

Miljøprojekt Nr. 916 2004
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening

Reaktive vægge og filtre med jernspåner - en sammenfatning

Peter Kjeldsen
Danmarks Tekniske Universitet

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 KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
2 PROCESSEN	13
3 TEKNOLOGIEN	16
3.1 DEN KONTINUERTE VÆG	16
3.2 FUNNEL-AND-GATE	17
3.3 ON-SITE JERNSPÅNEFILTER	18
3.4 REAKTIVE VÆGGE KOMBINERET MED ANDRE AFVÆRGETEKNOLOGIER	18
4 NYESTE FORSKNING INDENFOR REAKTIVE VÆGGE	19
4.1 NYE KONSTRUKTIONSMETODER	19
4.2 ANDRE REAKTIVE MATERIALER	20
4.3 ANDRE FORURENENDE STOFFER	20
4.4 MIKROBIELLE PROCESSER	20
4.5 REAKTIVE VÆGGES LANGSIGTEDE FUNKTION	21
4.6 STRØMNINGSFORHOLD I REAKTIVE VÆGGE	21
4.7 NY LITTERATUR	22
5 PROJEKTOVERSIGT	23
5.1 REDUKTION AF KROM(VI) I GRUNDVAND VED HJÆLP AF JERNSPÅNER	23
5.2 KEMISK-BIOLOGISK FILTER TIL NEDBRYDNING AF KLOREDEDE ETHYLENER	23
5.3 HÅRDKROM	24
5.4 VAPOKON	29
5.5 SKT. CLARA VEJ	33
5.6 LYNDBY RENS	34
5.7 GODSBANEGÅRDEN	36
5.8 ØKONOMIEN I DEMONSTRATIONSPROJEKTERNE	39
6 SAMMENFATTENDE STATUS OVER REAKTIVE JERNVÆGGE OG JERNSPÅNEFILTER SOM AFVÆRGE- TEKNOLOGI	40
6.1 FORDELE OG ULEMPER VED JERNSPÅNEVÆGGE	40
6.2 STATUS FOR JERNSPÅNEVÆGGE	41
6.3 STATUS FOR JERNSPÅNEFILTER	43
7 REFERENCER	45

Forord

Dette er en rapport der sammenfatter de udførte projekter under Miljøstyrelsens teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening omhandlende reaktive vægge og filtre med jernspåner. Rapporten er skrevet af undertegnede, som har virket som faglig sekretær for Miljøstyrelsen på projekterne omhandlende reaktiv-væg teknologien.

Peter Kjeldsen
Lyngby
marts 2004

Sammenfatning og konklusioner

Reaktive vægge og filtre indeholdende jernspåner er teknologier til oprensning af grundvand forurenet med især klorerede stoffer samt hexavalent krom. Der foregår i øjeblikket intensiv forskning i indland og udland for at optimere teknologierne, og imødegå nogle af de ulemper som teknologierne trods alt har. I notatet gives en oversigt over processer i reaktive vægge og filtre med jernspåner, alternative teknologier for etablering af reaktive vægge, samt en opdateret status for den igangværende internationale forskning. Herefter gennemgås de under Teknologiudviklingsprogrammet gennemførte danske projekter. Til sidst gives en detaljeret status for hvor langt vi er med reaktive vægge og filtre indeholdende jernspåner.

Jernspåner har - via den forløbende anaerobe jernkorrosion – et potentiale for nedbrydning af en lang række organiske forureningskomponenter, herunder især klorerede opløsningsmidler. Jernspåner kan også tilbageholde – via reduktion, udfældnings- og adsorptionsprocesser mange uorganiske stoffer, herunder kromat, arsen, og nitrat. De seneste års forskning har tilføjet flere stoffer til listen af stoffer, som kan behandles vha jernspåner. Der er også udviklet metoder til at forbedre jernspånernes reaktivitet ved at kombinere jern med andre metaller, og teknikker til at reducere udgifterne til etablering af reaktive vægge i grundvandszonen. En væsentlig del af igangværende forskning i tilknytning til jernspåner, fokuserer på de langsigtede forhold som kan lede til reduktion af reaktive vægges virkningsgrad.

Mange af projekterne under Teknologiudviklingsprogrammet blev gennemført som demonstrationsprojekter i samarbejde med de danske amter. De fleste blev udført i fuldskala, med henblik på at opsamle felterfaringer med de nye teknologier under danske forhold. Der blev gennemført fem projekter, hvor de tre er in-situ projekter med etablering af reaktiv væg i grundvandszonen. De sidste to projekter omfattede såkaldte jernspånefiltre, hvor oppumpet grundvand behandles on site. Der blev gennemført to fuldskalaprojekter til rensning af en blanding af klorerede opløsningsmidler (Vapokon) og til rensning af TCE og hexavalent krom (Hårdkrom), samt to on-siteanlæg til rensning af PCE (Lyndby) og hexavalent krom (Skt. Claravej). Banestyrelsen udførte et fuldskalaprojekt til oprensning af primært DCE (Godsbanegården). Dette projekt blev fortsat i en anden fase, finansieret alene af Teknologiudviklingsprogrammet. Udover demonstrationsprojekterne er der igangsat to projekter relateret til jernspåneteknologien. Det ene projekt, undersøgte jernspåners kapacitet for reduktion af hexavalent krom, og fandt en relativt begrænset kapacitet, som der bør tages hensyn til ved dimensionering af anlæg som belastes med betydelig kromatmængder. Det andet projekt belyste kombinationen af jernspånereaktioner og mikrobielle processer til fjernelse af klorerede stoffer. Dette projekt viste at der kan opnås væsentlige reduktioner af klorerede stoffer ad mikrobiel vej ved tilsætning af forskellige organiske materialer til jernspånerne. Der blev dog ikke fundet kombinationer som ledte til en væsentlig bedre effektivitet end de rene jernspåner.

Jernspåneteknologien virker lovende, idet de fleste af afværgeforanstaltningerne virkede efter hensigten. De væsentligste problemer

er styring og kontrol af hydrauliske forhold især i in-situ vægge, samt om jernet kan opretholde reaktiviteten på langt sigt. Grundet kemiske ændringer i grundvandet under passage gennem jernspåner kan der ske diverse udfældninger, som kan reducere nedbrydningsraterne for klorerede opløsningsmidler i jernmaterialet, samt jernets kapacitet for tilbageholdelse af krom. Disse forhold blev studeret i de udførte demonstrationsprojekter og i beslægtede udenlandske projekter. Det er dog tydeligt, at det er nødvendigt med mere viden for at belyse i hvilke danske grundvandstyper at jernspåneteknologien kan anvendes over en rimelig tidshorisont uden at udfældningsprodukter ødelægger jernvæggens kemiske eller hydrauliske funktion. Dette forhold anses som den nok vigtigste barriere for at jernspånevægge kan indgå som et naturligt alternativ til andre teknologier rettet mod oprydning for klorerede opløsningsmidler.

Summary and conclusions

Permeable reactive barriers and on-site canisters containing zero-valent iron are technologies for treatment of groundwater contaminated with especially chlorinated compounds and chromate. Intensive research is ongoing on a world-wide basis to optimise the technology, and to study some of the factors leading to reduced efficiency of the technology. The report gives an overview of processes in zero-valent iron, alternative technological construction methods, and an updated status of the research on zero-valent iron treatment of contaminated groundwater. The demonstration projects of zero-valent iron treatment carried out under the Danish EPA Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination are presented. Finally, a detailed status of the zero-valent iron treatment technologies is given.

Iron filings have through the anaerobic corrosion process a potential for degradation of many types of organic pollutants, especially chlorinated compounds. Iron filings can also treat many inorganic compounds such as chromate, arsenic, and nitrate, through reduction, precipitation, and adsorption processes. Newly reported research adds more compounds to the list of compounds that offer a potential for being treated by zero-valent iron technologies. Technologies combining other metals with the iron filings have been developed in order to enhance the reactivity of the material. Also alternative installation technologies are invented and presented. A substantial fraction of the research is focusing on the longevity issues of the zero-valent iron technology: for how long will the barrier stay permeable, and be reactive towards the pollutants?

Several of the zero-valent iron projects under the Danish EPA Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination were demonstration projects carried out in collaboration with the Danish counties in full scale in order to gather field experience under real Danish conditions. Five field projects were carried out: three permeable reactive barriers (PRBs), and two on-site groundwater treatment canisters. Two of the three projects were dealing with sites contaminated with chlorinated solvents (Vapokon Site and Copenhagen Freight Yard Site), one with a mixture of TCE and chromate (Haardkrom Site). The two on-site treatment projects were dealing with PCE contaminated groundwater (Lyndby Site) and chromate (Skt. Claravej Site).

Besides the field projects two projects were carried out in the laboratory. One project studied the chromate removal capacities of iron filings, and found a relatively limited capacity, which needs to be considered in cases of high chromate loads. The other project evaluated the effect of combining zero-valent iron reactors with reactors containing miscellaneous organic materials. Several of the reactors containing organic materials showed removal of chlorinated solvents. However, the combined organic matter reactor/zero-valent iron reactor did not show significantly better removal rates than the zero-valent iron reactor alone.

The technologies using zero-valent iron seem promising. The most important issues to consider are controlling the hydraulic conditions of permeable reactive barriers to ensure homogeneous retention times within the iron

barrier, and the long-term reactivity of the iron material. Due to changes of the chemistry of the groundwater passing through the barrier, several compounds may be retained by precipitation and adsorption processes. The retained solids may affect the reactivity of the iron surfaces leading to reduced degradation rates and/or limited capacities for chromate removal. With the present knowledge it is difficult to predict the durability of a permeable reactive barrier from iron material properties and groundwater chemistry. There is a need for more focused research for developing predictive models of the long-term reactivity of barriers.

1 Indledning

Inden for det sidste årti er in-situ metoder til oprensning af forurenede jord og grundvand vundet stor udbredelse, hvor især jordventilering og airsparging er meget benyttede teknikker. Nogle af problemerne med disse teknikker er at de er aktive (kræver løbende input af energi), og at de alene giver anledning til et faseskift (overførsel af forurening fra jord/grundvand til luft med efterfølgende luftbehandling). Det kan samtidig tage meget lang tid at opnå de krævede oprensningskriterier især pga diffusionsbegrænset frigivelse af stof fra mindre permeable områder (ler, silt, mm.). Dette kan gøre dem bekostelige på langt sigt.

Som alternativ til de ovennævnte teknikker er der indenfor de sidste 5 år udviklet en ny teknologi, nemlig reaktive vægge. Disse er ligeledes in-situ metoder, idet der konstrueres en reaktiv permeable væg i grundvandszonen, som det forurenede vand strømmer igennem. Væggen indeholder reaktive materialer, som tilbageholder eller nedbryder forureningen indeholdt i forureningsfanen.

Efter konstruktion af væggen er metoden passiv, dvs at energiinputtet for at drive anlægget er minimal. Især jernspåner som reaktive materiale har vundet stor udbredelse pga. dets evne til at reducere mange forurenende stoffer.

Reaktive jernvægge er især effektive overfor klorerede stoffer (bl.a. PCE og TCE) men kan også reducere og dermed tilbageholde forskellige metaller, hvoraf krom og arsen er det vigtigste. Reaktive vægge til remediering af forurening med DNAPL (tunge ikke vandblandbare organiske væsker), som PCE og TCE er anvendelige, selvom at placeringen af kilden til grundvandsforureningen i form af en fri fase ikke er kendt. Dette vil som regel være tilfældet, idet spild af DNAPLs giver anledning til et komplekst spredningsmønster, hvor den endelige placering af kilden i form af residual DNAPL er praktisk talt uforudsigeligt. En afværgeløsning med brug af en reaktiv væg er således ikke et forsøg på at oprense kilden til forureningsfanen, men er rettet mod en eliminering af fanen fra en vis afstand fra det formodede kildeområde.

Under *Miljøstyrelsens teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening* blev der i 1997 igangsat et underprogram omhandlende reaktive vægge og filtre. Under dette program blev der gennemført fem feltprojekter, samt herudover to laboratorieprojekter. Alle projekter gør brug af jernspåner som reaktivt materiale.

Formålet med de fem feltprojekter er:

- At afprøve og dimensionere in-situ og on site systemer indeholdende jernspåner til fjernelse af klorerede opløsningsmidler og/eller hexavalent krom
- At opnå fuldskalaerfaringer med sådanne systemer gennem detaljeret monitorering af fjernelsesrater og styrende faktorer

- At danne grundlag, sammen med de andre planlagte projekter omhandlende reaktive vægge og filtre baseret på jernspåner, for at opstille retningslinier for brugen af sådanne systemer under danske forhold.

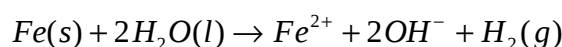
I denne sammenfatningsrapport gives først en indføring i de kemiske processer, som danner grundlag for stoffjernelse i jernspånerne. Dernæst gives en oversigt over de teknologiske alternativer som findes for brug af processen. Der gives en opdateret international status over nye erfaringer og viden om oprensningsteknologier, der gør brug af jernspåner. Den internationale status er baseret på publicerede resultater samt deltagelse i en lang række konferencer og møder. Endelig gives en detaljeret sammenfatning for projekterne under teknologiprogrammet. Projekternes resultater er rapporterede i selvstændige rapporter udsendt under Teknologiprogrammet (1,2,3,4,5,6). En enkel undersøgelse er afrapporteret i en upubliceret arbejdsrapport (7).

Rapporten giver til slut nogle konklusioner og perspektiver, baseret på den øjeblikkelige internationale viden, samt de under Teknologiprogrammet gennemførte projekter.

2 Processen

Processen baserer sig på en anaerob jernkorrosion, som vil forløbe når vand kommer i kontakt med metallisk jern. Indeholder vandet opløst ilt vil dette først blive reduceret ved dannelse af rust. Processen vil således forløbe selv hvis grundvandet indeholder ilt, idet dette vil blive fjernet ved rustdannelse i den opstrøms kant af den reaktive væg (husk at grundvand altid indeholder under cirka 8 mgO₂/l, hvilket er meget begrænsede mængder i forhold til det store indhold af metallisk jern i væggen).

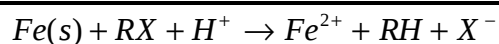
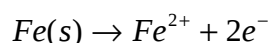
Når evt. tilstedeværende ilt er fjernet vil den anaerobe jernkorrosion forløbe /8/:



Af reaktionen fremgår det at:

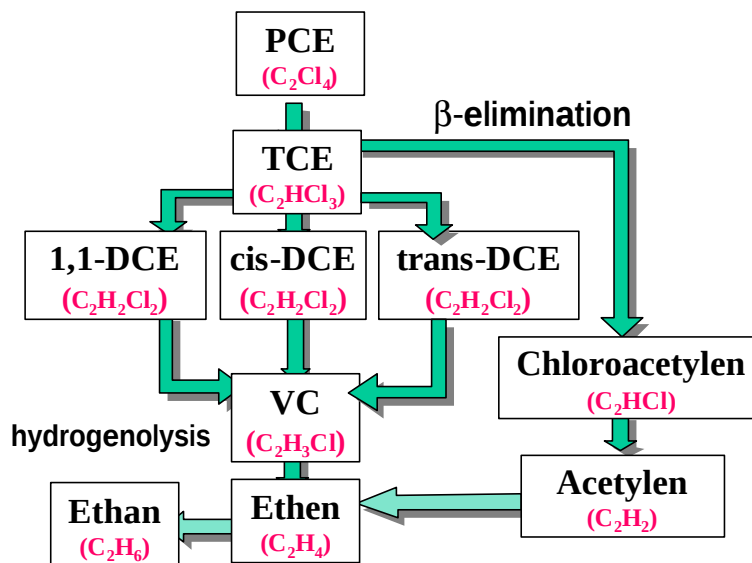
- Der dannes 1 mol brint for hver mol jern som korroderes. Noget af brinten vil forblive opløst i vandet, men opløseligheden af brint i vand er generelt lav (3,0 mg/l ved 25°C)/8/, så processen kan give anledning til dannelse af brintgas, som vil boble ud af vandet. Typiske brintdannelseshastigheder er målt for et af de tilgængelige kommercielle jernmaterialer (Master Builder) til 0,6 mmol/(kg·døgn) svarende til cirka 3,5 gramH₂/(m³ jernvæg· døgn)/8/.
- Der dannes hydroxylioner (OH⁻), som vil give anledning til en pH-stigning, hvis størrelse især vil afhænge i grundvandets bufferkapacitet. Den resulterende pH-stigning kan give anledning til udfældning af calciumcarbonat, jerncarbonat mm., hvilket kan ophobes på jernoverfladerne, og – i teorien – reducerer jernets evne til at reducere stoffer (se senere). Grundvandets tørstofindhold, heraf især vandet hårdhed, er afgørende for hvor store mængder udfældningsmaterialer, som ophobes i væggen. Stigningen i pH kan også nedsætte reduktionshastigheden af Cr(VI) til Cr(III) – se i øvrigt senere.

Den anaerobe korrosion giver et kraftigt fald i redoxpotentiale, hvilket betyder at bl.a. klorerede alifater kan oxidere det metaliske jern ved følgende proces (i det X'et i RX symboliserer et halogenatom, dvs chlor i f.eks. TCE) /9/:



Som det fremgår af reaktionen forbruger dekloreringsprocessen en proton (H⁺), som det får fra vand. I de fleste tilfælde sker der sideløbende med den ovennævnte dekloreringsproces, som jo giver anledning til dannelse af deklorerede produkter (feks DCE (diklorethylen) ved deklorering af TCE), en såkaldt β-elimination. For TCE (C₂HCl₃) betyder dette at stoffet nedbrydes til ethan (C₂H₆) over mellemprodukterne kloracetylen (C₂HCl) over acetylen

(C_2H_2) og ethen (C_2H_4)/10/- se figur 1. Denne del af processen danner således ikke de kendte deklorerede nedbrydningsprodukter, og der vil samlet kun dannes mindre mængder DCE ved nedbrydningen af TCE. Lignende forhold er påvist for andre klorerede alifater.



Figur 1. Skitse af de to mulige nedbrydningsveje, hydrogenolyse og β -elimination for stoffet PCE.

Hvor hurtigt dekloreringen forløber afhænger af stoffet, jernmaterialet, samt grundvandets sammensætning. Man har ikke en fuldstændig forståelse af de influerende faktorer, hvilket betyder at man i mange tilfælde udfører laboratoriekolonnetest med det jernmateriale der påtænkes anvendt, samt en repræsentativ forurenset grundvandsprøve fra lokaliteten for at bestemme reaktionshastigheden for alle de tilstedeværende klorerede stoffer, herunder eventuelle deklorerede nedbrydningsprodukter, der måtte dannes i væggen. Firmaet Envirometal Technologies Incorporated (ETI) i Canada har udført de fleste af disse kolonnetest, og besidder et stort erfaringsmateriale vedr. halveringstider. Dette materiale er dog ikke offentligt tilgængeligt.

Typiske halveringstider (idet processen kan betragtes som en 1. ordens proces) for de tilgængelige kommercielle jernmaterialer på markedet er 0,5 – 3 timer for de mest almindelige stoffer (PCE, TCE, TCM, mm.) – generelt med de største værdier for stoffer med færre kloratomer (f.eks. DCE, VC). For enkelte af nedbrydningsprodukterne ses nogle gange halveringstider helt oppe over 10 timer. Det er således en fordel at der dannes så lille en andel af deklorerede nedbrydningsprodukter ved nedbrydning med metallisk jern, da det ellers nemt bliver nedbrydningsprodukternes videre fjernelse i jernvæggen der bliver dimensionerende. Følgende stoffer kan (af ukendte årsager) ikke nedbrydes med metallisk jern:

- Dichlormethan
- 1,1-Dichlorethan
- 1,2-Dichlorethan
- Chlormethan

Klorerede aromatiske stoffer nedbrydes i de fleste tilfælde heller ikke /11/. En meget afgørende parameter for halveringstiden er jernmaterialets overfladeareal, idet jernmaterialer med et stort specifikt overfladeareal giver (alt andet lige) en lavere halveringstid. Af hensyn til væggens hydrauliske

ledningsevne er der dog grænser for hvor fint et jernpulver man kan benytte i praksis.

Den anaerobe korrosion kan også bruges som udgangspunkt for reduktion af stoffer. Ved mange forurenede grunde haves problemer med hexavalent krom (Cr(VI)), som er meget mobil i grundvand. Ved kontakt med jernspåner vil Cr(VI) reduceres til Cr(III) , som er meget mindre toksisk, og som har en meget lav opløselighed, hvilket betyder at kromen udfælder i jernvæggen. Processen er yderligere beskrevet i Loch og Kjeldsen /5/.

3 Teknologien

I praksis har processen været udnyttet ved etablering af reaktive vægge i grundvandszonen ved flere lokaliteter. Teknologien har især været benyttet i USA, hvor der pt. er etableret cirka 40 reaktive vægge med jernspåner (omfattende både fuldskala- og pilot skalaanlæg). Det er firmaet Envirometal Technologies i Canada, der har patenteret teknologien, og som medvirker i de fleste feltprojekter. Envirometal Technologies kan studeres på internettet på adressen www.eti.ca. Der er også ved at komme gang i teknologien i Europa, hvor der pt. findes flere anlæg i Nordirland, Tyskland, og Østrig og der er flere undervejs. Permeable Reactive Barrier Action Team under det amerikanske Remediation Technology Development Forum (RTDF) vedligeholder på internettet en database som beskriver en lang række af de eksisterende reaktive jernvægge. Databasen beskriver også reaktive vægge med andre materialer end jernspåner, bl.a. baseret på biologiske processer i kompostvægge, sorberende materialer, mm. Databasen kan ses på adressen:

<http://www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/default.cfm>

Der benyttes især to typer reaktive vægge: *den kontinuerede væg*, samt *"funnel-and-gate"* systemet. De to typer er illustreret på figur 2. Herudover benyttes processen i on-site *jernspånefiltre* til rensning af oppumpet grundvand.

Processen benyttes oftest i filtre eller vægge, hvor man opnår en én-dimensional strømning gennem jernmaterialet. Under denne forudsætning kan udløbskoncentrationen fra væggen/filtret udregnes af nedenstående ligning:

$$C_u = C_i \cdot \exp(-k_1 V_e / Q) = C_i \cdot \exp(-\ln 2 \cdot V_e / (T_{1/2} \cdot Q)) \\ = C_i \cdot \exp(-\ln 2 \cdot L / (T_{1/2} \cdot v_p))$$

hvor

C_i er indløbskoncentrationen (mg/m^3)

C_u er udløbskoncentrationen (mg/m^3)

$T_{1/2}$ er stoffets halveringstid i filtret/reaktive væg (timer)

k_1 er reaktionshastigheden (timer^{-1})

V er volumen af filtret/reaktive væg (m^3)

Q er vandfluxen gennem filtret/reaktive væg (m^3/time)

ε er porøsiteten i filtret/reaktive væg (ubenævnt)

L er tykkelsen af jernvæggen (på tværs af strømningsretningen) (m)

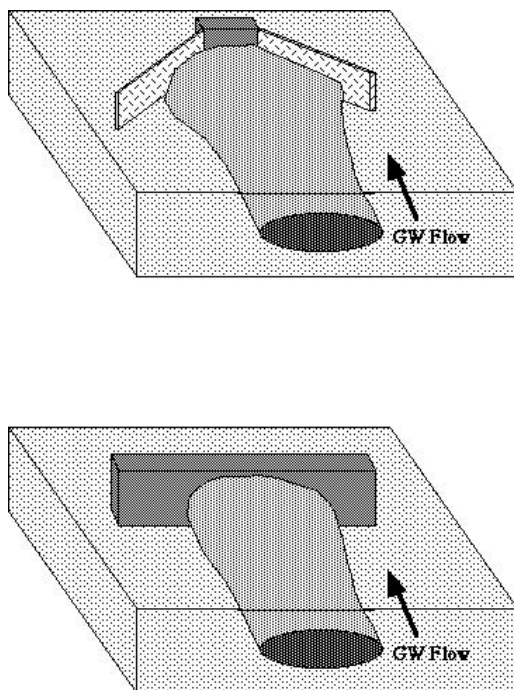
v_p er porehastigheden gennem filtret/reaktive væg (m/time)

Ved dimensionering kan det blive nødvendigt at tage hensyn til flere stoffer, samt til eventuelt dannede nedbrydningsprodukter, som i visse tilfælde kan blive dimensionerende grundet deres relativt højere halveringstider.

3.1 Den kontinuerede væg

Denne teknologi beror på etablering af en væg, som placeres (oftest) vinkelret på strømningsretningen, således at hele forureningsfanen strømmer gennem

væggen. I dette tilfælde er det meget vigtigt, at den hydrauliske ledningsevne af den reaktive væg er noget større end ledningsevnen af akvifermaterialet. Er dette ikke tilfældet vil en del af vandet løbe udenom væggen, hvilket vil reducere væggens effektivitet betydeligt. Den hydrauliske ledningsevne af væggen kan eventuelt styres ved iblanding af sand/grus i jernspånerne. Denne metode kan også benyttes til at spare på jernmængden i områder af fanen, hvor koncentrationerne er lave. Alternativt kan væggen laves med variabel tykkelse, men dette er rent entreprenørmæssigt en vanskelig opgave.



Figur 2. Skitse af funnel-and-gate system (øverst) og den kontinuerte væg (nederst).

3.2 Funnel-and-gate

Som alternativ til den kontinuerte væg har været benyttet funnel-and-gate systemer, hvor vandets strømning styres ved etablering af ikke-permeable vægge (funnels) i kombination med reaktive vægge (gates), hvis bredde (på tværs af strømningsretningen) oftest vil være betydelig mindre end ved den kontinuerte væg (se figur 2). Herved ledes forureningsfanen via "funnel" gennem væggen, idet der opnås en vis opblanding af fanen. De ikke-permeable vægge kan være spunsvægge eller "gardiner" af bentonit eller plastic (oftest HDPE). Funnel-and-gates beror på at de ikke-permeable vægge er tætte, samt at væggen er etableret over hele akviferens tykkelse og et stykke ned i en underliggende lerhorisont. Er dette ikke tilfældet falder systemets virkningsgrad ganske betydeligt, idet væsentlige vandmængder ikke passerer gennem væggen ("shortcutting"). Det faktum at væggen skal gennemskære hele akviferens tykkelse, gør at systemet kan blive meget bekosteligt og svært rent praktisk at etablere for akvifertykkelser over 15-20 meter. I de situationer er en kontinuert væg klart at foretrække, da denne kun skal etableres hvor

forureningsfanen forventes at være. Det skal dog nævnes, at på grund af DNAPLs højere densitet end vand, ses det ofte at DNAPL har transporteret sig dybt ned i akviferen, hvilket gør at fanens centrale dele kan ligge tæt på akviferens bund. Indenfor de seneste år har der i USA været en tendens mod især at benytte kontinuerede vægge, da strømningsmønsteret er mere enkelt, men er da mere følsom for en eventuelt forringelse af jernmaterialets hydrauliske ledningsevne over tiden.

3.3 On-site jernspånefilter

Ved "pump-and-treat" anlæg benyttes ofte aktiv kulfiltere til behandling af det oppumpede grundvand. Herved opnås alene en opkoncentrering af forureningen på kullet, som derefter må bortskaffes eller regenereres. De aktive kul beror på en sorption af de klorerede stoffer, og har derfor en begrænset kapacitet. Kullene må derfor udskiftes med jævne mellemrum, hvilket kan være en væsentlig andel af driftsudgifterne. Som alternativ kan benyttes et jernspånefilter, hvor de klorerede stoffer nedbrydes. Fordelen er at der i dette tilfælde ikke dannes et affaldsprodukt til bortskaffelse. Ulempen er at jernspånefiltret fylder betydelig mere (flere kubikmetre) end et kulfilteranlæg (få hundrede liter). Det er meget dyrere i anlæg end et aktivt kulfilter, men da afværgepumpning for DNAPL-forureninger ofte er en yderst langvarig løsning, kan et jernspånefilter måske alligevel vise sig økonomisk attraktivt. Der er kun rapporteret få eksempler på jernspånefiltere i litteraturen /12/,/13/.

3.4 Reaktive vægge kombineret med andre afværgeteknologier

I flere tilfælde har beregninger vist, at afværgeløsninger alene baseret på reaktive vægge kan blive bekostelige på grund af meget store jernmængder. Teknologien kan dog kombineres med flere andre afværgeteknologier. En egentlig kildefjernelse (hvis kildens placering er blevet tilstrækkeligt afgrænset) enten ved hjælp af dampstripping eller anden aggressiv metode, kan betyde lavere koncentrationer med deraf lavere jernmængder til følge. Reaktive vægge kan også kombineres med hydrauliske kontrolforanstaltninger med henblik på at reducere grundvandets strømningshastighed, hvilket – jævnfør den ovennævnte dimensioneringsformel – også vil reducere den nødvendige jernmængde.

For afværgeløsninger hvor reaktive vægge benyttes til fjernelse af klorerede stoffer kan det være bekosteligt at reducere nedbrydningsprodukters (som DCE eller VC) koncentration ned til grænseværdien. Dette skyldes nedbrydningsprodukternes højere halveringstid. I den anoxiske fane nedstrøms en reaktiv jernvæg kan der dog opstå gode betingelser for, at en naturlig nedbrydning af de dannede nedbrydningsprodukter kan forløbe. Kan der accepteres forhøjede koncentrationer af nedbrydningsprodukter i en vis afstand nedstrøms jernvæggen, kan en kombineret løsning jernvæg/naturlig nedbrydning vise sig attraktiv.

4 Nyeste forskning indenfor reaktive vægge

Der er indenfor de seneste år igangsat mange forskningsprojekter om reaktive vægge indeholdende metallisk jern. I dette afsnit skal kort fremtrækkes de vigtigste områder, hvor man søger at opnå ny forståelse og nye teknologiske landvindinger.

4.1 Nye konstruktionsmetoder

De traditionelle metoder til etablering af reaktive vægge med brug af spunsvægge er omkostningstunge, hvilket betyder at den egentlige etablering af jernvæggen vejer tungt i det samlede budget. I USA har man ved etablering af de fleste nye jernvægge benyttet en ny konstruktionsmetode, ”bioslurrymetoden”, hvor en åben grav stabiliseres af en ”tapetklisteragtigt” væske bestående af en vandig opløsning af ”guar gum”. Efter at jernet er puttet i graven tilsættes et enzym, som nedbryder det tilsatte guar gum, så det kan oppumpes/borttransporteres med grundvandet. Metoden er betydelige mindre tidskrævende, og dermed billigere. Metoden er illustreret på figur 3.

Figur 3 Konstruktion af jernvæg ved hjælp af bioslurrymetoden.



Som tidligere nævnt er det bekosteligt og teknisk vanskeligt at etablere reaktive vægge til dybder over 15-20 meter. Der arbejdes derfor i øjeblikket på at udvikle metoder, hvor jernpartikler evt. i form af mindre jernkolloider opslemmet i vand kan nedpumpes i akviferen på stor dybde. Ved tilsætning af stoffer, som påvirker injektionsvandets viskositet, kan man opnå en effektiv spredning og indlejring af jernkolloiderne væk fra injektionspunktet /14/,/15/. Man forsøger sig også med etablering af både vertikale og horisontale vægge ved hjælp af hydraulisk frakturering, hvor der skabes kunstige sprækker ved injektion af vand (indeholdende hjælpestoffer) under stort tryk. Sprækkerne fyldes under processen med jernspåner /16/,/17/, /18/.

Der arbejdes ligeledes med udvikling af mere traditionelle entreprenørmeter for at kunne etablere vægge til stor dybde, samt at udvikle udskiftelige

kassetter, således at det reaktive materiale kan trækkes op og udskiftes eller vedligeholdes.

4.2 Andre reaktive materialer

Det er ikke kun metallisk jern, som har de ovennævnte egenskaber, der gør materialet brugbart i reaktive vægge. Også zink, nikkel, aluminium og palladium har sådanne egenskaber /19, 20, 21/. Forsøg med et bimetallisk materiale bestående af palladium-coatede jernspåner viste, at man fik betydelig højere nedbrydningsrater med dette materiale i forhold til rene jernspåner /22/. Det nye materiale vil dog være betydelig dyrere, så disse ting skal holdes op mod hinanden, hvis materialet skal få en kommerciel udbredelse. Samtidig er de alternative materials langtidsholdbarhed ikke undersøgt. Også nul-valent zink og nikkel gav lavere halveringstider end nul-valent jern, men den højere aktivitet modsvarer formentlig ikke den betydelige højere pris for de nævnte metaller /11/.

Ultralysbehandling af jernspåner har vist sig at forøge reaktiviteten. Det gælder både nye jernspåner /23/, og jernspåner som er blevet passiveret på grund af udfældningsprodukter /24/.

4.3 Andre forurenende stoffer

Jernspånevægge har primært været benyttet til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler, såsom PCE, TCE, TCA mm. Teknologien har også i flere tilfælde været benyttet til immobilisering af mobile tungmetaller via reduktion og udfældning (især hexavalent krom, Cr(VI), men også technetium, uran og molybdæn /25/). På det seneste har processen vist sig aktiv over for flere pesticider (triaziner, picloram, dicamba, benonyl, metholachlor mfl. /26/,/27/,/28/,/29/,/30/,/31/,/32/,/33/), nitroaromater såsom TNT og RDX som har været benyttet i ammonition /34,35/,/36/, og azo-farvestoffer /37/. Metallisk jern har – på forsøgbasis – også været anvendt til autotrof denitrifikation (omdannelse af nitrat til frit kvælstof, idet det ved den anaerobe jernkorrosion dannede hydrogen benyttes i denitrifikationsprocessen /38/,/39/,/40/. Indenfor de sidste par år har flere undersøgelser vist at også arsen, som bl.a. findes på træimprægneringsgrunde, kan fjernes fra grundvand i jernspånefiltre. Både As(III) og As(V) kan fjernes. Undersøgelserne tyder ikke på at der sker reductive reaktioner, men at fjernelsen mere beror på adsorptionsprocesser til dannede jernoxider/hydroxider /41/,/42/,/43/.

4.4 Mikrobielle processer

De observerede reaktioner i forsøg- eller feltinstallationer indeholdende nul-valent jern har indtil for nyligt været betragtet som rene abiotiske reaktioner, dvs uden indblanding fra mikrobielle reaktioner. Et af argumenterne for at dette var at de høje pH-værdier (ofte over 10) som observeres, var udenfor mikrobers normale virkefelt. Der er dog indenfor de seneste par år blevet observeret flere tilfælde, hvor der foregår mikrobielle reaktioner i nul-valent jern /44/. Der er blevet observeret bakterier i en fuldskala jernvæg selv ved et højt pH på 10, /45/. Der er blevet rapporteret tilfælde hvor stoffer, som normalt ikke nedbrydes i nul-valent jern ((som DCM), er blevet nedbrudt /46/. Højere grad af dannelse af nedbrydningsprodukter (DCE og VC) er ligeledes blevet observeret /47/. Tilstedeværelse af anaerobe deklorerende mikrober kan således både være en fordel og en ulempe. Meget tyder på at

dannelsen af brint, H_2 har en betydning for koloniseringen af mikroberne eventuelt også i sammenhæng med tilstedeværelse af sulfat i grundvandet, idet sulfaten reduceres med det dannede brint. Sideløbende med denne reaktion kan dekloreringen foregå. Andre forsøg har vist at jernreducerende bakterier kan spille en positiv rolle. I søjleforsøg blev der således påvist en næsten dobbelt så høj nedbrydningsrate for TCE hvis der var tilsat jernreducerende bakterier til jernspånerne /48/. De kommende år vil formentlig afsløre flere detaljer i dette vigtige sammenspil mellem abiotiske og mikrobielle reaktioner i jernvægge.

4.5 Reaktive vægges langsigtede funktion

Som nævnt vil der ofte ske en udfældning af salt indeholdt i grundvandet ved passage gennem væggen, et forhold som på langt sigt potentielt kan ødelægge væggens effektivitet enten pga. coating af de reaktive partikler med deraf nedsat effektivitet, eller nedsat hydraulisk ledningsevne ("clogging") – se næste delafsnit. Laboratorieforsøg har dog vist at ved høj hårdhed af grundvand samt højt indhold af sulfat kan man forvente reduktion i reaktiviteten, /49/,/50/. Også ved høje silikat- og nitratindehold i grundvandet ses lavere nedbrydningsrater /51/,/52/,/53/. Flere har vist et væsentligt fald i jernspånerens reaktivitet over det første år /53/, /54/, ,55/. På nuværende tidspunkt haves ikke en model, som kan vurdere hvor hurtigt denne reduktion i aktivitet vil foregå under givne forhold. Gilham har for nyligt nævnt en typisk tilbageholdelseskapaletet for calciumcarbonat på ca 0,1g $CaCO_3$ /g Fe(0) /56/. Han viste at jernets evne til at nedbryde TCE bag calciumcarbonatfronten i søjler indeholdende nul-valent jern, var stærkt reduceret. Hvis denne meget foreløbelige værdi for kapaleteten er gældende vil der formentlig med danske grundvandshastigheder og hårdheder i den høje ende af normalområdet, kunne opstå problemer med reduktion af jernvæggenes evne til at nedbryde klorerede stoffer på langt sigt. Dette kræver dog en mere tilbundsående undersøgelse før endelige konklusioner kan drages. Sulfat-indholdet kan nok også have indflydelse, da der er set dannelse af jernsulfider på jernpartiklerne, hvilket kan medvirke til belægningen- og dermed til passiveringen af jernpartiklerne.

I tilfælde hvor belægningerne giver problemer for jernvæggenes funktion kan det blive nødvendigt at retablere væggen. Den mest radikale – og formentlig dyre måde – er at skifte jernmaterialet ud med nyt materiale. I øjeblikket foregår der forsøg med at bruge ultralydssonder, som sænkes ned i jernvæggen via adgangsrør (evt monitoringsboringer). De første indledende resultater gennemført på jernvægge i Florida og Colorado, viste en observerbar stigning i reaktivitet for TCE-fjernelse efter 30 minutters ultralydbehandling /57/.

For fjernelse af relativt høje koncentrationer af metaller (især krom) ved reduktion/udfældning kan effektivitetsnedsættelse pga. coating af jernpartiklerne være afgørende /5/.

4.6 Strømningsforhold i reaktive vægge

De ovennævnte udfældninger kan – sammen med en eventuel dannelse af en biofilm af bakterier (se afsnit 4.4) give en porøsitetsreduktion, som teoretisk igen kan lede til nedsatte hydrauliske ledningsevner af jernmaterialet. Foreløbelige undersøgelser af nogle af de ældste reaktive jernvægge, har vist at

/59/.

dokumentation af dette fænomen.

sporstofforsøg eller lignende.

4.7 Ny litteratur

(adressen <http://cgr.eise.ogi.edu/ironrefs/>).

5 Projektoversigt

I dette kapitel vil blive givet en detaljeret oversigt over de fem demonstrationsprojekter, som Miljøstyrelsens teknologiprogram er involveret i. De fire af projekterne gennemføres i samarbejde med et amt, mens det sidste udføres sammen med Banestyrelsen og DSB. Tabel 1 viser et sammendrag for de fem projekter.

Udover de nævnte lokalitetsrelaterede projekter, er der gennemført to laboratorieorienterede projekter.

5.1 Reduktion af krom(VI) i grundvand ved hjælp af jernspåner

Projektet, som delvis tog udgangspunkt i den konstaterede kromforurening på Sct. Clara Vej i Roskilde (se afsnit 5.5) blev udført af Institut for Miljøteknologi på DTU. Det havde til formål at fastlægge kapaciteten for den aktuelle jerntype under de aktuelle forhold. Dette blev undersøgt ved hjælp af kolonneforsøg opstillet i laboratoriet. Kapacitetens afhængighed af forskellige parametre blev undersøgt, herunder koncentrationsniveau, strømningshastighed, pH samt effekten af opblanding med sand. Det blev tydeligt demonstreret, at et filter bestående af nulvalent jern til rensning af kromatforurenede vand har en endelig kapacitet, - at filteret efter en given belastning vil miste sin effektivitet. Forsøg med indblanding af kvartssand i jernzonen påviste ikke den ønskede effekt i retning af øget kapacitet per masse jern. Der blev fundet kapaciteter i området 1-3 mgCr(VI)/g jernmateriale, med lidt højere kapaciteter ved lave kromatkoncentrationer (20 ppm) i forhold til høje koncentrationer (300 ppm). Heller ikke forskelle i strømningshastigheder tydede på at have en væsentlig effekt på kapaciteten. Resultaterne kan ses i /5/ og er, sammen med tidligere gennemførte beslægtede forsøg udført på DTU sammenskrevet i /61/.

5.2 Kemisk-biologisk filter til nedbrydning af klorerede ethylener

Projektet, som blev gennemført i et samarbejde mellem Carl Bro as og Institut for Kemi og Anvendt Ingeniørvidenskab, Aalborg Universitet, Esbjerg afdeling, havde til formål, at belyse om der er potentiale i at kombinere kemiske og biologisk nedbrydning af klorerede ethylener til rensning af oppumpet grundvand. Ideen er at nul-valent jern danner væsentlige mængder brint (jf. kapitel 2), som kan benyttes af anaerobe bakterier til fjernelse af de klorerede ethylener (se også afsnit 4.4). Den biologiske omsætning vil teoretisk kunne modvirke de høje pH-værdier som ses i rene jernspånefiltre, og som er medvirkende til at fremme udfældningsprocesser.

Der blev gennemført forsøg i otte reaktorer, med forskellige kombinationer af jern, sand og forskellige organiske materialer (sphagnum, grønpiller og poppelflis). Der blev opnået forventede halveringstider for TCE i jern/sand-filtre. Halveringstiderne svingede dog en hel del over tiden. Filtrene uden jernspåner indeholdende organisk materiale var det især reaktorerne med grøntpiller som gav fine halveringstider (i størrelsesorden 20-45 minutter).

Disse filtre dannede dog mere cis-DCE end de kemiske filtre. De fleste kombinerede filtre viste ingen forøget effekt overfor nedbrydningen af TCE i forhold til jernspånereaktorerne. Dog viste kombinationen af grøntpiller og jern i serie en god nedbrydningseffekt. Projektet gav ikke et entydigt billede af om der kunne være fordel af kombinere jernspåner og organisk materiale. Flere detaljer fremgår af /3/.

5.3 Hårdkrom

Lokalitet. Lokaliteten er beliggende i Kolding, Vejle Amt. Her har gennem en årrække været drevet en forkromningsanstalt, Hård Krom A/S. Udover forkromning er der på lokaliteten også udført fornikling og forzinkning. Produktion stoppede i 1990. I 1997 blev bygningerne endeligt nedrevet inklusiv kældre der blev fjernet. Figur 4 viser billeder fra lokaliteten før nedrivningen. Figur 5 viser grunden efter gennemført retablering.



Figur 4 Hårdkrom før nedrivningen. Øverste billede viser gullig chromforurenset væg samt chromholdige gruber. Nederste billede viser affedtningsbadene, hvor TCE har været anvendt.

Tabel 1 Sammendrag af de vigtigste data for de fem projekter med reaktive vægge gennemført under Teknologiuudviklingsprogrammet.

Lokalitet	Konsulent	System	Forurenende stoffer	Dimensioner ^b	Status ^b	Opstart	Financieret af
Godsbanegården, København	HOH Vand&Miljø	Kontinuert væg	cis-1,2-DCE (især)	H2.5m L15m T0.9m	fs	Juli 98	Banestyrelsen + EU (+ Mst. teknologi-program)
Haardkrom, Kolding	Carl Bro	Kontinuert væg	TCE Cr(VI)	H1-3m L50m T1m	lab/fs	Januar 99	Mst. teknologi-program/Vejle amt
VAPOKON, Søndersø	Rambøll	Funnel-and-gate	Klorerede alifater (PCE, TCE, TCA, DCE)	funnel: L120m gate: H9m L15m, T2.5m	lab/fs	Februar 00	Mst. teknologi-program/Fyns amt
Lyndby Rens, Lyndby	HOH Vand&Miljø	Jernspånefilter	PCE	V5m ³	p	December 99	Mst. teknologi-program/Roskilde amt
Sct. Clara Vej, Roskilde	HOH Vand&Miljø/IMT, DTU	Jernspånefilter	Cr(VI)	V7,5m ³	lab/fs	Marts 99	Mst. teknologi-program/Roskilde amt

a: H=højde (lodret), L= længde (på tværs af strømningsretning), T= tykkelse (på langs af strømningsretning), V= volumen

b: fs= fuldskalaanlæg, lab= udført laboratorieforsøg, p: pilotskalaanlæg



Figur 5 Hårdkrom-grunden efter nedrivning og før etablering af afværgeprojekt

Geologi og hydrogeologi. Den terrænnære geologi på Hårdkrom-grunden består overvejende af moræneler med indlejrede sandlag. Det øvre sekundære grundvand er beliggende få meter under terræn, og er måske ikke sammenhængende på hele grunden. Strømningsretningen er fundet i skiftende retninger fra nordlig til nordøstlig. Under morænelerslaget findes et sandlag på ca. 5 meters tykkelse. Under det mellemste sandlag findes smeltevandsler, som overlejrer det primære regionale magasin.

Forureningskomponenter. På lokaliteten findes primært to forureningstyper: hexavalent krom og TCE. Forureningen findes både i den umættede og mættede zone. I den umættede zone er der især fundet forhøjede koncentrationer af krom, men enkelte steder også af TCE. I det øvre sekundære magasin er der fundet både høje koncentrationer af TCE og hexavalent krom. I det mellemste magasin er fundet lettere forhøjet indhold af krom og nikkel, samt væsentligt forhøjede TCE koncentrationer.

Projektbeskrivelse. En væsentlig del af forureningen forefindes i den umættede zone og i det øvre magasin, men også det mellemste magasin er påvirket. Der blev gennemført en rensning af det øvre sekundære magasin ved etablering af et funnel-and-gate system langs grundens nord-østlige afgrænsning, hvor der blev etableret en kontinuert jernvæg indeholdende Gotthart Meier-jern. Firmaet Carl Bro as stod for projektet. Figur 6 –8 viser etableringen af den reaktive væg. Da geologien er meget rodet blev der etableret tre grusfyldte kortslutningsrender vinkelret på jernvæggen (se Figur 9). Renderne gennemskærer det lavtydende sekundære magasin, hvorved der opnås en mere effektiv gennemstrømning af jordlagene. Disse blev suppleret med et net af nedsivningsdræn, hvor udløbsvand fra den reaktive væg recirkuleredes med henblik på en forceret udvaskning af både den umættede zone og det sekundære magasin. Der blev etableret monitoringsboringer i selve væggen (ialt to) samt foran og bagved væggen (ialt 14). Figur 10 viser det færdige afværgesystem.



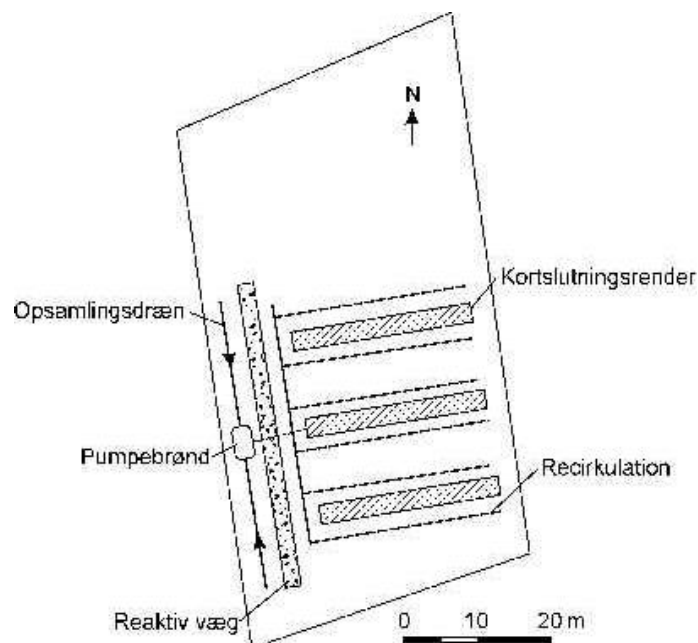
Figur 6 Etablering af reaktiv væg på Hårdkrom-grunden. En af borerne placeret i væggen ses midt i billedet.



Figur 7 Væggen på Hårdkrom-grunden under konstruktion. Billedet viser gravekassen, hvor i jernspånerne placeres i midten med gruslag på begge sider.



Figur 8 Den reaktive væg set fra nord med nedstrøms monitoringsboringer (midt i billedet).



Figur 9 Principskitse for afværgeprojektet på Hårdkrom-grunden.

Resultater. Der blev taget vandprøver op til ti gange i udvalgte boringer. I boringerne placeret i væggen sås en kraftig reduktion i koncentrationen af både TCE og chromat i starten. De sidste monitoringsrunder har dog vist gennembrud af både chromat og TCE i den sydlige monitoringsboring. Dette skyldes formentlig en meget uens forureningsbelastning på langs af væggen. Overslagsberegninger af væggens levetid baseret på laboratoriebestemte kromreduktionskapaciteter af det reaktive jern viser at der langt fra skulle være sket et væsentligt forbrug af reduktionskapacitet i felten. Efter at de forhøjede koncentrationer blev observeret, er der etableret yderligere et antal monitoringsboringer i selve væggen og umiddelbart opstrøms væggen. Disse blev succesfuldt etableret med Geoprobe-teknik, hvor der før placering af filterrør blev udtaget kerneprøver.



Figur 10 Det færdigetablerede afværgesystem på Hårdkrom-grunden, oktober 2000. Nedsivningsdrænene er markeret med gule pæle.

I monitoringsboringerne placeret nedstrøms for væggen sås stadig forhøjede værdier, hvilket hidrører fra forurenede grundvand som har passeret væggenes placering før etableringen. Koncentrationerne var faldende nedstrøms væggen gennem hele perioden. Følgende erfaringer kan opsummeres fra projektet på Hårdkrom-grunden:

- Monitoringen specielt umiddelbart nedstrøms den reaktive væg har vist at væggen effektivt fjerner både krom og TCE fra det forurenede sekundære grundvand
- Systemet fungerede bedst under passiv form (dvs uden reinfiltration af rensede vand) idet reinfiltrationen gav anledning til en meget inhomogen forureningsbelastning formentlig pga for stor reinfiltration
- Mikroskopiundersøgelser på de udtagne jernspåner viste kun ringe indhold af udfældningsprodukter
- Overslagsberegninger gav en behandlingspris på godt 200kr/m³ behandlet grundvand baseret på den vandmængde der blev behandlet i projektperioden. Jernvæggen besidder dog en væsentlig restkapacitet.

Yderligere detaljer kan findes i /1/.

5.4 Vapokon

Lokalitet. Lokaliteten er beliggende i Søndersø på Fyn. Her har gennem en årrække været drevet en oparbejdningsanstalt for opløsningsmidler, Vapokon Petrokemisk Værk A/S. Figur 11 viser billeder af lokaliteten før produktionsanlægget blev revet ned og tromlerne kørt til destruktion.

Geologi og hydrogeologi. Geologien består af en moræneler og fyldsekvens ned til ca. 3,5 m.u.t. Under dette findes et magasin i form af et sandlag med ca. 10 meters mægtighed. Under sandlaget træffes et lerlag af minimum 15 meters tykkelse, der i undersøgelsen ikke er gennemboret. Vandet strømmer i sydøstlig retning væk fra grunden og delvis via et regnbassin til det nærliggende vandløb, Holmebækken. Potentialer i bækken er ca. 1 meter lavere end potentialer i magasinet. Ud fra udførte pumpetest er der fundet en hydraulisk ledningsevne i størrelsen $8 \cdot 10^{-4}$ m/s. Gradienten i området er ca.

0,5%. Dette giver anledning til porevandshastigheder i grundvandet på 400-500 m/år.



Figur 11 Fabriksanlægget før nedrivning og tromleoplag før bortkørsel til destruktion.

Forureningskomponenter. I den umættede zone og i grundvandet blev primært fundet to forureningstyper, dels klorerede opløsningsmidler (PCE, TCE, TCA samt nedbrydningsprodukter) og mineraloliebaserede opløsningsmidler, primært toluen, ethylbenzen og xylener. Det blev anslået at jordforureningen udgjordes af mellem 3900 og 5200 kg olieprodukter (BTEX'er) blandet med mellem 1300 og 2600 kg klorerede opløsningsmidler. Hertil 50 til 80 kg (blanding af opløsningsmidler og olieprodukter), som var opløst i grundvandet, en ukendt mængde tilbageholdt i jorden under grundvandsspejlet (sorberet eller som fri fase). I grundvandet er opstået en fane af alle de nævnte forureningskomponenter. Den væsentligste forurening fandtes i en smal fane, som strækker sig fra grunden og ned mod et nærliggende regnvandsbassin. Den centrale fane var omgivet af et område med væsentlig lavere koncentrationer.

Grundvandets naturlige grundvandskemi kan karakteriseres som anoxisk (lave iltkoncentrationer), og med relativt lave værdier af jern og mangan. De sidstnævnte parametre var stærkt forhøjede indenfor den koncentrerede del af fanen, formentlig pga. jern- og manganreduktion af udvalgte forureningskomponenter (BTEX'er).

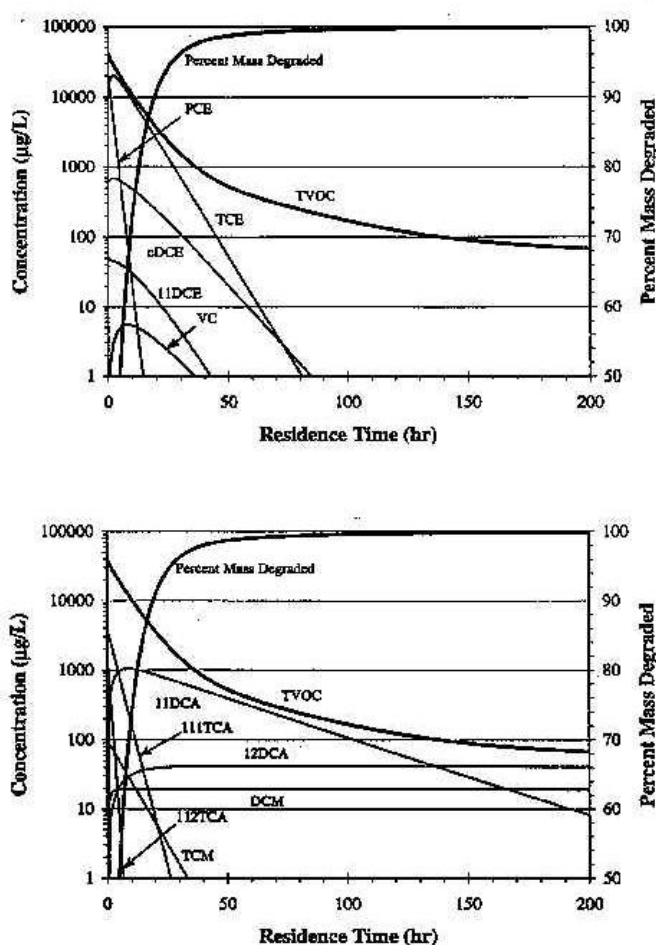
Projektbeskrivelse. Idet fanen har en begrænset bredde og at grundvandsmagasinet er nedadtil afgrænset af et lerlag, er lokaliteten velegnet for afprøvning af et "funnel-and-gate"-system, hvor forureningsfanen i kraft af installerede vertikale vandsstandsede barrierer (spunsvægge) ledes gennem en installeret væg indeholdende jernspåner. For at reducere de generelt høje grundvandshastigheder i området, som vil betyde at jernvæggen skulle være urealistisk tyk, etableredes et opstrøms afdræningssystem, hvor en væsentlig andel af det fra opstrøms kommende grundvand blev afdrænet og tilledt bækken. De aromatiske hydrocarboner (BTEX'erne) forventedes ikke at blive fjernet i den reaktive væg. Disse blev ikke påvist i Holmebækken, da de formentlig blev nedbrudt i regnvandsbassinet. Firmaet Rambøll stod for etablering og drift af anlægget.

Resultater. Der blev udført et laboratorieforsøg i Waterloo, Canada med vand prøvetaget på lokaliteten og med brug af Conelly-jern (se figur 12). Forsøget gav fornuftige nedbrydningsrater. Der blev dog påvist at der dannedes nedbrydningsprodukterne 1,2-DCA, 1,2-DCM og DCM, som - ganske forventeligt - ikke blev nedbrudt yderligere i kolonnen – se kapitel 2.

Koncentrationerne af de nævnte stoffer var dog så lave, at de forventes nedbrudt naturligt i den anoxiske fane nedstrøms væggen.

Væggens udførelse blev modelleret vha en 2-dimensionel strømningsmodel med henblik på at vurdere hvor tykke gruslag der skulle placeres op- og nedstrøms selve væggen for at opnå en tilstrækkelig vertikal opblanding af forureningsfanen. Den indledende fanekortlægning viste at det især var akviferens øverste del, som var forurennet. Modellen viste at ved brug af 100 cm tykke gruslag forventedes det en opnåelse af en effektiv opblanding af fanen, så der ikke vil opstå meget høje koncentrationer og strømningshastigheder i visse dele af væggen med deraf reduceret virkningsgrad.

Kraftigt forurenede jordpartier blev bortgravet og kørt til behandling. Væggen inklusiv den vandtætte spunsvæg samt det opstrøms drænsystem blev etableret i sommeren 1999. Den midlertidige spunsvæg omkring den reaktive jernvæg gav anledning til store anlægstekniske problemer, idet der opstod låsesprængninger ved nedramningen af spunsvæg. Dette betød, at store mængder vand og sediment strømmede ind i udgravningen. En efterfølgende grundvandssenkning var ikke tilstrækkelig, og forsøg på at lukke låsesprængningerne ved undervandssvejsning mislykkedes. Til sidst måtte den nedre del af væggen konstrueres under vand, og dykkere måtte deltage i anlægsarbejdet (se figur 13).



Figur 12 Nedbrydningskurver for kolonneforsøg udført på vand fra Vapokon-grunden. Både koncentrationer og procent stoffjernelse er vist som funktion af opholdstid i kolonnen. Kurverne er resultatet af modelberegning baseret på målte halveringstider.



Figur 12 Anlæg af den reaktive vægs nedre del med deltagelse af dykker.

Væggens monitoringsboringer (ialt 45 filtre umiddelbart op- og nedstrøms, samt i selve væggen placeret i tre dybder) blev etableret og der har været gennemført monitoringsrunder i alt syv gange. Vandkvaliteten i drænvandet bliver fulgt mere intensivt. Der har været målt forhøjede værdier i drænvandet hvilket afstedkom at drænniveauer blev justeret. Pejlinger har indikeret at dræningen trak for store forurenede vandmængder nedstrøms drænstrækningerne. For bedre at kunne styre drænet blev det i oktober 2001 opdelt i 7 individuelle drænstrækninger, hvorefter tilstrømningstest og analyser gav tilstrækkelige oplysninger til, at et nyt drænniveau kunne fastlægges.

Følgende erfaringer kan opsummeres fra projektet på Vapokon-grunden:

- Væggen nedbringer koncentrationen af klorerede opløsningsmidler for de flestes vedkommende til under $10\mu\text{g/l}$. Der dannes dog høje koncentrationer af nedbrydningsprodukter, hvoraf nogle findes i relativt høje koncentrationer.
- Stofferne dichlormethan, 1,2-dichlorethan og BTEX nedbrydes ikke ved korrosion af jern. Koncentrationerne af disse stoffer reduceres dog kraftigt ved passage af væggen. Nedbrydningen af disse stoffer samt dannelsen af nedbrydningsprodukter i relativt høje koncentrationer indikerer at der foregår en sideløbende biologisk nedbrydning.
- Massebalancer over væggen for uorganiske komponenter viser at der sker en fjernelse af især karbonatforbindelser. Beregninger viser at udfældningerne kun i begrænset omfang bidrager til tilklogning af væggen.

Der gennemføres i øjeblikket et forskningsprojekt i samarbejde mellem Miljø & Ressourcer DTU og Hong Kong University of Science & Technology. I et delområde af den reaktive væg er der etableret et stort antal monitoringspunkter. Der udføres et sporstofforsøg med henblik på at fastlægge præcise opholdstider i væggen, samt at undersøge opblandingsforholdene i væggen og de op- og nedstrøms grusvægge. Samtidig monitoreres ind- og udløbskoncentrationer af klorerede stoffer således at in-situ bestemte nedbrydningsrater opnåes. Projektet afsluttes i starten af 2004.

5.5 Skt. Clara Vej

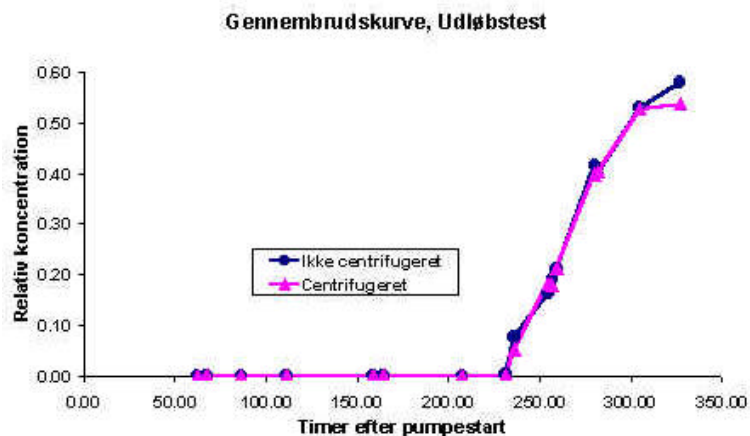
Lokalitet og forureningssituation. På lokaliteten, som er beliggende i Roskilde, er der blevet deponeret ophærdnet affald fra et garveri, såkaldt garverikalk. Affaldet og de omkringliggende jordlag indeholdt hexavalent krom, som benyttedes i garveriprocessen. Kromet er over årene blevet delvis udvasket og befandt sig derfor også i det sekundære magasin, hvor det gav problemer med indtrængning i kældre, samt udsivning til Roskilde fjord.

Projektbeskrivelse. Da affaldet og de forurende jordlag blev bortgravet var det nødvendigt med en grundvandssænkning af det sekundære grundvand. Til fjernelse af vandets høje indhold af hexavalent krom blev der etableret et jernspånefilter. I et sådant filter kan den hexavalente krom reduceres til trivalent krom som er tungt opløseligt, og som vil blive tilbageholdt i filtret. Udlederkravet for krom til Roskilde fjord var meget lavt (10 µg/l), hvilket stillede store krav til filtrets virkningsgrad.

Resultater. Figur 14 viser jernspånefilteret, der blev placeret på terræn tæt på de forurenede grunde. Projektet blev gennemført af HOH Vand og Miljø i tæt samarbejde med Roskilde amt. Filtret blev dimensioneret på basis af forsøg udført på Institut for Miljøteknologi (nu Miljø & Ressourcer DTU), Danmarks Tekniske Universitet. Forsøgene er afrapporteret som Miljøprojekt /5/. Figur 15 viser at udløbskoncentrationerne er under detektionsgrænsen på 3µg/l indtil gennembrud efter ca. 230 timer. Gennembruddet er også relativt stejlt. Med udgangspunkt i forsøgene blev fuldskala-anlægget dimensioneret. Med et jernspånevolumen på 7m³, et flow på 1,5 m³/time og et gennemsnitligt kromatindhold i indløbet på 5 mg/l fås en levetid på 150-300 døgn afhængigt af reduktionskapaciteten af jernspånerne, hvilket er fuldt tilstrækkeligt til at dække behovet under grundvandsænkningen. Filteret holdt det lave udlederkrav igennem hele driftsperioden.



Figur 14 On-site jernspånefiltret ved Skt. Claravej.



Figur 15 Resultat af laboratorieforsøg i form af udløbskoncentrationen fra kolonnen som funktion af tiden efter start af forsøg /5/.

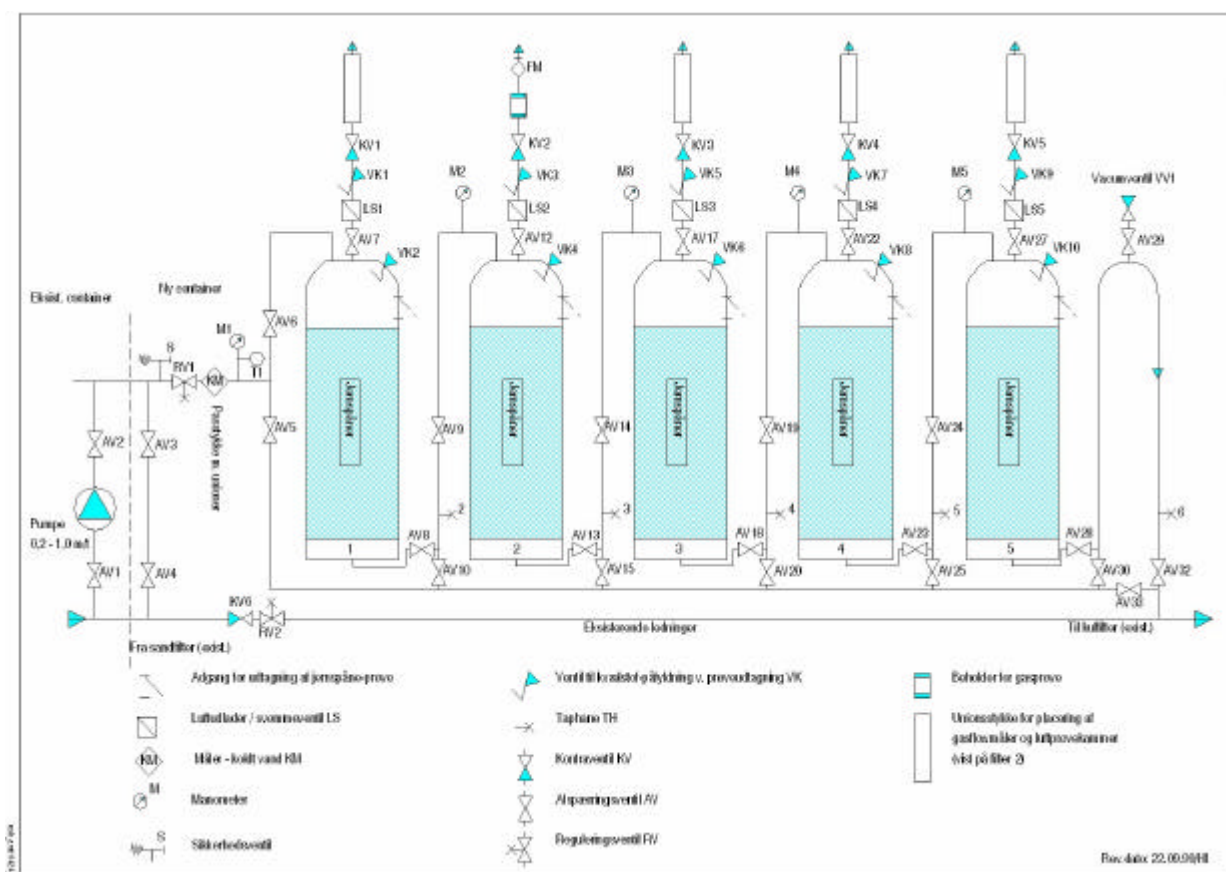
Efter at den forurenede jord blev udskiftet var det nødvendigt at lave omfangsdræn rundt om et antal huse for at undgå spredning af den under husene beliggende krom, som ikke kunne fjernes. Til behandling af dette drænvand blev etableret et nyt jernspånefilter, som er placeret under terræn (af æstetiske grunde). Filtret er stadig i drift, og fungerer efter hensigten. Det modtager dog en relativ begrænset krombelastning. Jernspånefiltrene er beskrevet i et Miljøprojekt /4/.

5.6 Lyndby Rens

Lokalitet og forureningssituation. Lokaliteten er beliggende i Lyndby, Roskilde Amt. Her blev i en årrække drevet et renseri. Der blev ved de udførte undersøgelser påvist en kraftig jord- og grundvandsforurening med tetraklorethylen (PCE). Forureningskilden blev lokaliseret til holdepladsen for en tankvogn, der leverede PCE til renserier og maskinfabrikker. Umiddelbart under kilden blev påvist koncentrationer af PCE i det sekundære grundvand på 70.000 µg/l. Nedstrøms forureningskilden blev der påvist PCE koncentration på 4000 µg/l.

Udførte afværgetiltag. Den mest forurenede jord umiddelbart under holdepladsen blev bortgravet, og der etableredes jordventilering fra eksisterende boring ved tidligere forureningskilde med tilhørende aktiv kulfiltrering af ventilationsluften, to afværgeboringer med behandlingsanlæg for oppumpet vand (sandfilter og aktivt kulfilter i serie), samt ledningsanlæg fra afværgeboringer til behandlingsanlæg og herfra til recipient. Vandbehandlingsanlægget blev udført til at behandle en vandmængde på omkring 1,20 m³/time med et indhold af PCE på cirka 4000 µg/l.

Projektbeskrivelse. Parallelt med det etablerede kulfilter-vandbehandlingsanlæg blev etableret et jernspånefilter til behandling af en delstrøm af det oppumpede grundvand. Formålet med projektet var at opnå erfaringer med jernspånefiltre gennem en detaljeret monitoring af fjernelsesrater og styrende faktorer. Projektet blev gennemført af HOH Vand og Miljø/Rambøll.



Figur 16 Skitse der viser jernspånefiltrets opbygning.

Resultater. På figur 16 er anlægget skitseret. Det bestod af et system af 5 tanke med hvert et indhold på 1m³ jernspåner. Anlægget blev færdigt i december 1999 og kørte frem til oktober 2001. Figur 17 viser de isolerede filtre placeret i containeren. I 1. fase blev der gennempumpet relativt store vandmængder (700 l/time) gennem anlægget. I starten skete der en væsentlig reduktion i PCE koncentrationerne gennem anlægget. Gennem driftperioden skete der et kraftigt tryktab over filtrene, som gjorde at man ikke kunne fastholde det flow. Man havde i en periode haft problemer med luftindtrængning ind i filtrene (især 1. filter) på grund af pumpestop i kombination med nogle defekte envejs-ventiler. Det blev besluttet i oktober 2000 at stoppe anlægget og skifte jernmaterialet ud i samtlige filtre samtidig med at anlægget driftsfunktion blev forbedret for at undgå luftindtrængning. Ved 2. fase blev flowet reduceret betydeligt (til 100 l/time). Følgende erfaringer kan opsummeres fra projektet i Lyndby:

- I begge driftsfaser er der konstateret stigende halveringstider for PCE på op til omkring 10 timer, hvilket langt overstiger rapporterede halveringstider bestemt i laboratoriet. Årsagen til de høje halveringstider blev ikke endelig fastlagt i projektet
- Der er konstateret dannelse af nedbrydningsprodukter, der dog også nedbrydes i anlægget.
- I begge driftsfaser er der konstateret stigende tryktab over anlægget. Tryktabet skyldes skorpedannelse i toppen af filterne. Denne skorpedannelse starter i det første filter og breder sig herefter til de følgende filtre i rækken.

- Under driften udfældede der blandt andet kalk og jernhydroxider i filtrene. Volumenmæssigt svarer disse udfældninger dog kun til få procent af porevolumet i filtrene.
- En sammenligning af økonomien i aktivt kul anlægget og jernspånefilteranlægget viste tydeligt, at aktivt kul rensning af vandet var mest fordelagtigt ud fra såvel et økonomisk som et miljømæssigt synspunkt.



Figur 17 De isolerede jernspånefiltre ved Lyndby Rens.

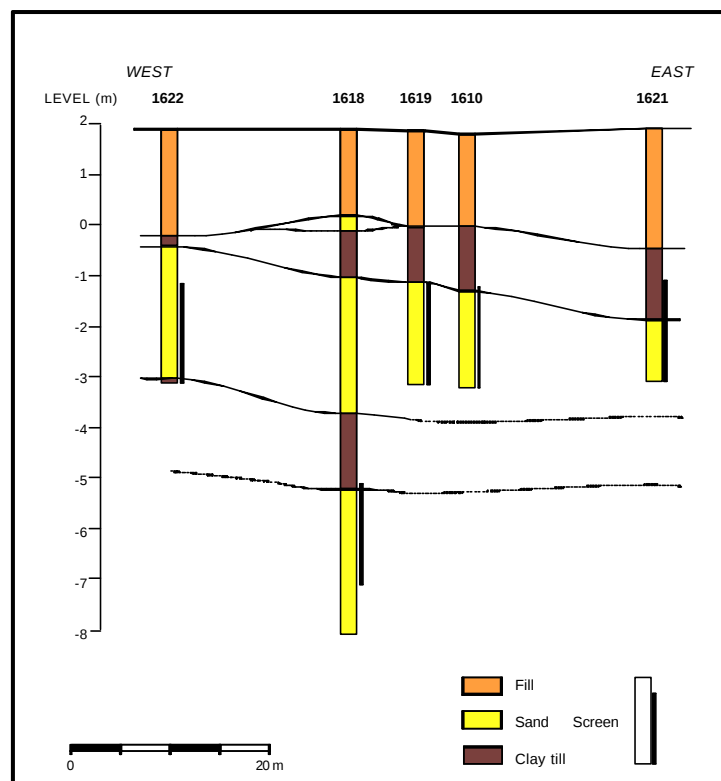
5.7 Godsbanegården

Lokalitet og forureningssituation. Lokaliteten ligger i Godsbanegården i Sydhavns kvarteret i København. Via udslip af klorerede opløsningsmidler fra et værksted blev et sekundært magasin bestående af cirka 2-3 meter sand forurenet med klorerede opløsningsmidler, især cis-1,2-dichlorethylen, hvilket blev vurderet at repræsentere et nedbrydningsprodukt fra trichlorethylen. Projektets 1. fase blev udført af Banestyrelsen som demonstrationsprojekt under projektet ”Miljørigtig oprensning af forurenet jord og grundvand”, som er støttet af EUs ”Lifeprogram” og Miljøstyrelsens teknologiprogram. Ved lokaliteten blev der afprøvet en kontinuert væg med henblik på oprensning af forureningsfanen af klorerede opløsningsmidler. Efter dette projekt blev afsluttet i 2000, blev monitoringen fortsat i en 2. fase finansieret fuldt af Teknologiuudviklingsprogrammet. Første fase er afrapporteret /62/ og 2. fase i en upubliseret rapport/7/. Projektet gennemførtes af HOH Vand og Miljø/Rambøll.

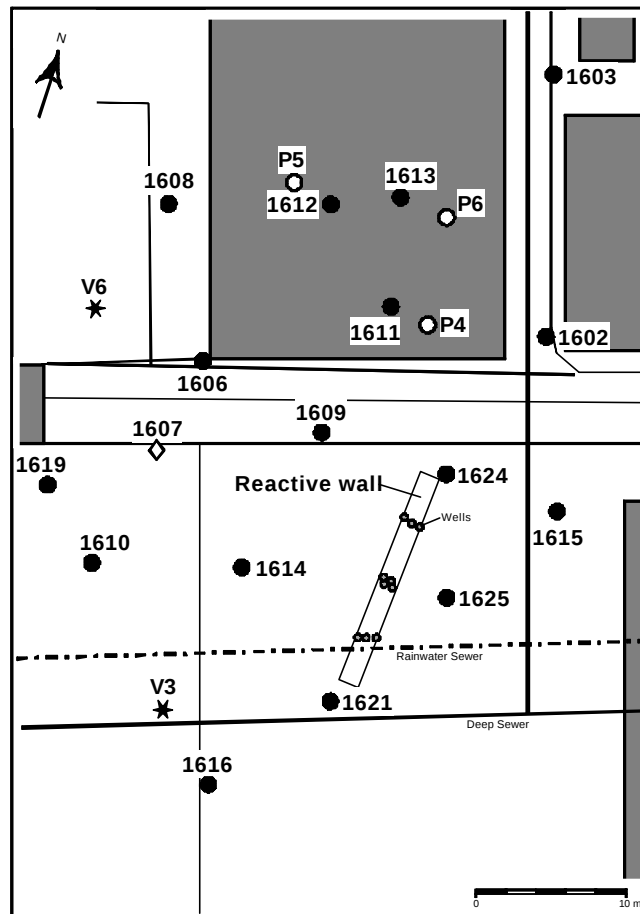
Projektbeskrivelse. Der blev etableret en kontinuert jernvæg bestående af ialt 75 tons jerngranulat. Figur 18 viser væggen under opbygning. Væggen blev etableret med jernspuns ned i det underliggende lerlag. Opfyldning af jernmaterialet skete uden grundvandssænkning. Væggen er fire meter høj og dækker således den sekundære sandede akvifer (se figur 19). Der blev etableret 11 monitoringsboringer i selve væggen og flere boringer op- og nedstrøms (se figur 20).



Figur 18 Væggen i Godsbanegården under opbygning.

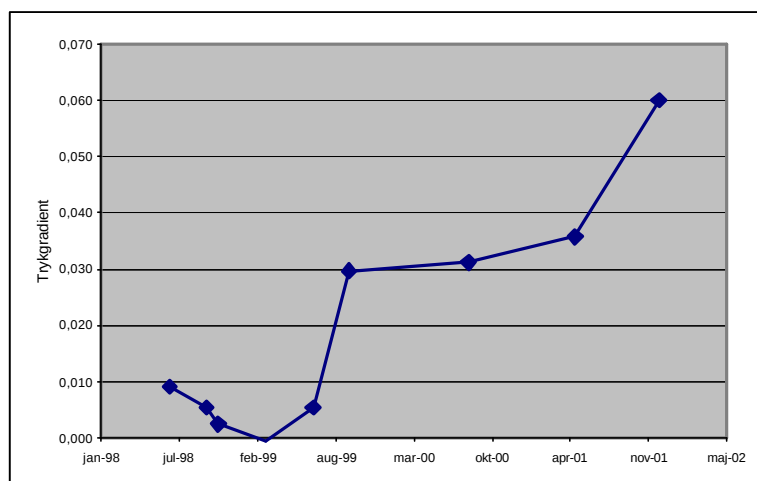


Figur 19 Skitse af de geologiske forhold omkring væggen.



Figur 20 Skitse af væggen visende placering af monitoringsboringer.

Resultater. Væggens funktion har været monitoreret flere gange. Vurdering af rensningsgraden i væggen baseret på koncentrationer ved ind- og udløb fra væggen har givet værdier som forventet (omkring 95% fjernelse af total klorerede alifater). Målinger af potentialebilledet viser, at især i den sidste fase af monitoreringen løber en mindre del af fanen udenom den kontinuerte væg. Målinger af permeabiliteten vha. slugtest viser, at permeabiliteten af jernvæggen er mindre end forventet (udfra databladsværdier for jernet) og af samme størrelsesorden som formationens permeabilitet. Samtidig er der observeret indikationer på et fald i permeabiliteten for jernvæggen med tiden. Disse observationer kan forklare væggens delvise blokerende virkning, som altså leder til at en del af fanen passerer forbi væggen. Målinger af gradienten over væggen viser, at gradienten stiger over tiden (Figur 21), hvilket formentlig skyldes jernvæggenes generelt faldende permeabilitet. Der er også analyseret for uorganiske parametre. Ved de sidste målinger er der observeret høje indhold af methan nedstrøms væggen og reduktion af sulfat gennem væggen hvilket formentlig skyldes mikrobielle reaktioner i væggen. Massebalanceberegninger viste at store mængder uorganiske stoffer tilbageholdes, og udfældes i væggen.



Figur 21 Udvikling i trykgradienten i jernvæggen over tiden /7/.

5.8 Økonomien i demonstrationsprojekterne

Som omtalt tidligere vil etableringsomkostningerne ved afværgeanlæg med jernspåner være større end ved mange andre anlæg. Hvis jernspånerne bevarer reaktiviteten i en anseelig tidsrum, vil driftudgifterne – især for reaktive vægge – være mindre end andre mere aktive teknologier. I sammenfatningsrapporten for alle de under teknologiudviklingsprogrammet afprøvede teknologier /63/ er der lavet oversigter over etablerings- og driftudgifter i forbindelse med alle de gennemførte demonstrationsprojekter. Det er min opfattelse, at der er sket en væsentlig teknologisk udvikling i etableringsmetoder siden demonstrationsprojekterne med de reaktive vægge blev igangsat, så de angivne økonomiske rammer kan næppe bruges som grundlag for budgetoverslag for nye projekter.

6 Sammenfattende status

I dette afsnit vil blive givet en kort status for brugen af jernspåner i reaktive vægge og on-site filtre. Indledningsvist gives en oversigt over de vigtigste fordele og ulemper ved reaktive vægge som afværgeteknologi. Herefter gives, med udgangspunkt i de nævnte fordele og ulemper en status for dels jernspånevægge og jernspånefiltre, hvor der vil blive fokuseret på hvad vi pt. ved, samt på hvilke områder der er et forskningsbehov. Der tages udgangspunkt i rapporterede udenlandske erfaringer, samt de danske erfaringer fra projekterne gennemført under Teknologiudviklingsprogrammet.

6.1 Fordele og ulemper ved jernspånevægge

Følgende *fordele* kan fremtrækkes:

- Det er en passiv teknologi, som ikke giver anledning til store driftsudgifter
- Kræver ikke så stor kendskab til kilden (placering af fri fase i grundvand/jord), da teknologien virker uden fjernelse af kilden.
- Stofferne nedbrydes (klorerede opløsningsmidler), eller stabiliseres (krom) så der ikke skabes nye problemer (håndtering af aktivt kul mm).
- Renser mange forskellige stoffer, både forskellige nitro- og chloroforbindelser samt metaller .
- Er en anoxisk proces men kan godt benyttes i iltrigt grundvand, idet ilten meget hurtigt fjernes i den første del af væggen.

Følgende *ulemper* bør nævnes:

- Kan pt. kun benyttes til begrænset dybde (15-20 meter). Større dybder giver meget store anlægsudgifter.
- Afværgesystemet svært at justere, da væggen dimensioneres og etableres på foreliggende grundlag (i modsætning til air sparging o.lign.). En god fanekortlægning både med hensyn til kemi og strømningsmæssige forhold er nødvendig.
- Nedbryder ikke visse klорerede alifater, herunder nedbrydningsprodukter, som evt. dannes i væggen.
- Potentielt mulighed for reduktion af reaktiviteten pga udfældninger forårsaget af metalreduktion/udfælding og/eller pH-stigning.
- Potentielt mulighed for reduktion af permeabiliteten pga udfældninger forårsaget af metalreduktion/udfælding og/eller pH-stigning. Kan evt. også skyldes biologisk vækst. En reduktion i permeabiliteten kan betyde at vandet vil løbe udenom kontinuerede jernspånevægge.
- Er generelt dyrere i anlægsudgifter end de fleste andre afværgeteknologier
- Belaster miljøet – udfra en integreret miljøvurdering – mere end andre afværgeteknologier, pga det store energiforbrug ved fremstillingen af det reaktive materiale /64/.

6.2 Status for jernspånevægge

Indtil nu har der på verdensplan været installeret mindst 70 jernspånevægge - de fleste i USA. Ved de fleste af dem virker afværgesystemet efter hensigten, idet der renses ned til de krævede kvalitetskriterier. Der rapporteres dog også om forskellige problemer, bl.a. af hydrauliske karakter (se senere).

Teknologien adskiller sig således ikke fra de fleste andre teknologier, hvor der også rapporteres om forskellige problemer. Generelt har der været meget stor forskningsmæssig fokus på jernspåner som afværgeteknologi – det er mit indtryk at ingen anden teknologi kan udvise den samme forskningsaktivitet.

Jernspånevægge er effektive til reduktion af en række metaller, hvor krom (VI) nok er den vigtigste i hvert fald i danske sammenhænge. Danske undersøgelser har vist at kommercielt tilgængelige jernmaterialer har en begrænset kromfjernelseskapaletet (typisk i området 1-3 mgCr(VI)/g jernmateriale) /5/. Dette kan være fuldt tilstrækkeligt ved mindre kromforureninger, men kan gøre væggen volumen uforholdsmæssig stor ved kraftige kromforureninger. Skal jernspånevægge benyttes til kromreduktion er det nødvendigt i forundersøgelserne, at estimere den tilstedeværende krommængde, som forventes at strømme gennem væggen, da denne er afgørende for dimensioneringen af jernspånevæggen. Forsøg på at forbedre jernets kromfjernelseskapaletet ved tilsætning af sand faldt ikke heldigt ud.

Inden for de sidste par år er det vist, at også arsen kan fjernes i jernspånevægge. I USA er der i øjeblikket ved at blive etableret den første jernvæg til behandling af arsenforurennet grundvand.

Jernspånevægge har vist sig særdeles effektive til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler som PCE, TCE og TCA med halveringstider langt under hvad findes ved mikrobielle metoder. Flere undersøgelser har dog vist at jernets effektivitet ikke holder evigt. På grund af de høje pH-værdier, der opstår som følge af den anaerobe jernkorrosion, kan der ske udfældninger af salte, især forskellige former for calciumcarbonater og jernhydroxider. Sådanne udfældninger sætter sig på jernets reaktive overflader og forringer jernets reduktionskapaletet. Der er også observeret sulfatreduktion, som kan give yderligere udfældninger i form af jernsulfider, og grundvandets indhold af nitrat og silikat kan også påvirke reaktiviteten i negativ retning. Det er således logisk, at grundvandets naturlige indhold af forskellige makroioner vil være afgørende for hvor meget udfælningsprodukt, der ophobes i jernspånevæggen, og om denne "passivering" bliver så omfattende indenfor jernspånevæggen planlagte levetid, at det er ødelæggende for afværgeanlæggets langsigtede funktion. En langsigtet vurdering af reaktiviteten i de danske jernspånevægge har ikke kunne gennemføres på grund af projekterne relativt korte løbetid. Det skal anbefales at gennemføre et opfølgingsprojekt om cirka tre års tid, hvor jernspånerens tilstand vurderes ved udtagning af intakte prøver og efterfølgende mikrobiologisk og mineralogisk analyse. Med udgangspunkt i den nuværende forståelse kan det med meget stor sandsynlighed forventes, at blødt vand uden væsentlig nitratinhold forurennet med klorerede opløsningsmidler eller kromat kan behandles effektivt i jernspånevægge. Her forventes reaktiviteten at kunne holde i flere årtier.

Der er i den internationale literatur ikke på nuværende tidspunkt en forståelse for udfælningsreaktionerne, som gør det muligt at forudsige hvor hurtigt denne passivering vil foregå, således at der kan udstikkes vejledninger under

hvilke danske forhold, at jernspånevægge ikke er anbefalelsesværdige. Der er således – set med danske øjne, hvor der er store geografiske forskelle i grundvandets hårdhed, sulfatindhold, mm. – et stort behov for målrettet forskning indenfor passivering af jernspånereaktionerne. Jernspånevægges langsigtede reaktivitet er genstand for en stor international forskningsindsats, og det er min forventning at vi om 5 år har en betydelig bedre forståelse for årsag og virkning, som vil kunne indgå i dimensioneringen. Indtil at den langsigtede reaktivitet kan forudsiges udfra en måling af diverse lokalspecifikke faktorer, anbefales det, at der laves et ”treatability study” dvs., at procesforløbet undersøges i laboratoriet med grundvand fra den konkrete lokalitet, førend at en fuldskala jernspånevæg etableres.

De seneste par års forskning har vist at mikrobielle processer spiller en meget større rolle i jernspåner end først antaget. Der er rapporteret flere eksempler på kombinerede abiotiske og mikrobielle reaktioner i jernspåner, og der er isoleret forskellige anaerobe bakterier. De anaerobe mikrobielle processer kan medvirke i nedbrydningen af nogle af de klorerede stoffer som ikke nedbrydes via den kemiske nedbrydning, men kan også betyde at der dannes en større andel af deklorerede nedbrydningsprodukter, som nedbrydes langsommere, såvel abiotisk som mikrobielt. Bakterierne kan i teorien også bidrage til den før omtalte passivering af de reaktive jernoverflader ved dannelse af biofilm. På nuværende tidspunkt er det således svært at afgøre om/hvornår tilstedeværende mikrobielle processer er en fordel eller en ulempe, så mere forskning indefor dette felt er nødvendig.

For en god funktion er det ikke kun nødvendigt at jernmaterialets har den fornødne reaktivitet, jernspånevæggen må også være tilstrækkelig permeabel for at grundvandet strømmer igennem den. Der er flere eksempler - både i udlandet og i Danmark – på at der er sket en reduktion i permeabiliteten over tiden. Dette kan være en direkte udlægger af de førnævnte udfældningsreaktioner eller biofilmdannelse, som jo vil give en reduktion i porøsiteten, men kan måske også skyldes ophobning af gasformigt brint, som dannes ved den anaerobe jernkorrosion. Der er dog også eksempler på at udfældningsreaktioner har været observeret uden at dette har haft en mærkbar betydning for permeabiliteten. Så også på dette område må der mere forskning til.

Generelt bliver det mere og mere almindeligt i et konkret tilfælde at kombinere forskellige afværgeteknologier i et tilpasset afværagesystem, som kan klare oprensningskravene for færrest midler. Der har allerede været eksempler på at jernspånevægge har været brugt i kombination med en delvis kildefjernelse, hydraulisk fanekontrol eller naturlig nedbrydning. Specielt kombinationen jernspånevæg/naturlig nedbrydning til oprensning af klorerede opløsningsmidler kan vise sig at være god. Jernspånevæggen er således effektiv til at give en kraftig reduktion i koncentrationsniveau, men kan danne relativt lave koncentrationsniveauer af nedbrydningsprodukter. Nedbrydningsprodukterne og de lavere niveauer af ”moderprodukterne” kan med den fornødne opholdstid nedstrøms væggen klares ”naturligt” af tilstedeværende anaerobe bakterier.

Etableringen af jernspånevæggen bidrager generelt ganske væsentligt til den samlede udgift til afværagesystemet. Dette skyldes dels jernmaterialets relativt høje pris og høje omkostninger ved installation af jernmaterialet i grundvandszonen (spunsning). Der er de seneste år udviklet en ny konstruktionsmetode (bioslurrymetoden) som ikke kræver spunsning, og

derfor er billigere. Hvis jernspånevægge skal have en større udbredelse i Europa (herunder Danmark) er det nødvendigt at finde lokale jernproducenter, så den fordyrende (og ikke særlig miljømæssig bæredygtige) lange transport af jernet fra USA kan undgås, og at få implementeret de billigere etableringsmetoder.

Det er min klare fornemmelse, at der findes en række barriere indenfor danske bygherrer og rådgiverne imod at bruge jernspånevægge til fjernelse af faner af klorerede opløsningsmidler. De vigtigste barrierer er efter min opfattelse:

- Usikkerhed om væggenes langsigtede funktion, herunder mulighed for forhindring eller forudsigelse af en eventuel passivering eller permeabilitetsreduktion
- De høje krav til forundersøgelser, og vanskeligheden ved at justere på afværagesystemet når først væggen er dimensioneret og etableret
- De generelt høje anlægsudgifter – det kan være sværere, rent politisk, at forsvare disse i modsætning til høje driftudgifter (som for et eksempel ved et alternativ pump-and-treat løsning), som først kommer senere.

En ny amerikansk sammenligning af økonomien i jernspånevægge og pump-and-treat anlæg viser, at jernspånevæggen i mange tilfælde vil være mere økonomisk /65/. Hvis man i et konkret forureningstilfælde overvejer at benytte spredningskontrollerende løsningsalternativer synes jeg at reaktive vægge bør indgå i overvejelserne.

6.3 Status for jernspånefiltre

Jernspånefiltre har internationalt slet ikke haft den udbredelse, som jernspånevæggene har haft. Dette kan skyldes at jernspånefiltrene er en bestanddel af en "pump-and-treat"-løsning, som er en afværge-løsning man generelt prøver at undgå på grund af høje driftudgifter. De to udenlandske jernspånefiltre er begge rapporteret positivt. Det nyeste /13/ har dog kun kørt i kort tid. I det første anlæg er der dog blevet observeret problemer med skorpedannelse på toppen af jernlagene, som gav hydrauliske problemer /12/. Tilsvarende problemer har været meget udtalte i Lyndby Rens, og har faktisk ledt til at anlægget bliver stoppet før oprindeligt planlagt. Det lykkedes desværre ikke at fastlægge årsagen til den voldsomme clogging af filtrene i Lyndby Rens anlægget. Anlæggene i Skt. Clara Vej til fjernelse af kromat har derimod været succesfulde, da de virkede efter hensigten, og samtidig har været relativt billige at anlægge og drive /4/. På nuværende tidspunkt må det konkluderes at for stoffer som kan fjernes med aktivt kul (som PCE, TCE og lignende) er det svært at få øje på fordele ved at benytte jernspånefiltre i stedet for aktivt kul, som jo har en betydelig lavere etableringspris. For kromat, som jo ikke kan fjernes med aktivt kul, virker jernspånefiltre som en oplagt afværgeteknologi, forudsat at kromkoncentrationerne ikke er for høje.

7 Referencer

-
- /1/ Petersen, P.A.; Sørensen, S.; Pedersen, J. (2003): Reaktiv jern-væg til rensning af grundvand for TCE og chromat, Kolding Hårdkrom A/S. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 747, Miljøstyrelsen.
- /2/ Birkelund, V.; Harrekilde, D. (2003): Afprøvning af reaktiv jernvæg til grundvandsrensning – Vapokongrunden. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 751, Miljøstyrelsen.
- /3/ Søgaard, E.G.; Christensen, S.R. (2002): Kemisk/biologisk filter til rensning af vand forurenet med klorerede opløsningsmidler. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 735, Miljøstyrelsen.
- /4/ Andersen, K.F. (2000): Drift af jernspånefiltere til fjernelse af krom(VI) fra grundvand. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 566, Miljøstyrelsen, København
- /5/ Locht, T.; Kjeldsen, P. (1999): Reduktion af krom (VI) i grundvand ved hjælp af jernspåner. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 497. Miljøstyrelsen, København. 83 sider.
- /6/ Rambøll (2003): Afprøvning af jernspånefiltere til rensning af grundvand forurenet med klorerede opløsningsmidler. Teknologiudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. xxx. Miljøstyrelsen, København.
- /7/ Larsen, J.W. (2003): Monitering på reaktiv væg, Københavns Godsbanegård. Arbejdsrapport udarbejdet af Rambøll. Miljøstyrelsen.
- /8/ Reardon, E. J. (1995): Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. Environmental Science and Technology. 29(12): 2936-2945.
- /9/ Gillham, R. W.. 1996. In situ treatment of groundwater: Metal-enhanced degradation of chlorinated organic contaminants. Recent Advances in Ground-Water Pollution Control and Remediation, NATO Advanced Study Institute, Aral, M. M. (Ed.), Kluwer Academic. Kemer, Antalya, Turkey. 249-274.
- /10/ Kalin, B ((2001): Foredrag ved PRB-NET Workshop, 26-27. april. Se <http://www.prb-net.org/>.
- /11/ O'Hannesin, S. (2001): Personlig kommunikation.
- /12/ Envirometal Technologies, Inc. (1997): Metal-enhanced dechlorination of volatile organic compounds using an aboveground reactor. Innovative technology evaluation report. US Environmental Protection Agency,. Report EPA/540/R-96/503. Washington, USA.
- /13/ Daily W.D.; Blake, R.G. (2001): Passive above ground iron filings treatment of contaminated groundwater. Poster at Containment 2001, International Containment & remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, USA, 10-13 June 2001.
- /14/ Cantrell, K. J.; Kaplan, D.I.; Gilmore, T.J. (1997): Injection of colloidal size particles of Fe0 in porous media with shearthinning fluids as a method to emplace a permeable reactive zone. 2nd International Containment Technology Conference, Florida State University, Tallahassee. St. Petersburg, FL. 774-780.
- /15/ Kaplan, D. I.; Cantrell, K.J.; Wietsma, T.W. ; Potter, M.A. (1996): Retention of zero-valent iron colloids by sand columns: Application to chemical barrier formation. Journal of Environmental Quality. 25(5): 1086-1094.
- /16/ Hocking, G.; Wells, S.L. ; Ospina, R.I. (1998): Design and construction of vertical hydraulic fracture placed iron reactive walls. Designing and Applying Treatment Technologies: Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 18-21 May 1998,

-
- Monterey, CA, Wickramanayake, G. B., and R. E. Hinchee (Eds.), Battelle Press, Columbus, OH. 1(6) 103-108.
- /17/ Muhlbaier, D.R.(1998): In situ horizontal subsurface barrier technology for soil remediation. Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 18-21 May 1998, Monterey, CA, Wickramanayake, G.B., and R.E. Hinchee (Eds.), Battelle Press, Columbus, OH. 1(6) 133-138.
- /18/ Marcus, D.L.; Bonds, C.(1999): Results of the reactant sand-fracking pilot test and implications for the in situ remediation of chlorinated VOCs and metals in deep and fractured bedrock aquifers. Journal of Hazardous Materials, 68, 125-153.
- /19/ Arnold, W. A.; Ball, W. P.; Roberts, A. L. (1999): Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: Pathways and rate control. Journal of Contaminant Hydrology, 40, 183-200.
- /20/ Cheng, S. F.; Wu, S. C. (2000): The Enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals. Chemosphere, 41, 1263-1270.
- /21/ Lien, H. L.; Zhang, W. X. (2002): Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al. Chemosphere, 49, 371-378.
- /22/ Gu, B.; Liang, L.; Cameron, P.; West, O.R.; Korte, N. (1997): Degradation of trichloroethylene (TCE) and polychlorinated biphenyl (PCB) by Fe and Fe-Pd bimetal in the presence of a surfactant and a cosolvent. 2nd International Containment Technology Conference, Florida State University, Tallahassee. St. Petersburg, FL. 760-766.
- /23/ Geiger, C. L.; Ruiz, N. E.; Clausen, C. A.; Reinhart, D. R.; Quinn, J. W. (2002): Ultrasound pretreatment of elemental iron: Kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects. Water Research, 36, 1342-1350.
- /24/ Clausen, C.A.; Geiger, C.L.; Reinhart, D.R.; Sonawane, A. (2001): The use of ultrasound to restore the dehalogenation activity of iron in permeable reactive barriers. Lecture at Containment 2001, International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, USA, 10-13 June 2001.
- /25/ Cantrell, K. J.; Kaplan, D.I.; Wietsma, T.W. (1995): Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. Journal of Hazardous Materials, 42(2): 201-212.
- /26/ Comfort, S. D.; Shea, P. J.; Machacek, T. A.; Gaber, H.; Oh, B. T. (2001): Field-Scale Remediation of a Metolachlor-contaminated spill site using zerovalent iron. Journal of Environmental Quality, 30, 1636-1643.
- /27/ Gaber, H. M.; Comfort, S. D.; Shea, P. J.; Machacek, T. A. (2002) Metolachlor dechlorination by zerovalent iron during unsaturated transport. Journal of Environmental Quality, 31, 962-969.
- /28/ Ghauch, A. (2001): Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. Chemosphere, 43, 1109-1117.
- /29/ Ghauch, A.; Suptil, J. (2000): Remediation of S-triazines contaminated water in a laboratory scale apparatus using zero-valent iron powder. Chemosphere, 41, 1835-1843.
- /30/ Eykholt, G. R. ; Davenport, D.T. (1998): Dechlorination of the chloroacetanilide herbicides alachlor and metolachlor by iron metal. Environmental Science and Technology, 32(10), 1482-1487.
- /31/ Ghauch, A.; Rima, J.; Amine, C.; Martin-Bouyer, M.(1999): Rapid treatment of water contaminated with atrazine and parathion with zero-valent iron. Chemosphere, 39(8), 1309-1315.
- /32/ Ghauch, A., Gallet, C., Charef, A., Rima, J.; Martin-Bouyer, M. (2001): Reductive degradation of carbaryl in water by zero-valent iron. Chemosphere, 42, 419-424.
- /33/ Kim, Y.H.; Carraway, E.R. (2000): Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons. Environmental Science and Technology, 34, 2014-2017.
- /34/ Mantha, R.; Biswas, N.; Taylor, K. E.; Bewtra, J. K. (2002): Removal of nitroaromatics from synthetic wastewater using two- step zero-valent iron

-
- reduction and peroxidase-catalyzed oxidative polymerization. Water Environment Research, 74, 280-287.
- /35/ Oh, B. T.; Alvarez, P. J. J. (2002): Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX) Degradation in Biologically-Active Iron Columns. Water Air and Soil Pollution, 141, 325-335.
- /36/ Devlin, J. F.; Klausen, J.; Schwarzenbach, R.P. (1998): Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments. Environmental Science and Technology. 32(13), 1941-1947.
- /37/ Nam, S.; Tratnyek, P.G. (2000): Reduction of azo dyes with zero-valent iron. Water Research, 34, 1837-1845.
- /38/ Till, B. A.; Weathers, L.J. & Alvarez, P.J.J. (1998): Fe(0)-supported autotrophic denitrification. Environmental Science and Technology. 32(5): 634.
- /39/ Chew, C.F.; Zhang, T.C. (1999): Abiotic degradation of nitrates using zero-valent iron and electrokinetic processes. Environmental Engineering Science, 16(5), 389-401.
- /40/ Westerhoff, P.; James, J. (2003): Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. Water Research, 37, 1818-1830.
- /41/ Farrell, J.; Wang, I P.; O'Day, P.; Conklin, M. (2001): Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal From Water Using Zero-Valent Iron Media. Environmental Science and Technology, 35, 2026-2032.
- /42/ Manning, B. A.; Hunt, M. L.; Amrhein, C.; Yarmoff, J. A. (2002): Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. Environmental Science and Technology, 36, 5455-5461.
- /43/ Su, C. M.; Puls, R. W. (2001): Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. Environmental Science and Technology, 35, 1487-1492.
- /44/ Scherer, M.M.; Richter, S.; Valentine, R.L.; Alvarez, P.J. (2000): Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 30:363-411.
- /45/ Gu, B. H.; Watson, D. B.; Wu, L. Y.; Phillips, D. H.; White, D. C.; Zhou, J. Z. Microbiological characteristics in a zero-valent iron reactive barrier. Environmental Monitoring and Assessment 2002, 77, 293-309.
- /46/ Diels, L.(2001): Foredrag ved PRB-NET Workshop, 26-27. april. Se <http://www.prb-net.org/>.
- /47/ Lampron, K.J.; Chiu, P.C.; Cha, D.K. (2001): Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron: the role of microorganisms. Water Research, 35, 3077-3084.
- /48/ Gandhi, S.; Oh, B. T.; Schnoor, J. L.; Alvarez, P. J. J. (2002): Degradation of TCE, Cr(VI), Sulfate, and Nitrate Mixtures by Granular Iron in Flow-Through Columns Under Different Microbial Conditions. Water Research, 36, 1973-1982.
- /49/ Mackenzie, P.D.; Horney, D.P.; Sivavec, T.M.(1999): Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. Journal Of Hazardous Materials, 68(1), 1-17.
- /50/ Gu, B.; Phelps, T.J.; Liang, L.; Dickey, M.J.; Roh, Y.; Kinsall, B.L.; Palumbo, A.V.; Jacobs, G.K.(1999): Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: Implications for permeable reactive barriers. Environmental Science and Technology, 33(13), 2170-2177.
- /51/ Schlicker, O., Ebert, M., Fruth, M., Weidner, M., Wüst, W., and Dahmke, A. (2000): Degradation of TCE with iron: The role of competing chromate and nitrate reduction. Ground Water. 38, 403-409.
- /52/ D'Andrea, P.; Lai, C.K.; Kjeldsen, P.; Lo, I.M.C. (2003): Effect of groundwater inorganics on the reductive dechlorination of TCE by zero-valent iron. Submitted for publication in Journal of Environmental Engineering.
- /53/ Klausen, J.; Vikesland, P. J.; Kohn, T.; Burris, D. R.; Ball, W. P.; Roberts, A. L. (2003): Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Solution composition effects on reduction of organohalides and nitroaromatic Compounds. Environmental Science and Technology, 37(6); 1208-1218.

-
- /54/ Kober, R.; Schlicker, O.; Ebert, M.; Dahmke, A. (2002): Degradation of chlorinated ethylenes by Fe-0: Inhibition processes and mineral precipitation. Environmental Geology, 41, 644-652.
- /55/ Farrell, J.; Kason, M.; Melitas, N.; Li, T. (2000): Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. Environmental Science and Technology, 34, 514-521.
- /56/ Gillham, R.W. (2001): Foredrag på Groundwater Quality 2001 3rd International Conference on Groundwater Quality, Sheffield, England, 18-21 juni 2001
- /57/ Clausen, C.A., Geiger, C.L., Reinhart, D.R. and Sonawane, A. (2001): The use of ultrasound to restore the dehalogenation activity of iron in permeable reactive barriers. Lecture at Containment 2001, International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, Orlando, USA, 10-13 June 2001.
- /58/ Vogan, J. L.; Butler, B.J.; Odziemkowski, M.S.; Friday, G.; Gillham, R.W. (1998): Inorganic and biological evaluation of cores from permeable iron reactive barriers. Designing and Applying Treatment Technologies: Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 18-21 May 1998, Monterey, CA, Wickramanayake, G. B., and R. E. Hincbee (Eds.), Battelle Press, Columbus, OH. 1(6) 163-168.
- /59/ Phillips, D. H.; Gu, B.; Watson, D.B.; Roh, Y.; Liang, L.; Lee, S.Y. (2000): Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: mineralogical consequences. Environmental Science and Technology. 34(19): 4169-4176.
- /60/ Gillham, R.W.; Ritter, K.; Zhang, Y.; Odziemkowski, M. (2001): Factors affecting the long term performance of granular iron PRBs. Proceedings, Groundwater Quality 2001, 18-21 June 2001, Sheffield, UK.
- /61/ Kjeldsen, P.; Locht, T. (2002): Removal of chromate in a permeable reactive barrier using zero-valent iron. In: Thornton, S. & Oswald, S. (eds.), Groundwater Quality 2001. Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution. Selected papers presented at the International Conference on Groundwater Quality, University of Sheffield, UK, 18-21 June 2001, pp. 409-414. International Association of Hydrological Sciences, Oxfordshire, UK. IAHS Publication 275.
- /62/ ScanRail Consult (2000): Environmental/Economic Evaluation of Contaminated Sites Remediation. Evaluation of Demonstration Projects. Report prepared for the Danish Railway Agency and the Danish State Railway, Copenhagen.
- /63/ Heron, T. (2002): Afprøvede teknologier under Miljøstyrelsens Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening. Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening. Miljøprojekt nr. 714, Miljøstyrelsen.
- /64/ Banestyrelsen (2000): Miljørigtig oprensning af jord og grundvand. CD-ROM, København.
- /65/ Powell, R.M., Powell, P.D.; Puk, R.W. (2002): Economic analysis of the implementation of permeable barriers for remediation of contaminated groundwater. Report EPA/600/R-02/034, USEPA, Ohio, USA.