

Miljøprojekt Nr. 735 2003
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Kemisk/biologisk filter til rensning af vand forurenet med klorerede opløsningsmidler

Erik G. Søgaard
Aalborg Universitet Esbjerg, Institut for Kemi og Anvendt
Ingeniørvidenskab

Steen Ravn Christensen,
Carl Bro A/S

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

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

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

Indhold

INDHOLD	3
FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSION	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
2 TEORI	13
2.1 KEMISK NEDBRYDNING AF KLOREREDE ETHENER	13
2.2 BIOLOGISK NEDBRYDNING AF KLOREREDE ETHENER	14
2.3 KOMBINERET KEMISK OG BIOLOGISK NEDBRYDNING	15
3 FORSØGSBESKRIVELSE	17
3.1 OPBYGNING AF REAKTORER	17
3.2 INSTRUMENTERING OG VANDTILFØRSEL	18
3.3 BESKRIVELSE AF DE ENKELTE REAKTORER	18
3.4 PRØVETAGNING	22
3.5 EH, PH OG ILMÅLINGER	23
3.6 LABORATORIEANALYSER	23
4 RESULTATER	25
5 DISKUSSION	29
5.1 PERMEABILITET OG FLOW	29
5.2 NEDBRYDNING AF KLOREREDE ETHENER	30
6 KONKLUSION	35
7 PERSPEKTIVERING	37
7.1 FILTER MED AKTIVT KUL	37
7.2 KOMBINERET KEMISK/BIOLOGISK FILTER	39
7.3 VURDERINGER	43
8 REFERENCER	45

Bilag A:	Vidensnotat
Appendix 1:	Anvendelse af Fe(0) som oprensningskomponent
Appendix 2:	Biologisk nedbrydning af klorerede ethener
Appendix 3:	Referencer
Bilag B:	Analysemetode
Bilag C:	Indløbskoncentration
Bilag D:	Grafisk præsentation af data for R1
Bilag E:	Grafisk præsentation af data for R7
Bilag F:	Grafisk præsentation af data for R10
Bilag G:	Grafisk præsentation af data for R12
Bilag H:	Grafisk præsentation af data for R14
Bilag I:	PI-diagram:

Forord

Denne rapport indgår som en del af Miljøstyrelsens teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforureninger. Projektet omhandler laboratorieforsøg og indledende evaluering af et kombineret kemisk og biologisk filter til rensning af grundvand forurenet med klorerede ethener. Projektets overordnede formål er at tilvejebringe et videngrundlag om anvendelse af det kombinerede filter til fjernelse af klorerede ethener i grundvand samt at redegøre for det kombinerede filters praktiske anvendelse, og om filteret er økonomisk attraktivt i forhold til traditionel rensning med aktivt kul.

Nærværende rapport beskriver resultaterne af laboratorieforsøg med kemisk og biologisk nedbrydning af klorerede ethener i forskellige filtermatricer. Forsøgene har været udført ved Aalborg Universitet, Institut for Kemi og Anvendt Ingeniørvidenskab, Esbjerg i samarbejde med Carl Bro as og Roskilde Amt i tidsrummet november 2000 til november 2001.

Til projektet har der været tilknyttet en styregruppe bestående af

Inger Asp Fuglsang, Miljøstyrelsen
Tommy Nielsen, Roskilde Amt
Peter Kjeldsen, DTU (Miljø & Ressourcer, DTU)
Knud Erik Aunsholt, Cat Innovation
Erik Søgaard, Aalborg Universitet Esbjerg
Steen Ravn Christensen, Carl Bro as

I rapporten anvendes flg. forkortelser

nul-valent jern (Fe(0))

vinylklorid (VC)
diklorethylen (DCE)
triklorethylen (TCE)
tetraklorethylen (PCE)

Den samlede betegnelse for VC, DCE, TCE og PCE er klorerede ethener.

Sammenfatning og konklusion

Kemisk og biologisk omsætning af hovedsagelig trichlorethylen (TCE), men også tetrachlorethylen (PCE) i forurenede grundvand er blevet undersøgt i forskellige filtermatricer. Hovedkomponenten til den kemiske nedbrydning har været jernpulver (0,01-0,05 mm), og til den biologiske nedbrydning er anvendelse af sphagnum, poppelflis, plantemateriale samt grøntpiller undersøgt.

Forsøgene har omfattet undersøgelser af nedbrydningspotentialer for 13 forskellige kombinationer af filtermatricer. Filtermatricerne har bestået af jern/sand matricer, biologiske/sand matricer samt en kombination af disse.

Filtermatricerne er undersøgt i 8 reaktorer, der er udført i polypropylenrør med en indre diameter på 15 cm og en højde på 120 cm. Reaktorerne er tilført vand fra vandforsyningen tilsat hovedsageligt TCE, men også PCE. Iltindholdet i vandet har ligget i intervallet 8-11,5 mg/l, og pH har været omkring 8.

Forsøgsperioden har været i ca. 1 år, hvor indløbs- og udløbskoncentrationen af de klorerede ethener blev bestemt ved hovedsageligt GC/MS.

Indløbskoncentrationen af TCE har været i intervallet 200-3400 µg/l.

Endvidere er der ved alle prøvetagninger målt pH, E_H , temperatur og ilt.

Jern/sandmatricerne har vist halveringstider for nedbrydning af TCE i størrelsesordenen 40-175 minutter, og der er generelt ikke fundet nedbrydningsprodukter indeholdende klorerede ethener i udløbet fra disse reaktorer.

Resultaterne tyder på, at en jern-sandblanding i forholdet 14/86 W/W % er passende at arbejde videre med i et kombineret filter, idet denne blanding kun medfører en moderat stigning i pH. En fordobling af jernindholdet giver for store problemer med permeabiliteten i matricen, og der er heller ingen forøget effekt på halveringstiden i forhold til nedbrydning af TCE ved fordobling af jernmængden.

For nogle af jernmatricerne er der påvist sammenkitninger af matricen. Det har ikke været muligt ved røntgendiffraktometri entydigt at fastlægge årsagen til disse sammenkitninger men vi formoder, at sammenkitningen skyldes dannelsen af amorft ferrihydrit.

For de rene biologiske matricer er der ikke konstateret nogen nedbrydningseffekt ved anvendelse af poppelflis, og kun en moderat nedbrydning ved sphagnum. Derimod viste grøntpiller og plantemateriale meget fine halveringstider for nedbrydning af TCE. Disse lå i størrelsesordenen fra 20-45 minutter, men samtidig genererede de biologiske matricer cis-DCE.

Kombinationen af jern/sphagnum og jern/poppelflis viste ingen forøget effekt overfor nedbrydning af TCE i forhold til de rene jernmatricer. Tværtimod havde de en dårligere nedbrydningskapacitet end de rene jern-sand reaktorer.

Kombinationen af grøntpiller og jern i serie viste en god nedbrydningseffekt med halveringstider for nedbrydning af TCE i størrelsesordenen 1 time. Der er dog indikationer på, at der med tiden genereres en vis koncentration af cis-DCE i afløbet. Igangværende forsøg giver imidlertid indikationer på, at jern/grøntpiller blandet i en samlet matrice kun medfører ubetydelige mængder cis-DCE i afløbsvandet.

Forsøget har vist, at det er muligt at nedbryde TCE i en jernmatrice, i en biologisk matrice og i en kombineret kemisk/biologisk matrice. Vi vurderer, at der i visse situationer er potentiale i at anvende et kombineret jern/biologisk filter til rensning af grundvand forurenet med f. eks. TCE. Inden dette potentiale kan endeligt fastlægges forestår der endnu et stort arbejde med at optimere filteret både i forhold til sammensætning af matricen, men også i forhold til drift, langtidseffekt og robusthed overfor f. eks. varierende vandtyper.

Summary and conclusions

The chemical and biotic degradation of primarily trichloroethylene (TCE) but also perchloroethylene (PCE) has been studied in various filter matrix combinations. The main component for chemical degradation was iron filings (0.01-0.05 mm) and for biotic degradation the use of sphagnum, poplar chips, plant material and green pills was studied.

The tests included studies of the degradation potential of 13 different combinations of filter matrices. The filter matrices consisted of iron / sand matrices, biomass / sand matrices and combinations of these.

The filter matrices were tested in 8 reactors made of polypropylene pipes with an inner diameter of 15 cm and a height of 120 cm. The water led to the reactors came from the water supply and mainly TCE - but also PCE - was added. The oxygen content in the water was in the interval 8-11.5 mg/l and the pH value was approx. 8.

The test period ran for approx. one year and included the determination of inlet and outlet concentrations of chlorinated ethenes, mainly by means of GC/MS. The inlet concentration of TCE was on the scale of 200-3,400 µg/l. In addition measurements of pH, E_H and oxygen were included in the sampling.

The iron matrices showed half-lives for degradation of TCE on the scale of 40-175 minutes. Generally, no degradation products containing chlorinated ethenes were registered in the outlet from these reactors.

The results indicate that an iron / sand mixture at the ratio of 14/86 W/W% will be suitable for further tests in a combined filter, as this mixture only resulted in a moderate rise in pH. A doubling of the iron content led to serious problems with the matrix permeability and no enhanced effect on the half-lives was registered compared to degradation of TCE.

For some of the iron matrices, clogging of the matrix was observed. By means of XRD it was not possible to determine clearly the reason for the clogging, but we assume that the clogging was caused by the generations of amorphous ferrihydrate.

For the biotic matrices, the use of poplar chips did not have a degradation effect and only a moderate degradation using sphagnum. However, the green pills and plant material showed very fine half-lives for degradation of TCE. These were on the scale of 20-45 minutes, but at the same time the biomass matrices generated cis-DCE.

The combination of iron / sphagnum and iron / poplar chips had no enhanced effect on the degradation of TCE compared to the iron matrices. On the contrary, they had a poorer degradation capacity than the iron / sand reactors.

The combination of green pills and iron in a series had a good degradation effect with half-lives of about 1 hour for degradation of TCE.

Nevertheless, the indications were that in the course of time a certain quantity of cis-DCE will be generated in the outlet. However, current tests indicate that iron / green pills mixed in an overall matrix only result in insignificant quantities of cis-DCE in the outlet water.

The test showed that it is possible to degrade TCE in an iron matrix, in a biomass matrix, and in a combined chemical / biotic matrix. We assess that in certain situations it may be possible to use a combined iron / biomass filter for purification of e.g. TCE-contaminated groundwater. However, before such potential can be finally determined, several studies will have to be conducted in order to optimise the filter considering both the design of the matrix and the operation, the long-term effect and the robustness e.g. towards variable water types.

1 Indledning

Det er efterhånden anerkendt viden fra forsøg og projekter rundt omkring i verden, at klorerede ethener kan nedbrydes kemisk/abiotisk eller via biologisk omsætning.

Formålet med nærværende projekt har været, via litteratursøgning og laboratorieforsøg at dokumentere, at der kan opnås en reduktion af klorerede ethener ved at kombinere kemisk og biologisk nedbrydning. Endvidere har formålet været at indhente viden og erfaringer om mulighederne og fordelene ved at kombinere den kemiske nedbrydning med den biologiske nedbrydning af klorerede ethener således, at der på sigt måske kunne opbygges et effektivt og konkurrencedygtigt on-site filter til rensning af oppumpet grundvand forurenet med klorerede ethener.

I dag bruges f. eks. ved pump & treat afværgeforanstaltninger overfor klorerede ethener overvejende filtre med aktivt kul til rensning af oppumpet grundvand. De aktive kulfiltre er en meget velkendt og pålidelig metodik, men de har den ulempe, at filtrene ikke nedbryder den givne forurening. Ved brug af aktivt kul foretages en kontrolleret håndtering af forureningen, idet den fjernes fra vandfasen og absorberes på kullene. Kullene kræver således en yderligere håndtering, hvorved de forurenende stoffer f.eks. kan blive frigivet til atmosfæren.

Ved brug af et filter, som kan nedbryde forureningen til harmløse stoffer, undgås denne påvirkning af det ydre miljø. Dette har været et væsentlig incitament for igangsættelsen af nærværende projekt.

Udgangspunktet for projektet var en række forsøg udført i laboratoriet og senere overført til et pilotanlæg i Vognsbølparken nær Aalborg Universitet Esbjerg i vinteren 1999-2000. Forsøgene havde vist, at en kombination af metaller bestående af Fe(0) og Ni(0) kunne nedbryde en TCE-forurening på lokaliteten fra ca. 1200 µg/l til under detektionsgrænsen (GC/ECD) for TCE. Halveringstiden for denne nedbrydning blev beregnet til ca. 35 min./ref. 21/.

I nærværende projekt er der til den kemiske nedbrydning af klorerede ethener anvendt samme jerntype (teknisk rent jernprodukt Fe(0) i pulverform (0,01-0,05 mm)) som ved ovenstående forsøg. Til den biologiske del af filteret er der valgt forskellige organiske materialer (sphagnum, poppelflis, grøntpiller og plantemateriale), som vedhæftningsmatrice for mikroorganismer samt som substrat for disse.

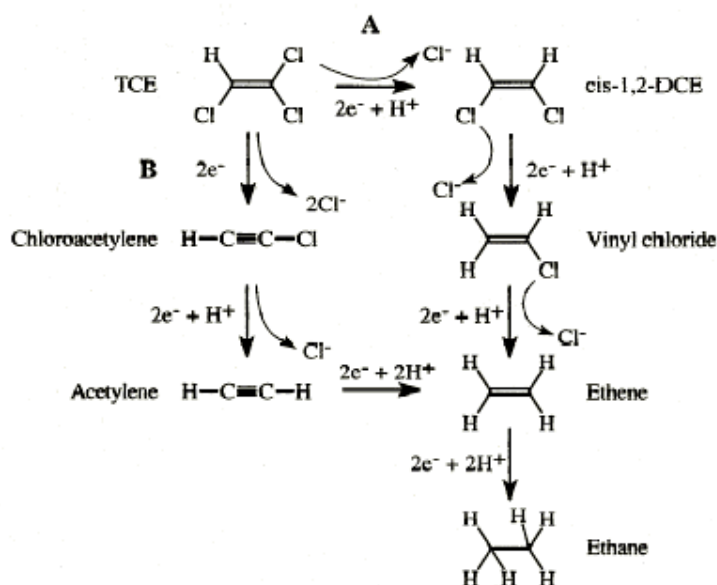
I Bilag A ligger et vidensnotat, der udgør den ved forsøgenes påbegyndelse indsamlede viden. Vidensnotatet har samtidig fungeret som udgangspunkt for den eksperimentelle opbygning af forsøgsrækken. Planlægningen af det videre eksperimentelle forløb er foregået på baggrund af de resultater, der opnåedes fra de indledende forsøg suppleret med viden fra nye referencer. Detailbeskrivelse heraf er at finde i de enkelte afsnit i rapporten.

2 Teori

I dette afsnit er der givet en kort introduktion til teorien bag den kemiske og biologiske nedbrydning af klorerede ethener.

2.1 Kemisk nedbrydning af klorerede ethener

I litteraturen er der utallige eksempler på, at Fe(0) kan reducere PCE, TCE, DCE og VC til ethen, ethan, kuldioxid og vand. Ved brug af Fe(0) er det derfor forudsat, at de klorerede ethener vil nedbrydes, og derfor bliver reaktionsmekanismerne ikke beskrevet nærmere i nærværende rapport. Det skal dog nævnes, at f. eks TCE formodes at nedbrydes via 2 forskellige mekanismer (se figur 1), /ref. 1, 2/, og at nedbrydningen er første ordens reaktioner så længe der er tale om små koncentrationer af TCE. Ved højere koncentrationer kan der være tale om 0-ordens processer /ref. 23/.



Figur 1: Reaktionsveje for nedbrydning af TCE /1/.

A: der sker en successiv nedbrydning af TCE til ethen, således at der i hvert trin substitueres et kloratom med hydrogen (sekventiel deklorering). Tilsidst reduceres ethens dobbeltbinding, hvorved der dannes ethan.

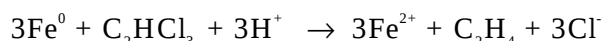
B: viser indledningsvist en reaktiv eliminationsproces (β -elimination), så der dannes kloracetylen. kloratomer substitueres med brint under dannelse af acetylen, hvis tripelbinding reduceres, hvorved der dannes ethen

Når Fe(0) kommer i vand, vil det korrodere. Fe(0) vil donere elektroner til reduktion af forskellige reducerbare stoffer. Ved tilstedeværelse af ilt foregår korrosionsprocessen forholdsvis hurtigt, mens processen er langsom, hvis det er et iltfrit miljø.

Det, at den anaerobe korrosionsproces er en langsom proces, er årsagen til, at Fe(0) i det hele taget kan komme på tale som en oprensningsmiddel overfor klorerede opløsningsmidler, idet jernforbruget ved denne proces er begrænset.

Hvis der er ilt til stede i grundvandet, vil iltten være den foretrukne elektronacceptor.

Når iltten i vandet er opbrugt, vil dette sammen med den anaerobe korrosion medføre et kraftigt fald i redoxpotential. Ved et lavt redoxpotential vil andre stoffer end ilt oxidere det metalliske jern. F.eks. vil TCE, der på grund af klor har carbon i en oxideret tilstand, fungere som elektronacceptor f.eks. via nedenstående proces.



Det vurderes, at ovenstående dekloreringsproces med Fe(0) forløber hurtigst for PCE og TCE, mens halveringstiden for DCE og VC er større. Det skyldes, at for PCE er carbonatomet i oxidationstrin +2, mens det i DCE er i oxidationstrin 0, så populært sagt står DCE og VC lavere i spændingsrækken end PCE og TCE, hvilket betyder, at der skal et kraftigere reduktionsmiddel til at deklorere DCE og VC.

Der er dog indikationer på, at ovenstående er en for simpel måde at anskue, hvilke processer der forløber hurtigst. Bl.a. har /23/ i et forsøg vist, at cis-DCE nedbrydes hurtigere end TCE, men forsøget viste også, at nedbrydningen af TCE var uafhængig af tilstedeværelsen af cis-DCE, mens effektiviteten i nedbrydningen af cis-DCE blev mindsket med 44 % ved tilstedeværelse af TCE. Dette forklares med, at TCE adsorberer bedre til jern end cis-DCE.

2.2 Biologisk nedbrydning af klorerede ethener

Mikroorganismer (bakterier og skimmel- eller gærsvampe) kan under de rette betingelser foretage biologisk nedbrydning af klorerede ethener.

Litteraturstudiet viser dog, at forudsætningerne for en nedbrydning kan være vidt forskellige, og at der er mange parametre, der har indflydelse på nedbrydningen.

Overordnet kan den biologiske nedbrydning inddeles i to kategorier /ref. 3,4/

- Aerob oxidation (direkte (metabolisme) eller cometabolistisk).
- Anaerob reduktiv deklorerings (direkte (dekloro-respiration) eller cometabolistisk).

For mulige nedbrydningsveje af f.eks TCE henvises til /ref. 3, 4, 13/. Den generelle indstilling vedr. biologisk nedbrydning af de klorerede ethener er, at PCE hovedsagelig nedbrydes under anaerobe forhold, TCE kan nedbrydes både aerobt og anaerobt, mens DCE og VC nedbrydes bedst under aerobe forhold /ref. 3, 4/. Der er dog indikationer på, at f.eks VC kan nedbrydes næsten lige så hurtig anaerobt som aerobt /ref. 5/.

Ved direkte nedbrydning af klorerede ethener indgår disse som elektrondonorer eller elektronacceptor eller substrat, hvorved mikroorganismen opnår energiudbytte eller vækst.

Ved co-metabolistisk nedbrydning af klorerede ethener sker nedbrydningen via et enzym eller cofaktor, som mikroorganismene har produceret i forbindelse med mikrobiel metabolisme af andre forbindelser. I dette tilfælde får mikroorganismen ingen energi- eller vækstgevinst ved nedbrydningen af klorerede ethener. For yderligere information henvises til Bilag A.

Et væsentlig aspekt ved den anaerobe biologisk nedbrydning er, at mikroorganismene kan bruge brint som elektrondonor ved den reductive deklorering /ref. 6, 7, 9, 10/. Dette er bl.a. ideen bag brugen af HRC (Hydrogen Release Compound). /ref. 8/ mener, at brints rolle som elektron donor er nøgelfaktoren ved biologisk betinget deklorering.

2.3 Kombineret kemisk og biologisk nedbrydning

Kan fordelene ved den kemiske og den biologiske nedbrydning kombineres, er der mulighed for at få en bedre nedbrydning af de klorerede ethener. I henhold til /ref. 11/ antydes det, at mikrobiel nedbrydning kombineret med kemisk nedbrydning via Fe(0) er mere effektiv end de to processer alene.

Kort oplyst er der følgende umiddelbare fordele ved at kombinere kemisk og biologisk nedbrydning:

- Korrosionsprocessen genererer brint som mikroorganismene kan bruge til nedbrydning af klorerede ethener /ref. 12/.
- Mikroorganismernes omsætning af brinten kan gøre jernet mere reaktivt, og nedbringe permeabilitetsproblemer forårsaget af brint på gasform /ref. 25/.
- Både korrosionsprocessen og biologisk omsætning forbruger ilten i vandet, hvilket er til gensidig fordel i forhold til omsætning og levetid.
- Den biologiske proces medfører generelt forsuring. Dette modsvarer den base producerende korrosionsproces. Derved blive pH lavere i et kombineret filter end i et rent jernfilter.

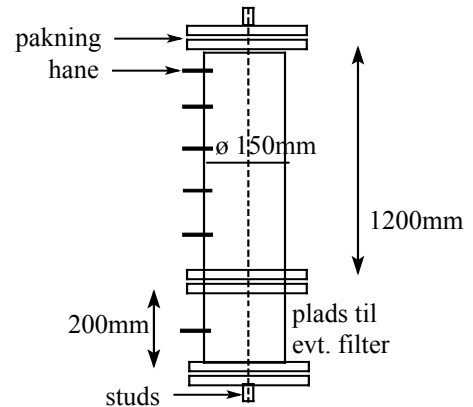
Det skal påpeges, at kombinationen af den kemiske og biologiske nedbrydning af klorerede ethener er meget kompleks, da der er mange variable parametre, som kan have indflydelse på såvel processen som levetiden af filteret. For en mere uddybende beskrivelse af fordele og ulemper ved den kemiske og biologiske nedbrydning af klorerede ethener henvises til Bilag A.

Som omtalt, vurderes der at være et potentiale for kombinationen af kemisk og biologisk nedbrydning af klorerede ethener. Dette har da også medført, at der er flere projekter som undersøger muligheden for at kombinere kemisk og biologisk nedbrydning. Bl.a. kan nævnes, at University of Iowa er i gang med et projekt "Fe(0)-based Bioremediation of aquifers contaminated with mixed wastes", som bl.a. omhandler projektet "The Role of Metallic Iron in the Biotransformation of Chlorinated Xenobiotics" /ref. 18/ og "Iron-Enhanced Bioremediation of Aquifers Contaminated with Chlorinated Solvents, Hexavalent Chromium, and Nitrate", og de arbejder på et patent, der hedder "Iron Supported Bioremediation" /ref. 11, 19/. På University of Delaware er der startet et projekt "Microbial Reductive Dechlorination Coupled with Iron Corrosion" /ref. 20/.

3 Forsøgsbeskrivelse

3.1 Opbygning af reaktorer

Til laboratorieforsøgene blev der anvendt 8 reaktorer udført i cylindriske polypropylenrør med en indre diameter på 150 mm, og en godstykkelse på 4 mm. Højden af reaktorerne har været 1200 mm. Forneden var reaktorerne påført en forlængelse på 200 mm. De to dele var sammenføjede ved hjælp af flanger, og $\frac{1}{2}$ " syrefaste bolte og møtrikker. Adskillelsen kunne bringes i anvendelse, såfremt det skulle ønskes at indføre et for sand og partikler uigennemtrængeligt filter, eller ved en ændring af filterets indhold.



Figur 2: Dimension af reaktor

På den øverste del var der svejset 5 porte med en diameter på $\frac{1}{2}$ ". Disse kunne anvendes til prøveudtagning ned langs reaktoren samt til indføring af elektrokemiske sensorer. På forlængelsen var tilsvarende svejset to porte forskudt 90 grader dels til prøvetagning og dels til afløb. Begge disse porte var monteret med kugleventiler, se figur 3 for forsøgsopstilling.



Figur 3: Forsøgsopstilling

3.2 Instrumentering og vandtilførsel

Reaktorerne var opbygget til parallelt at modtage vand fra en opholdstank med et volumen på 50 L. Ca. 10 % af den tilførte væske til reaktorerne kommer fra en doseringstank på 750 L med hovedsageligt TCE, og koncentrationen af TCE var i initialfasen af forsøgene ca. 10 mg/l. Alle reaktorerne modtog således den samme vandtype til samme tid. Opholdstanken og doseringstanken var fremstillet af polyethylen.

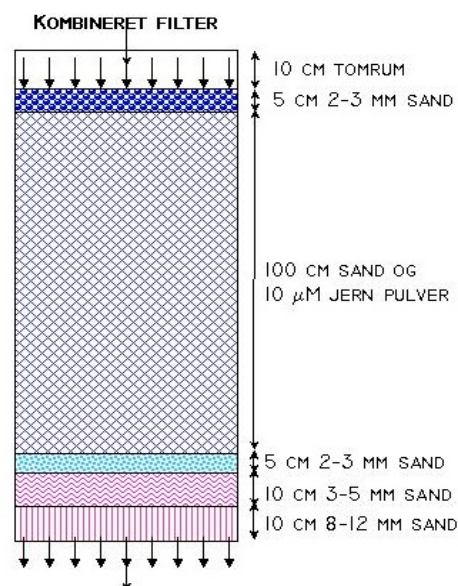
En membranpumpe af typen Hydrel med en kapacitet op til 318 L i timen og et max tryk på 15 bar blev anvendt til at pumpe vandet fra opholdstanken op i reaktorerne. Opholdstanken fik vand direkte fra vandforsyningen. Fra doseringstanken doseredes vand iblandet klorerede ethener ved hjælp af en stempelpumpe af typen March som med en frekvens på 50Hz kunne levere et flow i intervallet 0-150 ml/min.

Vandet til reaktorerne blev tilledt i toppen af disse. Såvel indgangen til fordeler enheden som tilledningen af vand til de enkelte reaktorer var påmonteret elektriske flowmålere. Systemet blev overvåget ved hjælp af computer, hvor et styrings- og reguleringsprogram, udviklet i Genesis, regulerede pumpefrekvenser og overvågede alarmer. Se endvidere PI-diagram i Bilag I. Temperaturen har generelt ligget omkring 20-23 °C i ind- og udgangsvand.

3.3 Beskrivelse af de enkelte reaktorer

Nogle af de otte reaktorer har gennem forsøgsperioden skiftet indhold således, at i alt 14 forskellige reaktorer har deltaget i forsøgene. Alt materiale i reaktorerne er blandet til en homogen masse, med undtagelse af reaktor R14, der har lagdelte matricer. De enkelte reaktorer, R1-R14, er beskrevet nedenfor. På næste side er et skema med en samlet oversigt over reaktorerne.

R1: Denne reaktor blev opstartet den 08/11/00 med et indhold af sand og jern svarende til det, der havde været i det oprindelige pilotanlæg i Vognsbølparken i Esbjerg /ref. 21/. – (14% w/w Fe(0), 0,01-0,05 mm og 86% sand, 0,18 mm). Reaktoren har deltaget i forsøgsrækken siden opstarten, og har et flow på mellem 40 og 170 ml/min. Svarende til en opholdstid på mellem 45 og 175 min. Den har aldrig udvist tilstopningstilbøjeligheder. Imidlertid har den i den sidste del af forsøgsperioden udvist begrænset nedbrydning.



Figur 4: Principskitse af R1

Reaktor nr.	Indhold	Dato for pakning og opstart
R1	4,8 kg Fe(0) 10-50 µm, og 29,4 kg sand 0,18 mm eller 14 % w/w Fe(0) og 86 % w/w sand eller 7,6 % V/V Fe og 92,4 % V/V sand	08.11.00
R2	14 % w/w Fe(0), 65,4 % V/V sand, 27 % V/V jernoxidsand 2-3 mm	21.11.00
R3	Som R1 + 800 mg Nikkel	21.11.00
R4	Som R1, reference reaktor	21.11.00
R5	14 % w/w Fe(0), 82 % w/w sand, 4 % kværnet poppelflis	02.12.00
R6	14 % w/w Fe(0), 82 % w/w sand, 4 % w/w sphagnum	02.12.00
R7	Som R5 dog uden indhold af Fe(0)	02.12.00
R8	Som R6 dog uden indhold af Fe(0)	02.12.00
R9	28 % w/w Fe(0) 72 % w/w sand,	02.04.01
R10	28 % w/w Fe(0) 72 % w/w sand, 1,6 g Nikkel	02.04.01
R11	31 % w/w sphagnum 59 % w/w grus 2-3 mm Hartmanns slam	11.04.01
R12	16 % w/w grøntpiller 14 % w/w lecasand 0-4 mm 70 % w/w grus 2-3 mm	09.05.01
R13	50 % w/w plantemateriale 50 % w/w grus 2-3 mm	22.06.01
R14	9 % w/w Fe(0) 7 % w/w grøntpiller 84 % w/w sand, 0,18 mm, grus 2-3 mm og lecasand 0-4 mm	27.07.01

Tabel 1: Indhold og opstartsdato for reaktorerne

- R2:** Reaktoren er magen til R 1. Reaktoren var dog i den nederste trediedel fyldt med ca. 6 kg jernoxidbelagt sand fra et forfilter på Astrup Vandværk. Ideen med kombinationen af jern/sand efterfulgt af jernoxid /sand har været at undersøge, om oxideret Fe(0) kunne frigøre Fe(II), der i jernoxidlageret eventuelt kunne bidrage til yderligere reduktion af klorerede ethener. I forvejen har vi forventet, at jernoxidlageret ikke var totalt oxideret til ferrihydrit. Grøn rust har været omtalt som et muligt mellemprodukt med reducerbare evner overfor organiske klorerede ethener /ref. 22/. Reaktoren har deltaget i hele forsøgsperioden, men har aldrig kunnet reducere klorerede ethener bedre end R1, tværtimod. Reaktoren, der blev startet op den 21/11/00 er stadig permeabel, og har typisk et flow på ca. 80 ml/min. Resultater fra denne reaktor vil ikke blive omtalt yderligere.
- R3:** Reaktoren er magen til R1, men med yderligere et indhold af nikkel på 2 mg pr. 10 g jern. Ideen med reaktoren var at påvise nikkels katalyserende effekt overfor oxidationen af Fe(0), og dermed formodentlig en optimering af betingelserne for reduktionen af klorerede ethener. Sammensætningen af reaktoren var fuldstændig magen til den, der havde været anvendt i pilotanlægget i Vognsbølparken /ref. 21/, og skulle sammen med R1 gøre det ud for referencereaktorer i forhold til reaktorer indeholdende biologisk materiale. Reaktoren deltog i forsøgsperioden fra 21/11/00 - 02/04/01, hvor indholdet af såvel jern som nikkel blev forøget til det dobbelte, (se reaktor R10). Nedbrydning af klorerede ethener var i begyndelsen større end for R1. Senere faldt niveauet dog til niveauet for R1.
- R4:** Reaktor med et indhold fuldstændigt svarende til indholdet af R1. Reaktoren skulle vise reproducerbarheden af resultaterne fra R1. Niveauet for dens nedbrydning af de klorerede ethener var også på linie med såvel R1, R2 og R3. Dens permeabilitet var imidlertid lidt ringere, hvilket muligvis gav længere halveringstider. Reaktoren deltog i forsøgsperioden fra 21/11/00 - 02/04/01, hvor indholdet af jern blev forøget til det dobbelte (se reaktor R9). Resultater fra denne reaktor vil ikke blive omtalt yderligere.
- R5:** Reaktor med indhold af jern som R1 (14 W/W % jern) og et indhold af poppelflis på 950 g svarende til 4% af det samlede vægtindhold af sand+poppelflis men svarende til 22% af det samlede rumindhold af sand+poppelflis. Ideen med reaktoren var, at eventuelle organiske ekstrakter fra nedbrydning af poppelflis kunne tjene som kulstofkilde for en mikroorganisme, der under samtidig tilstedeværelse af jern kometabolisk kunne nedbryde de klorerede ethener. Den pågældende reaktors nedbrydningsevne overfor klorerede ethener kom aldrig på højde med den, som R1 kunne udvise, og der fulgte aldrig en vedvarende stigning i nedbrydningen, som kunne give indtryk af nogen betydende bakteriel aktivitet i forhold til nedbrydning af klorerede ethener. Resultater fra denne reaktor vil ikke blive yderligere omtalt i det følgende.
- R6:** Reaktor tilsvarende R5 men med sphagnum i stedet for poppelflis. Heller ikke denne reaktor viste nogen særlig nedbrydning ud over den, der kunne forventes på grund af indholdet af jern. Reaktoren fik en forringet permeabilitet henover forsøgsperioden. Resultater fra denne reaktor vil ikke blive yderligere omtalt i det følgende.

- R7:** Reaktor tilsvarende R5 med poppelflis men uden indhold af jern. Denne reaktor udviste aldrig nogen nedbrydning af TCE (se bilag E). Senere i forløbet blev der tilsat den dobbelte mængde poppelflis uden at det resulterede i nedbrydning. Faktisk viste den altid i udgang et TCE-indhold tilsvarende indgangsindholdet af TCE til reaktorerne. På denne måde kunne den fungere som "blind" reaktor med hensyn til adsorption af TCE i såvel poppelflis som i sandmatricen. Den under prøvetagning nævnte metodes velegnethed har kunnet bekræftes af resultaterne fra denne reaktor. Reaktoren vil ikke blive yderligere omtalt.
- R8:** Reaktor tilsvarende R6 med sphagnum men uden indhold af jern. Reaktoren udviste i begyndelsen et mindre indhold af TCE i udgang end i indgang. Efter nogen tid viste den dog ikke konstant nogen reduceret TCE-koncentration, og den undertiden observerede reduktion var begrænset. Resultater vedrørende denne reaktor vil ikke blive yderligere omtalt.
- R9:** Denne reaktor havde et dobbelt så højt indhold af jern (28% / 72% W/W) som R1 og R4. Ideen med reaktoren var at undersøge effekten af en betydelig forøget mængde jern. Den blev startet den 02/04/01. Reaktoren blev imidlertid efter et stykke tid mere og mere uigennemtrængelig for vand, og dens flow var ustabil. Reaktoren blev forsøgt seriekoblet til en biologisk reaktor for at afprøve kombinationen af en biologisk matrice efterfulgt af en jernmatrice. Men efter kort tid bragtes flowet ned på næsten nul. Før denne begivenhed nåede den heller ikke at udvise nogen forbedret nedbrydning af TCE i forhold til R1.
- R10:** Denne reaktor blev skabt ved at omdanne R3 til en reaktor med det dobbelte indhold af såvel jern som nikkel (28% jern, 72% sand, nikkelindhold svarende til 2 mg / 10 g jern). Ideen med reaktoren var at undersøge effekten af en betydelig forøget mængde jern og nikkel. Reaktoren, der blev startet op den 02/04/01, udviste i begyndelsen halveringstider for nedbrydning af TCE på helt ned til ca. 10 minutter. Senere blev den mere ustabil og kunne i sin nedbrydning af TCE ikke skelnes fra reaktorer med indhold af den halve mængde jern og uden nikkel.
- R11:** Reaktor indeholdende 4,2 kg sphagnum og 6 kg grus, 2-3 mm. Denne reaktor blev podet med slam fra Hartmanns Papirfabrik i Tønder. Reaktoren skulle vise, om den reduktion af TCE, der trods alt var observeret i R 8, kunne forøges ved at benytte et langt større indhold af biologisk materiale samt om podning have en positiv effekt. Samtidig med opstart af denne reaktor tilsattes som fosforkilde kaliumhydrogenphosphat til doseringstanken i en mængde på 3,1 g/tankfuld (750L). Der blev anvendt grus i stedet for sand for at forsøge at øge permeabiliteten i reaktoren. Reaktoren udviste klart forøget nedbrydning af TCE fra opstart den 11/04/01. En del heraf blev tilskrevet adsorption, men selv efter lang tid fortsatte nedbrydningen. Imidlertid blev reaktoren i parallelkoblingen til de andre reaktorer mere og mere uigennemtrængelig for vand, flowet blev ubetydeligt, og reaktoren udgik derfor af forsøgsrækken. Resultater vedrørende denne reaktor vil ikke blive yderligere omtalt.

R12: Reaktor indeholdende 2.2 kg grøntpiller, 9.8 kg grus 2-3 mm og 2 kg lecasand 0-4 mm. Højden af matricen var 98 cm. Reaktoren blev startet op den 09/05/01. Forholdet mellem blandingen biologisk materiale/grus blev ændret, da der blev tilsat mere grus samt lecasand i forhold til R11 for at afhjælpe de permeabilitetsproblemer, der var observeret i R11. Reaktor R12 er fortsat permeabel med et betydeligt flow på normalt over 120 ml/min.

R13: Reaktor indeholdende 5,2 kg plantemateriale bestående af hovedsageligt stænglerne fra en hurtigt voksende plante. Stykkerne blev skåret i størrelser på 10-15 mm. Herudover 5,2 kg grus, 2-3 mm. Alt materiale blev blandet fuldstændigt homogent. Matricen fyldte 96 cm. Reaktoren blev startet op den 22/06/01. Reaktoren har udviklet betydelige mængder gas, der undertiden har besværet gennemstrømningen.

R14: Kombineret reaktor. Øverste halvdel blev sammensat af et indhold af 5,3 kg grus, 2-3 mm, 0,8 kg lecasand, 0-4 mm og 1,7 kg grøntpiller. Denne matrice fyldte 50 cm i reaktorens top. Nederste halvdel blev sammensat af 2.2 kg jernpulver og 13,4 kg sand. Denne matrice fyldte 58 cm i reaktorens bund. Reaktoren blev startet op den 27/07/01, og er stadig permeabel med et flow på normalt over 120 ml/min.

3.4 Prøvetagning

Der er med passende mellemrum udtaget prøver i såvel den fælles indgang som i udgangene fra de enkelte reaktorer. Prøvetagningen er altid foregået ved, at der først er udtaget en prøve af indgangsvandet. Derefter er den eller de reaktorer, fra hvilke der skulle tages prøver, blevet åbnet ved prøveudtaget for afgangsvand. Der er gennem ca. 20 min blevet målt pH, Eh og iltindhold i afgangsvand fra de enkelte reaktorer samt i indgangsvand, hvorefter en prøve på 250 ml til laboratorieanalyser er udtaget. Prøvetagning har haft et tidsforbrug på ca. 2 timer.

Flowet i de enkelte reaktorer har varieret betydeligt (se bilag D, F, G og H), ligesom flowene har udvist betydelige forskelle de enkelte reaktorer imellem. Generelt har flowene ligget i intervallet 30 ml/min op til 170 ml/min. Da flowet i den enkelte reaktor således har ligget omkring 100 ml/min med en tilsvarende opholdstid i reaktoren på 1-2 timer, er det antaget, at der var sammenhæng mellem ind- og afgangsvand, idet reaktorerne i så kort et tidsinterval ikke har kunnet ændre aktivitet. De elektrokemiske målinger har fungeret som kontrol for effektiviteten af reaktorerne efter driftstop og lignende utilsigtede begivenheder.

Forsøget har været ramt af en del driftproblemer hovedsagelig fra hovedpumpen. Derudover har kombinationen af forskellige permeabilitet i matrixindhold, samt at reaktorerne er parallelforbundne som ovenfor anført forårsaget variationer i flowet gennem reaktorerne. Derfor blev en række af reaktorerne i en periode udsat for en særlig undersøgelse af såvel flow, som prøvetagning og elektrokemiske målinger. Gennem en dag blev flowet og de elektrokemiske målinger kontrolleret hver halve time, og der blev udtaget prøver hver anden time af såvel indgang som udgang til reaktorerne. Disse resultater udviste dels en stor stabilitet af såvel de elektrokemiske målinger som målinger af flow og koncentrationer af TCE gennem den pågældende periode. Vores prøvetagnings- og analysemetode viser dermed at være reproducerbar på ægte gentagelser og af god kvalitet.

Tilsvarende viser analyser og målinger på denne måde stor stabilitet af anlægget inden for den enkelte dag, når der ikke er forekommet driftsproblemer.

3.5 Eh, pH og iltmålinger

Ved hver prøveudtagning blev Eh, pH, indholdet af ilt, O₂ og temperaturen, målt i indgangen til reaktorerne samt i udgangen på de reaktorer, hvorfra der blev taget prøver. Ligevægten mellem prøven og de elektrokemiske sensorer var for Eh og ilt vedkommende langsomt indstillelige. Der blev udført flere kontrollerede undersøgelser af disse målinger (se ovenfor). Afgangsvand fra enkelte reaktorer førtes gennem ca. en halv dag over i en målecelle. Det iagttoges, at målingen var stabil efter ca. 20 min. Eh sensoren blev jævnligt afprøvet over for en standard opløsning. pH-sensoren blev jævnligt indstillet efter en pufferopløsning og iltsensoren blev kalibreret over for luft.

3.6 Laboratorieanalyser

Prøverne er på laboratoriet analyseret for indhold af klorerede ethener på GC/ECD og GC/MS. De to gaskromatografiske metoder er kontrolleret overfor hinanden.

Metoderne er beregnet til analyse af TCE, PCE, VC, 1,1-DCE, trans-DCE og cis-DCE. Analyserne foregår efter ekstraktion fra vandigt medium. Ekstraktionsmidlerne er pentan eller isooctan. Pentan anvendes som ekstraktionsmiddel ved kvantitativ bestemmelse af TCE, PCE, trans-DCE og cis-DCE. Pentan kan ikke anvendes til hverken kvalitativ eller kvantitativ bestemmelse af 1,1-DCE på grund af forstyrrelse fra opløsningsmidlet på retentionstiden for 1,1-DCE. VC-toppen er synlig i pentan. Isooctan anvendes som ekstraktionsmiddel til kvantitativ bestemmelse af 1,1-DCE, trans-DCE og cis-DCE. Isooctan kan ikke anvendes som ekstraktionsmiddel til kvantitativ bestemmelse af TCE på grund af forstyrrelser af opløsningsmidlet på retentionstiden for TCE. VC-toppen er synlig i isooctan. VC kan alene bestemmes kvalitativt. PCE kan bestemmes kvantitativt med begge ekstraktionsmidler. Bromoform anvendes som intern standard ved begge analysemetoder. For yderligere beskrivelse af analysemetoden henvises til Bilag B.

4 Resultater

Efter at have varieret matriceindholdet i de parallelt opstillede reaktorer siden november 2000 har der tegnet sig et billede af permeabilitet og nedbrydnings-effektivitet over for TCE og dets nedbrydningsprodukter. Der foreligger et stort datagrundlag fra vore undersøgelser, men i det følgende vil der kun blive præsenteret relevante/interessante data.

Indgangsvandets pH var typisk lige i underkanten af 8. I afgangsvandet viste de jernholdige reaktorer typisk en værdi på ca. 8,5, mens de biologiske reaktorer typisk viste et pH på ca. 7,5. I starten af anvendelsen af de jernholdige reaktorer samt i reaktorer med dobbelt jernindhold kunne pH undertiden være højere til lidt over 9.

Eh var i indgangsvandet til reaktorerne typisk mellem 70 og 100 mV, mens næsten alle reaktorerne viste et Eh i afgangsvandet på mellem -200 mV og -300 mV, med enkelte værdier liggende lidt højere, se nedenstående. Undertiden kunne nogle af de jernholdige reaktorer vise lavere Eh ned til ca. -350 mV og et par enkelte gange endnu lavere.

Ilt viste i begyndelsen af projektet et indgangsniveau på mellem 9 og 11,5 mg/l. I den seneste periode af projektet har iltindholdet i indgangen ligget på ca. 8 mg/l. Udgangene på reaktorerne har normalt haft et iltindhold på under 0,5 mg/l. Såfremt iltindholdet undertiden har været i nærheden af 1 mg/l eller lidt over, har der været tale om et meget ringe flow i den pågældende reaktor, så den nærmest har grænset til en batchreaktor. I disse situationer har der tit været sammenfald med en ringe nedbrydning, hvilket indikerer, at konstant flow og måske en gradient af ilt ned gennem reaktoren har betydning for processen. Andre iagttagelser vedrørende nedbrydningsprocessen af TCE viser det samme. Der er klart en ringere nedbrydning, såfremt flowet er for lavt. Dette gælder alle reaktorer. Om fjernelsen af ilt er involveret i nogle af nedbrydningsprocesserne af de chlorerede ethener er uvist.

Resultaterne for nedbrydningseffektivitet er udtrykt ved halveringstider. Da reaktionen antages at være første orden anvendes følgende kinetisk model :

$$C = C_0 e^{-kt}$$

C = koncentrationen til tiden t

C_0 = start koncentration

k = første ordens hastighedskonstant

t = tiden

Omdannes ligningen til den naturlige logaritme fås: $\ln (C/C_0) = -kt$

Den tid til hvilken startkoncentrationen er halveret ($C/C_0 = 0,5$) bliver således:

$$t_{1/2} = 0,693/k$$

Derved fås at:

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{0,693 t}{t_{1/2}}$$

De matricesammensætninger i reaktorerne, der dels har været mest forskellige og dels har udvist størst effektivitet for nedbrydning af klorerede ethener med udgangspunkt i TCE alene ses i nedenstående tabel 2.

Det drejer sig om reaktorerne, R1, R3, R10, R12, R13 samt en lille 2 liters laboratoriereaktor, der blev sat op for at undersøge effekten af plantematerialet inden reaktor R13 blev pakket. De enkelte resultater for R1, R10 og R12 er afbildet i Bilag D, F og G. Endvidere er indgangskoncentrationen til reaktorerne i forsøgsperioden afbildet i Bilag C.

Værdierne i tabel 2 er et gennemsnit af et varierende antal prøver. Resultaterne for de mest analyserede reaktorer er opdelt i kørsler med TCE i intervallerne 500 µg/l - 1000 µg/l og 1500 µg/l - 2800 µg/l for om muligt at undersøge, om koncentrationen af TCE's har indflydelse på produktionen af nedbrydningsprodukter.

Indhold	T½	flow (ml/min)	TCE indgang	TCE udgang	Cis-DCE- udgang
R1 sand/jern 86:14 %w/w	37 min (10 prøver)	110	500 µg/l	145 µg/l	u.d.
R1 sand/jern 86:14 %w/w	175 min (8 prøver)	120	630 µg/l	480 µg/l	u.d.
R3 sand/jern 86:14 %w/w +Ni	70 min (7 prøver)	70	440 µg/l	160 µg/l	u.d.
R10 sand/jern 72:28 %w/w + Ni	85 min (5 prøver)	40	1650 µg/l	370 µg/l	2 µg/l
R10 sand/jern 72:28 %w/w +Ni	70 min (7 prøver)	60	800 µg/l	220 µg/l	u.d.
R12 sand/biomat 1. 50:50 %w/w	35 min (9 prøver)	105	1933 µg/l	524 µg/l	190 µg/l
R12 sand/biomat1. 50:50 %w/w	40 min (13 prøver)	130	945 µg/l	346 µg/l	u.d.
R13 sand/biomat 50:50 %w/w	45 min (2 prøver)	55	2380 µg/l	300 µg/l	160 µg/l
Lab.reaktor 2L svarende til R13	45 min (4 prøver)	10	250µg/l	100µg/l	ej målt

Tabel 2: Data for udvalgte reaktorer, u.d.=under detektionsgrænsen

Som det fremgår af tabel 2 er reaktorerne effektive over for nedbrydning af TCE. De gennemsnitlige halveringstider ligger i intervallet 35-175 minutter. I de biologiske reaktorer er der påvist nedbrydningsproduktet cis-DCE i afgangsvandet. Andre mulige nedbrydningsprodukter som trans-DCE, 1,1-DCE og VC har ikke kunnet påvises i afgangsvandet. Værdierne har ligget under detektionsgrænsen på GC/MS svarende til 10 µg/l.

Tabel 2 viser, at sammensætning i R1 af sand/jern på 86:14 W/W har varierende nedbrydningskapacitet. Derfor er gennemsnittet af henholdsvis 10 prøver med halveringstider under 1 time og 12 prøver med halveringstider over 1 time vist særskilt. Reaktoren har i perioder vist god nedbrydning, i andre perioder mindre god nedbrydning. Disse perioder har vekslet. Årsagen hertil har muligvis været afbrydelser pga. driftsproblemer. Data, der ligger til grund for gennemsnitsberegninger for R1, omfatter måling i perioden jan-juni 2001, efter denne periode udviste R1 stort set ingen nedbrydning, se endvidere Diskussion og Bilag D.

Tilsætning af nikkel (R3) har ikke umiddelbart forbedret nedbrydningen af TCE. Enkelte prøver viser dog overordentlig god nedbrydning. Reaktoren har været mere stabil end den rene sand/jern reaktor. En forøgelse af såvel jern som nikkelindhold til det dobbelte (R10) har ikke forbedret nedbrydnings-effekten. Derimod er gennemstrømningen af reaktoren blevet dårligere, og denne forringelse vurderes også at have medført en forringelse i nedbrydningseffekt.

Tilsætning af biomateriale i form af plantemateriale (R13 samt den før omtalte 2L laboratoriereaktor) og grøntpiller (R12) har en god nedbrydnings-effekt overfor TCE. Halveringstiderne er konstante og forholdsvis lave. Imidlertid dannes der nedbrydningsproduktet cis-DCE.

På baggrund af resultaterne i tabel 2 vurderes variationer af TCE koncentrationen i intervallet 300-3000 µg/l ikke at have indflydelse på halveringstiden.

I løbet af sommeren 2001 blev den egentlige kombinationsreaktor, R14, med matricen opdelt i en biologisk halvdel og en halvdel indeholdende jern sat i gang. I begyndelsen fortsattes forsøg med varierende mængder TCE i doseringstanken. Senere tilsattes PCE til doseringstanken. I hele perioden tilsattes ammoniumdihydrogenphosphat svarende til en koncentration på 2,5 g/tankfuld (750 L) for at sikre såvel en kvælstofkilde som en fosforkilde til den biologiske nedbrydningsproces af de klorerede ethener.

I tabel 3 ses resultaterne fra disse forsøg med såvel TCE som PCE i doseringstanken. Kun reaktorerne R1, R2, R10, R12, R13 og R14 deltog i forsøgene. Som tidligere omtalt udviste reaktorer R1 ingen nævneværdig nedbrydning i denne periode. Dette var også tilfældet for R2. Derfor er der ingen resultater vedrørende disse reaktorer i tabellen (se endvidere Diskussion og Bilag D). Resultaterne fra kombinationsreaktoren, R14, er opdelt i perioder før og efter tilsætning af PCE. Der vises gennemsnit af typiske resultater. De enkelte resultater for R10, R12 og R14 er afbildet i Bilag F, G og H

Som det fremgår af tabel 3 er reaktorerne effektive overfor nedbrydning af både PCE og TCE. Der påvises dog cis-DCE i afgangsvandet fra alle biologiske reaktorer. Jerndelen i R14 er således ikke i stand til at fjerne alt det cis-DCE som genereres i den biologiske del.

Reaktor nr.	T _{1/2} TCE min.	T _{1/2} PCE min.	Flow ml/min	TCE indgang µg/l	TCE Afgang µg/l	PCE indgang µg/l	PCE afgang µg/l	Cis-DCE µg/l
R10	125 (9 prøver)		50	1300	420			u.d.
R12	40 (6 prøver)	25 (6 prøver)	195	785	395	85	25	220
R13	20 (5 prøver)	25 (5 prøver)	50	775	u.d	95	u.d.	565
R14	65 (8 prøver)	-	130	1590	710	-	-	95
R14	50 (4 prøver)	35 (4 prøver)	125	885	265	60	25	325

Tabel 3: Data for kombineret reaktorer samt øvrige reaktorer der har modtaget både PCE og TCE. u. d. = under detektionsgrænse

Det fremgår endvidere af tabellen, at de to reaktorer, som indeholder grøntpiller (R12 og R14), er i stand til at opretholde et passende flow under forsøget.

5 Diskussion

5.1 Permeabilitet og flow

De to reaktorer, R1 og R2, udviste i den sidste forsøgsperiode fra primo august 2001 stort set ingen nedbrydning. Dette er dokumenteret i 10 prøver fordelt over hele perioden. En prøve fra R1 og to fra R2 udviste dog nedbrydning med halveringstider på ca. 200 min. Faldet i effektivitet skyldes formodentligt, at jernkornene ikke længere er aktive - enten fordi jernet var opbrugt eller p.g.a. overfladebelægninger på kornene. Dette er ikke undersøgt, idet reaktorerne stadig er i gang.

Tidligere matricer af reaktorer, der var taget ud af forsøgsrækken og som indeholdt jern, er imidlertid blevet undersøgt med røntgendiffraktionsspektrometri, XRD. Spektrogrammerne viste hovedsageligt toppe hidrørende fra Fe(0). Kun ganske svage spor af jernoxider i form af lepidocrocit kunne iagttages. Der var ikke spor af jernkarbonat, hvilket formentlig skyldes en kombination af, at vandet i Vestjylland er blødt, og at der kun har været en moderat stigning i pH. Imidlertid vil f.eks. det amorf ferrihydrit, der udfældes ved hurtige oxidationer af Fe(II) ikke kunne iagttages i XRD. Dette jernoxid er fundet i afløbet fra reaktorerne. Andre undersøgelser af den brugte matrice afslørede områder, hvor sandkorn og jernkorn indgik i en uigennemtrængelig stenhård blanding, muligvis pga. for stort lokalt jernindhold eller eventuelt fordi udfældet ferrihydrit ved tørlægning eller lavt flow kommer til at fungere som klæbemateriale mellem sand og jernkornene. Især reaktoren med det dobbelte jernindhold, R9, viste indhold af disse områder, hvorfra der ikke blev fundet spor af krystallinske jernoxider. Også pilotanlægget i Vognsbølparken har under udskiftning af den oprindelige matrice vist sig at indeholde betydelige områder med ovennævnte uigennemtrængelige stenhårde blanding. Dette tolkes således, at filteret har stået stille i en periode, og at der derfor har indstillet sig en ligevægt mellem jern og jernoxid, som har fremmet dannelsen af dette stenhårde lag.

I hele forsøgsperioden har samtlige reaktorer vist, at de kunne bringe det tilførte vands iltindhold ned på under 0,5 mg/l fra 8 – 11 mg/l. Når ilten forsvinder kan det enten skyldes mikrobiel omsætning, som det må antages i de biologiske reaktorer, R12, R13 og R14, eller at jernet i reaktoren oxideres. Yderligere undersøgelser ville kunne afsløre dette forhold.

Samlet vurderes det, at forsøgene med jernmatricerne har vist, at indholdet af jernpulver i vægtforhold 14 % er en god blanding. Højere jernindhold giver væsentlige problemer med permeabiliteten/klogning. Med en 14% jernblanding sker der kun en moderat stigning i pH, hvilket vurderes at være et væsentlig aspekt når forskellige vandtyper skal behandles. Det tyder også på, at det er væsentligt, at der sikres en meget homogen opblanding af jern-sandmatricen ved etablering af filteret. Dette vurderes ud fra en sammenligning af reaktorerne R1, R3 og R4, idet disse tre reaktorer havde samme sammensætning med hensyn til jern og sand og fik samme vandsammensætning men de udviste betydelige forskelle i permeabilitet i løbet af den periode, de alle tre indgik i undersøgelsesrækken.

For de biologiske reaktorer tyder resultaterne på, at indholdet af grus skal ligge omkring 70 W/W % for at der ikke opstår permeabilitetsproblemer i filteret.

De ikke-biologiske reaktorer, R1 og R3 har vist gode halveringstider for nedbrydning af TCE, og de har kun vist et ubetydeligt indhold af cis-DCE i afgangsvandet. Langt de fleste analyser har ikke kunnet detektere cis-DCE fra disse reaktorer. Vi regner således med, at cis-DCE ikke er et egentligt nedbrydningsprodukt fra de pågældende reaktorer.

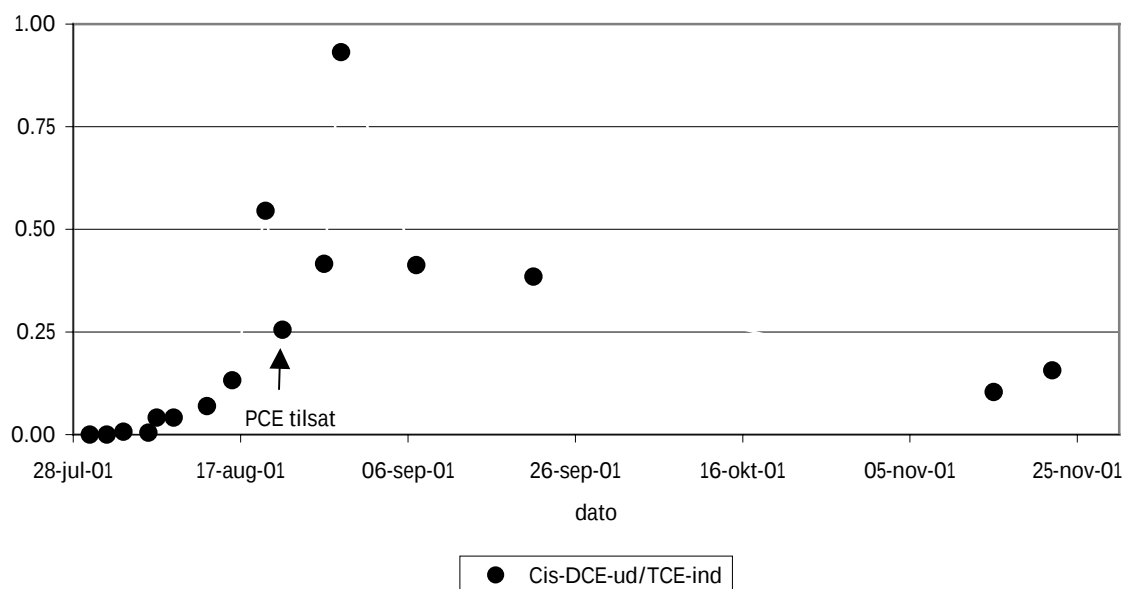
På figuren varierer dette forhold mellem 0,25 og 0,75 svarende til mellem 75% og 25% nedbrydning. At variationen er så stor skyldes formodentligt, at flowet i reaktoren varierer dels på grund af pumpernes varierende effekt og dels på grund af parallelkoblingen til de andre reaktorer.

Scatter plot showing the ratio of TCE-ud to TCE-ind over time. The y-axis ranges from 0.00 to 1.00. The x-axis shows dates from 28-jul-01 to 25-nov-01. Data points are black circles. A vertical line at 17-aug-01 is labeled 'PCE tilsat' with an arrow pointing to the data point at that date.

dato	TCE-ud/TCE-ind
28-jul-01	0.65
29-jul-01	0.63
05-aug-01	0.30
08-aug-01	0.45
12-aug-01	0.92
15-aug-01	0.38
17-aug-01	0.48
19-aug-01	0.35
21-aug-01	0.42
24-aug-01	0.35
27-aug-01	0.32
06-sep-01	0.40
26-sep-01	0.55
16-okt-01	0.00
05-nov-01	0.00
12-nov-01	0.18
25-nov-01	0.55

30

For de rene biologiske reaktorer, R12 og R13 samt kombinationsreaktoren, R14 forøges mængden af cis-DCE fra et ubetydeligt niveau i den første uge til et højere niveau. Figur 6 viser forholdet mellem cis-DCE-udgang og TCE-indgang fra reaktor, R14.



Figuren viser det stigende molforhold mellem den tilførte mængde af TCE+PCE og Cis-DCE i afgangsvandet. Fra den 22. august 2001 er der udover TCE også tilsat små mængder PCE. Et indhold af PCE må forventes også at have indflydelse på et indhold af cis-DCE i afgangsvandet. Mikroorganismene, der har produceret dette nedbrydningsprodukt, synes efter et stykke tid at have tilpasset sig den situation, at der konstant tilføres TCE til reaktoren, hvilket dannelsen af nedbrydningsproduktet cis-DCE netop viser. Den målte værdi for fjernelse af TCE er delvis et resultat af sorption af TCE i grøntpillerne. Laboratorieforsøg havde netop vist, at grøntpiller har stor sorptionsevne over for TCE. Dette, sammen med tilvænningsperioden, forklarer det lave cis-DCE/TCE-forhold i starten.

Hvorfor mikroorganismene alene danner cis-DCE og ikke trans-DCE eller 1,1-DCE vides ikke, men må have med de involverede enzymsystemer at gøre. Vi har ikke iagttaget yderligere nedbrydningsprodukter fra de biologiske og den kombinerede reaktor. Således er VC ikke blevet observeret (se senere).

Der er indikationer på, at cis-DCE-ud/TCE-ind forholdet er afhængig af indløbskoncentrationen, bl.a. refererer de to sidste målinger til ret lave

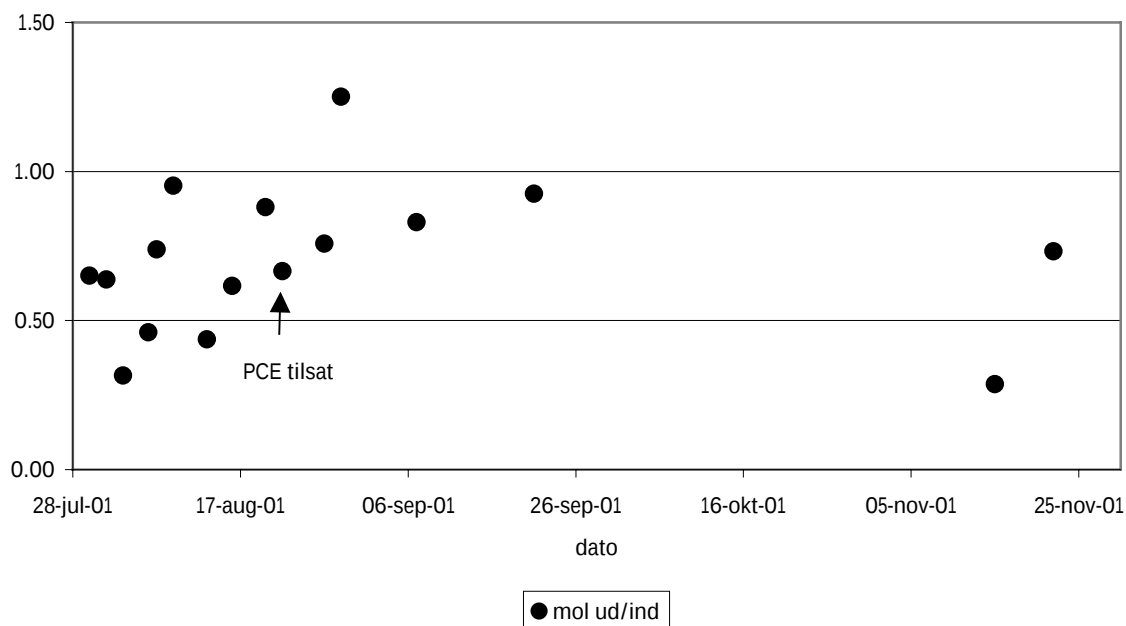
Figur 6: Forholdet i mol mellem cis-DCE i udløb og TCE, PCE i indløb i R 14.

indløbskoncentrationer af TCE og PCE, og de samme indikationer er fundet for R12. P.g.a. af variationsbredden i data kan dette dog ikke tolkes entydigt.

Ingen af de jernholdige reaktorer har vist nedbrydningsproduktet cis-DCE i afgangsvandet. Muligvis foregår nedbrydning af TCE i de jernholdige reaktorer ikke via deklorerede nedbrydningsprodukter. Under henvisning til figur 1 i indledningen kunne reaktorerne eventuelt anvende den anden nedbrydningsvej.

Imidlertid har der heller ikke kunnet iagttages f.eks. kloracetylen i nogle af de udtagne prøver, idet der ikke er forekommet uidentificerede toppe på GC/MS-kromatogrammerne. Det skal dog påpeges, at kloracetylen nedbrydes meget hurtigt, hvilket måske kan medføre, at stoffet ikke observeres.

Når effektiviteten af det kombinerede filter skal vurderes, er det vigtigt at iagttage fjernelsen af den samlede mængde af klorerede ethener og ikke alene udgangsstoffet som f.eks. TCE eller PCE. Derfor er der i figur 7 vist en egentlig massebalance baseret på antal mol klorerede ethener i udløb i forhold til indløb for den kombinerede reaktor, R14.



Figur 7: Forholdet i mol klorerede ethener mellem ud- og indløb for R 14.

Figuren viser, at hovedparten af punkterne ligger i et område omkring 30% nedbrydningseffektivitet.

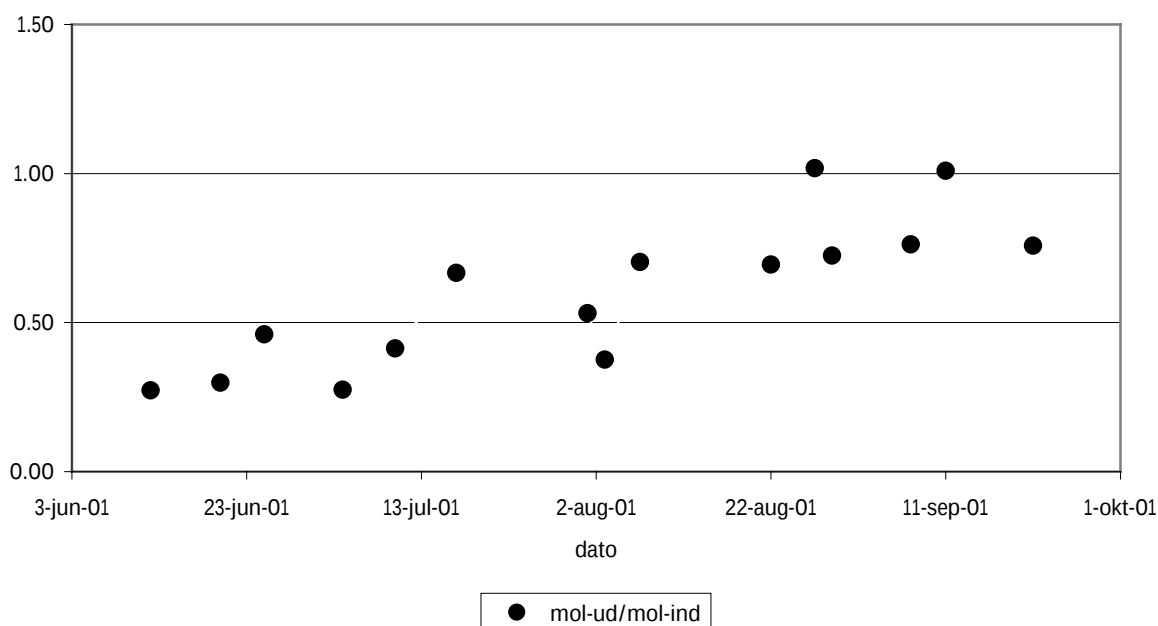
Vinylklorid, VC, har ikke på noget tidspunkt kunnet detekteres i udløbet fra nogen af reaktorerne. På GC/MS kunne en eventuel top ellers let detekteres, og der har i hele den del af forsøgsperioden, hvor GC/MS har været den anvendte analysemetode været opmærksomhed omkring en eventuel opdukken af en top på det identificerede sted i kromatogrammet. Se i øvrigt afsnittet om laboratorieanalyser, 3.6.

Ethen er heller ikke blevet detekteret. Der har ikke forekommet uidentificerede toppe i kromatogrammerne. Imidlertid kræver GC/MS af ethen en anden metode end de i projektet anvendte. Denne pågældende metode har været uden for rammerne af nærværende projekt.

Til trods for, at de biologiske filtre genererer cis-DCE, mener vi, at der på sigt er potentiale i at kombinere biologisk og kemisk nedbrydning af klorerede ethener. På nuværende tidspunkt tyder det på, at vi trods lovende nedbrydningshastigheder ikke har fundet den rette sammenblanding af jern og biologisk materiale, i det R 14 ikke har været i stand til at fjerne cis-DCE i tilstrækkelig grad.

Det igangværende arbejde med filteret indikerer, at sammenblandes jern og grøntpiller i en integreret matrice opnås bedre resultater med hensyn til nedbrydningsprodukter, og samtidigt er det pladsbesparende. Omvendt medfører sammenblandingen, at det er sværere at fastholde den nuværende anvendte jerntype i filteret.

Et væsentlig incitament for fortsat at bruge både jern og biologisk materiale ligger i, at de biologiske reaktorer har kunnet fjerne ilt, sænke pH, og de vil formodentlig også kunne omsætte en stor del af den brint som produceres ved den anaerobe korrosion af jern. D.v.s. at ved at optimere sammenblanding, fordelingsforhold o.s.v. kan den biologiske del af filteret medvirke til at hindre/formindske en sammenkitning af det reaktive jernmateriale samtidig med, at det biologiske materiale trods dannelsen af cis-DCE har en netto fjernelse af klorerede ethener, hvilket bl.a. fremgår af figur 8.



Figur 8: Forholdet i mol klorerede ethener mellem ud- og indløb, R 12

Forsøget med det kombinerede filter er endnu på så tidligt et stadier, at der ikke med baggrund i resultaterne kan angives nogle konkrete bud på f.eks. filterets levetid, driftsikkerhed, robusthed overfor variationer m.v.

6 Konklusion

Følgende forhold ved nedbrydningsprocesser af klorerede ethener ved hjælp af henholdsvis jernholdige reaktorer og biologiske reaktorer indeholdende organisk materiale blev dokumenteret ved laboratorieforsøgene:

- De anvendte jern-sand kombinationer havde et betydeligt nedbrydningspotentiale overfor TCE.
- Der blev ikke i afgangsvandet fra reaktorerne indeholdende jern-sand fundet nedbrydningsprodukter indeholdende klorerede ethener.
- Matricen jern-sand kunne under hele forløbet reducere iltindhold fra ca. 10 mg/l til under 0,5 mg/l.
- Matricen jern-sand omdannedes delvist til uigennemtrængelige stenhårde blandinger af jern og sand, som formodes at have noget med matricens vekselvirkning med ilt at gøre, men hvor jernoxider, bortset fra amorft ferrihydrit, kun kunne identificeres i ubetydelige mængder. For at undgå denne langtidseffekt skal der udvikles langtidsspermeable matricer.
- Ved anvendelse af jernpulver er jern/sand blanding i forholdet 14/86 W/W % passende, da større jernindhold medfører væsentlige permeabilitetsproblemer.
- Flowets hastighed har indflydelse på nedbrydningseffektiviteten. Lave flow nærmende sig egentlige batchtilstande bør undgås.
- Tilsætning af små mængder Ni kunne forøge nedbrydningshastigheden i tiden umiddelbart efter opstart af reaktoren. Senere klingede effekten af.
- Kombinationer af henholdsvis jern-sphagnum og jern-poppelflis havde dårligere nedbrydningskapacitet end de rene jern-sand reaktorer.
- Reaktorer indeholdende henholdsvis sphagnum-sand og poppelflis-sand havde tilnærmelsesvist ingen nedbrydningseffekt. Store mængder sphagnum havde nedbrydningseffekt, men resulterede efter et par måneders aktivitet i permeabilitetsproblemer.
- Reaktorer indeholdende plantemateriale i form af enten grøntpiller eller stængler af frisk plante kunne nedbryde betydelige mængder TCE og PCE, og havde halveringstider for TCE i størrelsesordenen 40 minutter.
- Der blev dannet betydelige mængder cis-DCE i udløbet fra ovenstående organiske reaktorer.
- En kombineret reaktor bestående af dels en blanding af grøntpiller og grus samt en blanding af jern og sand kunne nedbryde betydelige mængder PCE og TCE med halveringstider på under en time. Reaktoren dannede dog cis-DCE, og koncentrationen syntes at vokse med tiden.
- Der er indikationer på, at ovenstående lagdeling af reaktormatricen ikke er optimal. Ved et evt. videre arbejde med det kombinerede filter anbefales det, at udgangspunktet er en sammenblandet matrice.
- Der forestår endnu en del undersøgelser inden den optimale sammensætning af et kombineret filter kan endelig fastlægges.

7 Perspektivering

De udførte laboratorieforsøg viser, at det er muligt at nedbryde TCE i en matrix bestående af Fe(0) og grøntpiller. Ud fra forsøgene, foreligger der et stort data materiale, men vi må dog erkende, at før et evt. potentiale for et kombineret filter kan fastlægges, forestår der stadig et stort arbejde i laboratoriet. F.eks. skal parametre som filterindhold (varierende partikelstørrelse på jern og evt. andet biologisk materiale), opbygning (procentvis fordeling af bio- og jernmateriale, skal jern og biologisk materiale holdes adskilt eller sammenblandes), følsomhed overfor flow variationer, driftsikkerhed, robusthed osv. undersøges yderligere.

Det er vores vurdering, at der kan optimeres på ovenstående parametre, således at der kan opnås en væsentlig forbedring af nedbrydning samt driftsikkerhed for et kombineret filter. Dette sammen med udenlandske erfaringer vedr. kombineret kemisk/biologisk nedbrydning af klorerede ethener, og med det faktum in mente at et kombineret filter ideelt set nedbryder en TCE-forurening til harmløse stoffer, er det vores formodning, at det kombinerede filter i visse situationer har et potentiale som rensefilter.

For at det kombinerede filter har en berettigelse som rensefilter, er det selvfølgelig vigtigt, at det m. h. t. specielt rensegrad og funktionsdygtighed samt pris er konkurrencedygtigt i forhold til kendte teknikker, som f.eks. et aktivt kulfilter.

Der er derfor foretaget en meget foreløbig sammenligning af et kul- og kombineret filter i dette afsnit. Det kombinerede filter er endnu i et meget indledende udviklingstrin, så sammenligningen bygger på en del antagelser for det kombinerede filters vedkommende .

7.1 Filtre med aktivt kul

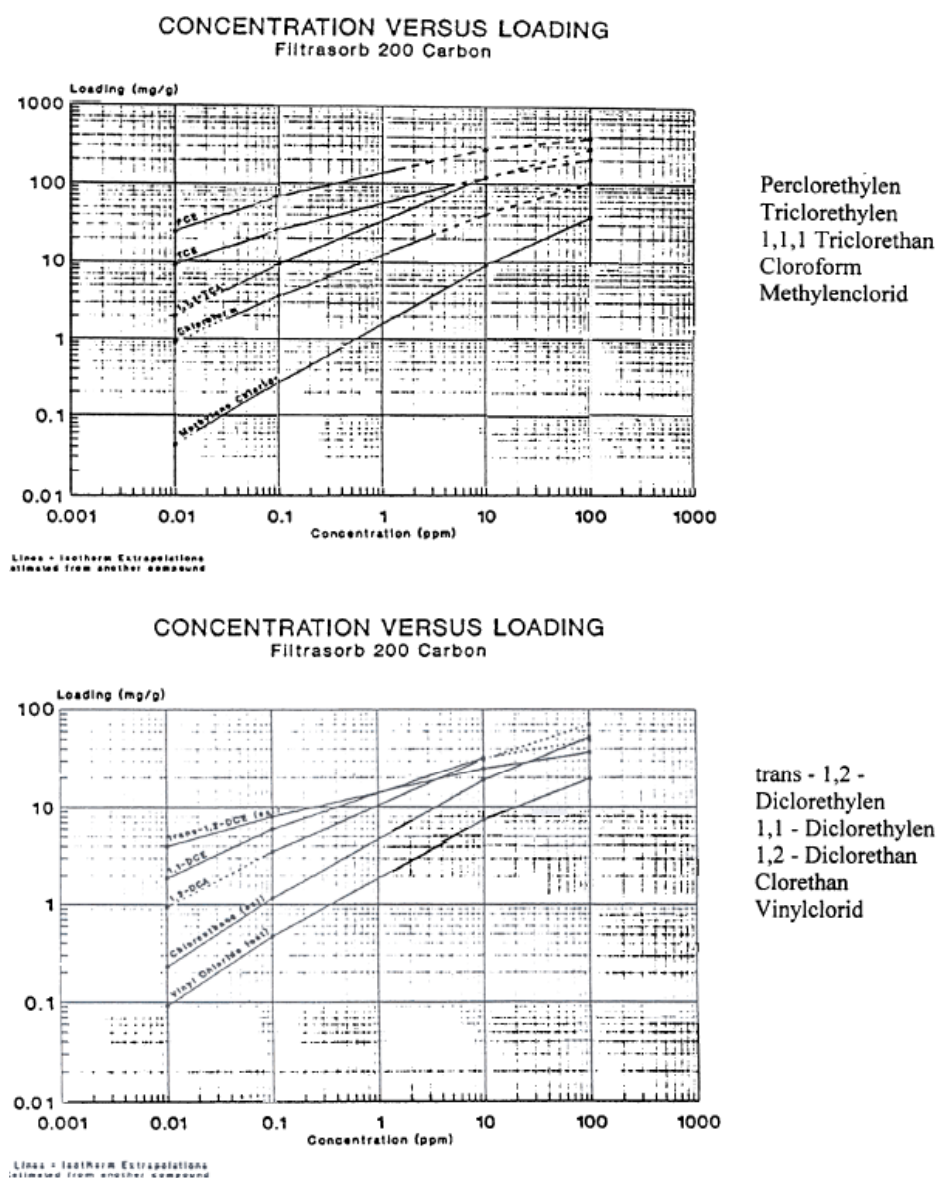
Anvendelse af kulfiltre er en velkendt teknologi. Et aktivt kulfilter er baseret på en fysisk/kemisk adsorptionsproces af forureningskomponenterne til fint granulerede kulpartikler med en høj specifik overflade (op til 2000 m²/g /ref. 14/) samt med et højt potentiale for adsorption.

Adsorptionsprocessen afhænger af følgende faktorer: /ref. 14/

- 1) fysiske egenskaber af kullet,
- 2) kulkildens kemiske natur eller mængden af ilt og brint associeret med den,
- 3) den kemiske sammensætning og koncentration af forureningskomponenten,
- 4) tilstedeværelse af andre stoffer (art og koncentration),
- 5) kullets adsorptionsaffinitet over for forureningskomponenten
- 6) temperaturen og pH i vandet,
- 7) kontakttiden mellem vand og kul.

Kulfiltre er igennem mange år anvendt som rensefilter på vandværker til spildevand, ved afværgeprojekter o.s.v., hvilket betyder, at der i dag er en stor viden om kulfiltrenes fordele og ulemper, som er med til at forenkle dimensioneringen af kulfilter-anlæg.

Adsorptionskapaciteten på aktivt kul varierer meget for forskellige stoffer. F. eks. er PCE og TCE forholdsvis lette at adsorbere på aktivt kul, mens DCE og VC er relativt svagt adsorberbare /ref. 14/, hvilket fremgår af nedenstående figur 9.



Figur 9: Adsorptionskurve for Klorerede ethener på aktivt kul /ref. 24/

Det fremgår ligeledes af figur 9, at adsorptionskapaciteten stiger med højere koncentrationer, selvom fordelingskoefficienten falder med højere koncentration.

Et aktivt kulfilter dimensioneres ud fra vandmængde, koncentrationen af de forurenende stoffer og evt. andre stoffer, opholdstid, og den erfaringsmæssige adsorptionsevne for den aktive kultype. Det er vigtigt at være opmærksom på andre stoffer end lige den/de forureningskomponenter, der har interesse i en given situation, idet aktivt kul ikke er selektivt, men vil adsorbere alle adsorberbare stoffer i vandet, hvilket kan indvirke på effekten i forhold til det stof, der har interesse.

På grund af den store specifikke overflade har kulfiltre den fordel, at selve filteret ikke kræver meget plads selv ved håndteringen af forholdsvis store vandmængder. Dette er et væsentlig aspekt ved afværgeprojekter, som tit foregår i tæt bebyggede områder, og med deraf følgende restriktioner vedr. pladsforhold for afværgeanlægget

Ulempen ved et kulfilter er, at det ikke omsætter det miljøfremmede stof. Kulfilteret sørger for en kontrolleret håndtering af det/de miljøfremmede stoffer, idet det faseforskyder disse fra at være opløst i vand til at være adsorberet på kullene. Dette medfører, at det aktive kul efter bortskaffelse kræver en ekstra behandling, enten til deponering eller regenerering, hvor der i begge tilfælde er tale om en miljømæssig belastning. Derudover kan det være nødvendigt med beluftning og gennemskylning for at sikre kulfilterets drift, hvilket ikke er ideelt i forbindelse med klorerede ethener.

Fordele	Ulemper
Kendt teknologi	Forbrug er afhængig af samlede indhold af adsorberbare
Kræver kun lidt plads	komponenter, temp, pH og biologisk aktivitet
Adsorption kemisk/fysisk proces	Ingen omsætning af de
Dimensioneringsgrundlag afklaret	adsorberede miljøfremmede stoffer
Enkel kontrol af funktion (ind- og udløbs koncentration af forureningsparametre)	Miljøbelastning ved regenerering, deponering
	Kan kræve beluftning, som ikke er ideelt i forbindelse med klorerede ethener

Tabel 4: Fordele og ulemper ved anvendelse af aktive kulfiltre til vandrensning

7.2 Kombineret kemisk/biologisk filter

Ideen med at kombinere kemisk/biologisk nedbrydning af klorerede ethener har principielt fire anvendelsesmuligheder:

- 1) Som rensefiltre ved afværgeprojekter, hvor der oppumpes moderate vandmængder med moderate koncentrationer.
- 2) Som forrensning/reduktionsfilter ved meget høje koncentration
- 3) Som rensefilter til nedbrydning af mindre forekomster af TCE i råvand beregnet for procesvand og eventuelt drikkevand.
- 4) Som medie i en reaktiv permeabel barriere for gennemstrømning af forurenat grundvand.

Specielt for punkt 4 er det dog noget usikkert, om der er økonomi i at grave plantemateriale ned i jorden. Dette vil afhænge af levetiden for dette. Omvendt er plantematerialet et meget billigt produkt.

Det kemiske/biologiske filter dimensioneres formodentlig på grundlag af vandmængde/flow, koncentrationsniveau af klorerede ethener samt evt. indhold af andre stoffer (f.eks. udfældningspotentiale for kalk, jernkarbonater o.s.v.). På det foreliggende grundlag er det ikke muligt at forudsige levetiden for det kombinerede filter. Afhængig af vandtypen, der skal behandles, vurderes jernets levetid at være 1-5 år. For den biologiske matrix vil den formodentlig være i størrelsesordenen 1- 4 år.

Udskiftning af den biologiske matrix vil være billig, lavteknologisk, og der vil ikke være et miljøbelastende restprodukt. Udskiftning af jernmatricen vil også være forholdsvis billig (da der kun bruges ca. 14 % jern), lavteknologisk og uden miljøbelastende restprodukt. Det antages således, at den udskiftede matrice kan genanvendes i andre sammenhænge. Endvidere forudsættes det, at selve driften af filteret er lavteknologisk.

Som det fremgår af resultaterne fra undersøgelsen er der variation på drifteffektiviteten (halveringstider) af filteret. Fra en workshop om permeable reaktive barrierer afholdt i Belfast i april 2001 ved vi, at disse variationer er normale for processerne under laboratorieforhold, og at de også observeres i forbindelse med fuldskalaanlæg. Dette er selvfølgelig ikke optimalt for et filter i kontinuerlig drift, men det er vores formodning, at et on-site fuld-skala-anlæg er mere robust overfor fluktuationer, hvilket vil minimere variationerne.

At der kan være variation på halveringstiden, med varierende renseeffekt til følge vil betyde, at der skal foretages en forholdsvis intens monitoring på filteret, hvilket er et fordyrende led. Påvises der en variation i renseeffekt kan konsekvensen blive, at der skal opstilles opbevaringstanke, vandet skal kunne recirkuleres, og i værste tilfælde må man opgive at bruge filteret i den givne situation.

Som det fremgår under diskussionen, kap. 4 tyder vore resultater på, at der er den bedste drift af reaktoren, når der er et vist flow igennem denne. Dette kan skyldes, at den fysiske påvirkning via flowet nedsætter udfældnings-tilklogningsraten i reaktoren. Dette kan således også indikere, at det kombinerede filter er følsom overfor egentlige driftstop, idet der så kan indstille sig en ligevægt i filteret som fremmer udfældning/tilklogning.

Til trods for, at det ikke er undersøgt i nærværende projekt, er vores formodning/postulat, at et kombineret filter vil være særligt attraktivt at bruge i forhold til et aktivt kulfilter i forbindelse med en blandingsforurening af klorerede ethener og kulbrinter eller ved vandtyper, som naturligt har et højt indhold af organisk stof. Et indhold af organiske stof medfører en forringet effektivitet af det aktive kulfilter i forhold til klorerede ethener, hvilket skyldes en kombination af, at det organiske materiale optager aktive sites samt biologisk aktivitet.

For det kombinerede filter vil det "teoretisk" tværtimod være en fordel, at der er et indhold af organisk materiale/kulbrinter i grundvandet. Kulbrinterne vil delvis have samme funktion som den organiske matrice nemlig at indgå som primær substrat for mikroorganismerne i nedbrydning af de klorerede ethener.

Bla. kan det nævnes, at nogle af de første substrater der blev brugt til nedbrydning af klorerede ethener var toluen og phenol / ref. 15/, og der er udført fuldskala afværgeprojekter med injicering af toluen til nedbrydning af TCE /ref. 16/. Endvidere vil omsætningen af kulbrinter medvirke til sænkning af redoxpotential i filteret, hvilket fremmer omsætningen af hovedsagelig PCE og TCE. Dette er påvist i flere projekter vedr. naturlig nedbrydning bl.a. /ref. 17/, hvor der i fanen med blandingsforurening sker den største omsætning af PCE og TCE, hvilket forklares med, at det var her, der var det laveste redoxpotential.

Fordele	Ulemper
Fuldstændig mineralisering af miljøfremmede stoffer mulig	Kombination af biologiske, fysiske og kemiske processer, som kan variere i tid
Renere teknologi (mindre miljøbelastende ved livscyklusanalyse)	"Dannelse af nedbrydningsprodukter"
Formodentlig robust/god over for blandingsforureninger af klorerede ethener og kulbrinter	Manglende erfaringsgrundlag
"lavteknologisk"	Processtyring måske nødvendig
Global anvendelse – udviklingslande	Problemidentifikation kan være kompliceret
	Dimensioneringsgrundlag uafklaret
	Variation på halveringstider, hvilket kan mindske driftsikkerhed
	Filteret er måske følsom overfor driftstop
	Stor dimension
	Evt. efterpolering med aktivt kul indtil driftsikkerhed er afklaret

Tabel 5: Fordele og ulemper ved anvendelse af kombineret filter

I nedenstående afsnit er der opstillet en meget overordnet vurdering på prissættelse af et aktivt kulfilter og et kombineret filter for to scenarier i forbindelse med et afværgeprojekt.

Scenarie 1

Som aktivt kulfilter er valgt anlægget Hårlev/Veng, da det er detaljeret beskrevet i /ref. 14/. Der er angivet følgende data for kulfilteret.

Gennemsnitlig indløbskoncentration af TCE er 900 µg/l

Behandlet vandmængde er 5 m³/time.

Renseanlæg består af beluftning/sandfiltrering samt to serieforbundne kulfiltre med et filtervolumen pr. filter på 3,4 m³.

Kulforbrug er 0,16 kg/m³.

Anlægsomkostninger ca. 630.000,- kr.

Udgifter til aktivt kul ca. 250.000,- kr./år

Ovenstående data er fra 1998. Det er oplyst af Storstrøms Amt, at driftsudgifterne i 2001 er ca. 150.000,-, hvilket skyldes en kombination af lavere indløbskoncentrationer end i 1998 samt løbende driftoptimeringer.

Til dimensionering af det kombinerede filter er følgende data fra laboratorieforsøgene brugt.

- Filterhøjden i laboratoriet har været 100 cm og tværsnitarealet 177 cm^2 .
- Opholdstiden af vandet i reaktorerne har gennemsnitlig været ca. 70 min.
- Porøsiteten er ca. 0,4.
- Transporthastigheden i reaktoren er således $2,3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$.
- I jern/sand blandingen udgør jern 7,6 % af volumen, og jernpulveret har en rumvægt på $2,95 \text{ t/m}^3$.

Som halveringstid ($t_{1/2}$) er valgt ca. 1 time.

Ved en indløbskoncentration af TCE på $900 \mu\text{g/l}$, der skal nedbringes til $10 \mu\text{g}$ TCE i udløbskoncentration, og en vandmængde på $5 \text{ m}^3/\text{time}$ vil et kombineret filter få følgende dimensioner.

Opholdstid i filteret:

$$\ln \frac{10}{900} = -\frac{0,693 t}{t_{1/2}} \Rightarrow t = 6,5 \text{ time}$$

Med et flow på $5 \text{ m}^3/\text{t}$ og en porøsitet på 0,4 bliver det nødvendige volumen ca. 80 m^3 . Volumen kan opdeles i to tanke med en diameter på 2,4 og en længde på ca. 9 m.

Med en ligelig fordeling af volumen på jerndelen og den biologiske del bliver den nødvendige jernmængde i filteret ca. 10 tons, sandmængden/lecasand/grus bliver ca. 55 m^3 , og der skal anvendes ca. 20 m^3 biologisk materiale.

Som et groft skøn vil tankene koste ca. 500.000,- kr.

Jernet vil koste ca. 50.000,- kr.

Sand, grus og lecasand vil koste ca. 20.000,- kr.

Plantemateriale vil koste 5.000,- kr.

Ovenstående priser er meget foreløbige og vil derfor kunne variere en del.

På lokaliteten er der en del arbejde med at fylde materialet i filtrene, hvilket vurderes at koste i størrelsesordenen 50.000,- kr.

Forøget monitoring anslås til ca. 150.000,- kr.

Usikkerhed på omkostninger sættes til 25%. De samlede udgifter for filterdelen vil således ligge i størrelsesordenen 975.000,- kr.

Sammenholdes udgiften for det kombinerede filter med kulfilteret for Hårlev/Veng lokaliteten vurderes der i dette tilfælde at være økonomi i det kombinerede filter, hvis det har en levetid på 2-3 år.

Det skal påpeges, at beregningerne er behæftet med meget stor usikkerhed, da der er flere parametre, der ikke er endeligt fastlagt. Endvidere forholder beregningerne sig ikke til udgifter til afhjælpning af evt. tryktab, sikkerhedsforanstaltninger mv. da dette p.t. ikke er undersøgt.

Som ovenstående eksempel viser får det kombinerede filter i dette eksempel en meget stor dimension, hvilket i sig selv vil medføre en begrænsning i anvendelse af det kombinerede filter, idet der ved mange afværgeforanstaltninger ikke vil være den fornødne plads til filteret.

Scenarie 2

I Hedensted er der etableret en hydraulisk kontrol, hvor det rensede vand ledes tilbage til grundvandsmagasinet. Vandbehandlingsanlægget har kostet 475.000,- kr. Der oppumpes ca. 1,5 m³/t med en middelkoncentration af TCE på ca. 20 mg/l, og et indhold af organisk stof bl.a. stammende fra en dieselforurening.

Til behandling af ovenstående vandmængde skal opholdstiden i det kombinerede filter være:

$$\ln \frac{10}{20000} = -\frac{0,693 t}{t_{1/2}} \Rightarrow t = 11 \text{ time}$$

Med et flow på 1,5 m³/t og en porøsitet på 0,4 bliver det nødvendige volumen ca. 40 m³. Det kombinerede filter vil således være konkurrencedygtig med det aktive kulfilter, hvis levetiden er minimum 1,5-2 år.

I dette tilfælde vurderes det kombinerede filter at kunne være en attraktiv løsning.

Som yderligere scenarier for det kombinerede filters anvendelse kunne der, under antagelse af at nedbrydning i filteret ved lave koncentrationer stadig er første ordens med en halveringstid på 1 time, være aspekter i at anvende det til rensning af vand til f.eks. procesvand evt. drikkevand. Er indholdet af TCE f. eks. 25 µg/l og ønskes det nedbragt til 1 µg/l, ved et flow på 5 m³/t skal filteret have en størrelse på ca. 60 m³. Ved en koncentration på 25 µg TCE/l er loadningen på aktivt kul ca. 0,1 ⁰/₁₀₀. Har det kombinerede filter en levetid på minimum 2-3 år har det muligvis en berettigelse. Et kombinationsfilter anvendt til drikkevandsformål må forventes at skulle efterfølges af et normalt sandfilter til finpolering for organiske humuslignende stoffer.

7.3 Vurderinger

Ovenstående betragtninger om det kombinerede filter bygger på mange antagelser, og der er mange aspekter, der ikke er belyst, som både kan forøge eller forringe/umuliggøre benyttelsesmulighederne for et kombineret filter, men der vurderes dog at være nogle generelle samfundsmæssige udviklingstendenser, som taler for at arbejde videre med det kombinerede filter. Her tænkes specielt på, at samfundsudviklingen går i retning af mindre miljøbelastning, jf. udvikling af renere teknologier, livstidsbetragtninger, øget nedbrydning frem for kontrolleret håndtering o.s.v. Dette mener vi, at det kombinerede filter forsøger at efterleve.

Anvendelse af det kombinerede filter til rensning af grundvand forurenet med klorerede ethener, og måske specielt blandingsforureninger har måske potentiale til at blive økonomisk attraktivt i forhold til traditionel rensning med f.eks. aktivt kul. Der forestår dog et udviklings- og optimeringsarbejde inden metoden er operationel i fuld skala i Danmark.

8 Referencer

- /1/ EPA, United States Environmental Protection Agency. 1998.
Permeable Reactive Barriere Technologies for Contaminant
Remediation. EPA/600/R-98/125.
<http://207.86.51.66/download/rtdf/prb/reactbar.pdf>
- /2/ Hjemmeside for Pei C. Chiu, Assistant Professor, University of
Delaware
<http://www.ce.udel.edu/~pei/pathway.html>
- /3/ Lennart Larsson, Bo Lind, Version 2, 2001-02-22
Biologiska metoder för *in situ* sanering av organiska markföroreningar -
En kunskapssammanställning, "State of the art".
<http://www.swedgeo.se/publikationer/Varia/pdf/SGI-V499-ver2.pdf>
- /4/ EPA, juli 2000
Engineered Approaches to in-situ bioremediation of chlorinated
solvents: Fundamental and Field Application,
EPA, 542-R-00-008, juli 2000.
http://www.earthwardconsulting.com/library/EPA_engappinsitbio.pdf
- /5/ Cornuet, T. S., et al., 2000
Aerobic and Anaerobic bioremediation of cis-1,2-dichloroethene and
vinyl chloride.
Bioremediation and Phytoremediation remediation of chlorinated and
recalcitrant compounds (C2-4), Battelle Press, Columbus Ohio, pp
373-380.
- /6/ Ferguson, J.F. and J.M.H. Pietari, (2000)
Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents,
Environmental Pollution, 107, 209-215 .
<http://www.nessling.fi/symposiot/Symposio2/ferguson.htm>
- /7/ Charles J. Newell, R. Todd Fisher, P.E., Joseph Hughes, Ph.D.
Direct hydrogen addition for the in-situ biodegradation of chlorinated
solvents
Presented at the NGWA Petroleum Hydrocarbons Conference,
Houston, Texas, Nov., 1997
<http://www.gsi-net.com/pubs/bin/Hydrogen.pdf>
- /8/ R. Todd Fisher, Charles J. Newell, Joseph B. Hughes, Patrick E. Haas,
Paul C. Johnson.
Pulse Biosparging of Hydrogen for the In-situ Biodegradation of
Chlorinated Solvents
<http://aec.army.mil/prod/usaec/et/etw/39.htm>
- /9/ Regenesiis hjemmeside: <http://www.regenesis.com>

- /10/ Pei C. Chiu, et al., 2000
Characterizing a culture that dechlorinates TCE with Fe(0)
Chemical oxidation and reactive barriers remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (C2-6), Battelle Press, Columbus Ohio, pp 425-432.
- /11/ ANNUAL REPORT of the Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center
December 2000
<http://www.engg.ksu.edu/HSRC/Annualrpts/00report/00AnnualRpt.html>
- /12/ <http://www.ce.udel.edu/~pei/confocal.html>
- /13/ UMBBD (2001)
The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database
<http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html>
- /14/ Miljøstyrelsen, 1998
Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfilter
Miljøprojekt nr. 391, 1998
- /15/ Hanne Møller Jensen, 1994
Cometabolic degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons
Ph. D. thesis
DTU, IMT
- /16/ Megan Grindstaff, august 1998
Bioremediation of chlorinated solvent contaminated groundwater
U.S. EPA Technology Innovation Office
<http://www.clu-in.org/download/remed/meganfin.pdf>
- /17/ Anders G. Christensen, Charlotte E. Riis, Niras, 2000
Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3-5
Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 544, 2000
- /18/ <http://es.epa.gov/ncercq/abstracts/centers/hsrc/contaminant/parkin.html>
- /19/ http://css.engineering.uiowa.edu/~hawkeng/Fall_98/articles/epa_story.html
- /20/ <http://www.ce.udel.edu/~pei/GraduateResearch.html>
- /21/ E. G. Søgaard, K. F. Andersen & C Walûs
The reaction between trichloroethene in polluted groundwater and a filter mixed with zero-valent iron
Groundwater 2000 s 439-440
- /22/ Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II)-iron(III) hydroxide sulfate (green rust), H. C .B. Hansen, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 307-311

- /23/ Schäfer, D., R. Köber, M. Ebert, A. Dahmke, 2001:
Numerical modelling of the simultaneous degradation of TCE and **cis**-DCE by zero-valent iron. in: Preprints of papers for the 3rd international conference on Groundwater Quality GQ2001, (eds: Thornton, S. & Oswald, S.). June 18th - 21st 2001, Sheffield, UK, pp. 394-395.
<http://www.gpi.uni-kiel.de/~ds/download/Schaefer-Sheffield.pdf>
- /24/ Datablade fra Zwicky Aps
<http://www.zwicky.com/>
- /25/ Parkin, G.F., Alvarez, P.J., Scherer M.M. and J.L. Schnoor. 2000. Role of Microbes in Remediation with Feo Reactive Barriers. Ground Water Currents USEPA 542-N-00-002 Issue No. 35. pp. 2-3.
<http://www.arstechnologies.com/whitepaper12.html>

Vidensnotat

Kombineret kemisk og biologisk filter til reduktion af klorerede opløsningsmidler i oppumpet grundvand.

Roskilde Amt

Udgivelsesdato: November 2000
Projekt: 30.3617.01
Udarbejdet: Steen Ravn Christensen / Majbrith L. Sørensen
Kontrolleret: Lotte Hjerrild

INDHOLDSFORTEGNELSE

	Side
<u>1 RESUME</u>	51
<u>2 INDLEDNING</u>	52
<u>2.2 FORMÅL</u>	52
<u>3 VIDENSGRUNDLAG FOR KOMBINERET KEMISK OG BIOLOGISK FILTER</u>	53
<u>3.2 FORDELE OG ULEMPER VED ANVENDELSE AF Fe(0) I FILTERET</u>	53
<u>3.3 VALG AF STRUKTURSTOF DER KAN TJENE SOM SUBSTRAT OG FAVORISERE VÆKST</u>	55
<u>3.4 PODNING</u>	56
<u>3.5 NÆRINGSSALTE OG SPORELEMENTER</u>	56
<u>4 ANBEFALING / KONKLUSION</u>	58
<u>5 APPENDIX 1 : ANVENDELSE AF Fe(0) SOM OPRENSNINGSKOMPONENT</u>	59
<u>5.1 GENERELT - REAKTIVE PROCESSER</u>	59
<u>5.2 UDFÆLDNINGER OG EFFEKTER PÅ NEDBRYDNING</u>	60
<u>5.3 DIMENSIONERING AF JERNFILTER</u>	63
<u>6 APPENDIX 2: BIOLOGISK NEDBRYDNING AF KLOREREDE ETHENER</u>	65
<u>6.1 NEDBRYDNINGSPROCESSER</u>	65
<u>6.2 NEDBRYDNINGSPARAMETER</u>	68
<u>6.2.1 Mikroorganismer</u>	68
<u>6.2.2 Høje koncentrationer</u>	69
<u>6.2.3 Substrat</u>	69
<u>6.2.4 Konkurrence om brint</u>	70
<u>6.2.5 Temperatur og pH</u>	70
<u>6.2.6 Nedbrydningsprodukter</u>	71
<u>7 APPENDIX 3: REFERENCER</u>	74

Appendix (indeholdt i indholdsfortegnelsen)

1. Anvendelse af Fe(0) som oprensningskomponent
2. Biologisk nedbrydning af klorerede ethener
3. Referencer

1 Resume

Den indledende vidensindsamling har vist, at der er potentiale for at opnå en reduktion af klorerede opløsningsmidler (dette kalder vi tetra-, tri-, diklorethylen og vinylklorid i daglig tale, men den korrekte betegnelse må være klorerede ethener, som vil blive brugt i det efterfølgende) i oppumpet grundvand ved at behandle dette i et kombineret kemisk og biologisk filter.

Den kemiske del i filteret skal udgøres af nul-valent jern ($\text{Fe}(0)$), og som vedhæftningsmedie og substrat for mikroorganismene skal der bruges et organisk strukturmateriale som sphagnum, tørv, mv.

Det kan ikke på det foreliggende grundlag entydigt afgøres om den kemiske del af filteret skal være en selvstændig del, eller om jern og strukturstof skal blandes sammen i samme filter. Som udgangspunkt anbefales det, at jern og strukturmateriale blandes sammen.

Litteraturstudiet har vist, at biologisk nedbrydning af klorerede ethener er meget kompleks, og at der er mange parameter, der har indflydelse på nedbrydningsforløbet.

De planlagte laboratorieforsøg skal bl.a. undersøge, hvilket strukturstof der giver den bedste nedbrydning, og i forsøgene vil der ikke udføres tiltag til fastholdelse af bestemte kemiske tilstande. Det vil sige, at miljøet i kolonnerne højst sandsynligt bliver anaerobt. Men det tyder på, at den aerobe nedbrydning af diklorethylen (DCE) og vinylklorid (VC) er hurtigst, så på sigt vurderes det, at denne også skal undersøge.

2 Indledning

I forbindelse med oprensning af klorerede ethener i grundvand fra lokaliteten Østergade 17, Tune, Roskilde Amt har Roskilde Amt, CAT INNOVATION og Carl Bro as ansøgt Miljøstyrelsens Teknologiprogram om økonomisk støtte til et udviklingsprojekt, som omhandler et kombineret kemisk og biologisk filter, der skal reducere høje koncentrationer af tetraklorethylen (PCE), triklorethylen (TCE), diklorethylen (DCE) og vinylklorid (VC) i oppumpet grundvand.

Ideen med projektet er at opbygge et filter, der indeholder nul-valent jern (Fe (0)) og et organisk materiale, der skal fungere som matrice for vedhæftning af mikroorganismer samt som substrat for disse.

Nærværende notat omhandler den indledende vidensindsamling.

I appendix 1 er kemien for et jernfilter beskrevet, og i appendix 2 er de biologiske nedbrydningsmekanismer beskrevet.

Det er langt fra alle parameter omkring den kemiske og biologiske nedbrydning af klorerede ethener, der er beskrevet i nærværende notat. Men vidensnotat skal ses som en dynamisk afrapportering, som udbygges i takt med yderligere vidensindsamling af Aalborg Universitetscenter, Esbjerg, samt suppleret med viden fra DTU ved Erik Arwin.

2.2 Formål

Generelt kan oprensning af grundvand med aktivt kul være en omkostningstung post i et oprensningsprojekt, specielt hvis der er vinylklorid tilstede, da traditionelle aktive kulfiltre har en meget dårlig adsorptionskapacitet (2-8 %) for vinylklorid.

Formålet med nærværende projekt er derfor at undersøge, om der er potentiale for at rense grundvand forurenede med klorerede ethener med et lavteknologisk kombineret kemisk og biologisk filter. Filteret skal være konkurrencedygtig i forhold til aktivt kul på specielt pris og selvfølgelig også på oprensningsgrad og funktionsdygtighed.

Endvidere vil filteret have den fordel, at det nedbryder forureningen, så der ved optimal nedbrydning ikke er restprodukter. De mest anvendte teknikker i dag sørger overvejende for en kontrolleret håndtering af forureningen, men der er generelt et restprodukt, som f.eks. PCE opsamlet på aktivt kul, der kræver en yderligere håndtering.

3 Vidensgrundlag for kombineret kemisk og biologisk filter

I appendix 1 og 2 er den generelle viden om nedbrydning af klorerede ethener beskrevet. I dette afsnit beskrives de kilder og antagelser, der danner baggrund for det teoretiske vidensgrundlag til det kombinerede filter.

Ideen med et kombineret kemisk og biologisk filter er at kombinere fordelene ved en kemisk nedbrydning med $\text{Fe}(0)$ med fordelene ved en biologisk nedbrydning.

3.2 Fordele og ulemper ved anvendelse af $\text{Fe}(0)$ i filteret

Nedenstående er kort beskrevet de fordele og ulemper, der er ved anvendelse af $\text{Fe}(0)$.

Fordele ved anvendelse af $\text{Fe}(0)$

Det er veldokumenteret, at klorerede ethener kan dekloreres ved kontakt med $\text{Fe}(0)$, og halveringstiden for PCE er forholdsvis hurtig fra 0,5-3 time /30/.

I forhold til at kombinere dekloreringen via $\text{Fe}(0)$ med en biologisk nedbrydning vurderes en af fordelene at være, at et af biprodukterne ved den anaerobe korrosionsproces er brint. Brint er en exceptionel god elektrondonor og energikilde for visse autotrofe anaerobe bakterier som f. eks. metanogene, acetogene, sulfat reducerende og TCE dehalogenorer /31/. På denne baggrund antages brint at kunne anvendes af mikroorganismene i filteret. I /31/ angives, at det er vist, at methanogene bakterier kan koble oxidationen af brint fra jern korrosionen til reduktiv deklorering af tetra-klorkulstof og kloroform. I /31/ viser forsøg, at TCE nedbrydes mikrobielt, og at brint produceret fra korrosionen af $\text{Fe}(0)$ højst sandsynligt var den aktuelle elektrondonor. Forsøgene viste også, at mikroorganismer var i stand til at kolonisere overfladen af jerngranulatet.

En anden fordel kan være, at den anaerobe korrosionsproces medfører et fald i redoxpotentialet, og afhængig af vandets bufferkapacitet også en stigning i pH. Dette er begge ting, der kan have en positiv effekt på den biologiske nedbrydning jf. appendix 2 og nedenstående.

Den anaerobe biologiske omsætning vil ved dannelse af syre-derivater fra nedbrydning af substratet medføre et fald i pH /38/, som vil blive neutraliseret af korrosionsprocessens pH stigning. Derved antages, at pH i filteret kan holdes indenfor det optimale område for biologiske processer.

I /32/ har forsøg vist en øget omsætning af tetraklorkulstof og kloroform ved at kombinere Fe(0) og methanogene populationer (*methanosarcina thermophila*). Disse udskiller extracellulære biomolekyler, som indgår i nedbrydningen. Det nævnes, at flere studier har vist, at methanogene metalcoenzymer er aktive i dekloreringen, og er højst sandsynlig ansvarlige for visse methanogene bakteriers nedbrydningspotentialer. Det nævnes dog, at det ikke er entydigt, hvordan Fe(0) bidrager til den øgede effekt, idet det anføres, at effekten kan være forårsaget af pH stigningen, som tilsætning af Fe(0) genererer. I henhold til /29/ kan det måske også skyldes en sænkning i redox potentialet.

I /33/ er nedbrydningen af TCE i laboratoriet under fire forhold undersøgt: abiotisk sand, biologisk sand, abiotisk sand + 20% jern og biologisk sand + 20% jern. Blandingen af jern og mikroorganismer ser ud til at have en positiv effekt på nedbrydningen af TCE. Her findes en gennemsnitlig halveringstid på 5,3 t (angivet som 0,22 dag). For abiotisk sand+jern er halveringstiden 10,3 t, og for biologisk sand er den 16,3 t. Under forsøget har der været indtrængning af ilt en gang i kolonnen med biologisk sand+jern og en gang i kolonnen med biologisk sand. Nedbrydningen af TCE til DCE under denne indtrængning var mest stabil i kolonnen med biologisk sand og jern. Dette kan skyldes, at jernet har brugt ilt, og dermed fungerer som skjold for de anaerobe bakterier, eller at jernet medfører, at de anaerobe bakterier får en øget tolerance overfor ilt.

I /34/ er der påvist en forøget nedbrydning af PCE når biologisk aktivitet og jernpulver kombineres. Der påvises en endnu hurtigere nedbrydningshastighed, hvis der også blev tilsat vitamin B₁₂. Vitamin B₁₂ formodes at indgå som aktivcenter på enzymer, hvilket tyder på, at der kan være tale om en favorisering af cometabolisk nedbrydning /38/.

I /40/ anføres det, at ferro jern (Fe(II)) også kan virke som reduktant, der nedbryder klorerede ethener, selv om det er en størrelsesorden langsommere end Fe(0). Det interessante er, at ferro jern tilsat humus materiale forøger reaktionshastigheden med næsten en størrelsesorden. Det vil sige, at denne kombination er næsten lige så reaktiv som metallisk jern. Det skal påpeges, at det eneste stof, de referer til vedr. ferro jern, er tetraklor kulstof.

Ulemper ved anvendelse af Fe(0)

Som omtalt i appendix 1 og /30/ kan den anaerobe korrosion af Fe(0) medføre ændringer i de kemiske kårfaktorer (pH, redox mv.), som fremmer fældningen af diverse forbindelser, hvilket kan mindske effektiviteten af jernet, men også medføre ændringer i permeabiliteten og strømningsvejene i et filter.

Som beskrevet i ovenstående afsnit har flere forsøg vist, at kombinationen af Fe(0) og biologisk aktivitet har en positiv effekt på nedbrydningen af klorerede ethener, men der er også et forsøg /35/, der viser, at tilsætning af Fe(0) kan hæmme den biologiske omsætning. I /35/ undersøges nedbrydning af perklorat (ClO_4^-) ved kombineret Fe(0) og biologisk aktivitet. Det skal dog nævnes, at selv om abiotisk reduktion af perklorat med Fe(0) er termodynamisk favorabel kunne de ikke påvise det i laboratoriet, og ved tilsætning af Fe(0) til bakteriekulturer, som normalt hurtigt omsatte perklorat, stoppede omsætningen, eller den blev meget langsom.

Vurdering af evt. brug af Fe(0)

Med baggrund i ovenstående beskrivelse af fordele og ulemper vurderes det, at Fe(0) med fordel kan kombineres med en biologisk nedbrydning. Oprindeligt var det tænkt at lave et særskilt jernfilter, men med baggrund i argumentationen om at udnytte den dannede brint fra jern korrosionen vil vi foreslå, at der tilstræbes at opnå en biologisk aktivitet sammen med jernet.

3.3 Valg af strukturstof der kan tjene som substrat og favorisere vækst

En af ideerne med projektet er at undersøge, om en del af matricen i filteret kan opbygges med et strukturstof, der er billigt, og som samtidig kan virke som substrat for mikroorganismene.

En mulig løsning kunne være sphagnum, barkflis, tørv, grønt-piller, hø, kompost mv. En forudsætning, som strukturstoffet skal opfylde, er, at materialet er rimeligt reproducerbart. Således at det samme materiale kan skaffes, hvis materialet i filteret skal udskiftes, eller hvis der skal etableres flere filtre, og der kan således være flere leverandører.

I ansøgningen har vi lagt vægt på sphagnum, men det har ikke været muligt at finde ret meget litteratur, hvor der er brugt sphagnum, så i det efterfølgende vil også andre materialer blive berørt.

I /38/ angives, at kompost (herunder udrådnede spildevandsslam) og tørv er gode materialer til et biofilter (her for behandling af luftforurening). Specielt har tørv et stort overfladeareal, men et middel indhold af næringssalte, hvilket kan betyde, at disse skal tilsættes.

I /37/ er der etableret en permeabel biovæg bestående af træflis, kompost og sand. Moniteringen menes at have påvist en nedbrydning af TCE til DCE, da forholdet mellem disse varierer med op til en faktor 470 i forhold til op- og nedstrøms for væggen. Det påpeges, at succesen for bionedbrydning er en funktion af kvalitet og kvantitet, hvor kvalitet er en kapacitet for fuldstændig nedbrydning til acceptable produkter, og kvantitet er en funktion af at have elektrondonor materiale nok til at sikre bionedbrydning i det nødvendige tidsrum, så evt. tilsætning af andre elektrondonere er begrænset. Dette er en væsentlig pointe, da der kræves en stor mængde elektrondonor pr. kg kloreret ethen, der nedbrydes. I henhold til /37/ menes, at organisk muld opfylder disse kriterier.

Bioremediation Technology Service (BST) /36/ har udviklet et produkt, som er baseret på humus, hvor de har forøget antallet af bakterier, og ifølge deres datablad er de i stand til at nedbryde klorerede opløsningsmidler.

I /38/ anvendes tørvemos (70 % tørv og 30% komposteret hønse gødning) i et filter til rensning af diklorbenzen på gasform. Filtermediet favoriserer nedbrydningen og de fysiske og kemiske parametre. Det beskrives, at der sker en forsuring som følge af mineraliseringen, som har en negativ effekt på nedbrydningen.

Christian Grøn, DHI har oplyst, at ved forsøg med vand udvasket fra tørveaflejringen kunne ca. 25% af det organiske indhold nedbrydes biologisk. Ved tilsætning af fosfor steg omsætningen til ca. 40 %.

3.4 Podning

I /38/ angives, at i kompost er indholdet af mikroorganismer normalt så stort, at der ikke skal tilføres mikroorganismer for at få en god nedbrydning. I litteraturen er der stor forskel på, om der skal tilsættes mikroorganismer til en oprensning både in-situ og ex-situ. Flere steder podes (inokuleres) med bakterier, enten fra lokaliteter, hvor der er påvist nedbrydning af klorerede ethener, via kommunalt spildevandsslam eller slam fra papirindustrien.

Til laboratorieforsøgene inokuleres med spildevandsslam fra Hartmanns papirfabrik, Tønder.

Der kan evt. inokules med jord fra lokaliteter, hvor der er påvist en nedbrydning af klorerede ethener, f.eks. Drejøgade /42, 43/.

3.5 Næringssalte og sporelementer

Generelt i litteraturen tilsættes der næringssalte til de udførte biologiske oprensninger, hvilket hovedsagelig skyldes, at der også kun anvendes et substrat som f.eks. ethanol, methanol, lactate osv.

Ved anvendelse af et organisk strukturstof vil nedbrydningen af dette også generere nogle næringssalte, som mikroorganismene kan bruge i deres vækst. I /38/ angives, at normalt tilføres der kun næringssalte i opstartfasen af filteret. Det angives, at for et kompost baseret medium er en initial koncentration af N, P og K på 0,4, 0,15 og 0,15 % tørvægt tilstrækkeligt.

Til laboratorieforsøgene vil der som udgangspunkt blive tilsat denne fordeling af næringssalte til kolonnerne med biologisk materiale.

4 Anbefaling / konklusion

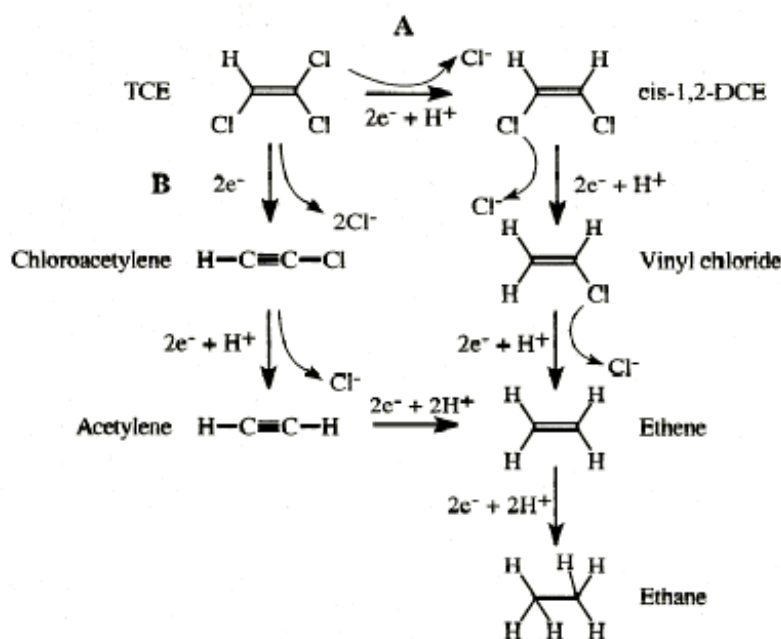
På baggrund af vidensindsamlingen vurderes det, at der er potentiale for at opnå en reduktion af klorerede ethener i oppumpet grundvand ved at behandle dette i et kombineret kemisk og biologisk filter.

For at hindre en for stor udfældning og et for højt pH i filteret vurderes det, at jernfraktionen i filteret skal udgøre ca. 20%. Jernet blandes med strukturstoffet og sand/knust leca. Sand/knust leca vil medvirke til en homogen struktur i mediet, og kombinationen sand+jern i forhold til rent jern kan have en positiv effekt på nedbrydningsraten jf. appendix 1.

Som udgangspunkt vil laboratorieforsøgene tage udgangspunkt i undersøgelse af forskellige substrater under anaerobe forhold, men på sigt forventes det, at der også skal undersøges for den aerobe nedbrydning af specielt DCE og VC.

5 Appendix 1 : Anvendelse af Fe(0) som oprensningskomponent

Den abiotiske nedbrydning i filteret skal ske via nul-valent jern, Fe(0). I litteraturen er der utallige eksempler på, at Fe(0) kan reducere PCE, TCE, DCE og VC til ethen, ethan, kuldioxid og vand. Ved brug af Fe(0) er det derfor forudsat, at de klorerede ethener vil nedbrydes. Reaktionsmekanismerne bliver derfor ikke beskrevet nærmere i nærværende notat. Det skal dog nævnes, at f. eks TCE formodes at nedbrydes via 2 forskellige mekanismer (se figur 1), og at nedbrydningspotentialet for Fe(0) i forhold til TCE er en første ordens reaktion.



Figur 1: Reaktionsveje for nedbrydning af TCE i en reaktiv væg

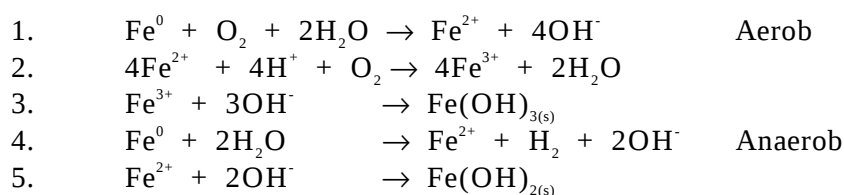
5.1 Generelt - reaktive processer

Når Fe(0) kommer i vand, vil det korrodere (anaerob jernkorrosion). Fe(0) vil donere elektroner til reduktion af reducerbare stoffer. Ved tilstedeværelse af ilt foregår korrosionsprocessen forholdsvis hurtigt, mens processen er langsom, hvis det er et iltfrit miljø.

Appendix 1

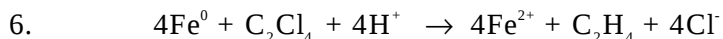
Det, at den anaerobe korrosionsproces er en langsom proces, er årsagen til, at Fe(0) i det hele taget kan komme på tale som en oprensningsmetode for klorerede opløsningsmidler, idet jernforbruget ved denne sideproces er begrænset.

Hvis der er ilt til stede i grundvandet, vil iltene være den foretrukne elektronacceptor. Ved tilstedeværelse af tilstrækkelige mængder ilt vil genereret Fe(II) ligning 1 oxideres videre til Fe(III) ligning 2.



Ligning 4 viser den anaerobe korrosionsproces, som vil være fremherskende i grundvand, da dette altid indeholder under 10 mg O₂/l.

Når iltene i vandet er opbrugt, vil dette sammen med den anaerobe korrosion medføre et kraftigt fald i redoxpotential. Ved et lavt redoxpotential vil andre stoffer end ilt oxidere det metalliske jern. F.eks. vil PCE, der er i et oxideret stadium pga. klor, fungere som elektronacceptor f.eks. via nedenstående proces.



Det vurderes, at ovenstående dekloreringsproces med Fe(0) forløber hurtigst for PCE og TCE, mens halveringstiden for DCE og VC er større. Det skyldes, at for PCE er kulstofatomet i oxidationstrin +2, mens det i DCE er i oxidationstrin 0, så populært sagt står DCE og VC lavere i spændingsrækken end PCE og TCE, hvilket betyder, at der skal et kraftigere reduktionsmiddel (mere energi) til at deklorere DCE og VC.

Det skal påpeges, at den anaerobe korrosion medfører dannelse af brint, ligning 4, som vil danne gasbobler, der enten afgasser eller bliver tilbageholdt i filtermatricen. I et fint granuleret jernfilter vurderes det, at gasdannelse kan have en væsentlig indflydelse på permeabiliteten / strømningsmønstret i filteret.

5.2 Udfældninger og effekter på nedbrydning

Både ligning 1 og 4 vil resultere i en pH stigning i systemet, da der dannes hydroxylioner (OH⁻). Den reelle stigning i pH styres af vandets bufferkapacitet. Ved korrosionen af jern vil der således dannes ferri- eller ferrooxider / hydroxider (lig. nr. 3 og 5), der vil udfældes.

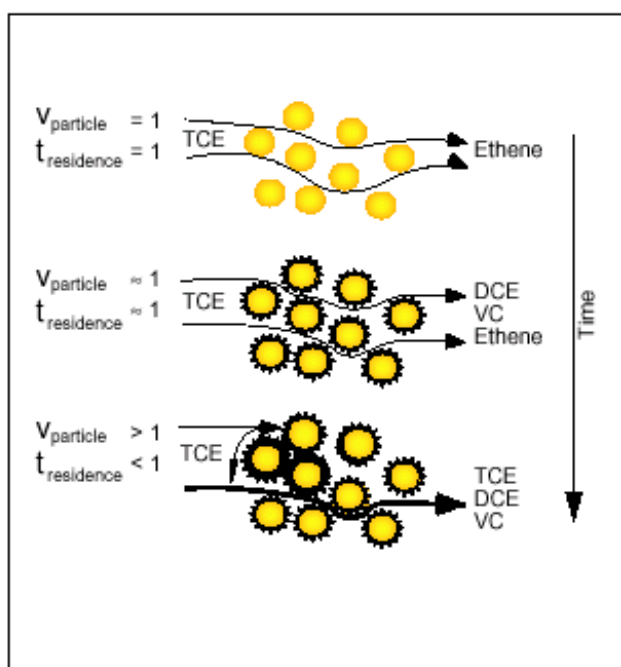
Endvidere vil stigningen i pH give anledning til, at balancen i carbonatsystemet forskydes. Bicarbonat (HCO₃⁻) vil omdannes til carbonat (CO₃²⁻). Dette betyder, at der kan udfældes calcium- og jerncarbonatforbindelser som f.eks. siderit (FeCO₃) og magnesiumhydroxycarbonater.

Derudover kan der udfældes sulfider, mv.

Udfældningerne af hydroxyl-, oxid-, carbonat- og sulfidforbindelser kan resultere i:

- at filterets permeabilitet formindskes
- at strømningsforholdene i filteret ændres
- at jernspånernes reelt tilgængelige reaktive overflade reduceres

Dette er illustreret i figur 2. Mængden, der kan udfældes, vil være afhængig af pH-ændringen og grundvandets indhold af makroioner. Som det fremgår af ovenstående, er specielt vandets hårdhed en væsentlig parameter.



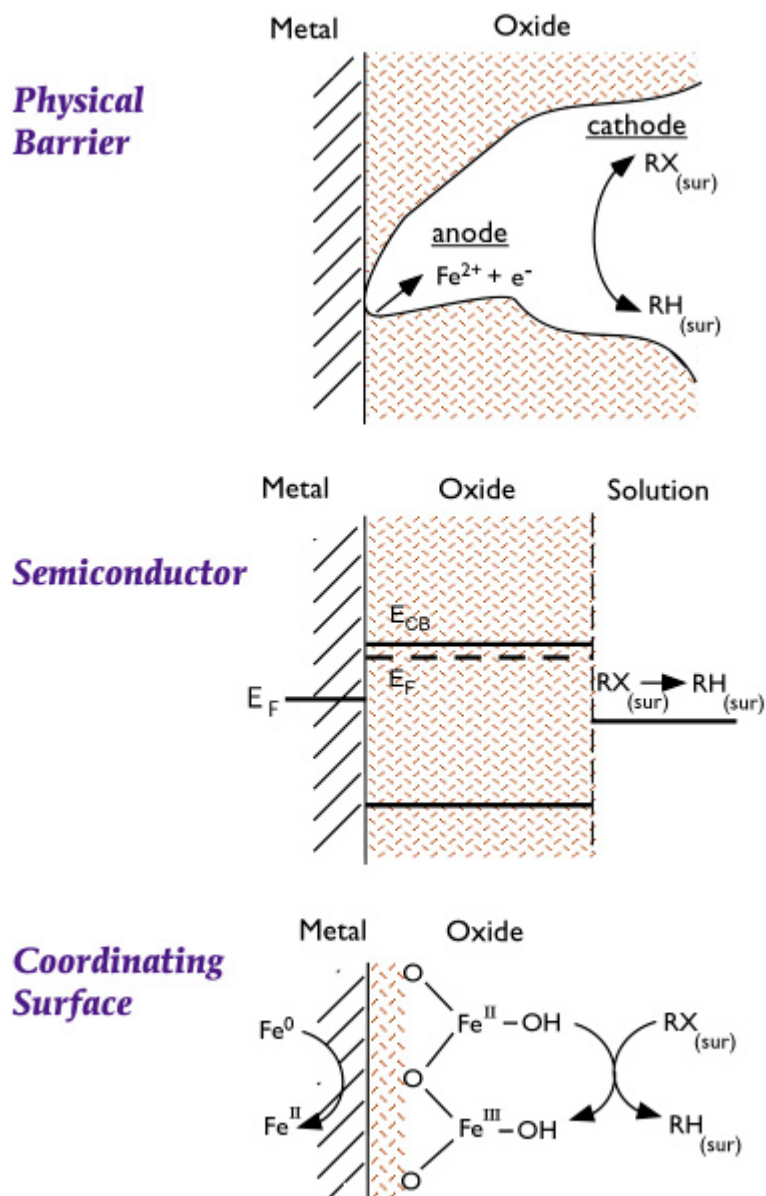
Figur 2: Potentiel effekt af udfældning på jern over tiden, /1/.

At jernforbindelser vil udfælde er vist i flere forsøg. Ved kolonneforsøg med Fe(0) er det ofte observeret, at jernkoncentrationen stiger i starten af kolonnen, mens den falder i kolonnens bagerste ende i takt med, at jern udfældes. Hvis der er ilt tilstede i vandet, er korrosionsprocessen dog så hurtig, at jernet udfældes i den forreste del af kolonnen.

Der er dog forsøg, som indikerer, at opbygning af oxider, carbonater, sulfider mv. på jernoverfladen ikke har en væsentlig effekt i forhold til nedbrydningspotentialet af f.eks. TCE. Bl.a. har EnviroMetal Technologies Inc (ETI) påvist, at jern, der har ligget på jorden i over et år, stadig kan være fuld reaktiv /13/.

Appendix 1

Dette kan f.eks. skyldes en af de i figur 3 angivne mekanismer. Der kan også være involveret andre mekanismer. Bl.a. har Hans Chr. Brun Hansen, professor ved den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole påvist, at "grøn rust" har / kan have en positiv effekt i forhold til en nedbrydning af nogle forureninger.



Figur 3: Mulige reaktionsmekanismer til forklaring af, hvorfor Fe(0) i nogle situationer bevarer sin reaktivitet, /11/.

Hans Chr. Brun Hansen har oplyst, at "grøn rust" er et 6-kantet lermineral, som de ved laboratorieforsøg har påvist, kan nedbryde tetraklor kulstof /14/. Grøn rust fældes let fra delvis oxiderede opløsninger af Fe (II) ved pH over 7, men ifølge Hans Chr. Brun Hansen medfører kolloidkemien, at det ikke "klistrer" så let sammen. Selve kemien for grøn rust er dårligt beskrevet, men det forventes, at det med tiden omlejres til f.eks. magnetit, som igen kan omlejres til maghemite.

Grøn rust forbindelsen er meget ustabil under aerobe forhold og ved fotokemiske reaktioner, og under anaerobe forhold kan den omlejres. I litteraturen er det beskrevet, at grøn rust fasen kan være et vigtigt mellemled ved dannelse og omsætning af jernoxider og oxyhydroxider.

I en reaktor, der både indeholder jern og sand i forholdet 14:86, har Erik Søgård (Ålborg Universitetscenter, Esbjerg) påvist en halveringstid på 30-35 min /4/, og ved sammenligning mellem rent jern og jern / sand fandt de en signifikant hurtigere nedbrydning af TCE i jern / sand forsøget.

5.3 Dimensionering af jernfilter

En væsentlig parameter ved dimensioneringen af et reaktivt filter er bl.a. at kende sammensætningen og koncentrationsfordelingen af de stoffer, der ønskes oprenset. F.eks. er halveringstiden for vinylklorid ca. 6 gange så stor som for triklorethylen. Dvs., at der ikke skal være ret store mængder vinylklorid i grundvandet, før det er koncentrationen af vinylklorid, der bliver en af de dimensionsgivende parametre for filterets størrelse. Dette er afbilledet i figur 4.

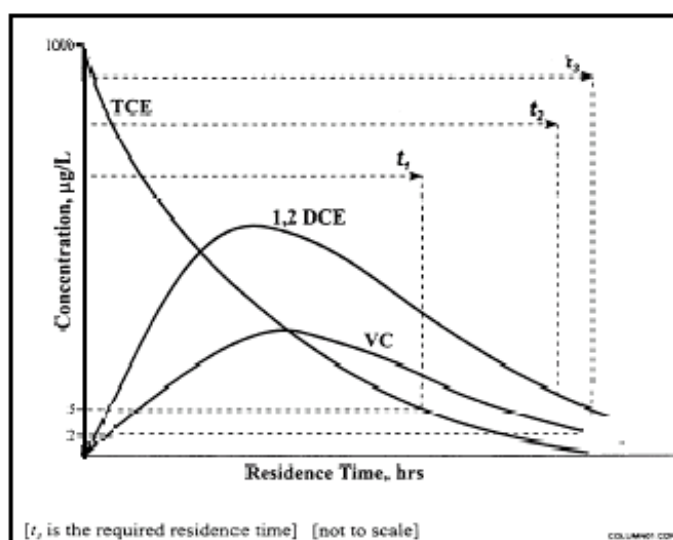


Figure 5-5. Example of a Column Profile of VOC Concentrations (Source: ETI, 1996)

Figur 4: Nedbrydningsforløb af TCE, DCE og VC i kolonneforsøg

Ved dimensionering af et reaktivt filter er potentialet for nedbrydning af klorerede ethener hovedsagelig afhængig af opholdstiden i filteret. Dvs. filterets størrelse og derved mængden af jern fastlægges ud fra en nødvendig opholdstid, og dimensioneringsgrundlaget er således et spørgsmål om kinetik. I modsætning hertil kan nævnes, at det ved dimensionering af oprensning af chromholdigt grundvand er kapaciteten af jernet, der er afgørende for den nødvendige jernmængde. Dette skyldes, at chrom coater jernet, så det bliver inaktivt /7/.

6 Appendix 2: Biologisk nedbrydning af klorerede ethener

Der er i litteraturen mange eksempler på, at de klorerede ethener kan nedbrydes mikrobiologisk (bakterier, svampe og gær) til mindre eller ikke toksiske stoffer. Det optimale slutprodukt er kuldioxid og vand. I det efterfølgende vil der også blive fokuseret på nedbrydningen til ethen og ethan, da det vurderes, at det kritiske aspekt i forhold til toksikologi og hastigheder er, hvordan de klorerede ethener nedbrydes til ethen/ethan.

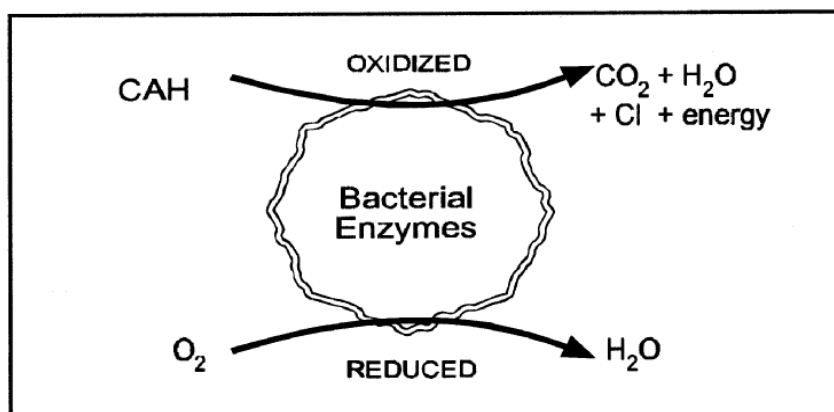
Ved gennemgang af litteratur om bionedbrydning af klorerede ethener er det overordnede billede, at forudsætningerne for en nedbrydning kan være vidt forskellige, og at der er mange parametre, der har indflydelse på nedbrydningen.

6.1 Nedbrydningsprocesser

Nedbrydningen af klorerede ethener kan opdeles i to kategorier /16/.

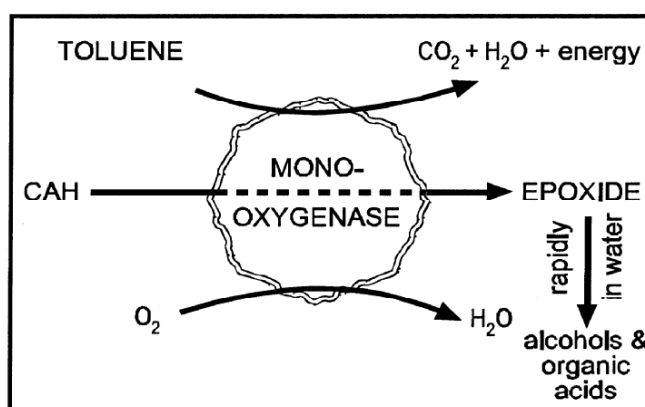
- Aerob oxidation (direkte eller cometabolistisk)
- Anaerob reduktiv deklorinering (direkte eller cometabolistisk)

Ved direkte aerob oxidation af klorerede ethener fungerer disse som elektrondonor og primær substrat for de involverede mikroorganismer, se figur 1. Denne reaktionsvej er vist for DCE og VC /16/.



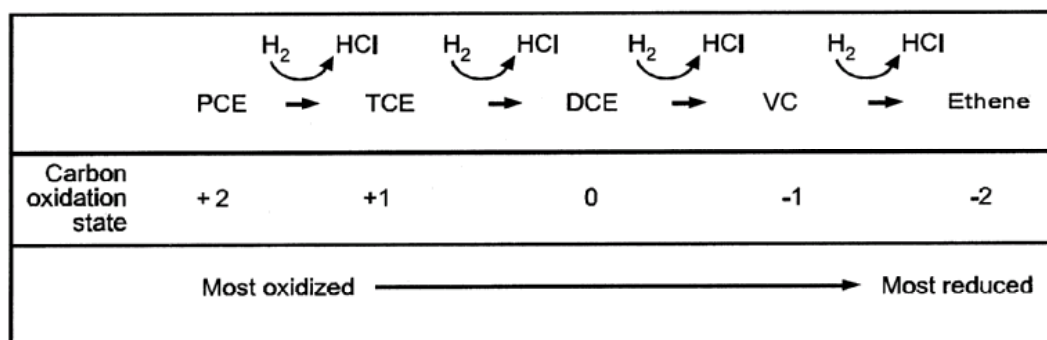
Figur 1: Direkte aerob oxidation, /16/. CAH = Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons

Ved cometabolistisk aerob oxidation sker nedbrydningen af de klorerede ethener via et enzym eller cofaktor, som er produceret i forbindelse med mikrobiel metabolisme af andre forbindelser (se figur 2). Den mikroorganisme, der producerer enzymet eller cofaktoren, får ikke selv energi eller vækstgevinst ved nedbrydning af de klorerede ethener. Observerede substrater/elektrondonorer for reaktionen inkluderer methan, ethan, ethen, propan, butan, toluen, phenol og ammoniak /16/. Et monooxygenase enzym formidler reaktionen for elektron donation, som formentlig omdanner den klorerede ethen til et epoxid, der er ustabil, og som hurtigt vil omdannes til alkoholer og fedtsyrer. Denne reaktionsvej er vist for både TCE, DCE og VC /16/.



Figur 2: Cometabolistisk aerob nedbrydning, /16/

Ved direkte anaerob reduktiv deklorinerings fungerer de klorerede ethener som elektronacceptor, hvor mikroorganismene opnår et energiudbytte eller vækst, når et eller flere af kloratomerne på ethenen substitueres med brint (se figur 3). I reaktionen fungerer brint som direkte elektrondonor, men i de fleste forsøg introduceres brint indirekte ved fermentering af organiske substrater. Denne reaktionsvej er vist for både PCE, TCE, DCE og VC /16/. I henhold til /21/ er der isoleret ca. ti forskellige bakterier, som kan koble reduktiv deklorering af PCE til vækst.



Figur 3: Anaerob reduktiv deklorinerings af PCE, /16/.

Appendix 2

Ved anaerob cometabolisk reduktiv deklorinering sker substitueringen af klor med brint via et enzym eller cofaktor, som er produceret i forbindelse med mikrobiel metabolisme af andre forbindelser. Den mikroorganisme, der producerer enzymet eller cofaktoren, får ikke selv energi eller vækst gevinst ved substitutionen. Denne reaktionsvej er vist for både PCE, TCE, DCE og VC /16/.

Bagerst er vedlagt datablade fra /16/ om udvalgte informationer om klorerede alifater.

Nedenstående er angivet en oversigt over de typisk forekommende nedbrydningsmekanismer for de klorerede ethener.

CAH	Aerobic Oxidation		Anaerobic Reductive Dechlorination	
	Direct	Cometabolic	Direct	Cometabolic
CHLORINATED ETHENES				
PCE	X	X	•	•
TCE	X	•	•	•
cis-DCE	X	•	•	•
trans-DCE	X	•	•	•
1,1-DCE	X	•	•	•
VC	•	•	•	•
CHLORINATED ETHANES ¹				
1,1,1-TCA	X	•	X	•
1,2-DCA	•	X	X	•
1,1-DCA	•	X	X	•
CA	X	X	X	X
CHLORINATED METHANES				
CT	X	X	X	•
CF	X	•	X	•
MC	•	•	•	•
CM	•	•	X	X

¹Insufficient information was available for 1,1,2-TCA.

KEY:

• Typically occurring
X Not typically occurring
Sources: RTDF 1997; ITRC 1998; EPA 1998

Figur 4: Typiske nedbrydningsmekanismer, /16/.

Overordnet kan de klorerede ethener nedbrydes både aerobt og anaerobt. Den generelle holdning ved en netop afholdt konference i Utrecht, Holland /15/ var, at PCE ikke nedbrydes aerobt, og at DCE og VC nedbrydes hurtigt under aerobe forhold.

6.2 Nedbrydningsparameter

Med baggrund i de fire reaktionsmekanismer, der er oplistet ovenstående, skulle der være en god mulighed for at nedbryde klorerede ethener til mindre eller ikke toksikologiske stoffer, men der er mange aspekter, man skal have styr på for at få en optimal nedbrydning. Bl.a. kan nævnes:

- Mikroorganismer: Antal og tilstedeværelse af nødvendige bakterier, samt kontakt mellem bakterier og forurening,
- høje koncentrationer (inhiberer eller er direkte toksisk for mikroorganismene) af både de klorerede ethener eller evt. tilsatte stoffer (substrat, næringssalte, brint mv.),
- lave koncentrationer af klorerede ethener kan medføre en for ringe vækst og derved en lang lagfase eller utilstrækkelig oprensning,
- evt. valg af substrat og næringssalte,
- temperatur og pH,
- konkurrence mellem forskellige bakteriekulturer om elektrondonorer f.eks. brint,
- ophobning af nedbrydningsprodukter,
- lagfase (adaptationsperiode) og bakteriekulturenes bufferkapacitet (hvor store udsving i f.eks. kemiske kårfaktorer kan de tåle).

Nedenstående er nogle af disse punkter kort belyst.

6.2.1 Mikroorganismer

I litteraturen er der flere holdninger til, hvilke mikroorganismer der skal bruges til nedbrydning af klorerede ethener, og om eller hvordan de skal introduceres til en oprensning både in-situ og ex-situ. Hvilke mikroorganismer, der deltager i en given nedbrydning, afhænger selvfølgelig af de kemiske kårfaktorer; er der aerobe eller anaerobe forhold, hvor høj er temperaturen (er det mesofile eller termofile bakterier) osv.

Der er nogle, der mener, at f.eks. methanoxiderende bakterier eksisterer alle vegne, og det er således et spørgsmål om at stimulere væksten af disse for at få en nedbrydning af de klorerede ethener. Andre har først påvist en nedbrydning, efter at der er tilført bakteriekulturer, f.eks. rendyrkede, fra andre lokaliteter (hvor der er påvist nedbrydning), slam fra renseanlæg, papirindustrien mv.. Endvidere påpeger /20/, at gensplejsede bakterier måske er den bedste løsning.

I dette projekt vil vi ikke undersøge, hvilke mikroorganismer der forestår den nedbrydning, som vi forhåbentlig påviser. I /41/ er angivet links til nedbrydningsveje for PCE og TCE, og her er nogle af de involverede bakterier beskrevet.

I forhold til de fire nedbrydningsmåder (aerob og anaerob hhv. direkte og cometabolistisk) må det optimale være, hvis den direkte nedbrydning fremmes, idet den formodentlig er hurtigere end cometabolistisk nedbrydning, da der springes et led over nemlig dannelsen af enzymet/cofaktoren. Cometabolistisk nedbrydning er således langsommere end direkte nedbrydning, hvilket måske skyldes den manglende "vækst" ved processen. Omvendt er det spørgsmålet, om den direkte nedbrydning er effektiv nok ved små koncentrationer af de klorerede opløsningsmidler, da det her bliver svært at opretholde en tilstrækkelig biomasse.

Det skal dog påpeges, at mikroorganismer sjældent eksisterer og virker som enkelte specier. Derimod virker de tit kollektivt i kolonier. Dette sammenholdt med, at der på mikroskala ofte er varierende kemiske kårfaktorer, betyder, at nedbrydningen af de klorerede ethener ofte er et sammenspil mellem flere kulturer.

6.2.2 Høje koncentrationer

Koncentrationen af de klorerede ethener kan være så stor, at den inhiberer nedbrydningen eller er toksisk for mikroorganismene. I litteraturen er der stor forskel på, hvor store koncentrationer, der kan nedbrydes. Dette er forårsaget af flere ting, hvilke bakteriekulturer der er tilstede, koncentrationen af klorerede ethener, pH, koncentrationen af metaller, substratkoncentrationen, salinitet, temp, mv.

Der er dog eksempler på, at der kan nedbrydes høje koncentrationer af klorerede ethener. I /18/ er påvist nedbrydning af TCE koncentrationer på op til 236 mg/l ved anvendelse af spise olier som substrat.

Ved blandinger af de forskellige klorerede ethener kan de inhibere nedbrydningen af hinanden. Dette er bl.a. påvist af Arwin et al. /17/.

Selve substrat koncentrationen kan også inhibere omsætningen af de klorerede ethener, dette er bl. a. beskrevet af /19/

6.2.3 Substrat

I litteraturen er der mangfoldige eksempler på tilsatte substrater. Der er påvist nedbrydning af klorerede ethener ved anvendelse af methan, brint, methanol, ethanol, ethen, ethan, propan, fedtsyre, melasse, glycol, acetat, lactate, formate, phenol, toluen, spiselige olier, kompost-perkolat, gær ekstrakt mv.

For mange af substraterne gælder det, at de ved den anaerobe nedbrydning fungerer som primære elektrondonor for elektronoverførelse til molekylært brint, som så bruges af de dehalogenerende bakterier som elektrondonor. Dannelsen af brint kan udføres af andre bakterier end de dehalogenerende.

Valg af substrat er et spørgsmål om at favorisere de deklorerende bakterier. Bl. a. anfører /22/, at ethanol er attraktiv som substrat, da det i modsætning til andre substrater som f. eks. glucose, er et dårligt substrat for de konkurrerende anaerobe mikroorganismer, specielt de methanogene. I /23, 24/ anføres, at vælges der et substrat, som kan frigive brint langsomt fås en selektiv fordel for de deklorerende populationer. Som et kuriosum kan nævnes, at dette også er princippet i HRC (Hydrogen Release Compounds).

I /28/ angives, at som alternativ til de organiske substrater kan brint tilsættes direkte. Derved undgås et hastighedsbegrænsende trin nemlig fermentationen.

6.2.4 Konkurrence om brint

Som omtalt kan anaerobe bakterier anvende brint som elektrondonor ved nedbrydning af klorerede ethener, men der er en stor konkurrence mellem de dehalogenerende bakterier og methanogene bakterier. De methanogene bakterier kræver dog højere brint koncentrationer end de dehalogenerende /23, 24, 25/. Det vil sige, at ved en langsom dannelse/frigivelse af brint favoriseres de dehalogenerende bakterier.

De methanogene bakterier favoriseres ved høje brint koncentrationer, da methanogene populationer her har en højere vækstrate end de dehalogenerende. I /23/ angives, at i koncentrationsintervallet mellem $1,61 \times 10^{-5} \text{ g/m}^3$ (opløst brint), hvor både de methanogene og dehalogenerende bakterier er aktive, og $3,02 \times 10^{-6} \text{ g/m}^3$, som er tærskel værdien for dehalogenering, antages det, at der kun foregår dehalogenering.

6.2.5 Temperatur og pH

Generelt vil temperaturen have en indflydelse på nedbrydning af de klorerede ethener. Ud fra litteraturen har det ikke på nuværende tidspunkt været muligt at danne et entydigt billede. Dog vil den maximale vækst rate være temperaturafhængig /26/, mens PCE dekloreringskoefficienten i /26/ viste en lille temperaturafhængighed.

I /27/, hvor de brugte streng BB1 (tilhører *desulfuromonas gruppen*) og inkuberede ved 25, 30 og 35 C° påvirkede temperaturen kun lagfasen men ikke vækstraten.

Også pH kan have indflydelse på nedbrydningspotentiallet. I /38/ angives, at for det større spektrum af bakterier er neutral pH det bedste, og bl.a. angiver /22/, at *halosprillum multivorans* deklorerer bedst ved neutralt pH.

6.2.6 Nedbrydningsprodukter

Mange af de forsøg, der er beskrevet i litteraturen, påviser en nedbrydning af PCE og TCE, men der sker samtidig en akkumulering af DCE og VC. Dette er selvfølgelig ikke hensigtsmæssigt, da disse stoffer er mindst lige så toksiske og om end endnu mere toksiske end PCE og TCE. Bl.a. er VC klassificeret som kræftfremkaldende, mens de tre andre er mistænkte for at være kræftfremkaldende.

I mange forsøg omdannes PCE til f.eks ethen, men det tager ofte lang tid, hvis nedbrydningen foregår under anaerobe betingelser. At det er problematisk at omdanne PCE til ethen skyldes, at kulstof ændrer oxidationstrin i processen. Firkantet sagt er PCE og TCE elektronacceptorer, mens DCE og VC er elektrondonorer.

Af /29/ fremgår det, at det er vigtigt at holde redoxpotential (de kalder det oxidation-reduction potential (ORP)) lavt. Ved et ORP på -100 til -350 mV fik de nedbrudt PCE og TCE til DCE og VC. Men ved at sænke ORP til -500 til -700 mV v. h. a. metal pulver kunne de få en nedbrydning af PCE og TCE til ethen og ethan.

Det generelle billede vi har fundet frem til i forhold til at få en optimal nedbrydning af de klorerede ethener er, at kombinere en anaerob fase, hvor PCE og TCE nedbrydes, med en aerob fase hvor DCE og VC nedbrydes. Dette praktiseres da også flere steder.

Det skal dog nævnes, at i /36/ angives, at nedbrydningsraten af VC under anaerobe forhold i et feltforsøg var tæt på at være den samme som nedbrydningsraten af VC under aerobe forhold.

Udvalgte informationer om klorerede etheners nedbrydningsmekanisme

Degradation Mechanism	CAH	Conditions	Reported Bacteria	Reported Rate Data	Product	Source
AEROBIC OXIDATION						
Aerobic oxidation (direct)	DCE, VC	Aerobic	Not reported	Observed 2 nd -order Michaelis-Menton kinetics ($V_{max} = 5.1$ and 12.4 $\mu\text{mol/L/D}$ for DCE and VC, respectively)	CO ₂	Bradley and Chapelle 1998
	DCE, VC, DCA, CA, MC, CM	Aerobic	Not reported	Not reported	CO ₂	RTDF 1997
Aerobic oxidation (cometabolic)	TCE	Aerobic, electron donor (phenol, toluene, benzene)	<i>Burkholderia cepacia</i> G4, PR1 ₃₀₁	Not reported	CO ₂	Munakata-Marr 1997; McCarty and others 1998
	TCE	Aerobic, electron donor (toluene)	Not reported	1 st order 0.26-0.4 mol/d	Not reported	Petrovskis and others 1995
	TCE, DCE, VC, TCA, CF, MC	Aerobic, electron donor (methane, aromatics, ammonia)	Not reported	Not reported	CO ₂	RTDF 1997
ANAEROBIC REDUCTIVE DECHLORINATION						
Anaerobic reductive dechlorination (dehalorespiration)	PCE, TCE, DCE, VC, DCA	Anaerobic, electron donor (hydrogen or fermentive hydrogen source), relatively low Hydrogen partial pressure	PER-K23, <i>Dehalospirillum multivorans</i> , <i>Dehalobacter restrictus</i> , <i>Dehalococcus ethenogenes</i>	Zero-order dechlorination kinetics for PCE, TCE, cis-DCE and first-order for trans-DCE and VC; total degradation of ~4.6 $\mu\text{mol PCE/mg VSS/day}$	Ethene, ethane	Hollinger 1993; Smatlak 1996; Tandol 1994; Yager 1997; ITRC 2000
	TCE	Anaerobic, electron donor (lactate, methanol butyrate, glutamate 1,2-propanediol, toluene)	<i>Alcaligenes</i> ; (for example, <i>hydrogenophyea</i> present in culture derived from soil)	Michaelis-Menton kinetics	Ethene	Harkness and others 1999
	PCE, TCE, c-DCE, VC	Anaerobic, electron donor (Hydrogen, propionate or lactate)	Not reported	Michaelis-Menton kinetics	Not reported	Ballapragada and others 1997
	PCE	Anaerobic, electron donor (methanol)	Not reported	1.24 mg PCE mg /volatile suspended solids (VSS)/d	Not reported	DeStefano 1992
	TCE	Not reported	Not reported	1 st order 0.2-4.8 yr ⁻¹	Not reported	Wilson and others, 1996
	DCE	Not reported	Not reported	1 st order 0.5-9.4 yr ⁻¹	Not reported	Wilson and others 1996

Degradation Mechanism	CAH	Conditions	Reported Bacteria	Reported Rate Data	Product	Source
Anaerobic reductive dechlorination (direct) (dehalorespiration) (continued)	VC	Anaerobic, iron-reducing conditions in aquifer	Not reported	Michaelis-Menton Vmax = 0.76 $\mu\text{mol/L-d}$	Not reported	Bradley and Chapelle 1996
	VC	Anaerobic, methanogenic conditions in aquifer	Not reported	Michaelis Menton Vmax = 0.19 $\mu\text{mol/L-d}$	Not reported	Bradley and Chapelle 1997
Anaerobic reductive dechlorination (cometabolic)	PCE, TCE, DCE, VC, DCA	Anaerobic, electron acceptor (nitrate, sulfate), electron donor (hydrogen)	<i>Methanosarcina barkeri</i> , <i>Desulfomonile tiedjei</i>	0.84 and 2.34 nmol PCE/mg protein/day converted to TCE	Ethene, ethane	Fathepure 1987
	PCE, TCE, CT	Anaerobic, electron acceptor (nitrate, sulfate), electron donor (hydrogen)	Methanogens, denitrifiers, sulfate reducers	Not reported	Ethene, methane	Workman 1997; Yager 1997
	CT	Anaerobic, electron acceptor (Fe[III])	<i>Shewanella putrefaciens</i> MR-1	Not reported	CF, MC	Petrovskis and others 1995
ABIOTIC MECHANISMS						
Reductive dechlorination (abiotic)	CT, CF	Anaerobic, metal cofactor, corrinoid, or porphyrin catalyst (reduced vitamin B ₁₂)	Abiotic	Ten-fold rate increase over cometabolic reductive dechlorination	Methane	Workman 1997
Hydrolysis	TCA, CA, CM	Not reported	Abiotic	Not reported	Acetic acid, ethanol	RTDF 1997; EPA 1998
Hydrolysis	TCA	Highly oxidized groundwater	Abiotic	Half life of approximately 2 years	Possibly DCE, acetic acid	McNab and Narasimhen 1994
Elimination	TCA, CA, CM	Not reported	Abiotic	Not reported	DCE	RTDF, 1997; EPA, 1998
Elimination, hydrolysis	TCA	10 °C 15 °C 20 °C	Abiotic	1 st order (at each temperature) 0.058-0.06 yr ⁻¹ 0.137-0.145 yr ⁻¹ 0.31-0.34 yr ⁻¹	DCE, acetic acid	Haag and Mill, 1988; Cline and Delfino 1989; Jeffers and others 1989
Elimination, hydrolysis	TCA	10 °C 15 °C 20 °C	Abiotic	Avg. Half Life (at each temperature) 12 yr 4.9 yr 0.95 yr	DCE, acetic acid	Haag and Mill, 1988; Cline and Delfino, 1989; Jeffers et al., 1989

7 Appendix 3: REFERENCER

1. Permeable Reactive Barriere Technologies for Contaminant Remediation, EPA, United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-98/125. September 1998.
2. Bench-scale test report for the Haard Krom A/S Kolding site, Vejle County Denmark, ETI-reference: 31470.10, EnviroMetal Technologies Inc., november 1998.
3. NATO/CCMS Pilot Study - Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III).
4. The reaction between trichloroethene in polluted groundwater and a sandfilter mixed with zero-valent metals, Erik Søgaard et al., Groundwater 2000.
5. Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers. Nr. 229.
6. Indlæg af Peter Kjeldsen på ATV-vintermøde, 1999.
7. Indlæg af Thomas Lochter på ATV-vintermøde, 1999 og 2000.
8. Rapport af Andy Karvonen.
9. Summary of the remediation technologies development forum permeable reactive barriers action team meeting, Hilton Melbourne Airport, Florida, 16/17 februar 2000.
10. Composition, stabilisation, and light absorption of Fe(II)Fe(III) hydroxycarbonate (green rust), H. C. B. Hansen, Clay MINERALS (1989) 24, 663-669.
11. Remediation with iron, <http://cgr.esseogi.edu/iron/>
12. Reaktive vægge med jernspåner, Peter Kjeldsen, DTU, marts 2000.
13. Personlige kommentar fra Robert Focht, EnviroMetal Technologies Inc, 2000.
14. Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride Using Iron(II) Iron(III) Hydroxide Sulfate (Green Rust), H. C. B. Hansen, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 307-311.
15. Personlige kommentarer fra deltagere ved konferencen "Implementation of in-situ remediation techniques, chlorinated solvents and heavy metals", Utrecht, 2000.
16. Engineered Approches to in-situ bioremediation of chlorinated solvents: Fundamental and Field Application, EPA, 542-R-00-008, juli 2000. Kan findes på <http://www.epa.gov/tio/pub.htm>
17. Kemiske stoffers opførelse i jord og grundvand, bind 1 og 2, projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20, 1996.

18. Laboratory studies using edible oils to support reductive dechlorination, Micael D. Lee, Bioremediation and Phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, California, 2000.
19. Cometabolic biodegradation of trichlorethylene in biofilm reactor, Jean-Pierre Arcangeli, Erik Arwin, Hanne Møller, Bioremediation of chlorinated solvents, Battelle Press, 1995.
20. The limits of bioremediation, can they be broadened by means of gene-technology, Martin Romantschuk, Department of Biosciences, Finland, <http://www.nessling.fi/symposiot/Symposio2/romantschuk.htm>
21. The effect of alternative electron acceptors on the reductive dechlorination of tetrachlorethene, Maurice Luijten et al., indlæg ved konferencen, "implementation of in-situ remediation techniques, chlorinated solvents and heavy metals", Utrecht, 2000.
22. Microbial Reductive dechlorination of PCE in a Quasi two-dimensional sandbox model, Olaf A. Cirpka, Bioremediation and Phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, California, 1998.
23. Application of a competitive hydrogenotrophic biological dechlorination transport model for groundwater remediation, Matthew Willis, Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
24. C_1 to C_3 acids in the reductive dehalogenation of tetrachlorethylene, Robert W. Holden, Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
25. Enhanced in situ reductive dechlorination, Erica Becvar, Bioremediation and Phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, California, 1998.
26. Effect of temperature on perchlorethylene dechlorination by a methanogenic consortium, Jinwei Gao et al., Bioremediation of chlorinated solvents, Battelle Press, 1995.
27. Chlorinated solvent bioremediation: A novel approach to measuring bacterial kinetics, Brennan, R. A., Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
28. Treability studies of hydrogen-enhanced bioremediation of chlorinated solvent-impacted media, R. Todd Fisher, Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
29. Accelerated reductive dechlorination of PCE: A full scale soil treatment, Tatsuo Shimomura, Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
30. Rensning af afværgvand for klorerede opløsningsmidler i jernfilter, Charlotte Nielsen, HOH, ATV møde, Renseteknologier for vand og luft, 12 oktober 2000.
31. Characterizing a culture that dechlorinates TCE with Fe(0), Pei C. Chiu, Chemical oxidation and reactive barriers: remediation of chlorinated and recalcitrant compounds Monterey, California, 2000

32. Chlorinated methane transformation by a methanogen derived biomolecule, Koons, Brad W., Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
33. Biotic attenuation and zero-valent iron permeable barriere technology, Hala A. Sfeir, Chemical oxidation and reactive barriers: remediation of chlorinated and recalcitrant compounds Monterey, California, 2000.
34. Inhibition of anaerobic perchlorate biotransformation by Fe(0), Joshua D. Shrout, Case studies in the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds Monterey, California, 2000
35. Integrated anaerobic degradation of tetrachlorethylen by vitamin B₁₂ og zero-valent iron, Ying-Chin Chiu, Engineered approaches for in situ bioremediation of chlorinated solvents contamination, Symposium, San Diego, 1999.
36. <http://gwrp.cciw.ca/lists/biogroup/2000.09/mgs00054.html>, Scott Wilson, Regenesi
37. In situ biowall containing organich mulch promotes chlorinated solvent bioremediation, Patrick E. Haas, Bioremediation and Phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, California, 2000
38. Biofiltration for air pollution control, Univercity California, J. S. Devinny et al., 1998.
39. Characterization of a filtering medium properties for the gas-phase treatment of dichlorebenzenes, Marie-Julie Gravel, Rejean Samson, Bioreactor and ex situ biological treatment technologies, Symposium, San Diego, 1999.
40. <http://home.flash.net/~nm2the4/chlmetal.htm>, In-situ treatment of groundwater whit chlorinated solvents recent development, David B. Vance
41. http://umbbd.ahc.umn.edu/tce2/tce2_map.html,
http://umbbd.ahc.umn.edu/tce/tce_map.html
42. Naturlig nedbrydning I grundvand forurennet med benzin og olie og klorerede opløsningsmidler, Poul L. Bjerg, ATV vintermøde, 1999.
43. Naturlig nedbrydning af klorerede alifater og terpentin, dokumentation gved brintmålinger og redoxparametre i et 3-dimensionalt net, Drejøgade, København, Charlotte Riis, Niras, Poul L. Bjerg, ATV vintermøde, 2000.

1 Analysemetoder

I det følgende gennemgås de anvendte metoder på GC/MS. Der blev anvendt begge ekstraktionsmidler for at have mulighed for at iagttage 1,1-DCE, der i kromatogrammet faldt sammen med pentan. Endvidere kunne øvrige indhold kontrolleres overfor de to metoder. Der blev hver gang udført tre-dobbelt bestemmelse af hver prøve. Gennemsnit blev udregnet af normalt tre prøver. Undertiden blev en meget afvigende prøve udeladt fra beregningen.

1.1 Pentan som ekstraktionsmiddel:

GC (Varian 3800)

Kapillar- kolonne:	XTI-5 (Restek) 30 m 0,25 mm ID
Temperaturprogram:	50°C (1 minut) → 110 °C, Ramprate: 15°C/min.
Injektortemp.:	200°C
Splitforhold:	10
Bæregas/flow:	He, 1 ml/min

Autosampler (Varian 8200 CX)

Injektionsvolumen:	1 µL
Teknik:	Neat

MS (Varian Saturn 2000)

Teknik:	MS/MS/EI for alle sekvenser
Tidsprogram:	
0,00 - 1,40 minut:	Samler ikke op
1,40 - 1,72 minut:	Vinylchlorid - m/z = 62 - ret. tid = 1,6 min.
1,72 - 1,82 minut:	Samler ikke op (ekstraktionsmiddel)
1,82 - 2,36 minut:	DCE - m/z = 96
2,36 - 3,00 minut:	TCE - m/z = 132
3,00 - 4,00 minut:	PCE - m/z = 166
4,10 - 5,00 minut:	Bromoform (IS) - m/z = 173

Detektionsgrænse

Vinylchlorid:	ikke bestemt
trans DCE:	0,010 mg/L
cis-DCE	0,010 mg/L
TCE:	0,010 mg/L
PCE:	0,010 mg/L

1.2 Isooctan som ekstraktionsmiddel:

GC (Varian 3800)

Kapillar- kolonne:	XTI-5 (Restek) 30 m 0,25 mm ID
Temperaturprogram:	50°C (2 minut) → 125 °C, Ramp rate: 25 °C/min.
Injektortemp.:	200°C
Splitforhold:	10
Bæregas/flow:	He, 1 ml/min

Autosampler (Varian 8200 CX)

Injektionsvolumen:	1L
Teknik:	Neat

MS (Varian Saturn 2000)

Teknik:	MS/MS/EI for alle sekvenser
0,00 - 1,00 minut:	Samler ikke op
1,00 - 1,70 minut:	Vinylchlorid - m/z = 62 - ret. tid = 1,6 min.
1,70 - 2,36 minut:	DCE - m/z = 96
2,36 - 3,80 minut:	Samler ikke op (ekstraktionsmiddel)
3,80 - 4,10 minut:	PCE - m/z = 166
4,10 - 5,00 minut:	Bromoform (IS) - m/z = 173

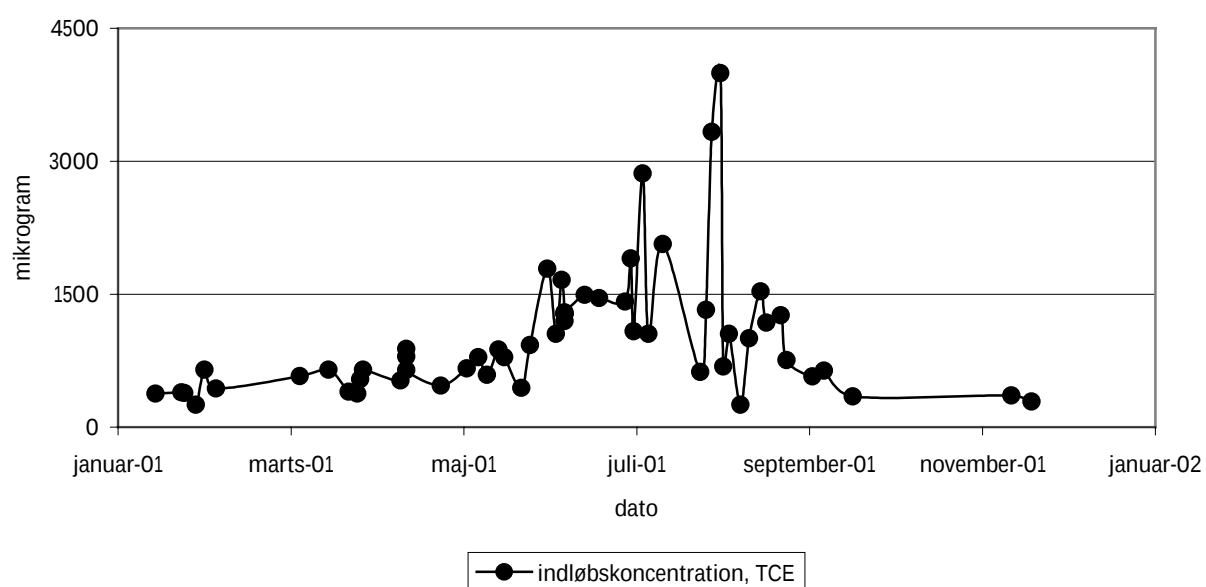
Detektionsgrænse

Vinylchlorid:	Ikke bestemt
1,1 DCE:	0,010 mg/L
cis/trans DCE:	0,010 mg/L
PCE:	0,010 mg/L

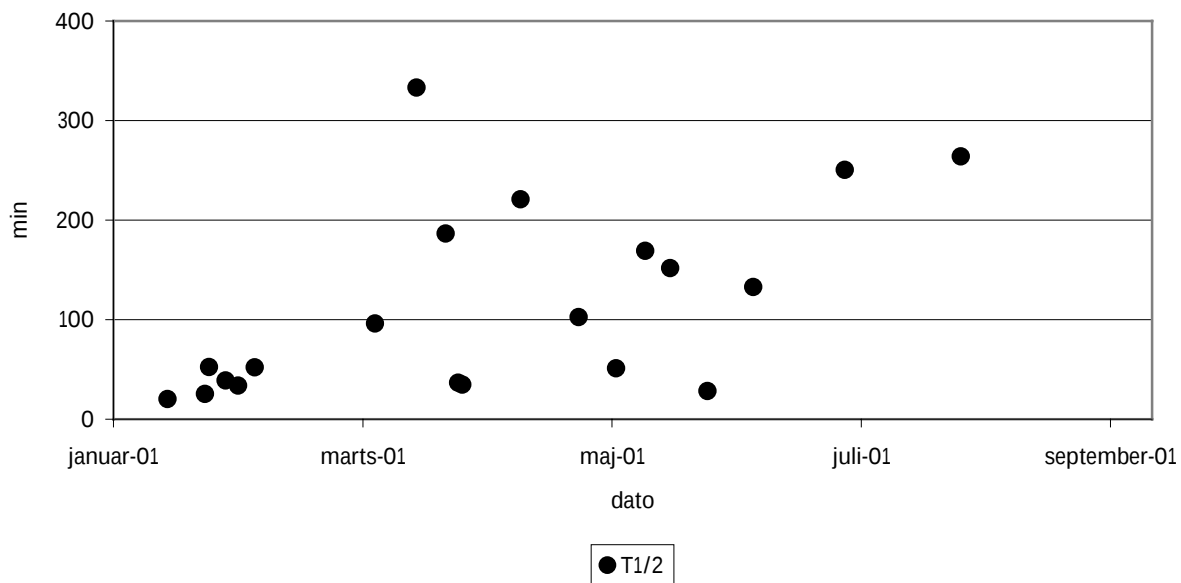
For at udelukke at vinylchlorid, VC, forsvandt under ekstraktionsprocesserne i de to udviklede analysemetoder blev der "kigget" efter vinylchlorid i vandfasen ved hjælp af "headspace". Følgende procedure blev anvendt:

Et 100 mL hætteglas blev fyldt 3/4 med vandprøver fra R14 og R13. Disse to reaktorer viste normalt et nedbrydningsprodukt fra TCE i form af cis-DCE (se resultater). Hætteglassene lukkedes. Til sammenligning fyldtes et hætteglas 3/4 op med demineraliseret vand og bobledes kort igennem med vinylchlorid. Som blindværdi anvendtes et hætteglas med demineraliseret vand. Glassene opvarmedes på vandbad til 60 °C og der udtoges ca. 300 µL af den ovenstående gasfase med en gassprøjte. Prøven injiceredes i GC/MS. Vandprøven tilsat vinylchlorid har en retentionstid på 1,60 min. Denne peak identificeres af MS som vinylchlorid. Vandprøverne fra R13 og R14 viste flere peaks men ingen ved 1,60 min. Toppene identificeredes som 1,1-DCE, cis-DCE, TCE og PCE. Blindprøven viste ingen af ovennævnte peaks. Vinylchlorid har ikke kunnet påvises ved nogen af de tre ovennævnte metoder, og må antages enten ikke at være nedbrydningsprodukt eller selv at være blevet nedbrudt efter dets eventuelle dannelse.

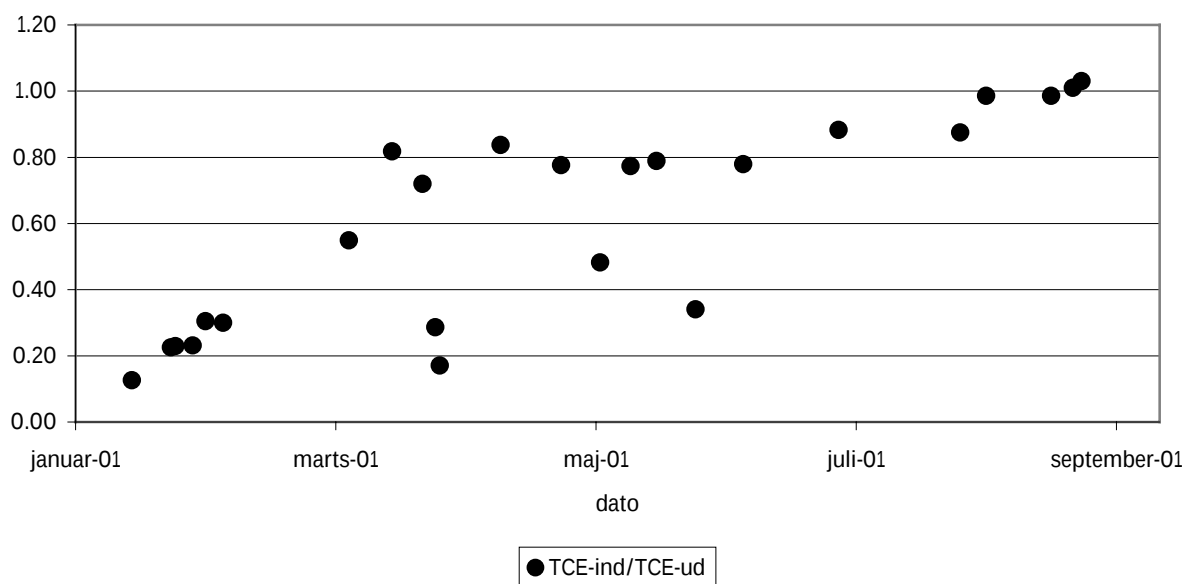
1 Indløbskoncentration til reaktorerne



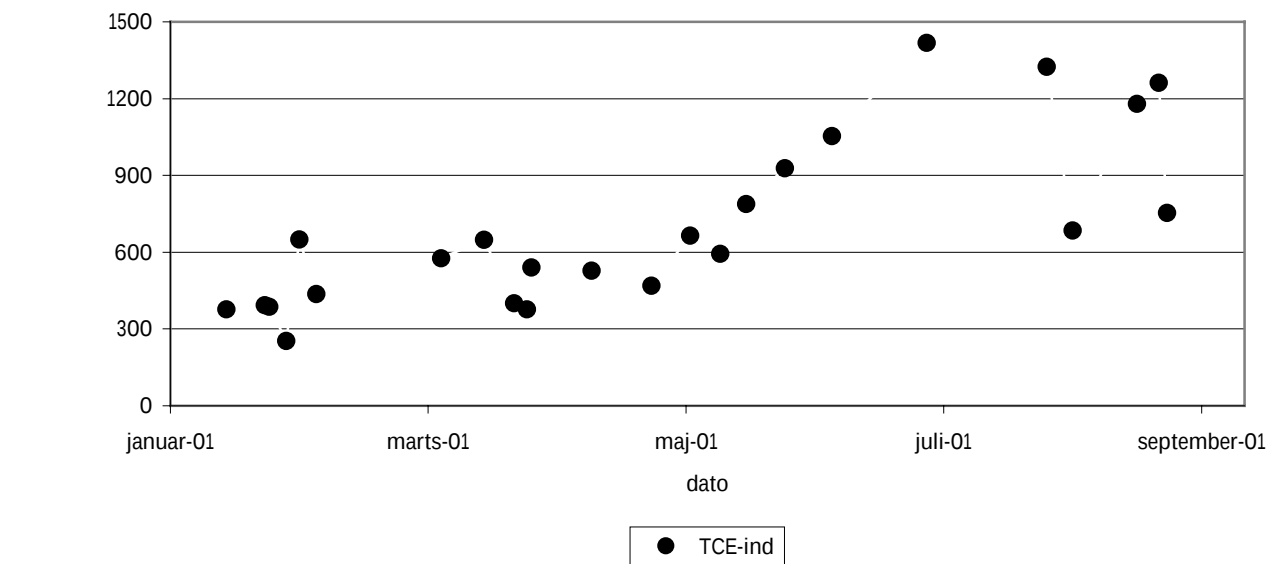
1 Data for R1.



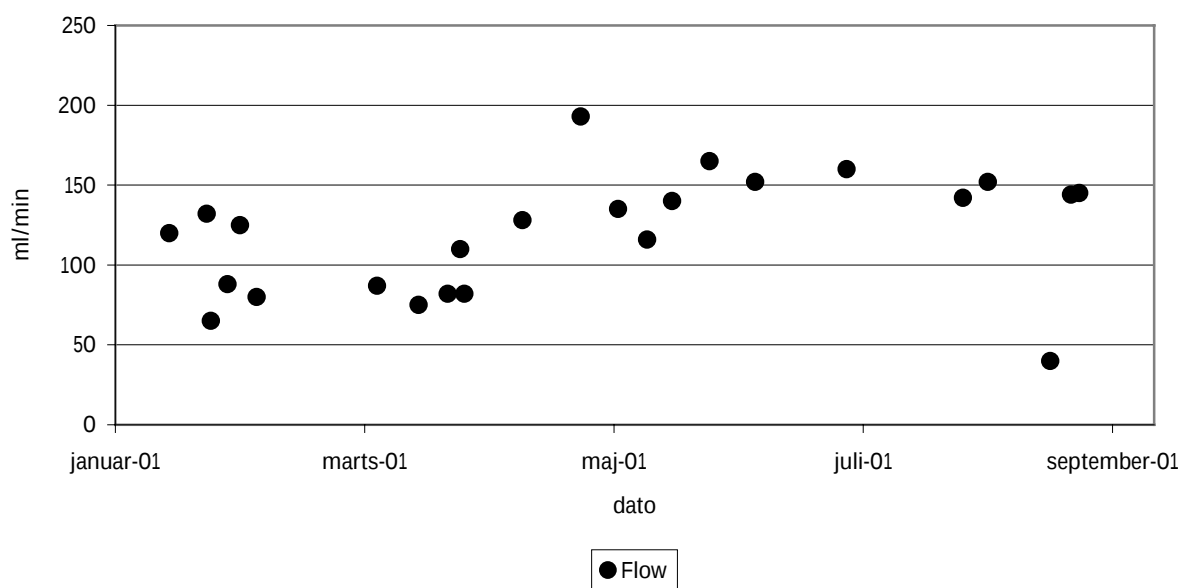
Figur 1: Halveringstider for TCE, R1



Figur 2: Forholdet mellem TCE-ind og TCE-ud



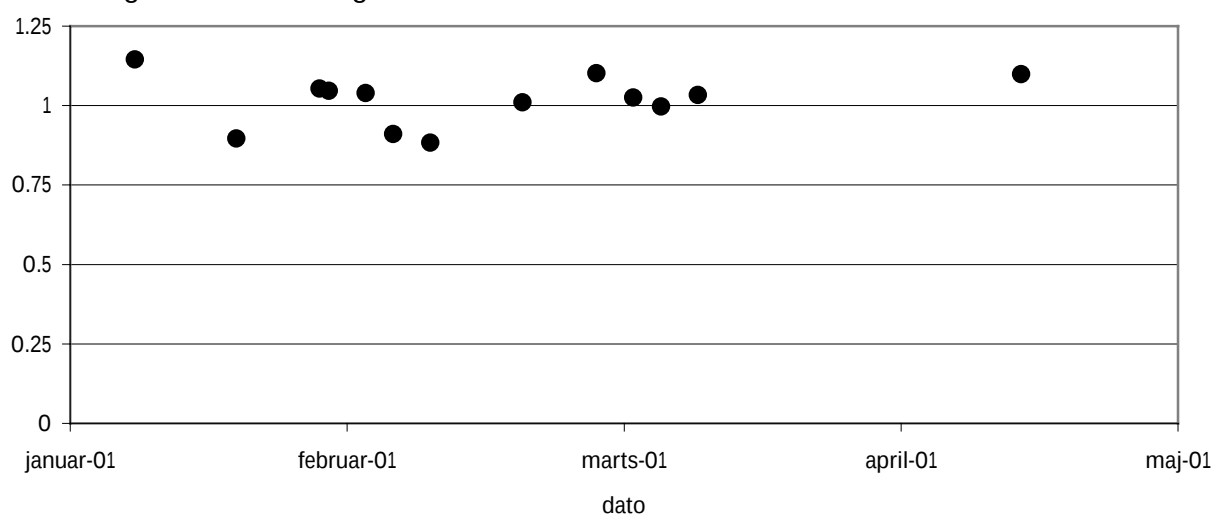
Figur 3: Indløbskoncentration af TCE til R1



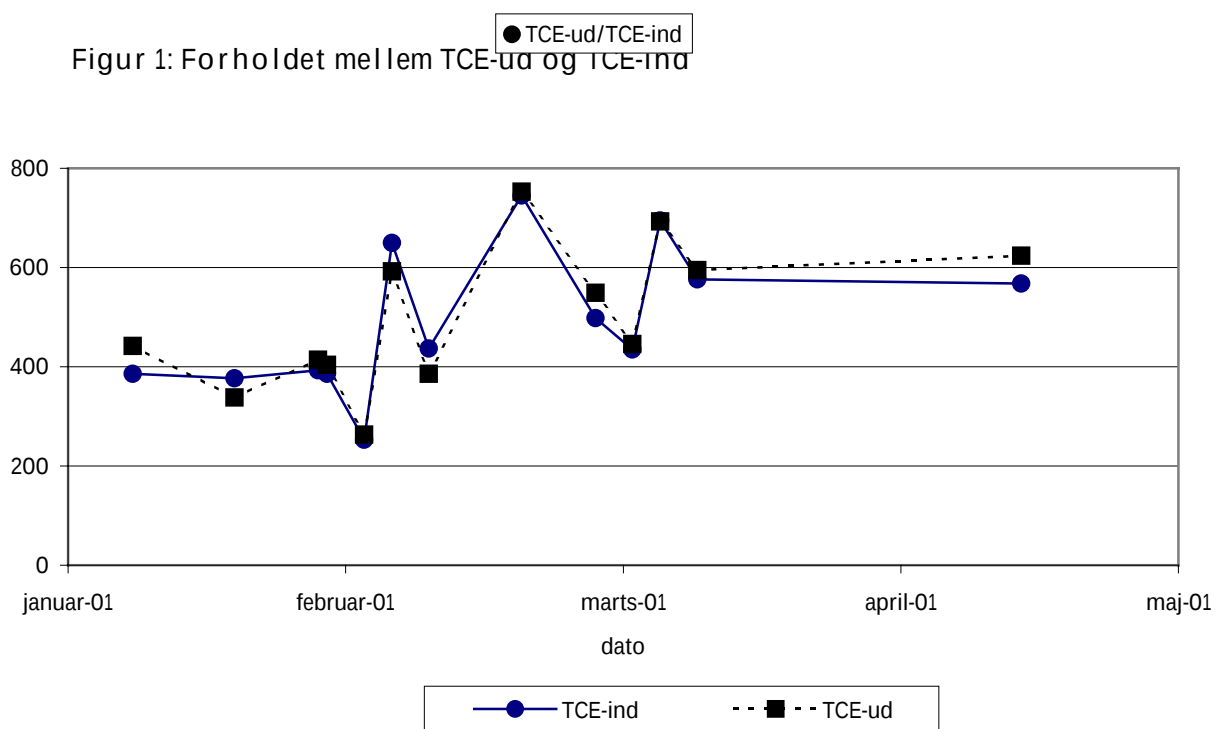
Figur 4: Flow målinger for R1

1 Data for R7

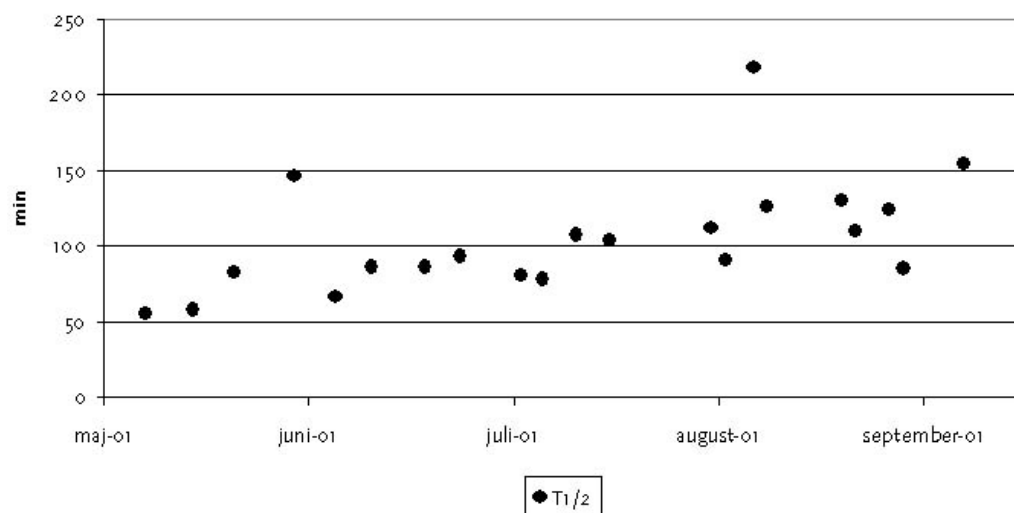
Figur 2: Indløbs- og udløbskoncentration af TCE



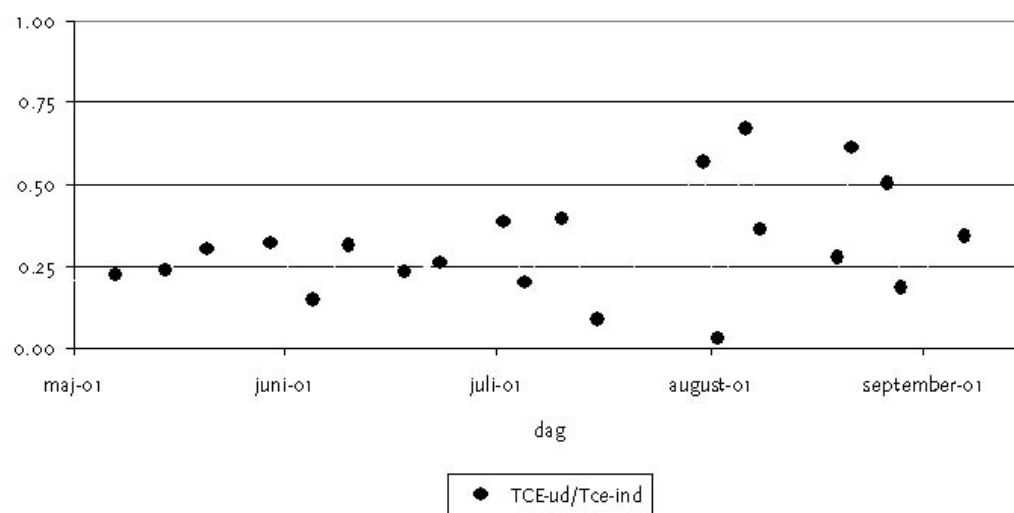
Figur 1: Forholdet mellem TCE-ud og TCE-ind



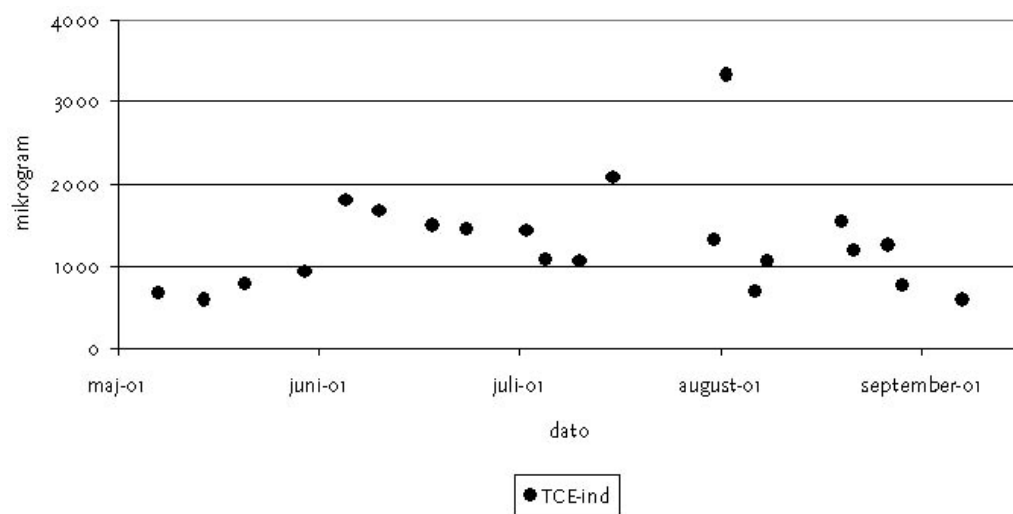
1 Data for R10.



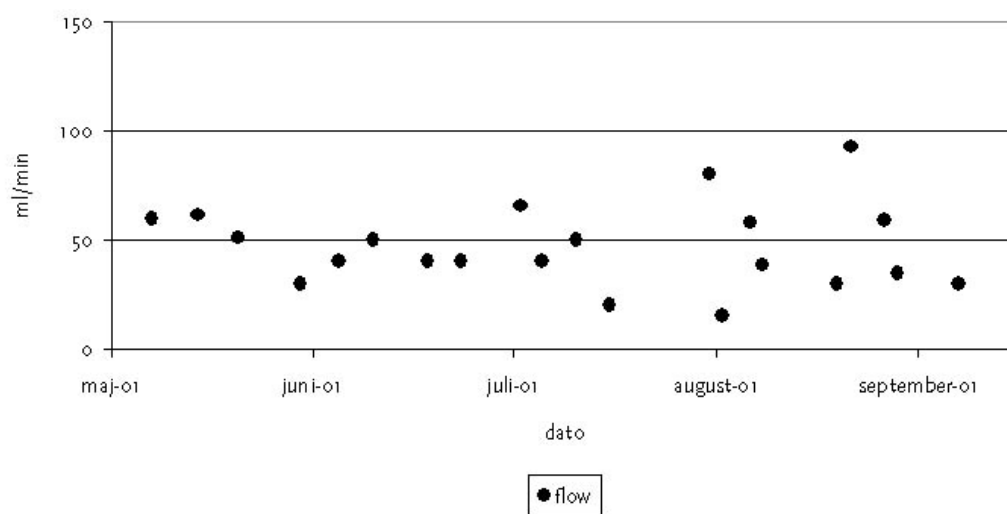
Figur 1: Halveringstider for TCE, R10



Figur 2: Forholdet mellem TCE-ind og TCE-ud, R10

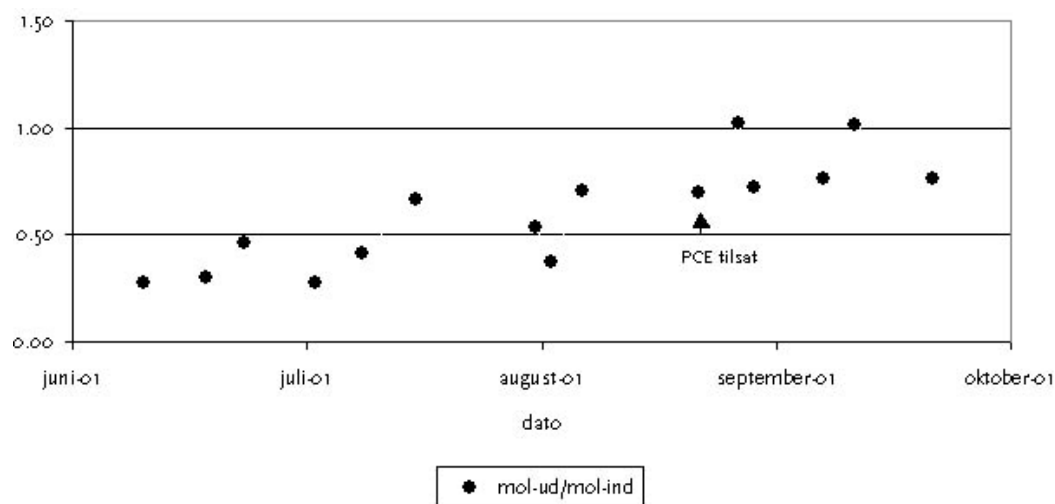


Figur 3: Indløbskoncentration af TCE til R10

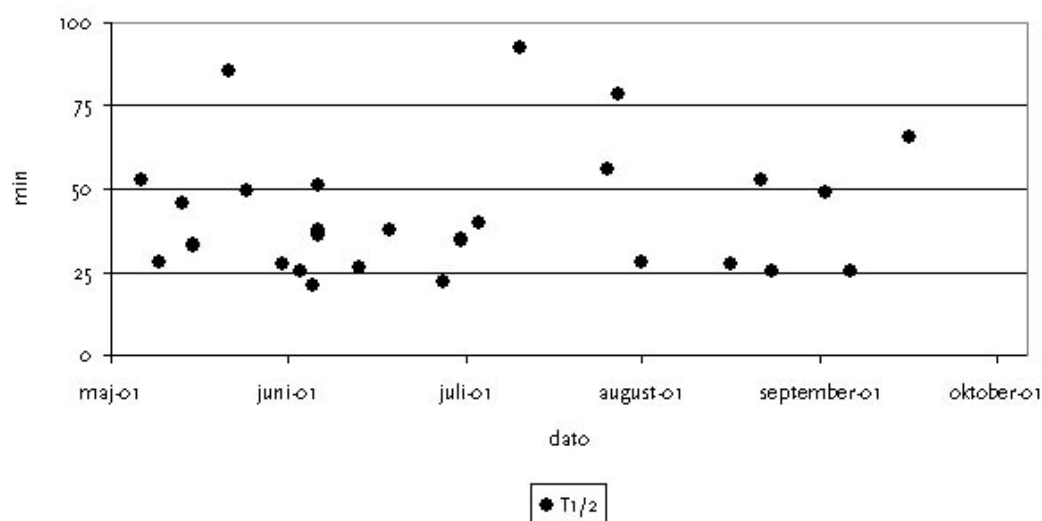


Figur 4: Flow målinger for R10

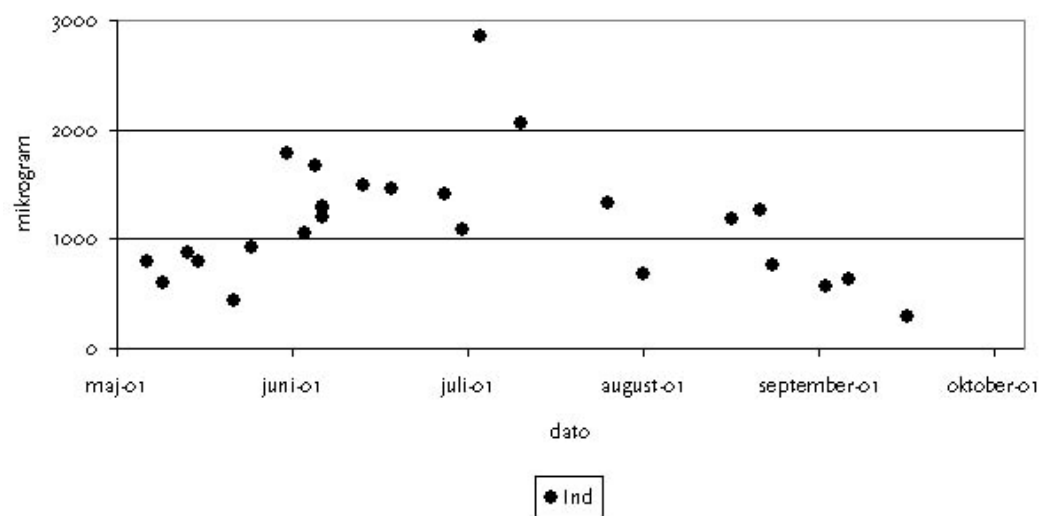
1 Data for R12.



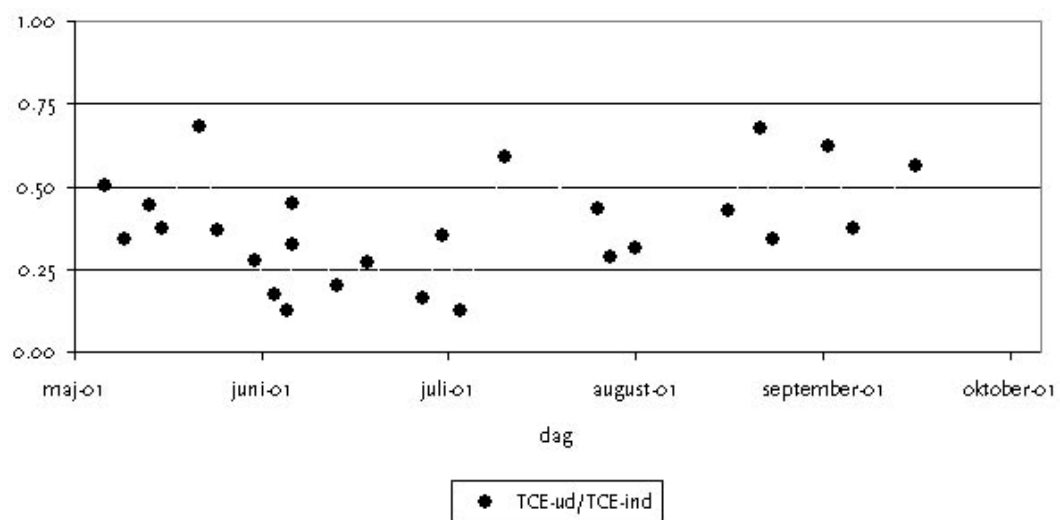
Figur 1: Forholdet mellem mol-ind / mol-ud af klorerede ethener, R 12



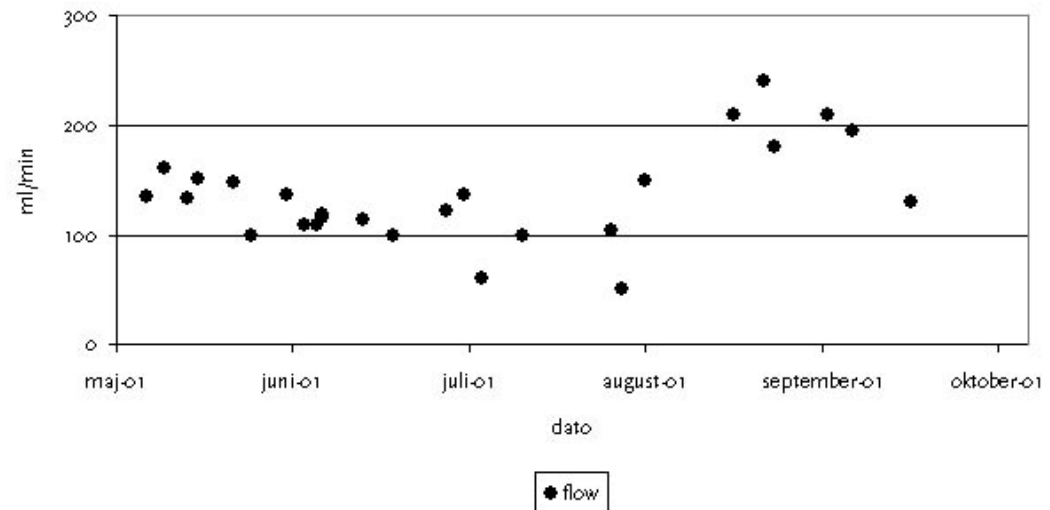
Figur 2: Halveringstider for TCE, R12



Figur 3: Indløbskoncentration af TCE til R12



Figur 4: Forholdet mellem TCE-ud / TCE-ind, R 12



Figur 5: Flow måling for R 12

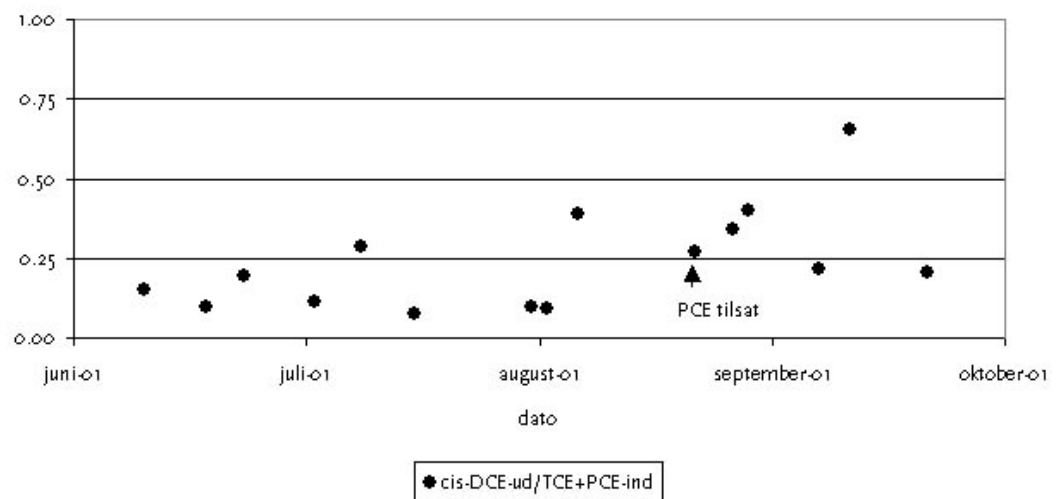
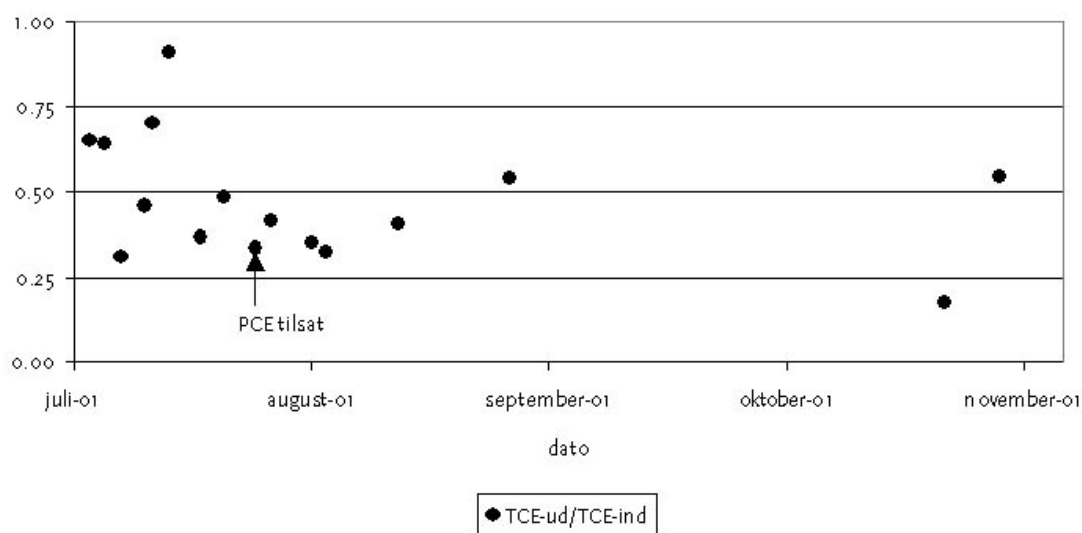
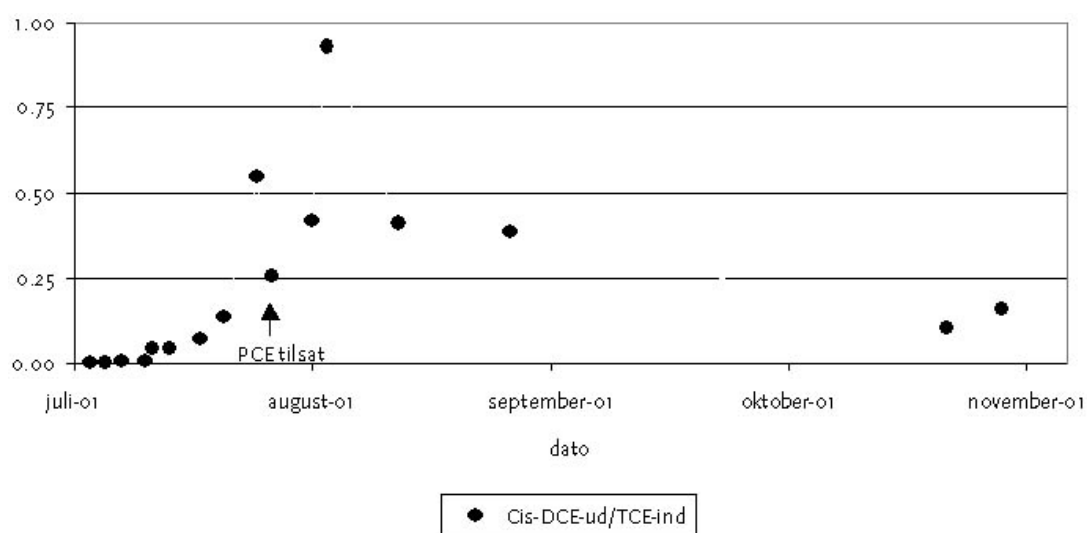


Figure 6: Forholdet i mol mellem cis-DCE-ud og TCE+PCE-ind

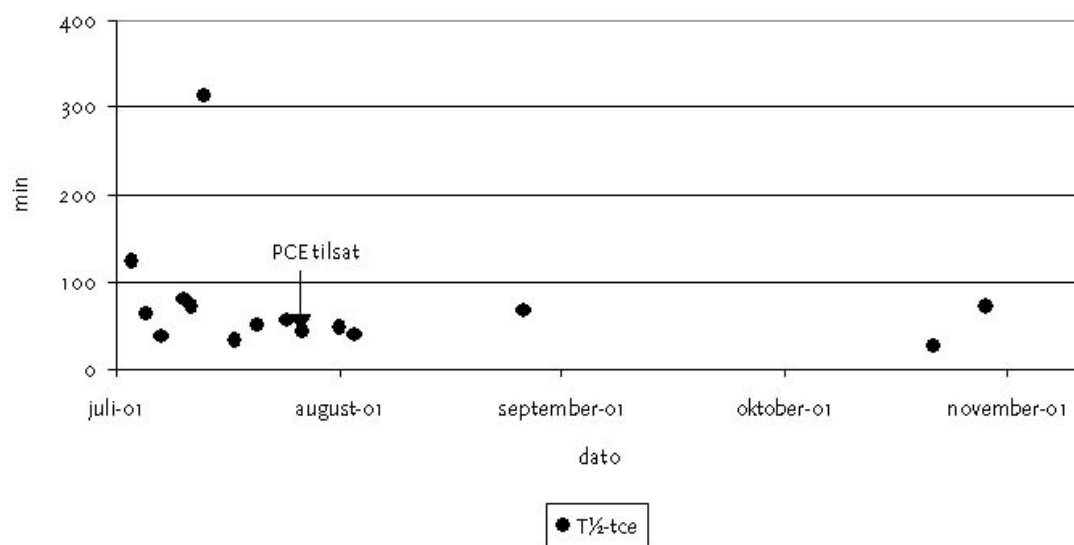
1 Data for R14.



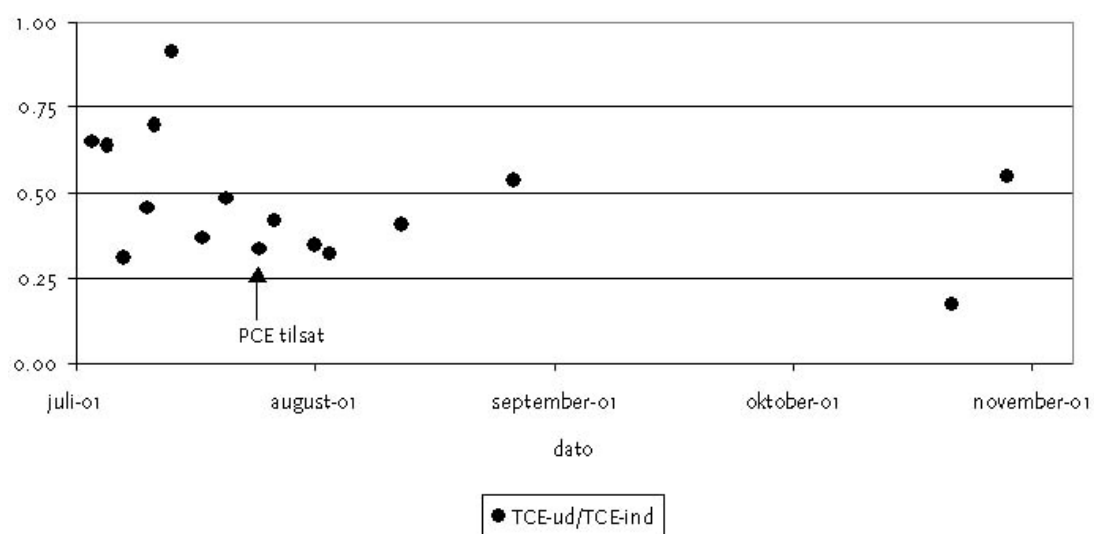
Figur 1: Forholdet mellem mol-ind / mol-ud af klorerede ethener, R 14



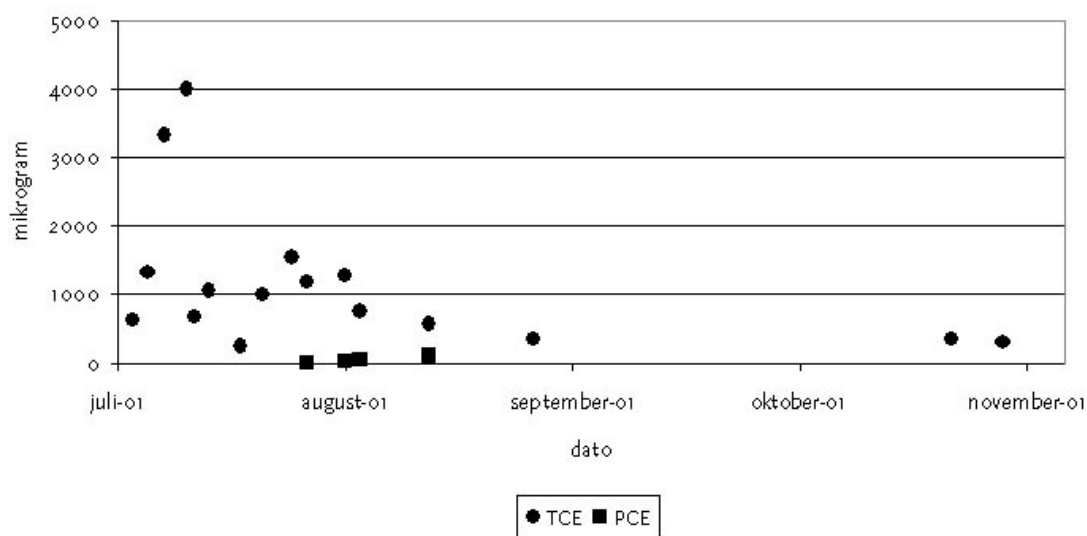
Figur 2: Forholdet i mol mellem cis-DCE-ud / TCE-ind, R 14



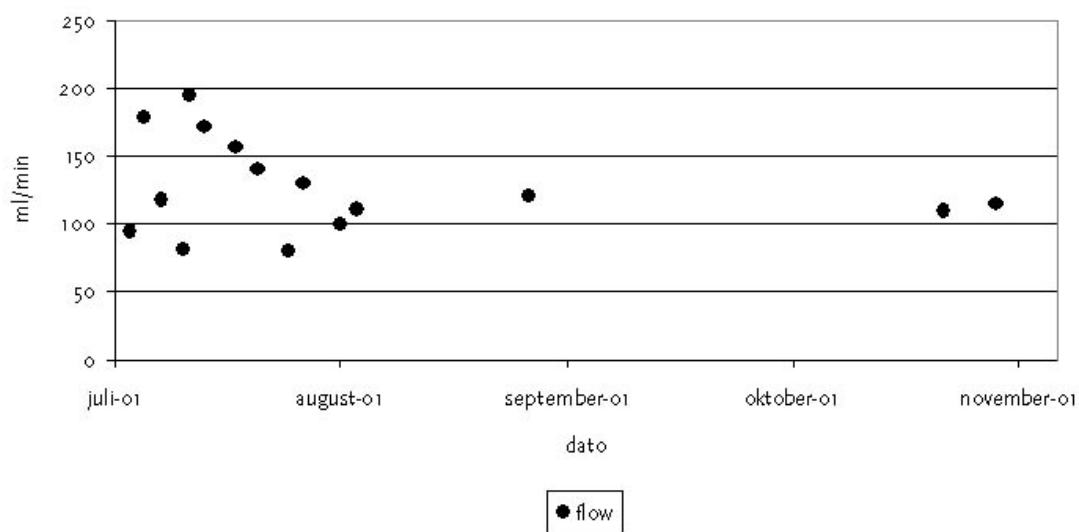
Figur 3: Halveringstider for TCE, R 14



Figur 4: Forholdet mellem TCE-ud / TCE-ind, R 12

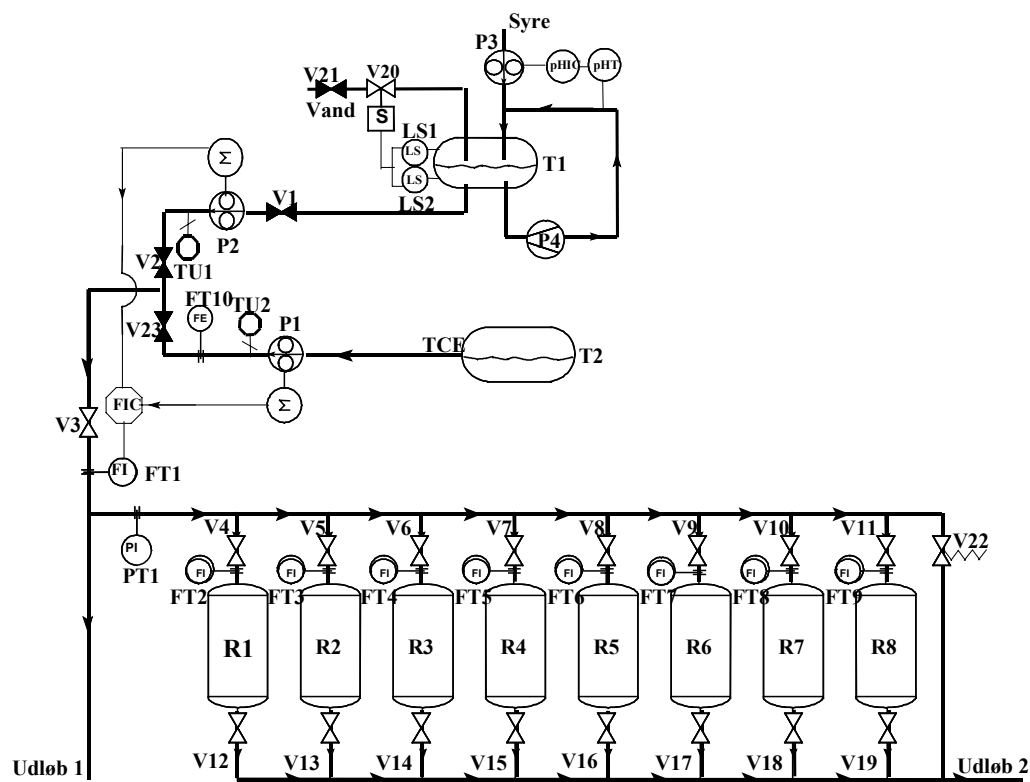


Figur 5: Indløbskoncentration af TCE og PCE til R 14



Figur 6: Flow måling for R 14

1 PI-diagram.



Figur 1: PI-diagram

R1-R8: Reaktorer	P2: Membranpumpe flow: 0-1000 mL/min v. 50 Hz	TU 1, TU 2: Trykudligningsbolde vol: 160 mL, max. Tryk: 15 bar
V1, V2, V21: Kontraventiler til af hindre tilbageløb	P3: Membranpumpe: 0-100 SPM v. 4-20 mA	T1: Vandtank vol: 30 L
V3-V19: Kugleventiler til aflukning af hver reaktor samt til lukning af fødeledning	P4: Centrifugalpumpe til cirkulation af vand i vandtank	T2: TCE-tank vol: 700 L
V22: Pressostat, der lukker op ved tryk i fødeledning > 4 bar	FT1, FT10: Flowtransmittere: 0-1000 mL/min v. 0-5 V	LS1, LS2: Levelswitches
V20: Magnetventil til regulering af vandstand i vandtank	FT2-FT9: Flowtransmittere: 0-150 mL/min v. 0-5 V	PHT: PH-transmitter: pH 0-14 v. 4-20 mA
P1: Stempelpumpe flow: 0-50 mL/min v. 50 Hz	TT1: Tryktransmitter: 0-4 bar v. 1-5 V	

Tabel 1: Oversigt over enkelt komponenter med angivelse af egenskaber