

# Elektricitet renser forurenen grundvand

Kvaliteten af drikkevandet er truet af overfladenær forurening med klorerede opløsningsmidler, der siver ned i grundvandet. Stofferne udfordrer både afgrænsningen af kildeområder og de nuværende oprensningmetoder. Derfor er der behov for udvikling af metoder, der afskærer forureningsfanerne for beskyttelse af indvindingsoplande og i sidste ende forbrugerne. Til det kan elektricitet være en løsning.

BENTE HØJLUND HYLDEGAARD

Rent drikkevand er udover at være en luksuriøs gode, som mange tager for givet, en essentiel byggeklokke for livet på jorden. Derfor skal vi passe godt på denne knappe ressource. Ikke desto mindre, er der gennem årtier blevet spildt eller på anden vis udledt menneskeskabte kemikalier til naturen, hvoraf flere er sundhedsskadelige.

Et eksempel herpå er de klorerede opløsningsmidler, der bruges til blandt andet rensning af tøj. Opmærksomheden på forurening med klorerede opløsningsmidler er stor, fordi de klorerede opløsningsmidler kan være sundhedsskadelige, herunder mistænkt for at være kræftfremkaldende og hæmmende for reproduktionen. Af større kendte forurenings-sager i Danmark med klorerede opløsningsmidler kan nævnes to såkaldte generationsfor-

urenninger ved henholdsvis Kærgård Klitplantage og Himmarsk Strand på Als.

Da de klorerede opløsningsmidler er tunge end vand, kan de spredes vidt omkring i jord og grundvand. For at beskytte os forbrugere af drikkevand mod disse kemikalier, kan indvindingsboringer enten sløjfes eller jord og grundvand renses. Ofte vælges første mulighed, fordi der mangler effektive tekniske løsninger til håndtering af problemet. Dette er en uholdbar løsning, da forureningen ikke forsvinder, men kan spredes over et større område og derved øger omkostningerne ved en eventuelt senere oprensning.

## Nuværende praksis

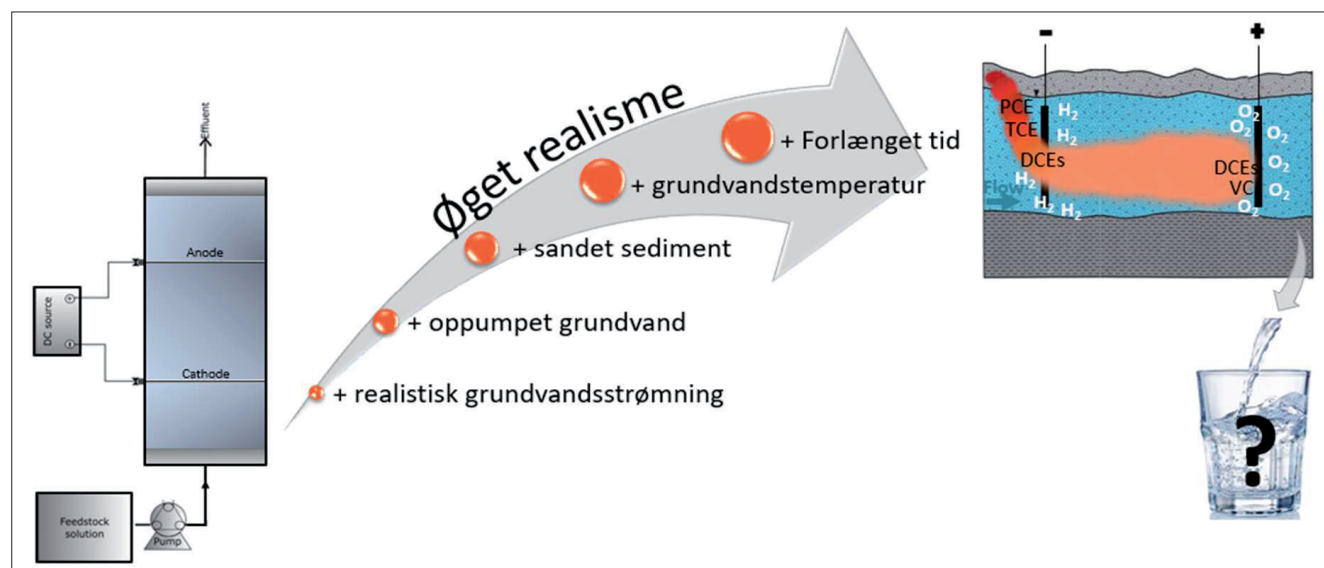
Ofte pumpes det forurenede grundvand til overfladen, hvor vandet renses inden det pumpes tilbage i jorden. Denne strategi vælges for at beskytte områder med drikkevandsboringer. Metoden kaldes for pump-and-treat og virker ved, at de klorerede opløsningsmid-

ler filtreres fra grundvandet med aktivt kul. Metoden nedbryder således ikke forureningen. Derudover er det en langvarig, pladskrævende og omkostningstung proces, der samtidig genererer et sekundært forurenede affaldsprodukt i form af kullet. Dertil kommer en svingende effektivitet over for enkeltstoffer i gruppen af klorerede opløsningsmidler.

Denne udfordring dannede rammen for et erhvervs-ph.d.-samarbejdsprojekt, hvor eksperter fra erhvervslivet, universiteter og en forvaltende myndighed satte sig for at udvikle et mere effektivt og bæredygtigt alternativ til rensning af forurenede grundvand, se faktaboks 1.

## Det elektrokemiske alternativ

Ved at sættes strøm til de jordlag, hvori grundvandet strømmer, kan der dannes en række kortlivede kemiske forbindelser, der er i stand til at nedbryde de klorerede opløsningsmidler. Dette betegnes som elektrokemisk nedbrydning.



Figur 1. Den anvendte undersøgelsesstrategi for elektrokemisk nedbrydning af klorerede opløsningsmidler i grundvand – fra simple laboratoriesystemer mod realistiske forureningsystemer under kontrollerede forhold i laboratoriet.

**Faktaboks 1: Om****erhvervs-ph.d.-projektet**

Projektperiode: 2016-2019.

Forskningsprojektet blev til i et samarbejde mellem DTU Byg, COWI, Region Hovedstaden og U.S. Army Corps of Engineers.

Finansiering: Innovationsfonden, COWIfonden, COWI, Region Hovedstaden, DTU og EliteForsk.

I praksis vil elektroder blive installeret i boringer, der går ned i de forurenede, vandførende jordlag. Når elektroderne forbindes til en strømforsyning, bliver nogle af elektroderne positivt ladet (anoder) og andre negativt ladet (katoder). I vandmættet jord stimulerer dette en række komplekse kemiske reaktioner, hvoraf nogle kan nedbryde de klorerede opløsningsmidler. Det eneste input, der driver nedbrydningen af forureningen, er den elektriske strøm. Der skal således ikke suppleres med ellers hyppigt anvendt kemi eller mikrobielle kulturer til grundvandsmagasinet for at igangsætte eller vedligeholde nedbrydningen.

De elektrokemiske processer danner grundlaget for en kombination af fem overordnede nedbrydningsprocesser for de klorerede opløsningsmidler; direkte kemisk reduktion, indirekte kemisk reduktion, direkte kemisk oxidation, indirekte kemisk oxidation og biologisk reduktion, se faktaboks 2. Dette er en fordel, da enkeltstofferne dermed kan nedbrydes sideløbende via en eller flere processer. I andre rensningsstrategier udnyttes ofte kun en enkelt nedbrydningsproces, hvilket gør disse mere sårbare overfor variationer i sammensætningen af jord, grundvand og forurening.

**Test af elektrokemisk nedbrydning**

Forud for optimering af den elektrokemiske metode i realistiske forureningssystemer, blev betydningen af diverse elektrokemiske variable nøje undersøgt, f.eks. elektrodematerialer, elektrodekonfigurationer, strømstyrker m.fl. Den bedste konfiguration set i forhold til nedbrydningseffektiviteten blev valgt til det videre arbejde. Selve metoden med at sætte strøm til grundvandet blev udviklet og testet i systemer, der minder om forurenede grunde for at gøre resultaterne mest muligt anvendelige. Specifikt ved at inkorporere naturligt sand, oppumpet forurenede grundvand, grundvandsstrømningshastigheder og grundvandstemperaturer tilsvarende forholdene i typiske danske grundvandsmagasiner. Den undersøgte forurening bestod primært af moderstoffet perklorethylen (PCE) med lave koncentrationer af nedbrydningsprodukterne triklorethylen (TCE) og 1,2-cis-diklorethylen (cis-DCE). Da forurenede

grundvandssystemer er komplekse, blev de naturlige parametre inkorporeret gradvist for at undersøge indvirkningen af parametrene på effektiviteten af den elektrokemiske nedbrydning af de klorerede opløsningsmidler. Det blev ligeledes undersøgt, hvilke ændringer den elektrokemiske metode forårsagede på hydrogeokemien. Alt sammen for at modne metoden fra laboratorie mod in situ afværge af forureningsfaner og beskyttelse af drikkevandet, se fig. 1.

Et grundigt litteraturstudie viste, at den elektrokemiske metode kunne være effektiv, men state of the art var baseret på simplificerede forhold som syntetisk vand med ét forureningsstof og ét salt uden en porøs matrice. Et sådant system blev jævnfør fig. 1, udgangspunktet for undersøgelsen af den elektrokemiske metode i komplekse systemer. Først, blev der tilføjet glaskugler til kolonnen for at studere betydningen af et mere realistisk strømningsbillede for vandet ved realistiske grundvandsstrømningshastigheder. Dernæst, blev det syntetiske grundvand udskiftet med oppumpet grundvand fra en forurenede grund. I de efterfølgende forsøg, blev glaskuglerne erstattet af et sandet sediment. Dette system med realistisk grundvandsstrømningshastighed, oppumpet grundvand og sandet sediment, blev derefter undersøgt ved temperaturer på 8-10°C tilsvarende grundvandsmagasiner på vores breddegrader (de foregående forsøg blev udført ved stuetemperatur). Endelig blev der også lavet forsøg ved længere forsøgstider; 37 timer blev øget til 57 timer. Undersøgelserne indebar udtagning af vand- og luftprøver, da elektrodeprocesserne frigiver gasser. Af hensyn til massebalancer, blev der desuden udført kontrolforsøg uden tilførsel af elektrisk strøm, for at undersøge massetabet over opstillingen ved realistiske grundvandsstrømningshastigheder gennem henholdsvis glaskugler og sandet sediment.

**Et lovende potentiale**

Arbejdet med at udvikle metoden demonstrerede, at de klorerede opløsningsmidler ef-

fektivt kunne nedbrydes til koncentrationer under de danske grundvandskvalitetskriterier på 1  $\mu\text{g/l}$  i de mest komplekse systemer bestående af realistiske grundvandsstrømningshastigheder, oppumpet forurenede grundvand og sandet sediment ved forlænget forsøgsperiode, se fig. 2. Da de danske kriterier er blandt de laveste og dermed mest konservative i verden, er dette et lovende resultat. Samtidig viste analyser af udtagne gasser og vandprøver, at moderprodukter såvel som nedbrydningsprodukter af de klorerede opløsningsmidler blev nedbrudt sideløbende i den elektrokemiske zone uden akkumulering af nye nedbrydningsprodukter. Således var koncentrationen af nedbrydningsprodukter nedstrøms den elektrokemiske zone under detektionsgrænsen. Massebalancerne viste et massetab over systemet på mindre end 3%, hvoraf afdampning udgjorde under 0,2%.

Det oppumpede forurenede grundvand indeholdt en bred vifte af naturlige kemiske forbindelser, hvoraf nogle på baggrund af litteraturstudiet ville hæmme nedbrydningen og andre forbedre den. Den observerede nettopåvirkning i dette studie viste jævnfør fig. 2 en bedre forureningsjernelse end med syntetisk, simpelt vand. Selvom forsøgene overordnet pegede på en bedre forureningsjernelse jo mere komplekst systemet blev, så var resultaterne ikke statistisk signifikante. Dog med undtagelse af forsøgene i det komplekse system med forlænget forsøgstid, der entydigt viste højere effektivitet.

Resultatet er kun et af mange fra erhvervs-ph.d.-samarbejdsprojektet, men det viser, at metoden er blevet modnet og nu er klar til at blive afprøvet på en forurenede grund. Udover at vise, at elektrokemisk nedbrydning af klorerede opløsningsmidler kan være effektiv, har forskningsprojektet bidraget med ny viden om nedbrydningsprocesser for den undersøgte forureningsstype, indflydelsen af naturlige forhold på nedbrydningen, påvirkningen af elektrisk strøm på jord- og grundvandssystemer samt materialeegenskaber i forhold til elektroder /1/.

**Faktaboks 2: Nedbrydningsprocesser**

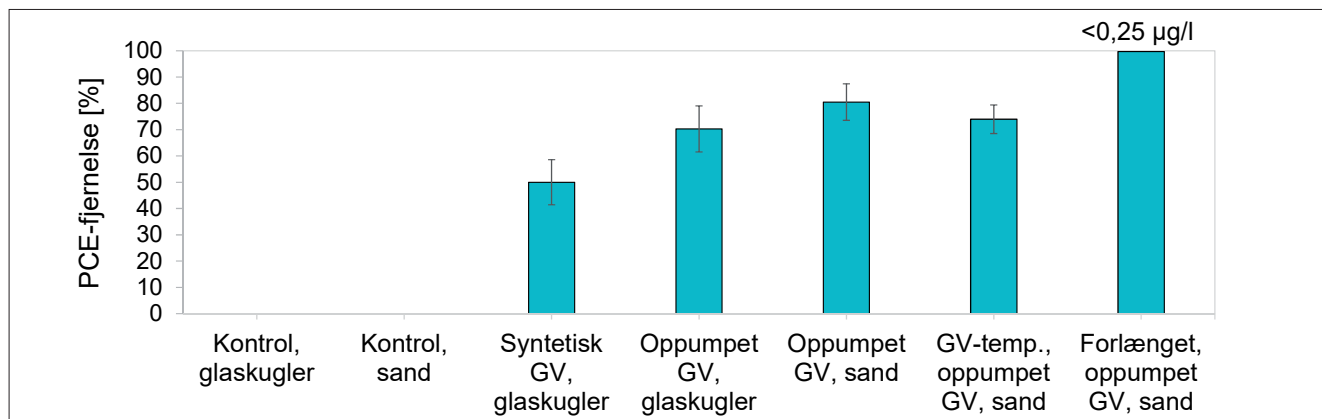
Direkte kemisk reduktion er, når de klorerede opløsningsmidler sorberer til katoden, hvorfra elektroner overføres direkte til de klorerede opløsningsmidler og foranlediger nedbrydning.

Indirekte kemisk reduktion sker, når elektroner overflyttes til de klorerede opløsningsmidler via elektrokemisk dannet hydrogen.

Direkte kemisk oxidation er, når der overføres elektroner fra de klorerede opløsningsmidler til anoden gennem sorption til anoden.

Indirekte kemisk oxidation af klorerede opløsningsmidler sker, når der elektrokemisk dannes reaktive iltarter, f.eks. peroxid, hydroxylradikaler og persulfat.

Biologisk reduktion kan blive stimuleret ved tilstedeværelse af specifikke mikrober i jorden, da disses forhold kan forbedres i de elektrokemisk reducerende zoner.



Figur 2. Elektrokemisk stimuleret nedbrydning af PCE i gradvist mere komplekse og realistiske forureningssystemer. Forsøgene blev udført i duplikat. GV: Grundvand.

## Påvirkning på miljøet

Den trinvis undersøgelsesstrategi fra simple forureningssystemer mod mere realistiske systemer viste, at der ved anvendelse af elektrokemi i tilstedeværelse af organisk materiale og kloridioner, kan dannes kloroform i betydelige mængder nær anoden. I dette tilfælde indeholdt det sandede sediment og det oppumpede grundvand henholdsvis organisk materiale og kloridioner. Akkumulering af kloroform er u hensigtsmæssig grundet kloroforms sundhedsskadelige effekter. Dog faldt koncentration af kloroform over tid, hvilket indikerer, at mængden af organisk materiale i sandet lokalt omkring anoden blev mindsket. Et pilotforsøg med nedgravning af et elektrodegitter på en forurenede grund i USA har vist, at der er risiko for dannelse af kloroform ved høje spændingsforskelle over den elektrokemiske zone, mens kloroform ikke blev dannet ved lavere spændingsforskelle /2/. Det tyder på, at den anvendte strømstyrke i dette projekt med fordel kunne sænkes.

Lokalt nær elektroderne ændredes pH, ledningsevne og sammensætningen af hydrokemien. Ændringerne var mest udtalte i de simple systemer. Hvor der for de mere komplekse systemer blev opretholdt en neutral pH og uændret ledningsevne både opstrøms og nedstrøms den elektrokemiske zone. Ved elektroderne blev det desuden observeret, at visse mineraler blev opløst og andre udfældet ved passage nær katoden, men at processerne var reversible ved anoden og dermed kun forårsagede små ændringer i hydrokemien. Det mikrobielle miljø blev ikke undersøgt, men litteraturen indikerer, at bakterierne overlever og i visse tilfælde drager fordel af de elektrokemiske zoner /3,4/. Alt i alt er påvirkningerne ved *in situ* elektrokemisk rensning mindre invasive end ved mange af de i dag anvendte metoder, f.eks. termisk oprensning eller kemisk oxidation ved injek-

tion af et stærkt oxidationsmiddel i store doser.

## En alsidig metode

Designet af den elektrokemiske metode er fleksibelt, således, at antallet og længden af elektroder installeret i jorden afhænger af den pågældende forurenings udbredelse. Ligesom, at metodens infrastruktur kan installeres under jordoverfladen. Dette tillader aktiviteter på den forurenede grund at fortsætte uhindret mens grundvandet renses. Samtidig kan energikilden til strømforsyningen være helt eller delvist grøn, f.eks. fra vindenergi eller solpaneler. Dette er med til at gøre den elektrokemiske metode til et mere bæredygtigt, simpelt og potentielt billigere alternativ.

## Mange anvendelsesmuligheder

Selv den udviklede elektrokemiske metode er målrettet nedbrydning af klorerede opløsningsmidler i grundvand, kan den anvendes til andre typer af forureninger, fordi den som nævnt kombinerer flere nedbrydningsprocesser. Det kan f.eks. være oliestoffer /5/, perfluorerede stoffer /6/ eller pesticider /7/. Af disse stofgrupper, er det særligt pesticider, der er oppe i den aktuelle debat grundet fund i mange drikkevandsboringer landet over samt perfluorerede stoffer udledt fra brandøvelsespladser. Samtidig vil metoden også med fordel kunne anvendes til håndtering af blandingsforureninger, da metoden kan skræddersyes den enkelte forurenings sammensætning ved at tilpasse elektrodekonfigurationen og den tilførte strømstyrke.

Elektrokemisk rensning af forurenede grundvand vil være særligt velegnet i situationer, hvor forureningskilden enten ikke kan spores, eller hvor flere forureningskilder spæder til den samme grundvandsforurening. Når forureningen nærmer sig indvindingsoplandene for drikkevand, vil en sekvens af underjordi-

ske elektroder kunne danne en elektrokemisk barriere på tværs af forureningen, der nedbryder forureningen efterhånden som den strømmer gennem denne og dermed hindrer den sundhedsskadelige forureningen i at nå vandværkerne og forbrugerne.

## Referencer

- /1/ Hyldegaard, B.H., 2019: Electrochemical zone for degradation of chlorinated ethenes in aquifers. PhD thesis. Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.
  - /2/ Sale, T., Petersen, M. and Gilbert, D., 2005: Electrically induced redox barriers for treatment of groundwater. Environmental Security Technology Certification Program, CU-0112.
  - /3/ Lohner, S.T., Becker, D., Mangold, K.M. and Tiehm, A., 2011: Sequential reductive and oxidative biodegradation of chloroethenes stimulated in a coupled bioelectro-process. *Environ. Sci. Technol.* 45, pp. 6491-6497.
  - /4/ Tiehm, A., Lohner, S.T. and Augenstein, T., 2009: Effects of direct electric current and electrode reactions on vinyl chloride degrading microorganisms. *Electrochim. Acta.* 54, pp. 3453-3459.
  - /5/ Lei, Y., Zhao, G., Zhang, Y., Liu, M., Liu, L., Lv, B. and Gao, J., 2010: Highly Efficient and Mild Electrochemical Incineration: Mechanism and Kinetic Process of Refractory Aromatic Hydrocarbon Pollutants on Superhydrophobic PbO<sub>2</sub> Anode. *Environ. Sci. Technol.* 44, pp. 7921-7927.
  - /6/ Schaefer, C.E., Andaya, C., Urriaga, A., McKenzie, E.R. and Higgins, C.P., 2015: Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *J. Hazard. Mater.* 295, pp. 170-175.
  - /7/ Guivarch, E., Oturan, N. and Oturan, M.A., 2003: Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.* 1, pp. 165,168.
- BENTE HØJLUND HYLDEGAARD, ph.d., specialkonsulent i Region Sjælland, afdelingen for Regional Udvikling, Alléen 15, 4180 Sorø. E-mail: behyl@regionsjaelland.dk.