:26	02:59	2,98	0,61	1823	0,26	3921	0,53	6236		11705		26,6	
14:15	03:48	3,80	0,78	1251	0,18	3017	0,41						
15:20	04:53	4,88	1,00	972	0,14	2777	0,37						
15:21	04:54	4,90	1,00	911	0,13	2535	0,34	4473		13154		52,9	
	#########												
	10:27 10:28 11:09 11:12 11:57 11:59 13:26 14:15 15:20 15:21	timer 10:27 00:00 10:28 00:01 11:09 00:42 11:12 00:45 11:57 01:30 11:59 01:32 13:26 02:59 14:15 03:48 15:20 04:53 15:21 04:54 ###################################	timer timer 10:27 00:00 0 10:28 00:01 0 11:09 00:42 0,70 11:12 00:45 0,75 11:57 01:30 1,50 11:59 01:32 1,53 13:26 02:59 2,98 14:15 03:48 3,80 15:20 04:53 4,88 15:21 04:54 4,90 ####################################	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $



Deregning of mongole stof	dor fordomnor/otrinnoo undo	r for a gast of 22 april 2002	(dabbalt alaktradaatatand	rongianto alaktrodar)
beregning al mændde stor.	der fordamber/stribbes unde	r iorsødel d. 23. adrii 2003 (looppell elektrodealstand -	renalorie elektroaen.

Spiket vand fra Greve

Prøve	Væskefase-ko	ncentratic	ner					
	Triklorethyle	en (TCE)						
nr.	ppm i headspace	C/C ₀	Anslået væskekoncentration (mg/l)	Anslået luftkonc. ved ligevægt (mg/l)	Målt gaskonc. i tedlarposer ppm	Anslået koncentration i tedlarposerne (mg/l)	Total stofmængde i vandet mg	Total stofmængde strippet til gasfasen mg
		TCE						
Prøve 0	7130	1,00	5,00	1,95				
Prøve 0*	6457	0,91	4,53	1,77			Start	
Prøve 1	4711	0,66	3,30	1,29			690	
Prøve 1*	4268	0,60	2,99	1,17				
Prøve 2	3004	0,42	2,11	0,82				
Prøve 2*	2887	0,40	2,02	0,79				
Prøve 3	1823	0,26	1,28	0,50	6236	1,87		27,13
Prøve 4	1251	0,18	0,88	0,34				
Prøve 5	972	0,14	0,68	0,27			Slut	
Prøve 5*	911	0,13	0,64	0,25	4473	1,34	87,91	19,52
			2,34					46,65

 $K_{H}(TCE) = 0.39$

 $C_{luft} = K_{H}^{*}C_{vand}$





554,5

TCE-nedbrudt

 $K_{H}(PCE) = 0,72$

Beregning af mængde stof, der fordamper/strippes under forsøget d. 23. april 2003 (dobbelt elektrodeafstand - rengjorte elektroder)

Prøve	Væskefase-ko	ncentratio	ner							
	Tetraklorethyl	en (PCE)							PCE	
nr.	ppm i headspace	C/C ₀	Anslået væskekoncentration (mg/l)	Anslået luftkonc. ved ligevægt (mg/l)	Målt gaskonc. i tedlarposer ppm	Anslået koncentration i tedlarposerne (mg/l)	Total stofmængde i vandet mg	Total stofmængde strippet til gasfasen mg	ppm i headspace	C/C ₀
		PCE				· · · ·				PCE
Prøve 0	7412	1,00	5,00	3,60					7412	1,00
Prøve 0*	6556	0,88	4,42	3,18			Start		6556	0,88
Prøve 1	5956	0,80	4,02	2,89			690		5956	0,80
Prøve 1*	5352	0,72	3,61	2,60					5352	0,72
Prøve 2	5075	0,68	3,42	2,46					5075	0,68
Prøve 2*	4818	0,65	3,25	2,34					4818	0,65
Prøve 3	3921	0,53	2,65	1,90	11705	5,85		84,86	3921	0,53
Prøve 4	3017	0,41	2,04	1,47					3017	0,41
Prøve 5	2777	0,37	1,87	1,35			Slut		2777	0,37
Prøve 5*	2535	0,34	1,71	1,23	13154	6,58	235,30	95,37	2535	0,34
			3,20					180,23		
$K_{H}(TCE) =$	0,39							PCE	%	
K _H (PCE) =	0,72						Nedbrudt	273.2	40	
,							Strippet	180.2	26	
$C_{i,a} = K_{i} * C$						13	0 Fiernet ved prøvetagning	1.30	0.19	
	vand					1,0	Tilbage i vandfasen	235,3	34	
	Forhold mell	em målt askonce	ppm i headspace o entration for PCE	g anslået			Massebalance for PCE			
(I/Gm) u	4,00		y = 0,0005x - 4E-15 $R^2 = 1$	•		34%	40%			
Anslået	2,00	***	A WAR	Linear			40.70	Fjernet ved prøvetagping		
gaskor	0,00					0%		□Tilbage i vandfasen		
	0 2	000 Målt ppr	4000 6000 n i headspace	8000		269	%			

Bilag I - Registreret potentiale i stabilitetsforsøg i felten


Bilag J - Analyserapporter, langtidsforsøg i felten



Journal nr.: G204-03738

Side 1 af 1 14.05.2004 NW Direkte telefon til laboratoriet

oriet:79 24 72 04

AnalyCen **a**

A/S AnalyCen CVR nr. 17 14 86 72

Vesterballevej 4 . DK-7000 Fredericia Tlf. (+45) 75 94 50 30, fax (+45) 75 94 50 37

www.analycen.dk

Undersøgelse af Vand

		Kunde sagnr: Prøve modtaget: Analyse påbegyndt: Analyse afsluttet:	240607 29.04.2004 19:00 29.04.2004 14.05.2004			
Løbenummer: Prøve ID:			01 F	02 E		

Undersøgelser	Metode	CV%	DL	Enhed	Res	sultater	
pH	DS 287	1		-	7,1	7,2	
Konduktivitet	DS/EN 27888	2	1,0	mS/m	141	142	
Natrium, filtreret	KD.25	2	0,2	mg/l	68	68	
Chlorid, filtreret	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5	mg/l	160	160	
Hydrogencarbonat, fil	DS 253	1	1	mg/l	450	440	
Sulfat, filtreret	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5	mg/l	120	120	
Nitrat, filtreret	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5	mg/l	18	18	
Nitrit, filtreret	DS 222	4	0,001	mg/l	0,003	0,006	
Phosphor, filtreret	DS 292	3	0,005	mg/l	0,011	0,012	
Calcium, filtreret	KD.25	2 .	0,1	mg/l	190	190	
Magnesium, filtreret	KD.25	2	0,1	mg/l	34	33	
Kalium, filtreret	KD.25	3	0,12	mg/l	5,4	5,5	
Jern	DS 219	3	0,010	mg/l	<0,010	<0,010	
Mangan, filtreret	DS/ISO 17294-2/KM.28	5	0,001	mg/l	0,004	0,004	
Aggressiv kuldioxid	DS 236	2	2	mg/l	<2	<2	
Opløst ilt	DS 2206	8	0,2	mg/l	1,5	2,9	
NVOC, ikke-flyg.org.C	DS/EN 1484:1997	5	2 0,1	mg/l	6,5	4,7	

Med venlig hilsen N Kobe civ.ing. Niels Weibel

Rambøll

Teknikerbyen 31 2830 Virum

Att: Klaus Frelling Andersen

CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse

Analyserapporten vedrorer kun det provede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed.

Bilag K - Analyserapporter, batchforsøg i felten

		(會	DANAK Reg. nr. 343	An	alyCen	a
Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen		Jo G2	urnal n 203-12	ır.: 330	π	CVR r Vesterballevej 4 . DK-7 f. (+45) 75 94 50 30, fax (+4	A/S AnalyCen nr. 17 14 86 72 000 Fredericia 5) 75 94 50 37
		Si 04. Dire	Side 1 af 2 04.12.2003 NW Direkte telefon til laboratoriet:79 24 72 04		Undersøgelse af Va		
		Ku M Pr An An	unde sa unde sa ærknin øve mo nalyse p nalyse a	agnr: agnavn: ng: odtaget: påbegyndt: afsluttet:	240607 Elektrol minutte 19.11.20 20.11.20 04.12.20	kemisk reaktor r 003 19:30 003 003	
.øbenummer: Prøve ID:					01 0	02 75	03 135
Undersøgelser	Metode	CV%	DL	Enhed		Resultater	
Chloroform 1,1,1-trichlorethan Fetrachlormethan	KG.56 KG.56		0,02 0,02	μg/1 μg/1 μg/1	2,6 0,023 <0.02	2,8 0,021 <0.02	3,0 <0,02 <0.02
1 vu uviniviillettidit	BALLOU		0,02	MB/1	-0,02	-0,02	~0,02

I

CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse

Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed.





A/S AnalyCen CVR nr. 17 14 86 72

www.analycen.dk

CERTONO 17 A-Th 20021103

Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum

Att: Charlotte Nielsen

Journal nr.: G203-12330 Side 2 af 2 04.12.2003 NW Direkte telefon til laboratoriet.79 24 72 04

Undersøgelse af Vand

Vesterballevej 4 . DK-7000 Fredericia Tlf. (+45) 75 94 50 30, fax (+45) 75 94 50 37

	Kunde sagnr: Kunde sagnavn: Mærkning:	240607 Elektrokemisk reaktor minutter
Løbenummer: Prøve ID:		04 195

Undersøgelser	Metode	CV%	DL	Enhed	Resultater	
Chloroform	KG.56		0,02	μg/l	3,3	
1,1,1-trichlorethan	KG.56		0,02	µg/l	<0,02	
Tetrachlormethan	KG.56		0,02	μg/l	<0,02	
Trichlorethylen	KG.56		0,02	μg/l	23	
Tetrachlorethylen	KG.56		0.02	u@/]	590	

GC-analyser er udført på vandfasen over sedimenteret prøve.

Med venlig hilsen NN 0 civ.ing. Niels Weibel

CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse

Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed.

	PANAK Reg. nr. 343	Ana	lyCen	a
Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen	Journal nr.: G204-03983 Side 1 af 2 14.05.2004 HSB Direkte telefon til laboratoriet:79 24 72 08	۳ ۲۱۴. (+45 Un	CVR nr. cvr nr. esterballevej 4 . DK-700) 75 94 50 30, fax (+45) www. dersøgelse	S AnalyCen 17 14 86 72 0 Fredericia 75 94 50 37 analycen.dk af Vand
	Kunde sagnr: Prøve modtaget: Analyse påbegyndt: Analyse afsluttet:	240607 06.05.200 07.05.200 14.05.200	04 21:20 04 04	
Løbenummer: Prøve ID:		01 T0	02 T30	03 T60

Undersøgelser	Metode	CV%	DL	Enhed		Resultater	
Trichlorethylen	KG.56		0,02	μg/l	18	18	16
Tetrachlorethylen KG.56		0,02	μg/l	. 340	350	340	

CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse

Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed.

CERTION 11 A 731 20021 105

1			de la	DANAK Reg. nr. 343	Ana	lyCen (a
Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen		Jo G S I ⁴ Di	ournal 1 204-03 ide 2 af 1.05.200 rekte telefon	nr.: 983 ? 2 4 HSB til laboratoriet.79 24 ?	TH. (+4 208 240607	A/S & CVR nr. 17 Vesterballevej 4 . DK-7000 F 5) 75 94 50 30, fax (+45) 75 www.ani idersøgelse a t	inalyCen 14 86 72 redericia 94 50 37 alycen.dk f Vand
Løbenummer: Prøve ID:				-gm -	04 T120	05 T200	
Undersøgelser Trichlorethylen	Metode KG.56	CV%	DL 0,02	Enhed µg/l	Rest 15	ltater 15	

GC-analyser er udført på vandfasen over sedimenteret prøve.

Med venlig hilsen H. Barrow cand. scient. Hanne Sofie Boysen CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed. increa

		會 [DANAK Reg. nr. 343	Ar	nalyCen	3
Ramboll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen		Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen Kunde sagnr: Kunde sagnavn: Prøve modtaget: Analyse afsluttet:		4/5 Analy CVR m: 17 14 8 Vesterballevej 4. DK.7000 Frede Tifl. (+45) 75 94 50 30, fax (+45) 75 94 5 www.analyce		
				Undersøgelse af Var 240607 Håndværkerb.15 25.05.2004 02.06.2004 02.06.2004		r van
Løbenummer: Prøve ID:				01 T0	02 T30	Te
Undersøgelser	Metode	CV% DL	Enhed		Resultater	
Trichlorethylen Tetrachlorethylen	KG.56 KG.56	0.02	μg/l μg/l	420 140	390 140	31
		CV%:Máleusikk	rthed DL: Detektionsurren	8		

	DANAK Reg. nr. 343	AnalyCen 省
Rambøll Teknikerbyen 31 2830 Virum Att: Charlotte Nielsen	Journal nr.: G204-04437 Side 2 af 2 02.06.2004 KBN Direkte telefon til laboratorit?9 24 72 07	Ars AnalyCe CRF mr. 17 14 807 Vesterballevej 4 . DK-7000 Predenic Til. (+45) 75 94 50 30, fax (+45) 75 94 50 3 www.analycen.d Undersøgelse af Vanc
	Kunde sagnr: Kunde sagnavn:	240607 Håndværkerb.15
Løbenummer: Prøve ID:		04 05 T120 T200

Undersøgelser	Metode	CV%	DL	Enhed	Resul	tater	
Trichlorethylen	KG.56		0,02	µg/1	290	230	
Tetrachlorethylen	KG.56		0,02	μg/1	130	120	

GC-analyser er udført på vandfasen over sedimenteret prøve.

Med venlig hilsen

kemiing. Kristina Bolbro Nielsen

CV%:Måleusikkerhed DL: Detektionsgrænse

Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne. Analyserapporten må ikke gengives undtagen i sin helhed.

Bilag L - Resultater af forsøg i laboratorieskalareaktor med og uden anvendelse af ultralyd (26.03.03 og 17.06.03)

Eksikatorforsøg "Grevevand i stor eksikator" - Uden ultralyd

Dato:	26-03-2003
Forsøg:	Stor eksikator i lab
Sted:	DHI

		-
Vandtype:	Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/l og 5 mg PCE/l
Mængder, L:	130	
Elektrodeareal, m2:	0,16	
Periode:	7 min	

Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm amp	Potentiale	Spænding V	Kommentarer
	09:50			TCE PCE		Cl2 Tot Cl				-248		Tilsat TCE + PCE, pumpe/omrøring startet
0	10:00	15	40									
0*	10:00		40									
	10:20							93	±3,93	+1220 -1070	±3,91	Strøm startet
	10:36							85	±3,42	+1173 -890	±3,57	
	10:44							93				
1	10:58	15	40			0,071 0,141		93	±3,81	+1228 -940	±3,78	
1*	10:59		40					93	±3,81	+1228 -940	±3,78	
2	11:56	15	40					93	±3,97	+1245 -883	±3,76	
2*	11:59		40					93	±3,97	+1245 -883	±3,76	
3	13:14	15	40					93	±3,81	+1093 -883	±3,67	
3*	13:14		40+10					93	±3,81	+1093 -883	±3,67	(amp = -4,23)
4	15:40	15	40					93	±4,28	+1076 -988	±3,78	
4*	15:40		40+10			0,065 0,062		93				

Resultater af forsøg d. 26. marts. 2003 (Grevevand - stor eksikator - uden ultralyd)

Spiket vand fra Greve

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væs	skefase-ko	oncentratione	Gasfase-koncentrationer				
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsperiode	Triklorethyle	Triklorethylen (TCE)		Tetraklorethylen (PCE)		Triklorethylen (TCE)		len (PCE)
nr.		timer	timer	t/t _{total}	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀
					TCE	E uden ult	ralyd PC	E uden ultr	alyd	TCE		PCE
Prøve 0	10:00	00:00	0	0,00	111	1,00	81	1,00				
Prøve 0*	10:00	00:00	0	0,00	111	1,00	82	1,01		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 1	10:58	00:58	0,97	0,17	68	0,61	61	0,75		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 1*	10:59	00:59	0,98	0,17	69	0,62	60	0,74				
Prøve 2	11:56	01:56	1,93	0,34	54	0,49	55	0,68		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 2*	11:59	01:59	1,98	0,35	41	0,37	47	0,58		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 3	13:14	03:14	3,23	0,57	29	0,26	43	0,53		#DIV/0!		#DIV/0!
Prøve 3*	13:14	03:14	3,23	0,57	26	0,23	37	0,46				
Prøve 4	15:40	05:40	5,67	1,00	6	0,05	19	0,23				
Prøve 4*	15:40	05:40	5,67	1,00	5	0,05	19	0,23		#DIV/0!		#DIV/0!



Eksikatorforsøg - "Anvendelse af ultralyd"

Dato:	17-06	6-2003	Vandtype:				Grundvand (Greve)	Spiket med 5 mg TCE/I og 5 mg PCE/I			Anvender kun den ene strømforsyning		
Forsøg:	Stor eks	ikator i lab			Mængder, L:		ca. 11				Anvender lav strøm i starten. Sættes så der lige akkurat begynder at ske bobbeldannelse		
Sted:	C	Н			Elektrodearea	l, m2:	0,16	1					
			-		Periode:		7 min	Grevevandet er d. 10/04-2003	afhentet				
Prøve ID	Tid	V.bortskaf ml	V.udtag ml	Konc. væske	Konc. gas	Klor	pH Ledningsevne	Strøm- position	Strøm	Potentiale	Spænding	Kommentarer	
				TCE PCE		Cl2 Tot Cl							
	10:28									-259		Tilsat TCE + PCE, 20°C, pumpe startet, tedlarpose på	
0, 0*	11:28	15	2x30							-164		Udtager startprøve	
	11:31 - 11:45							69	+ 1,67	+1117 -1200	± 2,95	Strøm startet	
	11:49							55				Strøm afbrudt	
	12:05							55	+ 1,56 - 1,11	+1336 -66	+2,15 -2,18	Strøm + ultralyd startet - strøm sat lige ved begyndende bobbeldannelse Ultralyd => større bobler end normalt	
1	12:23	15	30					55					
2	13:02	15	30					55	+ 1,29 - 1,29	+1233 -140	+2,16 -2,25		
3	13:48	15	30					55	± 1,39	+1227 -0,14	± 2,09		
4	14:39	15	30					55	± 1,82	+1225 -0,14	± 2,08		
5	15:09	15	30					55	± 1,85	+1231 -0,39	± 2,09		
	15:11							75	± 3,13	+1260 -262	± 3,1	Strøm øget, mere bobbeldannelse	
6	15:38	15	30					75	± 3,25	+1234 -270	± 3,16		
7	15:55	15	30					75	± 3,19	+1303 -51	± 3,14		
8	16:39	15	30					75	± 2,86	+889 -35	± 3,05		
9	17:21	15	30					75	± 2,79	+852 -464	± 3,16	Sluttemp. 40,1 °C	
						Forsøget s	slut, slukket for strø	m og ultralyd					

Eksikatorforsøg d. 17/6-03 "Anvendelse af ultralyd"

Spiket vand fra Greve

Prøve	Prøvetagnings-	Forsøgs-	Forsøgs-	Relativ	Væskefase-koncentrationer							Gasfase-koncentrati			
	tidspunkt	periode	periode	forsøgsperiode	Triklorethyle	en (TCE)	Tetraklorethy	len (PCE)	CIS-diklo	rethylen	Triklorethyle	en (TCE)	Tetraklorethylen (PCE)		
nr.		timer	timer	t/t _{total}	Areal TCE	C/C ₀	Areal PCE	C/C ₀	Areal cis- DCE	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	ppm i headspace	C/C ₀	
					TCE	E med ultra	alyd PCI	E med ultral	yd	cis-DCE		TCE		PCE	
Prøve 0	11:28	00:00	0	0,00	51554	1,04	112100	1,04	116,00						
Prøve 0*	11:28	00:00	0	0,00	47248	0,96	102704	0,96	114,00						
Prøve 1	12:23	00:55	0,58	0,11	21846	0,44	78680	0,73	75,80						
Prøve 2	13:02	01:34	1,23	0,22	8326	0,17	53245	0,50	71,30						
Prøve 3	13:48	02:20	2,00	0,36	2186	0,04	25987	0,24	72,30						
Prøve 4	14:39	03:11	2,85	0,51	705	0,01	15428	0,14	74,40						
Prøve 5	15:09	03:41	3,35	0,60	425	0,01	12124	0,11	78,80						
Højere strø	m		#N/A			#N/A		#N/A							
Prøve 6	15:38	04:10	3,83	0,69	258	0,01	9105	0,08	66,70						
Prøve 7	15:55	04:27	4,12	0,74	190	0,00	6942	0,06	64,00						
Prøve 8	16:39	05:11	4,85	0,87	114	0,00	5004	0,05	42,60						
Prøve 9	17:21	05:53	5,55	1,00	97,2	0,00	4952	0,05	39,90						

Fratrukket 20 minutter fra prøve 1-9 pga. kort strømafbrydelse mellem prøve

1,22 Gns. TCE-væskekonc ved en antaget startkonc. på 5 mg/l 1,80 Gns. PCE-væskekonc ved en antaget startkonc. på 5 mg/l

Eksikatorforsøg, 17. juni 2003, Anvendelse af ultralyd, Relativ fjernelse af TCE og PCE

Alle resultater er inkluderet (lav + høj strøm)

Kun resultater med lav strøm er inkluderet





Kun ultralydsresultater ved lav strøm er inkluderet