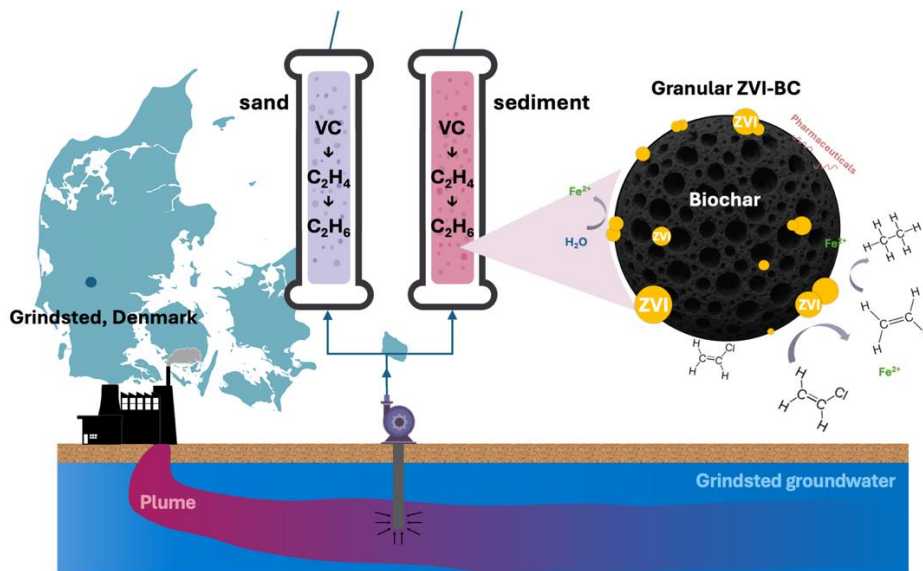


Slutrapport

Reaktiv væg baseret på biokul-Fe⁰ (BioWall) 2023 - 2025

Et projekt finansieret af Den Syddanske Udviklingspulje, Region Syddanmark

Jinxin Zhao¹, Annika Fjordbøge², Dominique Tobler¹, Mette Broholm², Klaus Mosthaf², Hans Christian B. Hansen¹; Københavns Universitet (1) og Danmarks Tekniske Universitet (2)



Zhao et al. (2026)



Frederiksberg Januar 2026

Projektet er finansieret med puljemidler fra Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord

Ansvarsfraskrivelse:

Region Syddanmark vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporten som er finansieret med puljemidler fra "Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord".

Det skal bemærkes, at offentliggørelse af rapporten ikke nødvendigvis betyder, at Region Syddanmark er enig i rapportens indhold og konklusioner, men er udelukkende med henblik på at dele viden om teknologiudviklingen på jordforureningsområdet.

Forord

Dette projekt er udført i et samarbejde mellem Københavns Universitet (KU), Danmarks Tekniske Universitet (DTU) og Region Syddanmark med finansiering fra Den Syddanske Udviklingspulje via projektet BioWall (21.12.2022). Projektet har været associeret med et PhD projekt af Jinxin Zhao med titlen: "Porous ZVI-biochar filter particles for reductive dechlorination of chlorinated ethylenes", der har forløbet i perioden fra 1.1.2022 til 30.11.2025 og med Dominique Tobler og Hans Chr. B. Hansen som vejledere. PhD projektet har været delvist finansieret af midlerne fra Region Syddanmark og delvis via KU. Desuden er der udført et speciale af Ditte Madsen med afsøgning af muligheder for at fremstille jernrige pelleterede biokul ud fra okker og biomasse. Størstedelen af det eksperimentelle arbejde er udført på KU ved Institut for Plante- og Miljøvidenskab. DTU Sustain ved Annika Fjordbøge, Klaus Mosthaf og Mette Broholm har bidraget til centrale dele af projektet, d.v.s. kolonne-design og -konstruktion, eksperimentelt design i øvrigt, prøvetagning i Grindsted, analyse af farmaceutiske stoffer, og ikke mindst modellering, dimensionering af den reaktive væg, databehandling og fortolkning, publicering og rapport-skrivning. Region Syddanmark ved Hanne Nielsen, Alice Ulstrup, Lone Dissing og Jørn K. Pedersen har deltaget i projektmøder og givet mange gode råd og anbefalinger undervejs, herunder henledt vores opmærksomhed på betydning af vandkemien for jern-korrosion. Desuden stor tak til Region Syddanmark gruppens hjælp med adgang til området, prøvetagning og gruppens tålmodighed med afrapportering. Både KU og DTU takker for hjælp fra universiteternes mekaniske værksteder til fremstilling af søjler og andet udstyr anvendt i projektet.

Vi håber at arbejdet kan inspirere og bidrage til udvikling af bæredygtige oprensningsmetoder baseret på biokul, der kan anvendes til fjernelse af VC og andre forureningsstoffer fra forureningsfanen i Grindsted og lignede områder med udbredt forurening med klorerede ethener.

Sammendrag

Forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund (herefter kaldet fabriksgrunden), der strækker sig ind under Grindsted by og løber ud i Grindsted Å, transporterer en cocktail af blandt andet VC og en række stoffer anvendt til fremstilling af lægemidler. Dette projekt har haft til formål at undersøge en ny teknologi til fjernelse af forureningsstoffer fra det strømmende grundvand. Ideen er at etablere en permeabel væg af jern-rig biokul hvorigennem det forurenede grundvand skal passere. Under passage af væggen tilbageholdes og/eller nedbrydes de forurenende stoffer.

Projektet består af to dele. Den første del omfatter fremstilling og optimering af reaktiviteten af jern-rige biokul med primær fokus på fjernelse af VC. I den anden del er den bedst egnede biokul anvendt som filtermateriale kolonner og testet over en 80 dages periode (ca. 160 porevolumener) for rensning af VC og andre stoffer i grundvand hentet fra en boring placeret i forureningsfanen nær Grindsted Å.

Biokul med indhold af metallisk jern (Fe^0) er fremstillet ud fra bøgetræflis tilført jern(III)klorid og urea. Den bedst egnede fremstillingsmetode var pyrolyse ved $900\text{ }^\circ\text{C}$ i en nitrogen atmosfære tilsat 10% CO_2 . Dette giver en højreaktiv biokul som har et højt indhold af Fe^0 . Dette biokul- Fe^0 materiale reagerer hurtigt med klorerede opløsningsmidler og deres nedbrydningsprodukter med halveringstider på under én time for TCE og omkring 25 timer for VC. Biokullet binder VC og nedbryder det efterfølgende til ikke-klor holdige ugiftige stoffer, primært ethen, men også ethan. Det forurenede grundvand fra fabriksgrunden (herefter kaldet Grindsted grundvandet) indeholder mange forskellige forureningsstoffer, men disse påvirker ikke nedbrydningshastigheden af VC og andre klorerede ethener ved rensning med tilsætning af biokul- Fe^0 . Metoden har derfor en god selektivitet overfor klorerede ethener.

Laboratorie-kolonner ($25 \times 5\text{ cm}$) blev pakket med sand (filtersand) eller sediment (udtaget i det terrænnære magasin tæt ved Grindsted Å) iblandet $1,4\%$ vægt-% biokul- Fe^0 og derefter tilledt Grindsted grundvand svarende til grundvandsstrømningshastighed på 80 m/år . Der blev observeret en fuldstændig fjernelse af VC indtil gennembrud efter 60 - 90 porevolumener. Renseeffekten skyldes både VC-binding til biokul samt nedbrydning med Fe^0 . Ud over deklorering af VC til ethen blev der også observeret omdannelse af ethen til ethan. Der blev også målt for farmaceutiske stoffer i grundvandet (sulfonamider og barbiturater) med rensningsprocenter op til 90-100 % i starten. Renseeffekten faldt over tid efterhånden som biokullets sorptionskapacitet blev opbrugt. Sand- og sediment-kolonner uden iblandet biokul viste ingen fjernelse af hverken VC eller farmaceutiske stoffer under den 80 dage lange testperiode. Grindsted grundvandets surhed og indhold af aggressiv kulsyre viste sig markant at nedsætte levetiden af biokul- Fe^0 grundet korrosion og dermed opløsning af Fe^0 som dermed ikke er til rådighed for nedbrydning af VC.

Data fra kolonne-forsøgene blev anvendt til modellering af strømning og VC-fjernelse. På grundlag heraf kunne herefter estimeres tykkelse og levetid af en permeabel

biokulvæg. Vægtykkelsen afhænger af flere faktorer, men især nedbrydningshastigheden af VC og koncentrationen af biokul i væggen. Med en væg bestående af 30 % biokul og 70 % sand (vægt-%) anslås vægtykkelsen at skulle være omkring 0,5 m for at opnå en VC-fjernelse på 99 %. En sådan væg forventes at have en levetid på ca. 5 år med den forureningssammensætning, som vi finder i Grindsted grundvand. Væggens levetid kan væsentlig øges, hvis Grindsted-grundvandets Fe^0 korrosion kan mindskes, f.eks. ved at kulsyren helt eller delvis fjernes eller neutraliseres.

Projektet demonstrerer, at anvendelse af biokul- Fe^0 kan være en effektiv og bæredygtig løsning til rensning af grundvand forurenede med klorerede ethener og andre organiske forureningsstoffer. Det er således muligt at etablere en rense-løsning i form af en permeabel væg, alternativt i form af et filter i en pump-and-treat løsning. En markant fordel i forhold til konventionelt aktivt kul er, at biokul- Fe^0 nedbryder det adsorberede VC - som derfor stærkt øger materialets rensekapacitet og nedsætter forbruget af sorbentmateriale.

Summary

The contaminated plume from the former Grindstedværket factory site (“the factory site”), that extends under the town of Grindsted and flows into a stream (Grindsted Å), transports a cocktail of contaminants including vinyl chloride (VC) and several substances used in the manufacture of pharmaceuticals. The purpose of this project was to investigate a new technology for removing contaminants from the flowing groundwater. The idea is to establish a permeable wall of iron-rich biochar through which the contaminated groundwater will pass. During passage through the wall, the contaminants are retained and/or degraded.

The project consists of two parts. The first part includes the production and optimization of the reactivity of iron-rich biochar with a primary focus on the removal of VC. In the second part, the most suitable biochar is used as a filter material in columns and tested over an 80-day period (approximately 160 pore volumes) for remediation of VC and other substances in groundwater sampled from a borehole located in the contaminated plume near Grindsted Å. Biochar containing metallic iron (Fe^0) is produced from beech wood chips with iron salts and urea added. The most suitable production method was pyrolysis at 900 °C in a nitrogen atmosphere with 10% CO_2 added. This produces a highly reactive biochar that has a high content of Fe^0 . This biochar- Fe^0 material reacts rapidly with chlorinated solvents and their degradation compounds with half-lives ranging from less than an hour for TCE and approx. 25 hours for VC. The biochar binds VC and subsequently breaks it down to non-chlorine containing non-toxic substances, primarily ethylene, but also ethane. The contaminated groundwater originating from the factory site (“Grindsted groundwater”) contains many different contaminants, but these do not affect the degradation rate of VC and other chlorinated ethylenes during remediation with the added biochar- Fe^0 material. The method therefore has good selectivity towards chlorinated ethylenes.

Laboratory columns (25 x 5 cm) were packed with sand (filter sand) or sediment (collected from the shallow groundwater aquifer near Grindsted Å) mixed with 1.4 wt-% biochar- Fe^0 and then added Grindsted groundwater corresponding to a groundwater flow rate of 80 m/year. Complete removal of VC was observed up to breakthrough after 60 - 90 pore volumes. The purification effect is due to both VC binding to biochar and degradation with Fe^0 . Pharmaceutical substances in the groundwater (sulfonamides and barbiturates) were also measured with purification percentages up to 90-100%. The purification effect decline with times as the sorption capacity of the biochar was used. Sand and sediment columns without admixed biochar showed no removal of either VC or pharmaceutical substances during the 80-day test period. The acidity and aggressive carbonic acid content of the Grindsted groundwater were found to significantly reduce the lifetime of biochar- Fe^0 due to corrosion and thus dissolution of Fe^0 .

Data from the column experiments were used to model flow and VC removal. Based on this, the thickness and lifetime of a permeable biochar wall could be estimated. The wall thickness depends on several factors, but especially the VC degradation rate and the concentration of biochar in the wall. With a wall consisting of 30 wt-% biochar and

70 wt-% sand, the estimated wall thickness must be around 0.5 m to achieve a VC removal of 99%. Such a wall is expected to have a lifetime of approx. 5 years for the specific contaminant composition found in the Grindsted groundwater. The lifetime of the wall can be significantly increased if the Fe⁰ corrosion of the Grindsted groundwater can be reduced, e.g. by completely or partially removing or neutralising the carbonic acid.

The project demonstrates that the use of biochar-Fe⁰ can be an effective solution for the remediation of groundwater contaminated with chlorinated ethylenes and other organic contaminants. A remediation solution in the form of a permeable wall is possible, alternatively in the form of a filter in a pump-and-treat solution. The advantage compared to conventional activated carbon is that biochar-Fe⁰ breaks down the adsorbed VC - which therefore greatly increases the purification capacity of the sorbent material and thereby also decreasing the amount needed.

Indholdsfortegnelse

1.	Projektets baggrund, formål, formulering og leverancer	10
1.1	Baggrund.....	10
1.2	Formål	11
1.3	Projektformulering	11
1.4	Leverancer	12
2.	Fremstilling, karakterisering og reaktivitet af biokul-Fe ⁰	15
2.1	Fremstillingsprocessen	15
2.2	Biokul-Fe ⁰ materiale-egenskaber.....	15
2.3	Reaktivitetsforsøg	16
2.4	Fremstilling af CO ₂ -aktiveret biokul-Fe ⁰ fra bøgeflis	18
2.5	Reaktivitetsforsøg med CO ₂ -aktiveret biokul-Fe ⁰	19
2.6	Fremstilling af biokul-Fe ⁰ ud fra piller	21
2.7	Fremstilling af biokul-Fe ⁰ - konklusion.....	24
3.	Prøvetagning af vand og sediment	25
3.1	Grindsted feltet.....	25
3.2	Prøvetagning.....	25
4.	Kolonne-forsøg med biokul-Fe ⁰ og Grindsted grundvand	27
4.1	Forsøgsopsætning	27
4.2	Indledende forsøg med biokul-Fe ⁰ og TCE	28
4.3	Resultater fra hovedforsøg	28
4.3.1	Sand-kolonner.....	29
4.3.2	Sediment-kolonner.....	30
4.4	Modellering af gennembrudskurver og fortolkning	31
4.5	Kolonneforsøg (VC) - konklusion.....	32
5.	Kolonne-forsøg - sulfonamider og barbiturater	34
5.1	Indledende søjleforsøg.....	34
5.2	Hovedforsøg.....	34
5.2.1	Sand-kolonner.....	35
5.2.2	Sediment-kolonner.....	36
5.3	Kolonneforsøg (farmaceutiske stoffer) - konklusion.....	38
6.	Dimensionering af reaktiv permeabel væg	40
6.1	Beregningsmetode.....	40
6.2	Dimensionering og levetid	40
6.3	Usikkerheder	42
7.	Konklusioner	44
8.	Litteraturliste	45

Bilag

Bilag 1: BioWall Projektformulering

1. Projektets baggrund, formål, formulering og leverancer

1.1 Baggrund

Klorerede ethener - og ikke mindst vinylklorid (VC) - udgør en betydelig og alvorlig forurening i grundvandet, der siver fra fabriksgrunden til Grindsted Å (Ottosen et al. 2020). VC hører til familien af klorerede ethener, hvor VC ofte er et nedbrydningsprodukt af øvrige klorerede ethener, typisk fra triklorethen (TCE) eller tetraklorethen (PCE). Koncentrationen af VC i grundvandet i udsivningen til Grindsted Å ligger langt over miljøkvalitetskravet på 0,05 µg/L (Miljøstyrelsen, 2013). Som en af generationsforureningerne i Danmark arbejdes der intensivt med at finde løsninger, der kan begrænse eller helt stoppe udsivningen af VC og andre giftige stoffer til Grindsted Å, herunder blandt andet kemikalier anvendt i produktionen af lægemidler (Holm et al., 1995).

Der findes mange metoder, hvorpå VC kan fjernes. Eksempelvis kan vandet pumpes op fra akviferen og sendes gennem filtre af aktivt kul, der binder VC ("pump and treat"). VC sorberer dog mindre til det aktive kul end de andre klorerede ethener. Der kan injiceres diverse reaktanter i grundvandet, som kan nedbryde VC enten ved oxidation eller ved reduktion. Oxidation kræver stærke oxidationsmidler som eksempelvis ozon, hydrogenperoxid, eller lignende, hvilket bl.a. har været anvendt i et projekt i Grindsted (COWI, 2020). Blandt reduktionsmidler kan anvendes metallisk jern (Fe^0 ; også kaldet ZVI, zero-valent iron), som nedbryder VC ved kemisk reduktion til ikke-klorerede og ikke-toksiske stoffer. Ren Fe^0 reagerer langsomt med VC (Elsner et al., 2008; Wei et al., 2010), men i forening med kul øges reaktions-hastigheden markant (Ouyang et al., 2023). Den katalytiske effekt af biokul i forening med et jern(II) holdigt reduktionsmiddel for reaktiv deklorering blev første gang beskrevet af Ai et al. (2019). Der kan også anvendes mikrobiologiske metoder, hvor man enten stimulerer væksten af eksisterende mikroorganismer, der nedbryder VC, eller der injiceres specifikke VC-nedbrydende bakterier (Bælum et al. 2014). Det er også muligt at injicere meget fine partikler af stærke sorbenter i det forurenede grundvand, som binder VC, men som ikke fører til nogen varig fjernelse, men blot immobilisering. Endelig er det muligt at termisk behandle jord og grundvand og dermed afdampe disse stoffer.

I det aktuelle projekt er der anvendt en ny tilgang til rensning af Grindsted grundvandet. Projektet tager udgangspunkt i projektgruppens arbejde med biokul og jern. Biokul kan ligesom aktivt kul binde klorerede ethener inkl. VC. Biokul har i forhold til aktivt kul den store fordel at den i forening med et reduktionsmiddel øger hastigheden af nedbrydning af klorerede ethener inkl. VC - den fungerer som en katalysator. Derfor - hvis man samtidigt har et stærkt reduktionsmiddel sammen med biokullet vil VC nedbrydes ved reduktion og man får dannet ethen og evt. ethan, stoffer der i sammenligning med VC er ugiftige. Vi har vist, at Fe^0 er et godt reduktionsmiddel når det findes sammen med et kul-materiale (Oyang et al. 2023). Fe^0 kan dannes samtidigt med at man fremstiller biokul ved pyrolyse, idet jernsalte og andre jernforbindelser i substratet reduceres til Fe^0 ved de høje temperaturer og i den reducerende atmosfære der opstår under pyrolysen. Processen ligner i høj grad den der foregår i en højovn ved smeltning af jernmalm med

kul. Produktet fra pyrolysen er et kompositmateriale bestående af Fe⁰-korn der er bundet i en biokulmatrice. Hvis man sikrer sig at biosubstratet, der anvendes, har en tilpas partikelstørrelse (eksempelvis 2 mm), så får man et produkt, der består af biokul-Fe⁰ granulat. Dette materiale kan anvendes i filtre, hvor igennem det forurenede vand passerer, eller alternativt kan det indbygges i reaktive vægge, som konstrueres på tværs af grundvandets strømningsretning, og som det forurenede grundvand skal passere, før det løber ud i recipienten (Grindsted Å). Det er den sidste anvendelse som BioWall projektet sætter fokus på.

1.2 Formål

Projektet er rettet mod fjernelse af VC og andre klorerede ethener samt mulig delvis fjernelse af øvrige udvalgte organiske forureningsstoffer der optræder i forureningsfanen fra fabriksgrunden. Formålene med projektet er at:

1. demonstrere, at der kan fremstilles stabile og reaktive granulat-partikler af biokul-Fe⁰ og vise, at VC samt andre klorerede ethener kan nedbrydes med biokul-Fe⁰,
2. undersøge om der sker mikrobiel nedbrydning af de organiske forureningsstoffer i sediment fra grundvandsmagasinet i Grindsted, med fokus på nedbrydning under anaerobe forhold
3. undersøge betydningen af sorption af VC som del af stoffets nedbrydning og tilbageholdelse af biokul-Fe⁰
4. benytte kolonnestudier som basis for design-skitse af en reaktiv væg tilpasset forureningen fra fabriksgrunden.

1.3 Projektformulering

Projektet er beskrevet i bilag 1, som udgør basis for det eksperimentelle arbejde, der er udført. Projektet omfatter følgende arbejdsplaner:

AP1: Fremstilling af biokul-Fe⁰. I denne arbejdsplan fremstilles forskellige granulære biokul-Fe⁰ materialer ved pyrolyse ved temperaturer mellem 800 og 1000 °C. De producerede materialer karakteriseres for at bestemme indhold af Fe⁰, porøsitet, specifikt overfladeareal, mm. Materialernes reaktivitet bestemmes i ryste-forsøg med triklorethen som teststof.

AP2: Nedbrydning af forureningsstoffer undersøgt i kolonne-forsøg. I denne arbejdsplan udvælges de bedste materialer fra AP1 til anvendelse på søjler, der udgør en laboratorie-efterligning af en reaktiv væg. Biokul-Fe⁰ materialerne blandes med sand og pakkes på søjler. Herefter pumpes enten Grindsted grundvand eller laboratorie-fremstillede vandige opløsninger med klorerede stoffer gennem søjlerne. Der udtages nu prøver fra søjlerne i udløbet samt fra en række porte fordelt over søjlens længde. I disse prøver bestemmes koncentrationen af VC og andre klorerede ethener, samt andre udvalgte forureningsstoffer (sulfonamider, barbiturater). Ud over søjler hvor sand er blandet med biokul-Fe⁰ anvendes også søjler med sediment fra sandmagasinet tæt ved Grindsted Å blandet med biokul-Fe⁰ samt kontrol søjler, d.v.s. søjler uden tilsat biokul-Fe⁰. Endelig er der udført søjleforsøg, hvor det iblandede biokul ikke indeholder Fe⁰, for at kunne skelne mellem sorption og nedbrydning.

AP3: Design af reaktiv væg og perspektivering. I denne sidste arbejdsopgave benyttes viden fra AP2 samt den tilhørende modellering som udgangspunkt for dimensionering af en reaktiv permeabel væg.

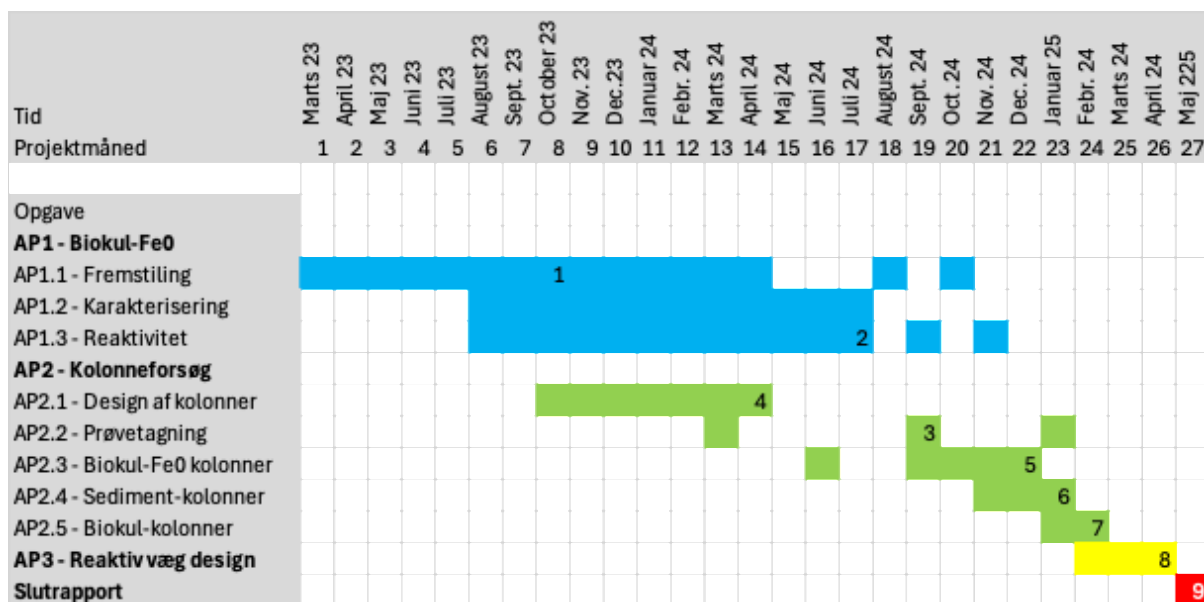
Størstedelen af projektarbejdet er udført af PhD studerende Jinxin Zhao med støtte fra Dominique Tobler og Hans Chr. B. Hansen (alle Københavns Universitet) samt fra Mette Broholm, Annika Fjordbøge og Klaus Mosthaf (alle DTU Sustain). Arbejdet er udført i perioden fra marts 2023 til august 2025. Projektet er blevet revideret og forlænget i 2024 med mindre ændringer i formulering af leverancer.

1.4 Leverancer

Nedenfor er en oversigt over de aftalte leverancer som inkluderer de ændringer der er godkendt ved projekt-revision 2024. Desuden er vist et Gant-kort for arbejdet.

Nummer	#	Leverance	Tid fra start	Deadline
D1.1	1	Protokol for fremstilling af mindst én reaktiv Fe ⁰ -biokul der opfylder krav til granulat-stabilitet, reaktivitet og partikel-størrelse.	4	Juni 2023
D1.2	2	Afrapportering af resultater fra biokul-Fe ⁰ fremstilling og udvælgelse af optimale materialer til AP2 undersøgelser.	16	Juni 2024
D2.1	3	Prøvetagning af jord og sediment	20	Sept. 2024
D2.2	4	Kolonne-opsætning specificeret og opstilling testet og verificeret.	15	Maj 2023
D2.3a	5	Afrapportering af resultater fra reaktivitet på separate sand og biokul-Fe ⁰ kolonner	21	Nov. 2024
D2.3b	6	Afrapportering af resultater fra reaktivitet på separate sediment og biokul-Fe ⁰ -sediment kolonner	22	Febr. 2025
D2.4	7	Afrapportering af resultater fra kolonne med sand-biokul (uden Fe ⁰)*	24	Marts 2025
D3.1	8	Designkriterier og skitse for reaktiv væg	26	Maj 2025
	9	Slutrapport	27	Maj/Juni 2025

* Ved et projektmøde blev det besluttet at køre separate kolonner men inkl. en sand-biokul (uden Fe⁰) kolonne, samt separate sand- og sedimentkolonner uden tilsats af biokul-Fe⁰, istedet for serie-forbundne kolonner.



Som nævnt har den største del af arbejdet været udført af PhD studerende Jinxin Zhao - og de fleste af resultaterne fra projektet indgår derfor i videnskabelige publikationer og i Jinxin Zhaos PhD afhandling. De tre publikationer der relaterer til BioWall projektet er:

Zhao, J.; Tobler, D.J.; Yin, W.; Hansen, H.C.B. (2025) Biochar-ZVI granules for reactive chlorinated solvent filters generated from nitrogen and iron(III) amended biomass. Separation and Purification Technology 357: 129979. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129979>

Zhao, J.; Hansen, H.C.B.; Yin, W.; Proestakis, E.; Jakobsen, R.; Tobler, D.J. CO₂ (2026a) Enhanced Carbothermal Production of ZVI-Biochar for Efficient Chlorinated Ethylene Remediation. Indsendt til Journal of Hazardous Materials April 2026. Under bedømmelse.

Zhao, J.; Mosthaf, K.; Fjordbøge, A.S.; Tobler, D.J.; Broholm, M.M., Yin, W.; Hansen, H.C.B. (2026b) Granular ZVI-biochar for vinyl chloride removal from multi contaminated and corrosive groundwater - a column study. Indsendes til Environmental Science & Technology Maj 2026. Under bedømmelse.

Derudover indgår en udvidet sammenfatning af resultaterne inkl. en indplacering i remedierings-sammenhæng i form af Jinxin Zhaos PhD afhandling, der blev forsvaret 9. januar 2026. Jinxin Zhao har der ud over givet præsentationer af BioWall projektet ved forskellige møder og konferencer.

Ud over dette PhD arbejde har cand scient. Ditte E. Madsen udarbejdet sit speciale omkring fremstilling af jernrige biokul ud fra pelleteret træ/okker:

Madsen, D.E. (2025) Formation, reactivity, and stability of ZVI-biochar pellets from ochre and woody biomasses for reductive dechlorination of tetrachloroethene. Speciale, Københavns Universitet, 74 pp.

I den følgende afrapportering vises resultater fra arbejdet udført i forbindelse med Jinxin Zhaos PhD og figurer og tabeller er derfor på engelsk, men tabel- og figurtekster er på dansk.

2. Fremstilling, karakterisering og reaktivitet af biokul-Fe⁰

2.1 Fremstillingsprocessen

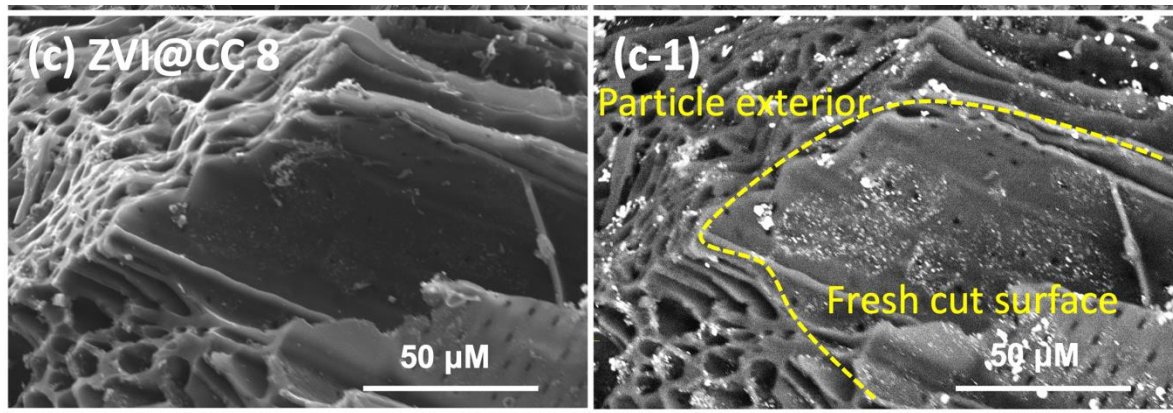
Biokul fremstilles ved pyrolyse af biomasse. Biomasse opvarmes til en ønsket temperatur og over en given tid under fravær af ilt, hvorved biomassen forkulles og omdannes til materialer der er stærkt berigede med kulstof, og som oftest indeholder grafit eller grafit-lignende forbindelser rige på aromatisk kulstof. Biokul er derfor meget bestandigt med levetid på flere tusinde år. Under pyrolysen vil uorganiske stoffer omdannes til andre forbindelser. Eksempelvis vil fosfor i den pyrolyserede biomasse ofte omdannes til apatit, metaller vil i biokullet foreligge som oxider eller sulfider, eller som i tilfældet med jern, vil jern i oxidationstrin II og III blive reduceret til Fe⁰. Visse stoffer vil afdampe eller destrueres under pyrolysen og forsvinde, f.eks. forskellige tungmetaller (cadmium eksempelvis) og organiske forbindelser (PFAS forbindelser eksempelvis).

I det aktuelle projekt er der anvendt en rørovn til fremstilling af biokullet, og der kan produceres 50 - 100 g per kørsel. I udgangspunktet var målet at fremstille piller af biomasse (træ, hvedehalm, sukkerroe-melasse, benmel) iblandet jernsalte og evt. andre tilsætningsstoffer for efterfølgende pyrolyse. Pillepressen vi havde til rådighed ved projektstart viste sig imidlertid ikke brugbar, når der var jernsalte i biomassen (korrosion af pressen) og denne tilgang måtte opgives i første omgang. I stedet blev det besluttet at anvende bøgetrækul (2 - 4 mm partikler) og imprægneret trækullet med jern(III)chlorid eller jern(III)sulfat, og derefter udføre pyrolyse ved 1000 °C (Zhao et al. 2025). I visse forsøg blev der sammen med jern(III)chlorid også tilført urea, idet det er kendt at berigelse af trækullet med kvælstof øger reaktiviteten af trækullet (Ma et al. 2022). Til sammenligning blev anvendt brændt moler (diatomit) fra Fur - som blev tilført glycerol. Molersgranuler har også en passende størrelse og stabilitet til at kunne anvendes i et filter eller reaktiv væg - og når man mætter moleret med organisk substrat afsættes biokul i moleret når det pyrolyseres. Disse produkter blev herefter anvendt i reaktivitetsforsøg med triklorethen og andre klorerede ethener for at bedømme produkternes evne til at nedbryde (reducere) klorerede ethener.

2.2 Biokul-Fe⁰ materiale-egenskaber

Der blev fremstillet 18 forskellige biokul-Fe⁰ baseret på bøgebiokul eller moler tilført enten jern(III)chlorid eller jern(III)sulfat, og med varierende tilførsler af ekstra kulstof i form af glycerol samt tilsætning af urea (oversigt i Zhao et al. (2025)), Figur 2. Glycerol omdannes til biokul under pyrolyse og den udgør det primære reduktionsmiddel for jern(III) i moler. For stort set alle produkter var størstedelen af den tilførte jern(III) blevet reduceret til Fe⁰, dog på nær hvor der havde været anvendt jern(III)sulfat som tilført jern salt istedet for jern(III)klorid. Derfor er anvendt jern(III)klorid i alle efterfølgende forsøg med biokul-Fe⁰. Det viste sig ikke nødvendigt at tilføre glycerol til biokullet for at opnå effektiv Fe⁰ dannelse, mens tilførslen af urea blev bibeholdt.

Elektronmikroskopi af biokul-Fe⁰ viste at Fe⁰ er fordelt som mikrometer store partikler afsat i 5 - 15 µm store porer af prøverne baseret på bøgetrækul (**Figur 2.1**). Ved brug af pulver röntgendiffraktion kan Fe⁰ tydeligt identificeres og viser at Fe⁰ er krystallinsk, altså som velordnede jern-krystaller. Biokul-Fe⁰ har en høj porøsitet på ca. 0,8. D.v.s. at ca. 80 % af en biokul-Fe⁰ partikel består af porer, der enten er fyldte med gas eller med vand.

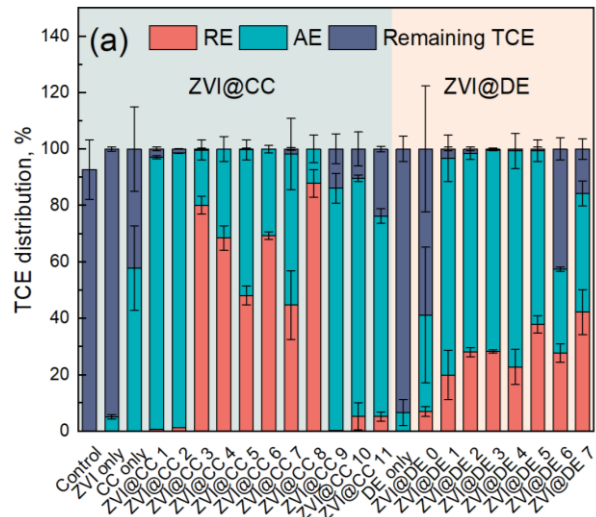


Figur 2.1. Scanning-elektron mikroskopi billeder af biokul-Fe⁰ baseret på bøgetræ-biokul imprægneret med jern(III)klorid (c) samt elektronmikroskopi-billede (electron backscatter diffraction) (c-1) der viser fordelingen af Fe⁰ som lyse punkter. Billede fra Zhao et al. (2025).

2.3 Reaktivitetsforsøg

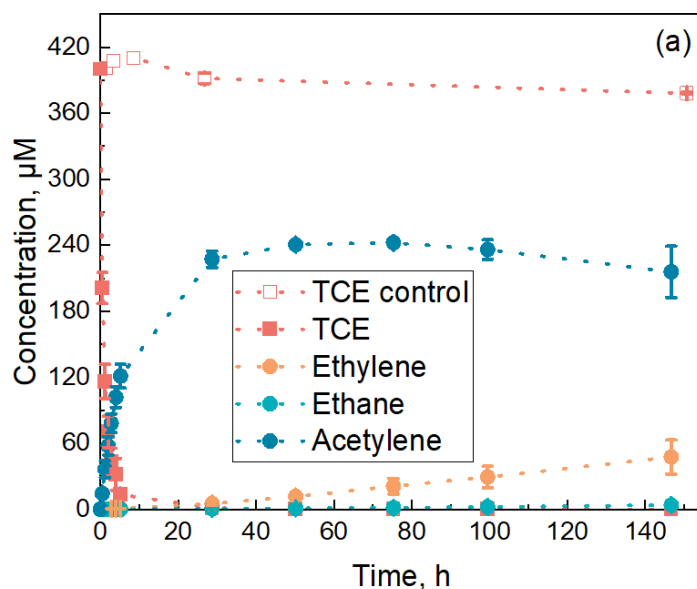
De fremstillede bøgekul blev efterfølgende testet for reaktivitet. I testen blev anvendt TCE som testsubstans og en reaktionstid på 48 timer ved stuetemperatur. Testen viste at biokul-Fe⁰ baseret på bøgetrækul var mere reaktiv end produkterne baseret på moler (**Figur 2.2**). Det blev derfor besluttet at fokusere på de bøgekulsbaserede produkter - og her blev den mest reaktive ("ZVI@CC8") udvalgt til videre undersøgelser. Dette materiale er fremstillet ud fra bøgetrækul imprægneret med jern(III)klorid og urea, og derefter pyrolyseret ved 1000 °C. I screeningstesten viste denne biokul en TCE nedbrydning på ca. 90 % i løbet af 48 timer.

Composite ^a	Fe(III) source ^b	glycerol (g)	urea (g)	urea addition method
ZVI@CC 1	FeCl ₃	—	—	—
ZVI@CC 2	FeCl ₃	2	—	—
ZVI@CC 3	FeCl ₃	2	1	Impregnation
ZVI@CC 4	FeCl ₃	2	2	Impregnation
ZVI@CC 5	FeCl ₃	2	4	Impregnation
ZVI@CC 6	FeCl ₃	2	2	Dry-mix
ZVI@CC 7	FeCl ₃	—	2	Dry-mix
ZVI@CC 8	FeCl ₃	—	2	Impregnation
ZVI@CC 9	Fe ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—
ZVI@CC 10	Fe ₂ (SO ₄) ₃	—	2	Dry-mix
ZVI@CC 11	Fe ₂ (SO ₄) ₃	—	2	Impregnation
ZVI@DE 0	/	2	—	—
ZVI@DE 1	FeCl ₃	2	1	Impregnation
ZVI@DE 2	FeCl ₃	2	0.5	Impregnation
ZVI@DE 3	FeCl ₃	2	1	Impregnation
ZVI@DE 4	FeCl ₃	2	2	Impregnation
ZVI@DE 5	FeCl ₃	2	1	Dry-mix
ZVI@DE 6	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2	1	Impregnation
ZVI@DE 7	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2	1	Dry-mix



Figur 2.2. Oversigt over testede materialer omfattende biokul (CC) og moler (DE) beriget med jern, glycerol og urea samt screening for reaktivitet af biokul-Fe⁰ ved reaktion med TCE. TCE-fordeling efter reaktion i 48 timer med TCE resterende i opløsning ("Remaining TCE"), TCE adsorberet ("AE") og TCE der er nedbrudt ("RE"). 5 g/L biokul-Fe⁰, startkoncentration af TCE på 200 μM, stuetemperatur. Standardafvigelsen på data er markeret med usikkerhedsbjælker (triplikat analyser). Figur og tabel fra Zhao et al. (2025).

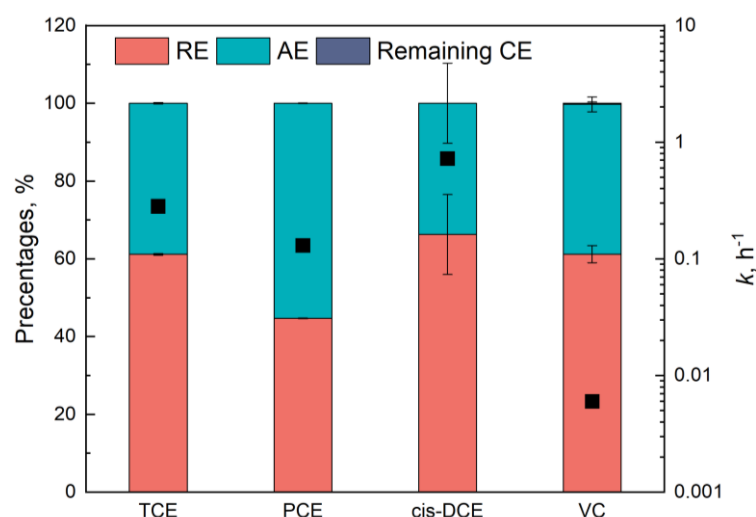
Et eksempel på den tidsmæssige udvikling af reduktionen af TCE er vist for den mest reaktive biokul-Fe⁰, ZVI@CC8, i **Figur 2.3**. Der observeres en initial hurtig sorption af TCE til biokul-Fe⁰, der efterfølgende reduceres og danner produkterne acetylen, ethen og ethan. Acetylen er hovedproduktet, men efter en tid reduceres noget acetylen til ethen samt spor af ethan. En del af den tilførte TCE findes sorberet til biokul-Fe⁰ ved forsøgsafslutning, men forventes ved længere tids reaktion at blive omdannet til deklorerede produkter. Hastigheden af TCE-fjernelse og acetylen-dannelse følger en første-ordens reaktion. Under forsøgsbetingelserne er halveringstiden for TCE ca. 7 timer for ZVI@CC8 produktet - og dermed meget hurtig.



Figur 2.3. Hastigheden af biokul-Fe⁰'s fjernelse af TCE fra opløsning samt dannelse af produkter (acetylen, ethen og ethan) sammenlignet med kontrol-reaktion, hvor der ikke er tilsat biokul-Fe⁰ til reaktionsblandingen. Der er anvendt den optimerede "ZVI@CC8" i koncentration på 5 g/L, en TCE startkoncentration på 400 µM og stuetemperatur. Standardafvigelse på data er vist med usikkerhedsbjælker (triplikater). Figur fra Zhao et al. (2025).

I det afsluttende rysteforsøg med biokul-Fe⁰ baseret på jern(III)-imprægneret bøgebiokul blev det undersøgt, hvor hurtigt ZVI@CC8 reagerer med andre klorerede ethener (PCE, TCE, cis-DCE og VC) (**Figur 2.4**). Figuren viser fordelingen mellem adsorberet og reduceret kloreret ethen efter 24 timer (dog 14 dage for VC) samt hastigheden af nedbrydningen udtrykt ved første-ordens hastighedskonstanten k . cPCE og cis-DCE reagerer ligesom TCE hurtigt (k mellem 0.1 og 1 h⁻¹), mens VC nedbrydes 10 - 100 gange langsommere (k mindre end 0.01 h⁻¹). Det er efter forventning, da VC er langt mere stabilt end de øvrige klorerede ethener. Faktisk er resultatet for VC langt over forventning og viser at biokul-Fe⁰ har et betydeligt potentiale for såvel sorption som nedbrydning af VC.

Samlet set viser forsøgene, at biokul-Fe⁰ produktet baseret på bøgebiokul, og fremstillet ved pyrolyse ved 1000 °C, er et højreaktivt produkt, der hurtigt fjerner klorerede ethener fra opløsning, som efterfølgende nedbrydes til ikke-klorerede produkter.



Figur 2.4. Reaktivitet af biokul-Fe⁰ ("ZVI@CC8") med TCE, PCE, cis-DCE og VC fordelt på sorption ("AE") og nedbrydning ("RE") samt første-ordens hastighedskonstanten for produkt dannelse af den pågældende klorerede ethen. Startkoncentration af klorerede ethener på 100 µM, 5 g/L biokul-Fe⁰ og stuetemperatur. Standardafvigelser angivet ved usikkerhedsbjælker. Figur fra Zhao et al. (2025).

2.4 Fremstilling af CO₂-aktiveret biokul-Fe⁰ fra bøgeflis

Ulempen ved at bruge bøgetrækul er, at der udføres dobbelt pyrolyse, d.v.s. der benyttes bøgekul der efter imprægnering med jern(III) salte og andre stoffer derefter igen pyrolyseres. Dette er ikke en optimal bæredygtig proces p.g.a. de mange operationer og energiforbruget taget i betragtning. Produktionsprocessen kan optimeres, hvis biokul-Fe⁰ kan produceres i én samlet pyrolyse. Derfor blev det besluttet at optimere

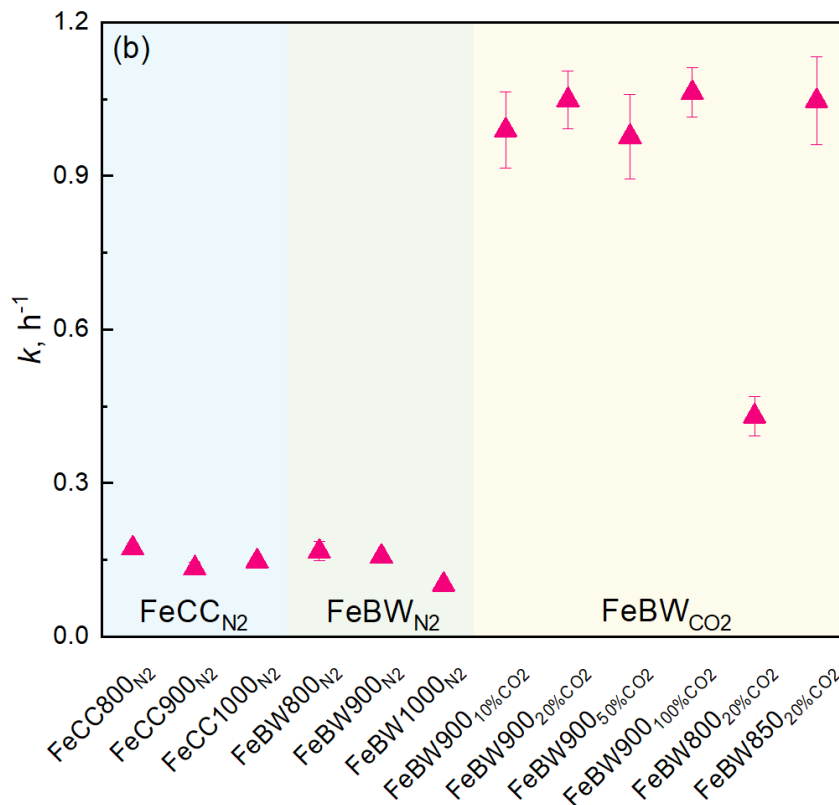
processen ved at anvende bøgetræflis (istedet for bøgetrækul), imprægnerer dette med jern(III)klorid +/- urea fulgt af pyrolyse. For at forbedre jern(III) reduktionen ved lavere pyrolysetemperatur, blev det forsøgt at tilsætte CO₂ til pyrolyseatmosfæren – i stedet for alene at anvende N₂ som pyrolysegas. Det er kendt at CO₂ øger produktionen af reducerende gasser (primært kulmonoxid og brint), og dermed øges mængden af Fe⁰. Derfor blev der også undersøgt pyrolysetemperaturer ned til 800 °C. CO₂ i pyrolysegassen kan endvidere øge biokullets reaktivitet gennem øgning af dets specifikke overfladeareal, øgning af porøsiteten, og øgning af antallet af reaktive grupper i biokullet. Dette kaldes aktivering.

Tilførsel af CO₂ til pyrolyseatmosfæren forårsager en markant øgning af indholdet af Fe⁰ i biokul-Fe⁰, med maksimal-indhold på op til 12 vægt% Fe⁰. Øgning af Fe⁰ indholdet skyldes i et vist omfang at biokul-udbyttet er mindre, d.v.s. at CO₂ atmosfæren fører til øget "afbrænding" af kulstof-materialet under pyrolysen. Det bedste materiale i form af udbyttet, Fe⁰ indhold og høj reaktivitet blev fundet at være en biokul-Fe⁰ hvor pyrolyseatmosfæren var 10 % CO₂; 90 % N₂.

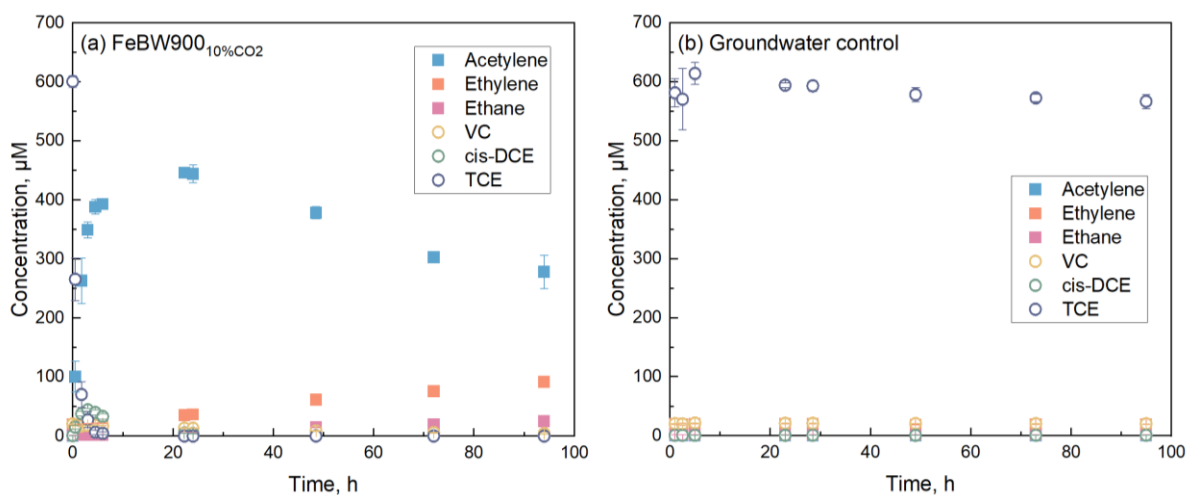
2.5 Reaktivitetsforsøg med CO₂-aktiveret biokul-Fe⁰

Reaktiviteten øges markant, når der sættes CO₂ til pyrolyseatmosfæren som det ses af hastighedskonstanterne for TCE-fjernelse (**Figur 2.5**). Således øges hastigheden af TCE-fjernelse med mindst en faktor 5, når der anvendes CO₂ i pyrolyseatmosfæren. Den øgede reaktivitet skyldes to forhold: i) at der er mere Fe⁰ i materialet, og ii) at biokullet er aktiveret, hvilket gør det mere reaktivt grundet øget aktivitet af reaktive grupper i biokullet. Af de undersøgte CO₂-aktiverede biokul blev et produkt fremstillet ud fra bøgeflis imprægneret med jern(III)klorid og urea og pyrolyseret i en 10 % CO₂ atmosfære ved 900 °C fundet at have en optimal balance mellem indhold af Fe⁰, udbytte og reaktivitet. Reaktiviteten af dette materiale testet i Grindsted grundvandsmatrice (se kapitel 3) fremgår af **Figur 2.6**. Reaktiviteten i grundvandet er ligeså stor som reaktiviteten i laboratorie-vandsystemet (ionbyttet vand). Det ses også, at TCE og andre klorerede ethener inkl. VC hurtigt fjernes fra vandet ved sorption og nedbrydning, og at dannelsen af acetylen er meget hurtig, d.v.s. at de klorerede ethener hurtigt reduceres og dekloreres. Med tiden reduceres noget af acetylenen videre til ethen og ethan - som også tidligere nævnt for biokul-Fe⁰ fremstillet ud fra bøgetræ-biokul (**Figur 2.3**). De øvrige opløste stoffer inkl. et stort antal organiske forureningsstoffer i grundvandet nedsætter tilsyneladende ikke hastigheden af sorption og nedbrydning af TCE eller øvrige klorerede ethener. D.v.s. at biokul-Fe⁰ har en høj grad af specificitet for reaktion med klorerede opløsningsmidler, hvilket er en stor fordel.

Konklusionen fra arbejdet med fremstilling af CO₂-aktiveret biokul-Fe⁰ er, at produktionen af biokul-Fe⁰ kan forsimples og forbedres ved at anvende bøgeflis, berige det med jern(III)klorid og evt. andre stoffer (urea) og derefter engangs-pyrolysere det i en blandet N₂-CO₂ atmosfære ved 900 °C. Dette materiale har dels et højere indhold af Fe⁰ og en betydeligt højere reaktivitet end biokul-Fe⁰ fremstillet i en ren N₂ atmosfære. Dette optimerede materiale er derfor blevet anvendt i de efterfølgende kolonne-forsøg.



Figur 2.5. Første-ordens hastighedskonstanten for fjernelse af TCE fra opløsning for en række forskellige biokul-Fe⁰ materialer baseret på enten bøgetræ-biokul ("CC") eller fremstillet ud fra bøgeflis tilført jern(III) og pyrolyseret ved forskellige temperaturer (800 - 1000 °C) i enten ren N₂ atmosfære (FeCC_{N₂}, FeBW_{N₂}) eller en blandet N₂:CO₂ atmosfære (FeBW_{CO₂}). Andelen af CO₂ i pyrolysegassen samt pyrolysetemperatur fremgår af materialenavnet, eksempelvis FeBW900_{10%CO₂} er en biokul-Fe⁰ fremstillet ud fra bøgeflis ved 900 °C og en pyrolyseatmosfære på 10 % CO₂: 90 % N₂. 5 g/L biokul-Fe⁰, og start TCE koncentration på 600 μM, stuetemperatur. Standard-afvigelse vist ved usikkerhedsbjælker. Figur fra Zhao et al. (2026a).



Figur 2.6. Hastigheden af fjernelse af TCE i Grindsted grundvandsmatrice (kapitel 3) ved brug af CO₂-aktiveret biokul-Fe⁰ fremstillet ved engangspyrolyse af bøgeflis i 10 % CO₂ atmosfære ("FeBW900_{10%CO₂}") (a) sammenlignet med kontrol uden tilsat biokul-Fe⁰ (b). 5 g/L biokul-Fe⁰, TCE

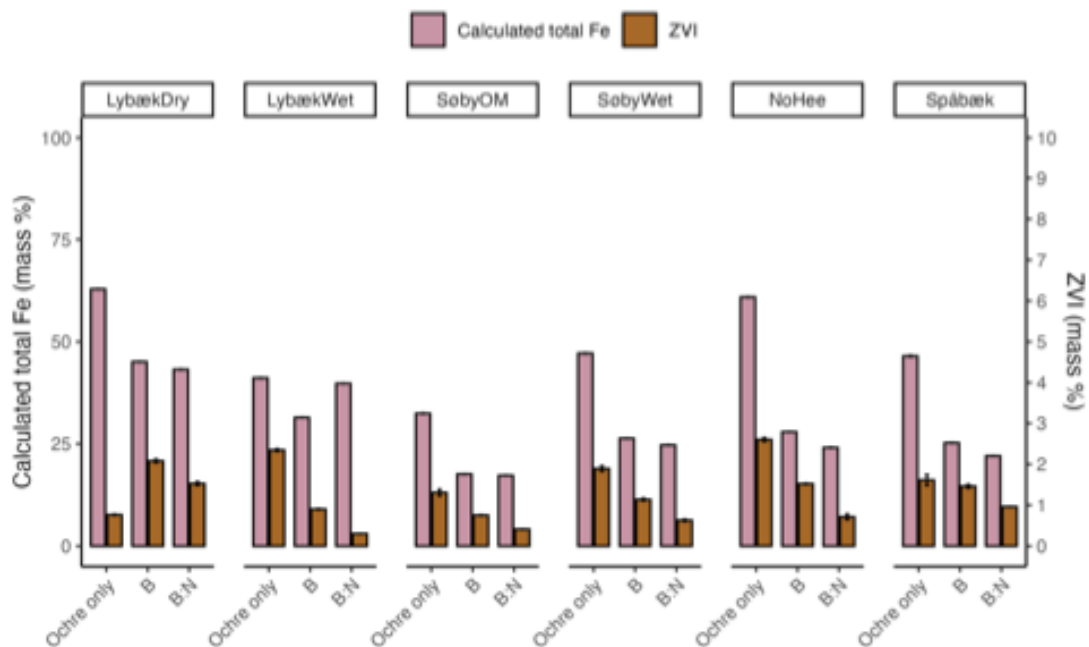
startkoncentration på 600 μM , stuetemperatur. Standard-afvigelse vist ved usikkerhedsbjælker. Figur fra Zhao et al. (2026a).

2.6 Fremstilling af biokul- Fe^0 ud fra piller

I stedet for at anvende træflis som udgangsmateriale, kan der anvendes piller af biomasse iblandet jern - som derefter pyrolyseres. Industriel håndtering af biomasse der skal pyrolyseres, foregår typisk i form af piller, idet biomassen er langt mere komprimeret og transporten dermed billigere. Desuden nedbringes støvproblemer. I Biowall projektet blev der gennemført et speciale, hvor piller blev fremstillet af træflis med tilsat okker (og urea) og derefter pyrolyseret. Okker produceres i større mængder på vandværker (iltning af jern), og i okker-fældningsanlæg, f.eks. ved behandling af drænvand fra marker, hvor jorden indeholder store mængder jern (udbredt i Vestjylland) eller i områder hvor der har været minedrift, f.eks. brunkulsminerne ved Herning. Okker-materialet anses oftest som et spildprodukt, som typisk lægges i deponi. Hvis okkerproduktet er tilstrækkelig rent (for tungmetaller) kan det anvendes i fremstilling af biokul- Fe^0 . I specialet blev biokul-piller fremstillet ud fra træflis og okker målt for indhold af Fe^0 samt fysisk stabilitet. Der blev anvendt en træpelleteringsmaskine til pille-fremstillingen.

Indledningsvis blev det undersøgt, om okker som jernkilde kan anvendes sammen med bøgetræflis (som anvendt i det øvrige arbejde i Biowall) og resultere i dannelse af Fe^0 . I dette indledende arbejde blev der ikke fremstillet piller. Der blev testet en række forskellige okker-kilder til blanding med træflis. Eksempel på resultat fremgår af **Figur 2.7**. Jernindholdet i piller fra ren okker kan være meget højt, op til 60 vægt%. Når okker blandes med bøgefliis falder naturligvis jern-indholdet, men er fortsat højt og op til 25 % for de meste jernrige okkerkilder, der blev anvendt. Det fremgår, at kun en mindre andel af jernet tilført med okker omdannes til Fe^0 ved pyrolyse, med maksimal Fe^0 indhold på ca 3 %. Årsagen til den lave grad af Fe^0 dannelse er endnu uafklaret, men kan skyldes, at jernet der er bundet i okker, er i en form, der ikke let reduceres under pyrolysen.

Reaktiviteten (testet med TCE) af biokul- Fe^0 fremstillet af bøgefliis behandlet med okker var imidlertid god og i samme størrelsesorden som reaktivitet af bøgefliis imprægneret med jernsalte, som beskrevet ovenfor. Så det Fe^0 der er dannet, har en god reaktivitet til trods for, at indholdet af Fe^0 er ringe, ihvertfald når udgangsmaterialet ikke er pelleteret.



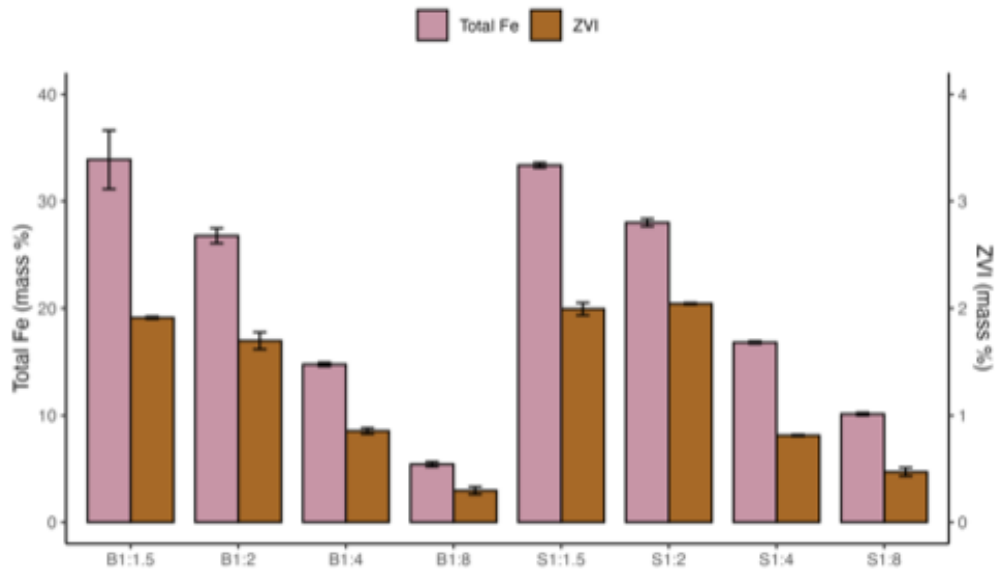
Figur 2.7. Total-indhold af jern (Fe) og Fe⁰ (ZVI) i piller fremstillet fra okker (ochre only), fra bølgeflis iblandet okker (2:1) (B) og yderligere iblandet urea (B:N) hvor der vægtmæssigt er iblandet lige så meget urea som bølgeflis. Navnene øverst henviser til forskellige okkerforekomster. Bemærk de to forskellige skalaer for total jern-indhold (venstre akse) og indhold af Fe⁰ (højre akse). Standardafvigelser er givet ved usikkerhedsbjælker. Fra Madsen (2025).

Herefter blev der fremstillet piller af bølgeflis eller granflis blandet med okker i forskellige blandingsforhold efterfulgt af pyrolyse ved 1000 °C. Ved pillefremstillingen sønderdeles flisstrukturen i pelleteringsmaskinen. Jernindholdet fremgår af **Figur 2.8**. Resultatet er i overensstemmelse med resultatet fra for-forsøget, hvor der ikke blev fremstillet piller. D.v.s. et højt jern-indhold, men en ringe andel omdannes til Fe⁰. Med stigende total-jernindhold dannes mere Fe⁰. Resultatet for bøg og gran er stort set det samme. Den fysiske stabilitet af biokuls-pillerne er god (**Figur 2.9**), hvor kun en ringe andel af biokullet danner en fin fraktion, når pillerne rystes tørt eller vådt. Stabiliteten falder lidt, når jernindholdet øges. Den fysiske stabilitet er vigtig for biokullets anvendelse i en reaktiv væg eller et filter, da biokullene skal kunne modstå tryk, flow og slitage (**Figur 2.9**).

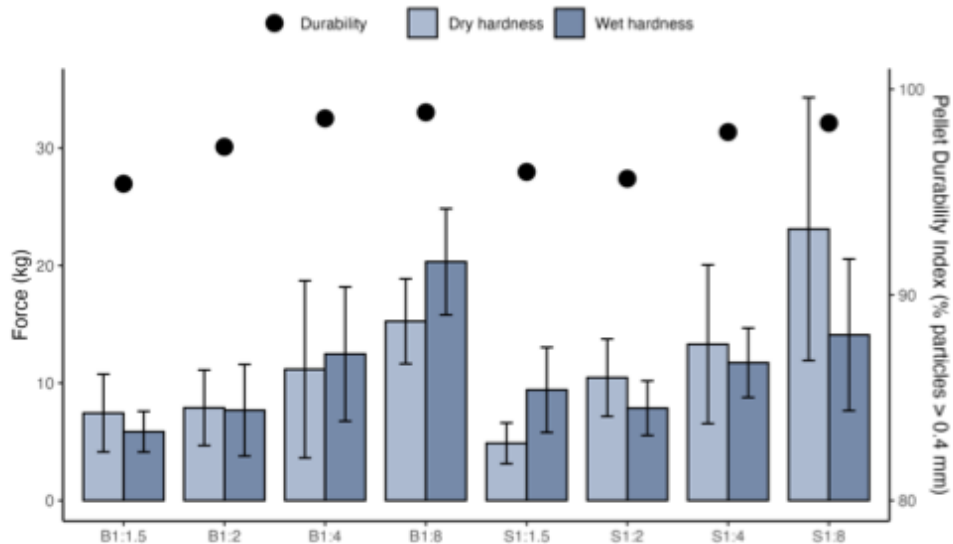
Reaktiviteten af biokuls-pillerne er derimod ringe (**Figur 2.10**), hvor der i bedste fald nedbrydes 20 % TCE efter reaktion i 72 timer. Reaktiviteten er dermed langt dårligere for biokul fremstillet fra piller end for flis blandet med okker. Årsagen er ukendt, men skyldes formentlig en for dårlig tilgængelighed af Fe⁰ i pillerne, herunder en for ringe porøsitet. Det positive er, at pillerne er stabile og dermed kan anvendes som filtermateriale eller i en reaktiv væg. Det andet positive er, at sorptionen af TCE til pillerne er god.

Arbejdet med okker viser, at det kan anvendes som jernkilde. Der skal imidlertid findes en forklaring på, hvorfor kun en mindre del af jern i okkeret omdannes til Fe⁰. Endvidere kan konkluderes, at der kan fremstilles fysisk stabile biokul-piller fra træflis (løv- eller

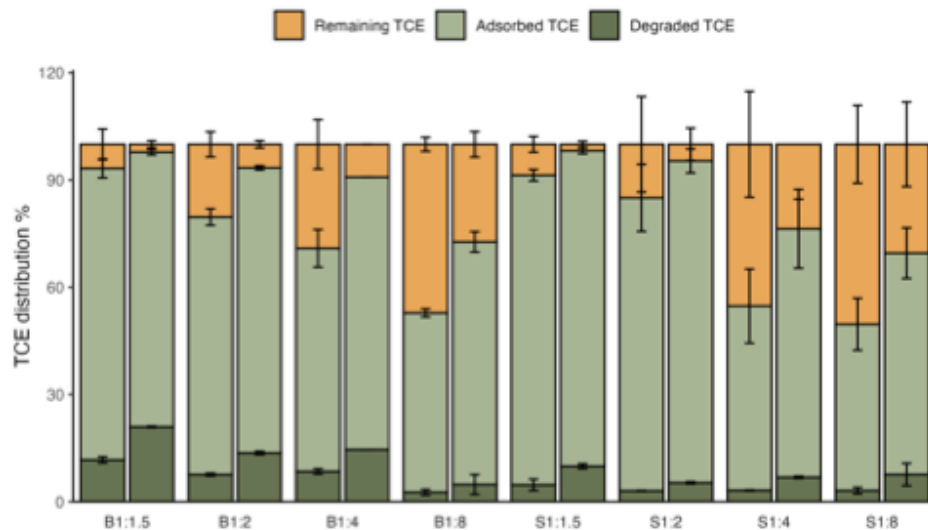
nåletræ) der blandes med okker. Reaktiviteten er for ringe, og der skal udvikles videre på pelleteringsteknik for at øge reaktiviteten.



Figur 2.8. Total-jern (Fe) og Fe⁰ (ZVI) i biokul-Fe⁰ piller fremstillet fra bøgflis (B) eller granflis (S) blandet med Søby okker i forskellige blandingsforhold (eksempelvis betyder 1:4 én del okker blandet med 4 dele flis) og pelleteret (6 mm) før pyrolyse ved 1000 °C. Bemærk to forskellige skalaer for jernindhold. Standardafvigelser repræsenteret ved usikkerhedsbjælker. Fra Madsen (2025).



Figur 2.9. Stabilitet af biokul-Fe⁰ piller fremstillet fra bøgflis (B) eller granflis (S) blandet med Søby okker og derefter pyrolyseret ved 1000 °C. Stabiliteten er målt ved at bestemme fraktionen der forbliver > 0,4 mm efter rystning (15 rpm) i 5 timer, enten tørt eller vådt. "Force" ("Durability") er målt separat, og angiver trykket, som pillerne kan modstå før de sønderdeles. Forklaring af materiale-blandinger/navne fremgår af figurforklaring til **Figur 2.8**. Standardafvigelser vist med usikkerhedsbjælker. Fra Madsen (2025).



Figur 2.10. Test af reaktivitet af biokul-Fe⁰ baseret på piller fremstillet fra bøgeflis (B) eller granflis (S) blandet med okker i forskellige blandingsforhold (se forklaring til **Figur 2.8**). Første søjle for et givet materiale viser omdannelse efter 24 timer, mens anden søjle er omdannelse efter 72 timer (TCE startkoncentration 600 µM, 5 g/L biokul-Fe⁰). Standardafvigelse repræsenteret med usikkerhedsbjælker. Fra Madsen (2025).

2.7 Fremstilling af biokul-Fe⁰ - konklusion

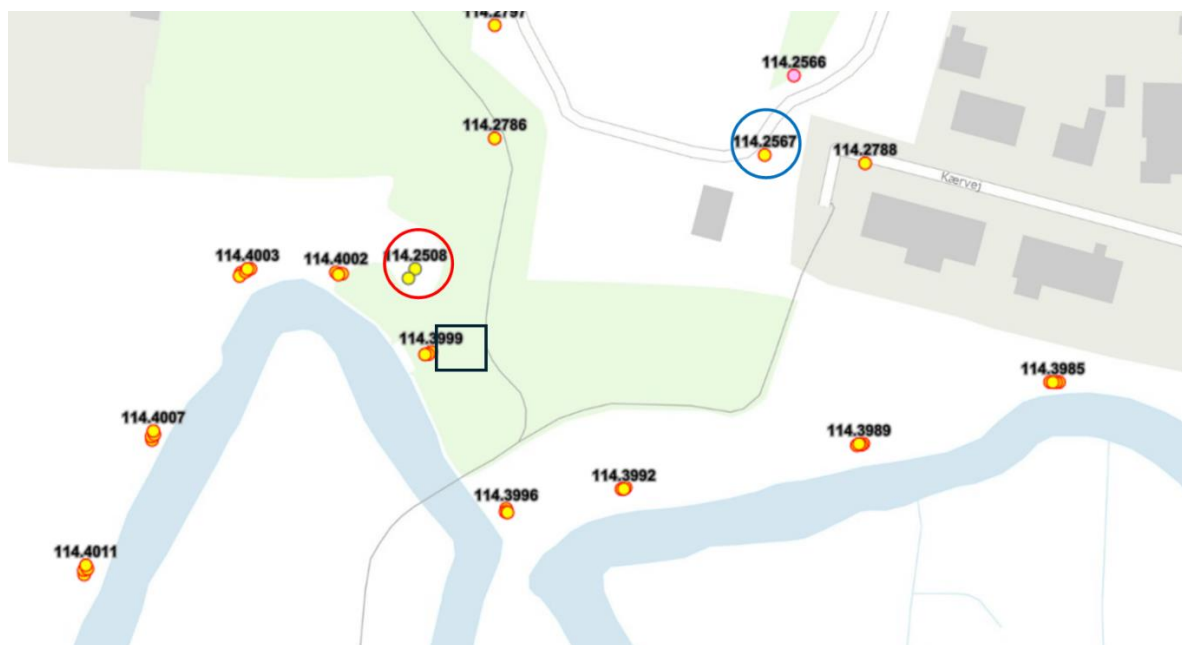
Denne første del af projektet har vist, at der kan fremstilles biokul-Fe⁰ både ved at benytte biokul og træbiomasse der beriges med jern(III)klorid (og urea) før pyrolyse. Sidstnævnte tilgang hvor der ikke udføres dobbeltpyrolyse (først biokul, dernæst biokul imprægneret med jern(III)klorid er dog langt at foretrække da der kun skal gennemføres en pyrolyseoperation. Indholdet af Fe⁰ samt reaktiviteten kan øges ved at benytte en pyrolyseatmosfære der indeholder en vis mængde CO₂. I dette arbejde har en pyrolyse-atmosfære med 10 % CO₂: 90 % N₂ samt en pyrolysetemperatur på 900 °C vist sig optimalt for fremstilling af en høj-reaktiv biokul-Fe⁰, der kan reducere de klorerede ethener. Denne biokul-Fe⁰ er udvalgt til de efterfølgende søjleforsøg.

Et første arbejde omkring fremstilling af biokul-Fe⁰ baseret på træflis iblandet okker (fra okkerfældningsbassiner) har vist, at der kan fremstilles jern-rige biokul, at biokullene er fysisk stabile, men at indholdet af Fe⁰ og dermed reaktiviteten m.h.t. reduktion af klorerede ethener relativt lav. Okker-biomasse pille-teknologien er interessant og med et betydeligt potentiale, men kræver yderligere udvikling.

3. Prøvetagning af vand og sediment

3.1 Grindsted feltet

I forbindelse med projektet er der udtaget grundvand af fem omgange til: de indledende rysteforsøg (uge 25, 2023), indledende kolonneforsøg (uge 21, 2024), kolonneforsøg med dansand (uge 38 og 42, 2024) og kolonneforsøg med sediment fra det øvre grundvandsmagasin (uge 7, 2025). I forbindelse med de sidste kolonneforsøg er der også udtaget sedimentkerner (uge 38, 2024). I **Figur 3.1** ses en oversigt over de forskellige prøvetagningsboringer, samt lokaliteten for kerneudtagelse.



Figur 3.1. Oversigtskort over området ved Grindsted Å med markering af boringer anvendt til prøvetagning og område for udtagelse af sedimentkerner fra det øvre grundvandsmagasin. Prøverne til de indledende kolonneforsøg er taget fra boring 114.2508 (rød cirkel), mens prøverne til rysteforsøg og de endelige kolonneforsøg er taget fra boring 114.2567 (blå cirkel). Sediment-kernerne til de endelige kolonneforsøg er taget i et område ved boring 114.3999 (sort firkant).

3.2 Prøvetagning

Til de indledende forsøg blev der udtaget vand i glasflasker (1-10 L). Det er kun de mindste flasker (1 L) der er tryksikrede, hvilket viste sig at være en udfordring, da mange af de større flasker sprang under transporten tilbage til DTU/KU. Da der var behov for store vandmængder til de endelige kolonneforsøg (>200L), blev der i stedet anvendt 50 L ståltanke. Tankene har tidligere været anvendt af DTU til anaerobe injektionsforsøg (Rügge et al. , 1999). I forbindelse med, at der blev skiftet til at anvende ståltanke, var det også nødvendigt at skifte fra boring 114.2508 (filtersat i 5,5-6,5 m u.t.) til filter 2 (filtersat i 8-10 m u.t.) i boring 114.2567. Dette skyldes, et behov for at kunne parkere feltbilen umiddelbart ved boringen, da de fyldte ståltanke var tunge at håndtere. Ståltankene kan ses på **Figur 3.2**.

Prøvetagning af grundvandet foregik vha. en MP1 pumpe. Der blev renpumpet ca. 160 L til stabile grundvandsparametre (pH, temperatur, ilt og ledningsevne) i forbindelse med prøvetagningen. Umiddelbart før prøvetagning blev flaskerne/ståltankene flushet med nitrogen for bedst muligt at bevare de anaerobe forhold. Flasker/tanke blev fyldt med overløb for at undgå headspace. Ved hjemkomst fra felten blev flaskerne/tankene opbevaret på køl (5 °C), indtil de blev anvendt til kolonneforsøgene. Vand fra ståltankene blev overført til såkaldte Tedlar-poser ved brug af en peristaltisk pumpe koblet til bunden af tankene og med samtidigt flush af N₂ i toppen af tankene. Tedlar-poserne var inden påfyldning flushet med N₂.



Figur 3.2. Venstre) Ståltankene anvendt til grundvandsprøvetagning; midt) Tedlarposerne hvortil grundvand blev overført, og som fungerede som indløb til kolonneforsøgene; højre) forseglende kerneprøver med sediment.

Kernerne med sediment blev udtaget med DTUs Geoprobe (54 DT Model) i 2 tommer PVC linere. Kernerne blev udtaget i området ved boring 114.3999 pga. placering i forureningsfanen og det gode kendskab til dette område fra tidligere arbejde (Lemaire et al. 2024, Ottosen et al. 2020). Grundvandet i området har betydelige koncentrationer af både VC, sulfonamider og barbiturater med mulighed for en forureningsfanen repræsentativ mikrobiel sammensætning. Der blev under feltarbejdet udtaget i alt seks kerner i dybden 4-7 m u.t., hvor der forventes at være anaerobe forhold. Kernerne blev lukket i enderne umiddelbart efter udtagningen, hvorefter de blev forsejlet (svejset i felten) i en alupose, der blev flushet med nitrogen for bedst muligt at bevare de anaerobe forhold (**Figur 3.2**). Kerner blev opbevaret på køl i 5-6 måneder, indtil de blev anvendt i kolonneforsøgene. Perioden er længere end det oprindeligt var planen at opbevare dem, hvilken kan have haft betydning for de mikrobielle processer i kolonneforsøgene. Ved opbevaring af kernerne kan de (geo)kemiske forhold ændre sig og ved mangel på næringsstoffer, elektronmodtagere og/eller donor kan der opstå en dvaletilstand. Dermed skal mikroorganismene ved opstilling af søljeforsøgene og tilførsel af grundvand tilpasse sig nye forhold, hvilket typisk resulterer i en tilpasningsfase (også kaldet "lag phase") uden mikrobiel vækst. Først når der tilføres nyt substrat med frisk grundvand kan mikroorganismene igen vokse og dermed igen resultere i nedbrydningsprocesser.

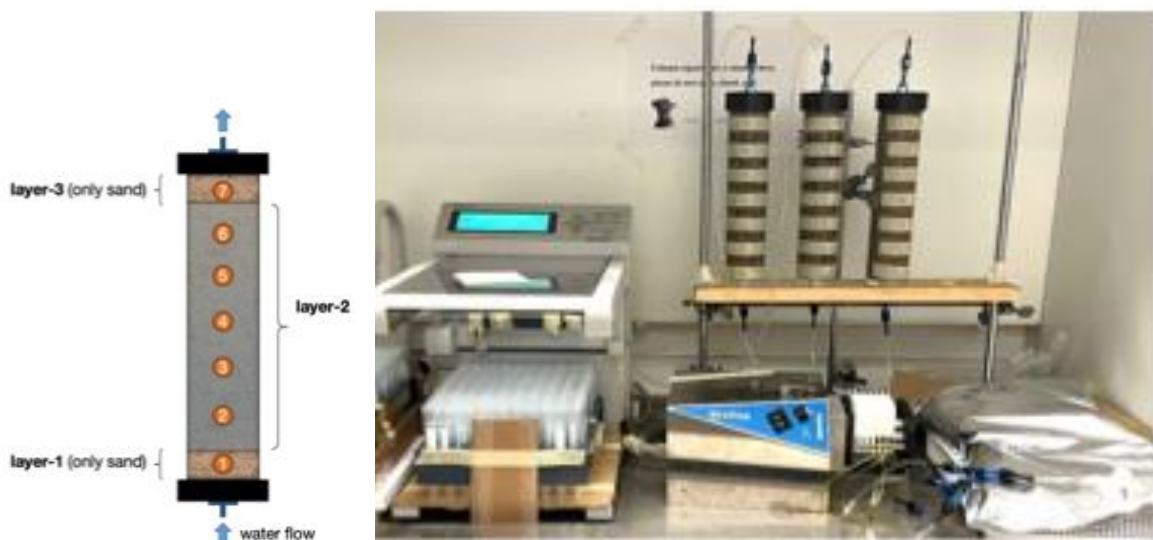
Grundet dimensioner af kernerne og det nødvendige udstyr til opskæring af dem var det ikke muligt at udføre opskæringen i den anaerobe boks. I forbindelse med pakning af kolonnerne med sediment blev kernerne derfor først opskåret og halveret i laboratoriet,

hvorefter de blev overført til den anaerobe boks. Opskæringen foregik i samme laboratorie som den anaerobe boks og processen blev udført så hurtigt som muligt. Den detaljerede beskrivelse af kolonne-opsætningen fremgår af bilag B3.

4. Kolonne-forsøg med biokul-Fe⁰ og Grindsted grundvand

4.1 Forsøgsopsætning

Der er udført kolonne-forsøg hvor biokul-Fe⁰ er blandet med sand (1,4-15 vægt procent biokul-Fe⁰), og Grindsted grundvand derefter passerer gennem kolonnerne (20-30 mL/time). Der blev benyttet den samme biokul-Fe⁰ i alle forsøg, d.v.s. CO₂-aktiveret biokul-Fe⁰ fra engangspyrolyse med tilsætning af 10 % CO₂ til pyrolysegassen. Grundvandet fødes fra Tedlar poser og pumpes med en peristaltisk pumpe gennem kolonnerne. Gennem måling af koncentration af forureningsstoffer og evt. nedbrydningsprodukter før og efter passage af kolonnen opnås indsigt i, hvorledes forureningsstofferne tilbageholdes og evt. nedbrydes på kolonnen. I projektet er det primære fokus på VC (kapitel 4), men der er også målt for sulfonamider og barbiturater (kapitel 5) i udvalgte prøver; disse to stofgrupper er dominerende blandt farmaceutiske stoffer i forureningsfanen. Der er også målt på jern(II) koncentrationen i ind- og udløb for at følge korrosionen af Fe⁰, og desuden pH. Der er anvendt kolonner, hvor det er muligt at prøvetage ikke blot ind- og udløb, men hvor der kan tages prøver i forskellige afstande fra indløbet langs kolonnen (**Figur 4.1**). Derved opnås data, der bidrager til forståelsen af de processer, der foregår på kolonnen. Den detaljerede beskrivelse af kolonne-opsætningen fremgår af bilag B3.



Figur 4.1. Udformning af kolonner og forsøgsopsætning. Kolonnerne (25 cm lange, 5 cm diameter) er udstyret med 7 prøvetagningsporte (septa), hvor prøvetagningsport 1 og 7 er placeret i de sandlag som indkapsler biokul-Fe⁰ sand materialet i kolonnerne. Til højre ses en opstilling med tre kolonner, en peristaltisk pumpe, reservoir med grundvand (Tedlar-pose) og fraktionsopsamler. Vandet pumpes ind fra bunden af søjlerne. Grafik og fotos fra Jinxin Zhao (2025).

4.2 Indledende forsøg med biokul-Fe⁰ og TCE

Der blev indledningsvist gennemført forsøg for at opnå indsigt i systemet inkl. koncentration af biokul-Fe⁰ og undersøge evt. behov for optimering. Ionbyttet vand tilsat TCE eller Grindsted grundvand blev pumpet fra 5 L glas-beholdere og passeret gennem serieforbundne 1 L glasflasker for at sikre at vandet der blev pumpet ind på søjlerne var iltfrit. Der blev anvendt nitrogen gas, der var rensat for spor af ilt (vaskeflasker med sulfid og jern(II)hydroxid) som gas "tæppe" ovenover opløsningerne for at hindre tilgang af ilt, idet dette er en forudsætning for at der kan opnås pålidelige data. I de indledende forsøg blev der først anvendt ionbyttet vand tilsat TCE, 15 % (vægt) biokul-Fe⁰ og en flowrate på ca. 20 mL/time. Grundet en meget effektiv nedbrydning af TCE blev der udført yderligere indledende forsøg med lavere biokul-Fe⁰ indhold (0,4-1,4 vægt%) og en højere flowrate på ca. 35 mL/time for at sikre gennembrud indenfor en realistisk tidshorisont. Disse indledende forsøg viste at såvel TCE som VC fjernes 100 % på søjlerne op til det maksimale antal porevolumener (PV) der blev anvendt i forsøget (ca. 50 PV) ved et biokul-Fe⁰ indhold på 1,4 vægt%, og at TCE nedbrydes til acetylen og VC til ethen (og ethan) som også fundet i rysteforsøg. Det blev fundet, at der i det efterfølgende hovedforsøg bør anvendes 10 g biokul-Fe⁰ iblandet sand for hver kolonne (svarende til 1,4 vægt%) for at opnå VC gennembrud indenfor en driftstid på ca. 2 måneder. Der var problemer med iltning af grundvandet (udfældning af jern(III)oxider) både i glas-reservoirer og efterfølgende i forsøgsopstillingen, ligesom tab af VC samt skift af reservoirer gav anledning til abrupte skift i indløbskoncentrationer. Det blev derfor besluttet at anvende en anden prøvetagningsmetode i Grindsted med prøvetagning i ståltanke i stedet for glasflasker (se kapitel 3) og at anvende 10 L Tedlar folie-posere som reservoirer i kolonne-forsøgsopstillingen. Test af folieposerne viste, at disse gav konstante indløbskoncentrationer af såvel VC samt jern(II), og at der derfor ikke er nogen iltning eller gaslækage fra indløbet. Med disse optimeringer var grundlaget tilvejebragt for hovedforsøget.

4.3 Resultater fra hovedforsøg

Hovedforsøget blev gennemført i to etaper:

- A. To kolonner med sand (filtersand), den ene iblandet biokul-Fe⁰ (C3), den anden en kontrolkolonne med udelukkende sand (C1)
- B. To kolonner med sediment (Grindsted grundvandsmagasin), den ene iblandet biokul-Fe⁰ (C6), den anden som kontrolkolonne kun med sediment (C5).

Desuden blev der kørt en sand-kolonne iblandet biokul (uden Fe⁰) for at undersøge sorptionen til biokul og en sand-kolonne der blev kørt med ionbyttet vand for at undersøge jernkorrosion; disse to forsøg kompletterer forsøgene udført i etape A. Kolonnerne blev kørt indtil gennembrud af VC, ca. 2 - 3 måneder. I det følgende vises resultater for sand- og sedimentkolonner separat.

For samtlige søjler blev der først udført gennembruds-forsøg med et ikke-reaktivt sporstof (kaliumbromid) for at bestemme porevolumen af søjlerne, for at sikre at der ikke er præferentiel flow på søjlerne og for at få indsigt med vandudskiftningshastigheder i evt. små porer i biokul-Fe⁰ (se bilag B3).

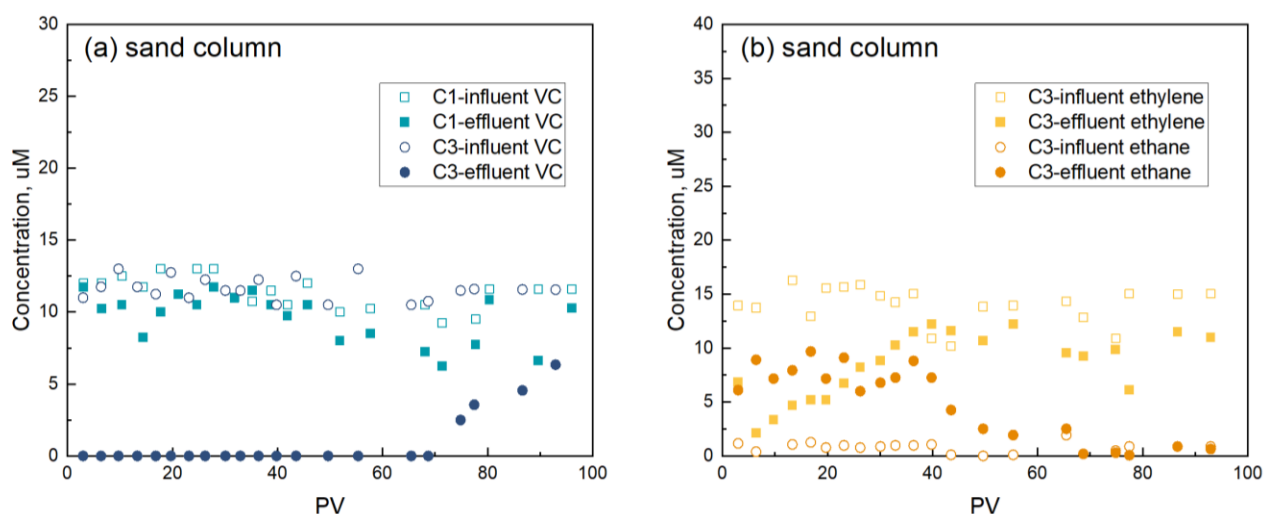
Gennembrudsforsøgene med det ikke-reaktive sporstof er i øvrigt blevet anvendt for parameterisering af transportmodellen, der er anvendt til beskrivelse af datasættet (se

kap. 4.4). Porøsiteten af kolonnerne blev bestemt ud fra gennembrudsforsøg med ikke-reaktivt sporstof og ligger typisk på mellem 0,35 og 0,45, højst for kolonnerne med sand og biokul. Porøsiteten er blevet anvendt til bestemmelse af passeret vandvolumen i enheder af porevolumen.

I det følgende vises udvalgte resultater fra forsøgene med fokus på koncentrationer i vandet efter passage af søjlerne (port 7). Den komplette dataserie fremgår af Zhao et al. (2026b).

4.3.1 Sand-kolonner (etape A)

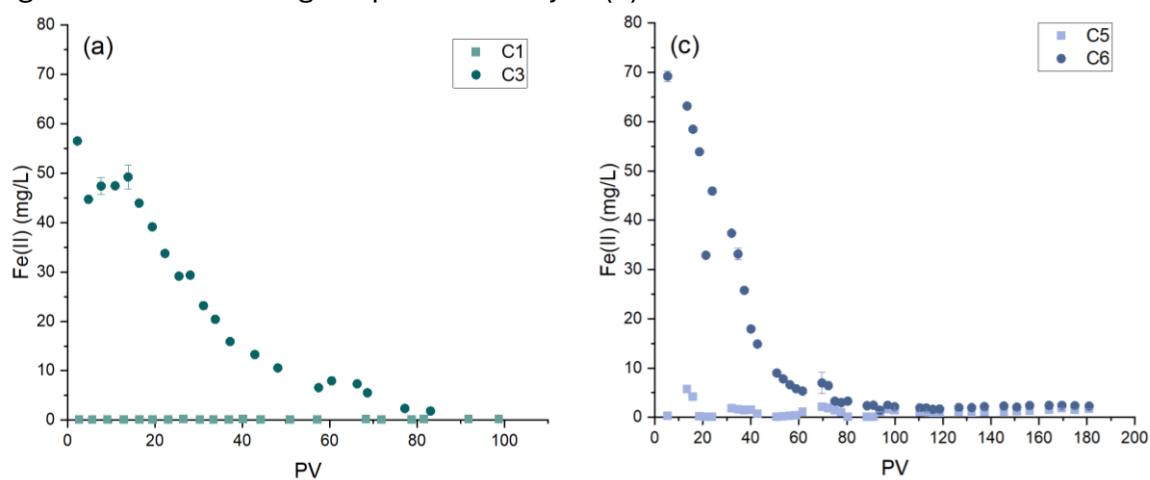
Ind- og udløbskoncentrationer af VC fremgår af **Figur 4.2 (a)**. I kontrolsøjlen (C1) kun med filtersand og i indløbet til kolonnen iblandet biokul-Fe⁰ (C3-influent) er VC koncentrationen nogenlunde konstant med en gennemsnitkoncentration omkring 10 µM. Udløbet fra biokul-Fe⁰ kolonnen (C3-effluent) indeholder derimod ikke målbart VC de første 60 porevolumener, hvilket viser, at VC er blevet helt tilbageholdt eller nedbrudt på søjlen (C3) for de første 60 porevolumener. Når VC nedbrydes dannes ethen; ethen kan reduceres videre til ethan, som ikke findes naturligt i grundvandet. Summen af ethen + ethan koncentrationer fremgår af **Figur 4.2 (b)**. Grindsted grundvandet indeholder allerede betydelige ethen koncentrationer, og der er derfor en ret høj baggrundskoncentration heraf, ca. 30 µM. I udløbet fra biokul-Fe⁰ søjlen (C3-effluent) er ethen+ethan koncentrationen højere (ca. 5 µM) end i kontrolsøjlen (data ikke vist), så længe der er effektiv VC fjernelse i søjlen. Dette viser, at noget VC er nedbrudt og omdannet til ethen og ethan. Ethan-dannelse kan være betydelig. Således viste prøvetagning fra andre porte på søjlen - eksempelvis portene 3 - 6 - koncentrationer af ethan højere end 10 µM, samtidigt med at ethen-koncentrationen var betydeligt reduceret. Dette gælder især for de første 40 porevolumener (Zhao et al. 2026b). D.v.s. at ethen-reduktion til ethan med Fe⁰ kan være betydelig.



Figur 4.2. Ind- og udløbskoncentrationer (influent og effluent) af VC (a) og ethen+ethan (b) i kolonne forsøg med Grindsted grundvand. Kolonne C1 er en kontrolkolonne (sand uden biokul-Fe⁰), mens kolonne C3 er sand iblandet 1,4 vægt% biokul-Fe⁰. Mindre variationer af VC

koncentrationen i indløbet i de to kolonner skyldes udskiftning/påfyldning af reservoir (Tedlar folieposer) med varierende VC koncentration. Resultater fra Zhao et al. (2026b).

Udløbets pH var relativt stabilt startende med 6,5 og svagt faldende med tiden til ca. 6 ved forsøgets afslutning. Udløbets koncentration af jern(II) fremgår af **Figur 4.3** (a). Koncentrationen af jern(II) er højt i starten af forsøget med koncentration på ca. 60 mg/L. Koncentrationen falder støt med øget antal porevolumener for at falde til næsten nul ved 80 porevolumener. Interessant er der næsten sammenfald mellem tidspunktet for gennembrud af VC og tidspunktet hvor jern(II) i udløbet falder til nul.



Figur 4.3. Udløbskoncentration af jern(II) i kolonneforsøg med Grindsted grundvand og sand iblandet biokul-Fe⁰ (C3) og sediment iblandet biokul-Fe⁰ (C6), mens C1 og C5 repræsenterer kontrolkolonner med henholdsvis sand og sediment uden iblandet biokul-Fe⁰.

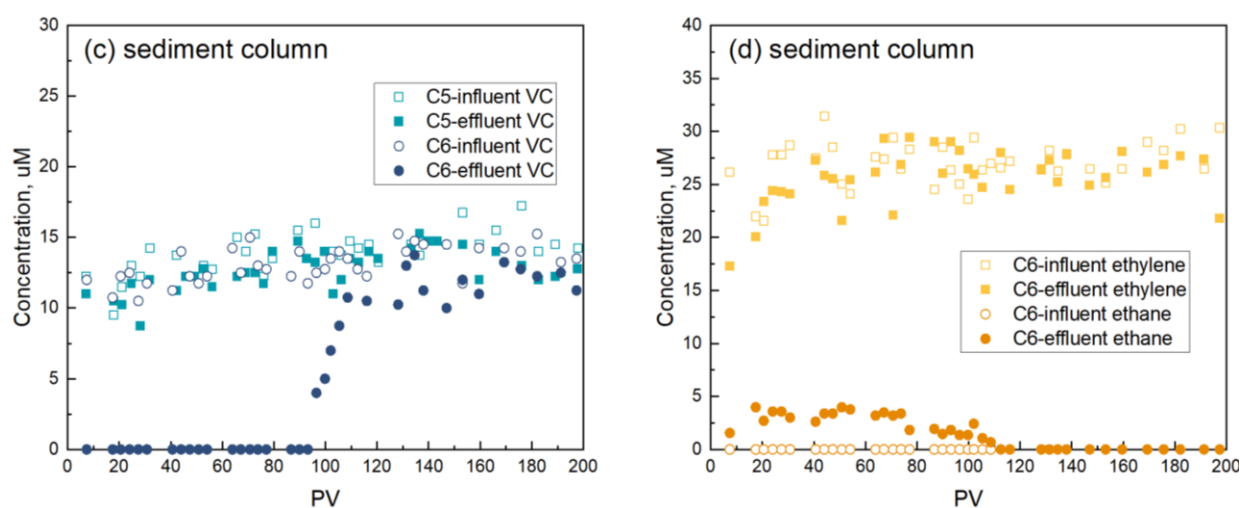
Jern(II)-koncentrationen i udløbet fra sand-biokul-Fe⁰ søjlen er meget højere end jern(II)-koncentrationen i kontrolforsøget med kun sand, og viser således at jern(II) kommer fra Fe⁰ i biokul-Fe⁰. Reduktionen af VC (og ethen) med Fe⁰ resulterer i dannelse af jern(II). Beregninger viser imidlertid, at denne reaktion kun giver anledning til ca. 10 % af den dannede mængde jern(II). Derfor er årsagen til den høje jern(II) koncentration en anden end nedbrydning af VC og ethen. Supplerende forsøg viste at den høje jern(II) koncentration skyldes korrosion af Fe⁰ i Grindsted vandet. Ikke mindst det høje tryk af CO₂ (aggressiv kulsyre) i grundvandet stimulerer korrosionen. Ud fra den akkumulerede mængde jern(II) der er frigivet for søjlerne kan det beregnes at 80 - 90 % af Fe⁰ i søjlerne er blevet brugt.

4.3.2 Sediment-kolonner (etape B)

Resultaterne fra sedimentkolonnerne ligner resultaterne fra sandkolonnerne. I kontrolsøjlen (C5) kun med sediment og i indløbet til kolonnen iblandet biokul-Fe⁰ (C6-influent) er VC koncentrationen nogenlunde konstant. Søjlerne med biokul-Fe⁰ fjerner alt VC ind til passage af ca. 95 porevolumener vand (C6-effluent), hvorefter der er gennembrud af VC (**Figur 4.4**). Der er ingen målbar fjernelse af VC på kontrol-kolonnerne med sediment uden biokul-Fe⁰ (Zhao et al. 2026b). For nedbrydningsprodukternes vedkommende er der ingen markant stigning i ethen+ethan for biokul-Fe⁰ kolonnen i sammenligning med kontrollen (data ikke vist, se Zhao et al. (2026b)). Der er anvendt et

nyt parti grundvand til sedimentkolonnerne (jf. kap. 3), og dette indeholder højere ethen-koncentrationer, end det grundvand der blev benyttet for sandkolonnerne. Det betyder, at der er en højere "baggrund" af ethen, og det derfor også er vanskeligere at observere en mindre øgning (nogle få μM) af koncentrationen. Det bemærkes, at der dannes ethan i søjlerne, så længe der også er effektiv fjernelse af VC samt frigivelse af jern(II). Ethan kan som beskrevet ovenfor dannes såvel fra reduktion af VC som fra reduktion af ethen.

Der genereres høje koncentrationer af jern(II) i biokul-sedimentkolonnen som for biokul- Fe^0 sandkolonnerne (**Figur 4.3** (c), kolonne C6), og igen falder koncentrationerne over tid, indtil det når næsten nul efter ca. 90 porevolumener.



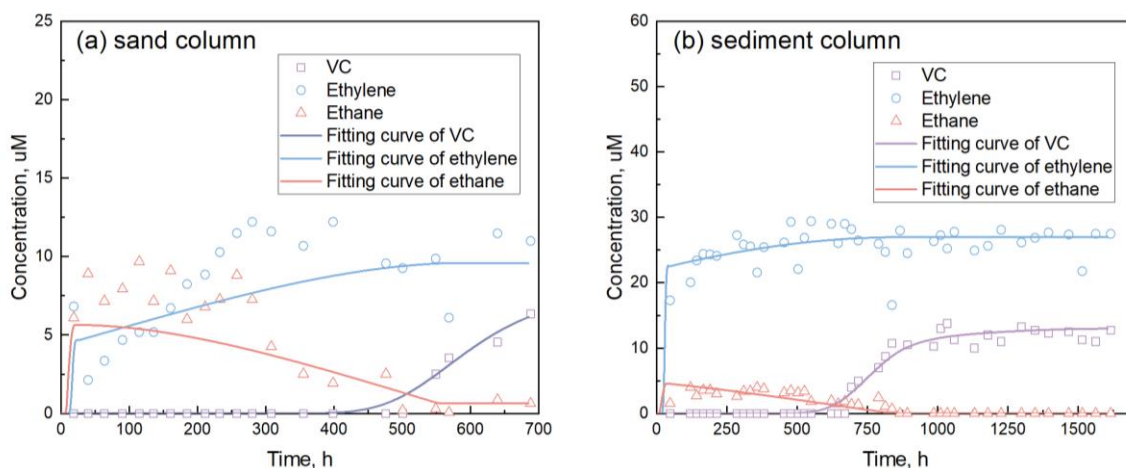
Figur 4.4. Indløbs- og udløbskoncentrationer af VC (venstre, c) og ethen og ethan (højre, d) i sediment kolonneforsøg med Grindsted grundvand. Kolonne C5 er sediment kontrol (sediment uden biokul- Fe^0), mens kolonne C6 er sediment iblandet 1,4 vægt% biokul- Fe^0 . Fra Zhao et al. (2026b).

Samlet set viser søjleforsøgene en effektiv tilbageholdelse af VC på biokul- Fe^0 søjlerne. Forskelle i gennembrud for VC mellem sand- og sediment-søjlerne kan skyldes forskelle i pakning og evt. forskelle i reaktivitet af biokul- Fe^0 ved tilstedeværelse af sand/sediment med forskellig partikelstørrelse. Den høje ethen-baggrund i sediment-søjlerne gør det vanskeligt at kvantificere reduktionsprodukter, og dermed hvor meget VC der nedbrydes ved reduktion, og hvor meget der fjernes alene som følge af adsorption. Der er et markant sammenfald af gennembrud af VC, ophør af produktion af ethan og ophør af udledning af $\text{Fe}(\text{II})$ fra søjlerne. Umiddelbart giver sidstnævnte udtryk for, at der ikke er yderligere Fe^0 i søjlerne, og dermed for at VC reduktion har en vigtig indflydelse på gennembruddet af VC.

4.4 Modellering af gennembrudskurver og fortolkning

Vand- og stoftransport på søjlerne blev modelleret med en 2D advektions-dispersions model i Comsol Multiphysics (se bilag B3 for detaljer) for at fortolke gennembrudskurver og bestemme sorptions- og nedbrydningsrater. Såvel nedbrydning af VC til ethen samt nedbrydning af ethen til ethan beskrives ved sekventielle første-ordens reaktioner, dog således at hastighedskonstanten reduceres proportionalt til nedgangen i udløbets $\text{Fe}(\text{II})$

koncentration (som udtryk for nedgangen i biokul-søjlernes indhold af Fe^0). Sorption af VC blev udtrykt ved en konstant lineær fordelingskoefficient (K_d). Automatisk optimering blev brugt for at fitte simulerede gennembrudskurver til målte værdier. Derfor blev, nedbrydningsrater (maksimale hastighedskonstanter) og sorptionskoefficienten af VC til biokul-sand/sediment blanding varieret indtil der blev fundet (ved brug af en least-squares optimeringsmetode) mindst mulig forskel mellem simulerede og målte VC, ethen, og ethan koncentrationer ved udløbet af kolonnerne.



Figur 4.5. Modelling af udløbskoncentrationer fra biokul- Fe^0 sand (venstre) og sediment (højre) kolonner med 2D advektions-dispersionsmodel. Hastighedskonstanterne for reduktion af henholdsvis VC og ethen er 0,183 og 0,168 h^{-1} for sandsøjlen, og 0,064 og 0,034 h^{-1} for sedimentsøjlen, mens K_d for VC for sand- og sediment-søjlerne er henholdsvis 26 L kg^{-1} og 35 L kg^{-1} . Figur fra Zhao et al. (2026b).

Resultaterne af modelleringen med optimerede K_d værdier og hastighedskonstanter er vist i **Figur 4.5**. Generelt er modellens fitning af data tilfredsstillende. Samtidigt indgår at der er en række forudsætninger, som ikke er fuldt verificerede, herunder hastighedskonstanternes proportionalitet med jern(II) koncentrationen i kolonneudløbet; K_d værdien for VC sorption er også en del højere end K_d værdier fundet ved rysteforsøgene. På baggrund af modelleringen estimeres sorptionen og nedbrydningen af VC at andrage henholdsvis omkring 60 - 90% og 10 - 40%. Størst nedbrydning af VC blev estimeret for sand-biokul- Fe^0 søjlerne, og mindst nedbrydning for sediment-biokul- Fe^0 søjlerne. Rysteforsøgene (Kap. 2) viste en større andel VC der blev nedbrudt (> 50%) end i søjleforsøgene. En mulig forklaring er at i rysteforsøgene er der en langt mindre andel af Fe^0 der korroderes og dermed er reaktiviteten højere end i søjleforsøgene, hvor Fe^0 gradvist oxideres.

4.5 Kolonneforsøg (VC) - konklusion

Biokul- Fe^0 kolonne-forsøgene viser med stor tydelighed, at VC fjernes fuldstændigt fra Grindsted grundvand, når dette passerer gennem søjlerne, uanset om biokul- Fe^0 er blandet med sand eller sediment fra Grindsted. Ud over reduktion af VC ses også dannelse af ethan ved reduktion af ethylen, der enten er i grundvandet i forvejen, eller som dannes grundet VC reduktion. Fjernelsen af VC fra vandfasen skyldes både adsorption og nedbrydning. Der frigives store mængder jern(II) fra søjlerne. Reduktion af

VC og ethen giver anledning til produktion af jern(II) når Fe^0 oxideres, men det kan beregnes at kun ca. 10 % af den dannede jern(II) stammer fra reaktionen med VC og ethen. De resterende 90 % af den dannede jern(II) skyldes derfor en anden reaktion, nemlig vandets korrosion af Fe^0 . Dette skyldes i høj grad at Grindsted grundvandet er relativt surt og indeholder meget CO_2 (aggressiv kulsyre).

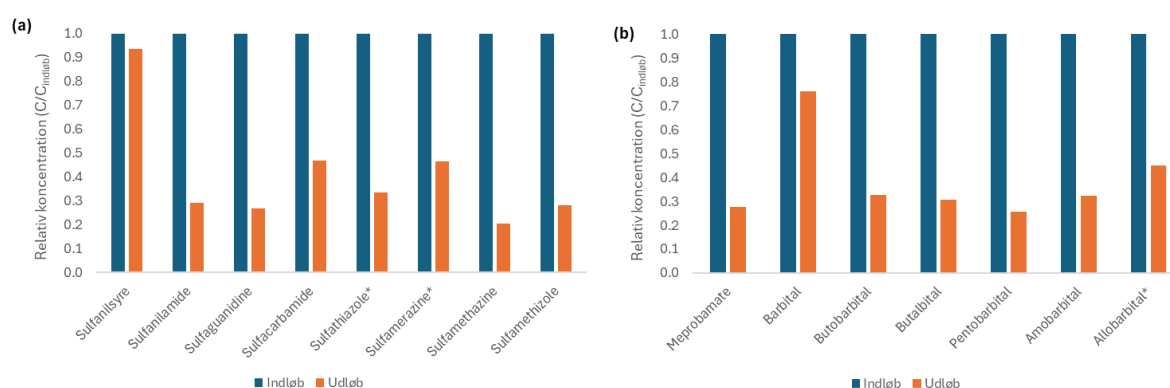
Fjernelsen af VC ophører efter omkring 60-90 PV. Det er påfaldende, at gennembrud for VC samt ophør af ethan-dannelse fra biokul- Fe^0 sand- og sediment-kolonnerne finder sted samtidigt med ophør af $\text{Fe}(\text{II})$ frigivelse fra kolonnerne (som udtryk for at alt reaktivt Fe^0 er opbrugt). Den frigivne jern i form af jern(II) svarer til 80 % (Biokul- Fe^0 sand søjler) til 90 % (Biokul- Fe^0 sediment søjler) af Fe^0 i biokulsmaterialet i søjlerne. Et lignende sammentræk mellem markant gennembrud og opbrug af Fe^0 ses ikke for de farmaceutiske stoffer (se kapitel 5) og viser derfor, at Fe^0 spiller en vigtig rolle for fjernelse af VC ved reduktion. Desværre opbruges Fe^0 på søjlerne relativt hurtigt, og dette skyldes korrosion af Fe^0 af det sure Grindsted grundvand med højt indhold af aggressiv kulsyre.

5. Kolonne-forsøg - sulfonamider og barbiturater

Det anvendte grundvand fra Grindsted indeholdt en række farmaceutiske stoffer, hvor effekten af biokul-Fe⁰ ligeledes blev undersøgt i både de indledende forsøg og hovedforsøgene (forsøgsudførelse beskrevet i kapitel 4).

5.1 Indledende søjleforsøg

I de indledende søjleforsøg blev fjernelsen af de farmaceutiske stoffer ved det maksimale antal porevolumener passeret i forsøget (50 PV) undersøgt. For de fleste af de farmaceutiske stoffer var der en fjernelse i søjleforsøget på 50-80% (Figur 5.1). For barbital var fjernelsen mere beskednen (24%), mens sulfanilsyre næsten ikke blev fjernet (6%). Det forventes at fjernelsen i kolonnerne skyldes sorption til biokullet, hvor sulfanilsyre netop forventes at være det mindst sorberende af stofferne.



Figur 5.1. Relative koncentrationer i ind- og udløbsvandet i søjlen med sand iblandet biokul-Fe⁰ (1,4 vægt%) og vand fra Grindsted efter 50 PV. Stoffer markeret med * (sulfathiazol, sulfamerazin og allobarbitak) er fjernet til under detektionsgrænsen. Hhv. (a) sulfonamider og sulfanilsyre og (b) meprobumat og barbiturater detekteret i indløbsvandet. Udover de viste stoffer blev der analyseret for sulfacetamid, sulfadiazin, nikethamid, sulfapyridin, phenobarbital, secobarbital og 5-isopropylbarbitursyre, som var under detektionsgrænsen i indløbsvandet.

5.2 Hovedforsøg

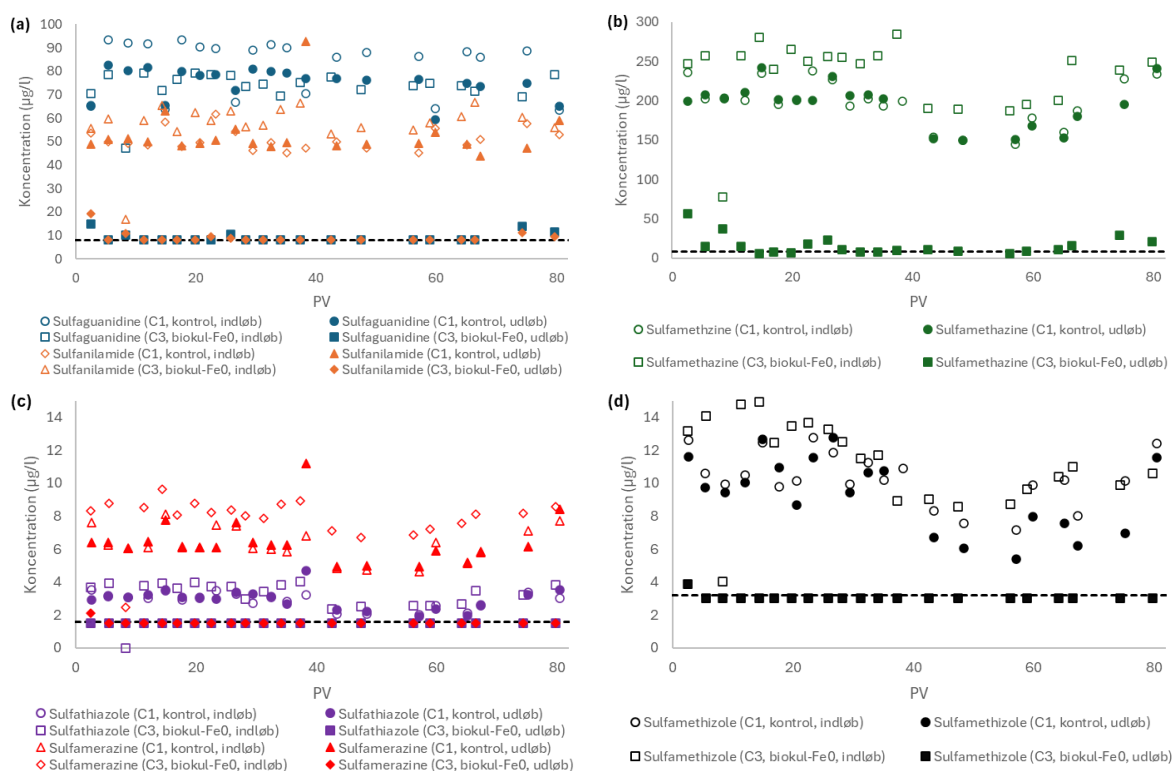
Resultaterne for de farmaceutiske stoffer vises som for VC separat for hhv. sand- og sediment-søjleforsøgene. Da grundvandet til hovedforsøgene er prøvetaget fra en anden boring end de indledende forsøg (jf. kap. 3) er der en lidt anden sammensætning af de farmaceutiske stoffer. Desuden er der mindre forskelle mellem prøvetagningsrunderne til hhv. sand- og sedimentkolonneforsøgene, der er udført med ca. 4 måneders mellemrum. Der er analyseret for de samme stoffer i alle forsøgsrunderne, men kun de stoffer der findes i indløbsvandet i koncentrationer på minimum en faktor 2 over detektionsgrænsen er inkluderet i figurerne.

5.2.1 Sand-kolonner (etape A)

Ind- og udløbskoncentrationerne af de farmaceutiske stoffer fra hhv. kontrol (C1) og reaktiv biokul-Fe⁰ (C3) søjleforsøgene fremgår af

Figur 5.2 for sulfonamiderne og **Figur 5.3** for barbituraterne og meprobamat. For kontrolsøjlen (ind- og udløb) og indløbet til den reaktive søjle var der igennem forsøget relativt ens koncentrationer. For nogle af sulfonamiderne (sulfamethazin, sulfamethizol og sulfathiazol) var der mellem ca. 40-70 PV lidt lavere indløbskoncentrationer i den tilknyttede tedlarpose med grundvand (**Figur 5.2**).

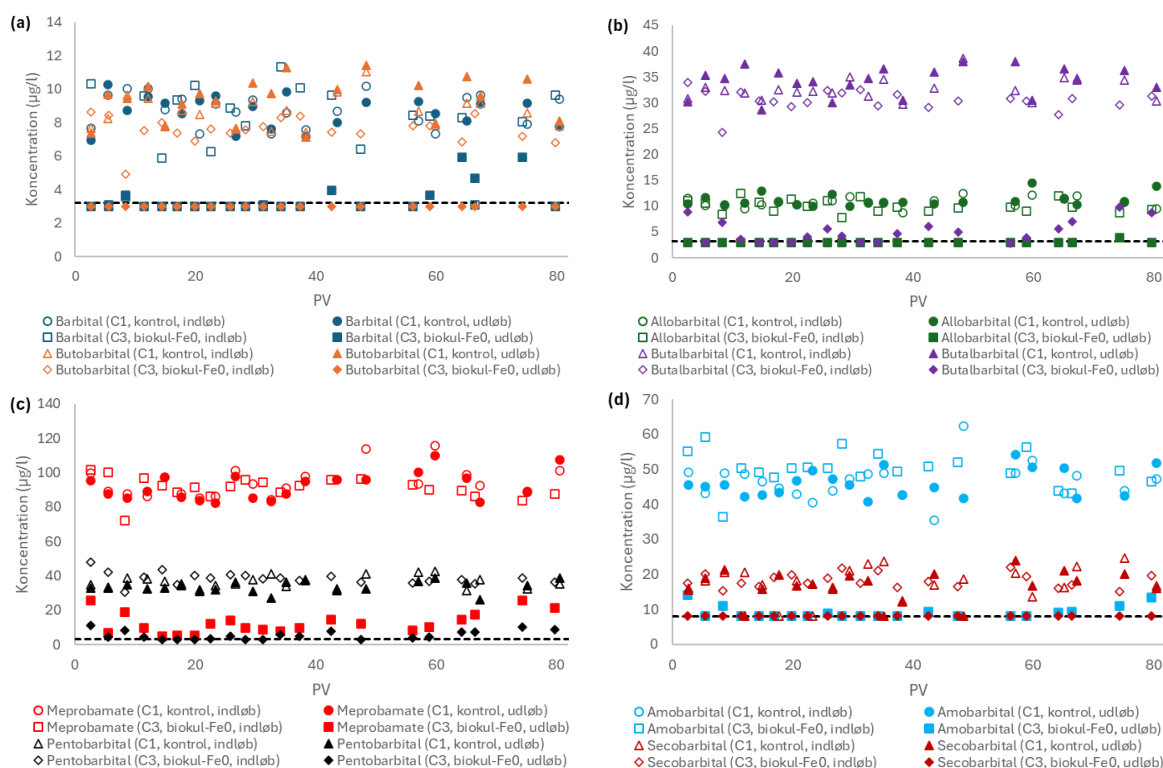
Sulfonamiderne ses generelt at blive fjernet til under detektionsgrænsen i den reaktive biokul-Fe⁰ søjle. Der er i starten af forsøget en kortvarig produktion af sulfanilsyre (ikke vist), som dog foregår i både kontrol og reaktiv biokul-Fe⁰ søjlen, hvorved den ikke er specifikt relateret til det reaktive materiale. Fjernelsesprocessen i den reaktive søjle vurderes at skyldes sorption til biokullet.



Figur 5.2. Udvikling i koncentrationer i ind- og udløbet fra søjlerne med sand (kontrol og biokul-Fe⁰) for sulfonamiderne. Den stiplede linje indikerer detektionsgrænsen, hvorved datapunkter under linjen er under detektionsgrænsen. Lukkede symboler er relateret til udløbet, mens åbne symboler er relateret til indløbet. Bemærk at koncentrationer er i µg/l, og ikke µmol/l som for de klorerede ethener.

For barbituraterne og meprobamat ses der også en kraftig fjernelse til under detektionsgrænsen eller tæt på denne. For barbituraterne virker der til at ske et begyndende gennembrud til sidst i forsøget (efter ca. 60 PV), hvor VC gennembruddet også finder sted (**Figur 4.2 a**). Gennembruddet er dog begrænset og svært med sikkerhed

at skelne fra den usikkerhed, der er tilknyttet forsøget og analyserne. Tendensen virker tydeligst for barbital (**Figur 5.3 a**) og amobarbital (**Figur 5.3 d**). Fjernelsesprocessen i den reaktive søjle vurderes ligesom for sulfonamiderne at skyldes hovedsageligt sorption til biokullet. For barbituraterne, kan det dog ikke afvises, at fjernelsen delvist kan skyldes nedbrydning via reduktion med Fe^0 , idet søjleforsøgene indikerer en vis sammenhæng mellem opbrug af Fe^0 og gennembrud.



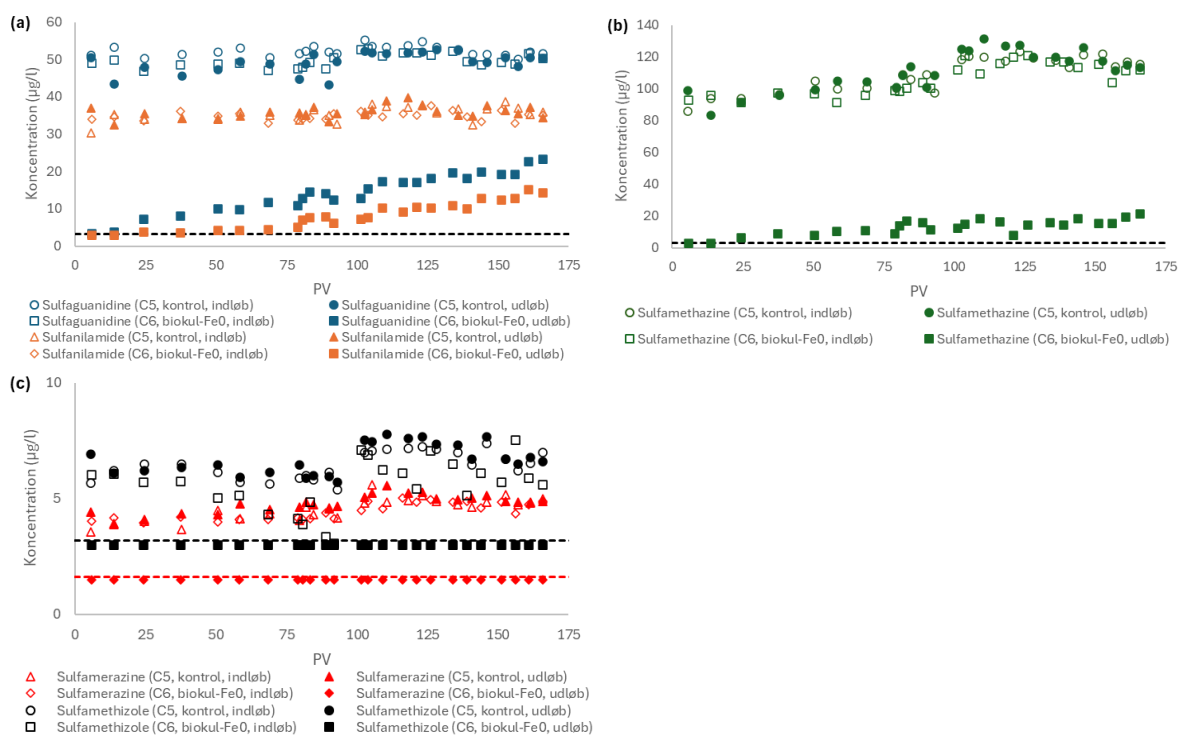
Figur 5.3. Udvikling i koncentrationer i ind- og udløbet fra søjlerne med sand (kontrol og biokul- Fe^0) for meprobamat og barbituraterne. Den stiplede linje indikerer detektionsgrænsen, hvorved datapunkter under linjen er under detektionsgrænsen. Lukkede symboler er relateret til udløbet, mens åbne symboler er relateret til indløbet. Bemærk at koncentrationer er i $\mu\text{g/l}$, og ikke $\mu\text{mol/l}$ som for de klorerede ethener.

5.2.2 Sediment-kolonner (etape B)

Ind- og udløbskoncentrationerne af de farmaceutiske stoffer fra hhv. kontrol (C5) og biokul- Fe^0 (C6) søjleforsøgene fremgår af **Figur 5.4** for sulfonamiderne og **Figur 5.5** for butalbital og meprobamat. For kontrolsøjlen (ind- og udløb) og indløbet til den reaktive søjle var der igennem forsøget relativt stabile koncentrationer. For nogle af sulfonamiderne (sulfamethazin, sulfamerazin og sulfamethizol) var efter ca. 90 PV lidt højere indløbskoncentrationer i den tilknyttede tedlarpose med grundvand (**Figur 5.4** b og c). Detektionsgrænsen i udløbsvandet fra sedimentkolonnerne var højere for barbituraterne end det var tilfældet for sandkolonnerne. Der indgår derfor færre stoffer på figurerne for sedimentkolonnerne end for sandkolonnerne.

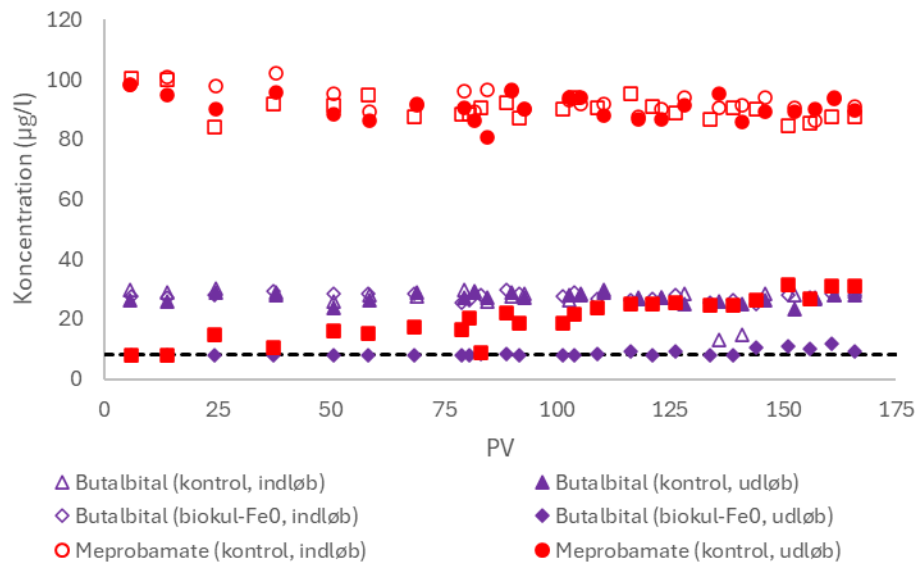
Indløbskoncentrationerne af de målte sulfonamider ligger mellem 5 - 120 $\mu\text{g/L}$, lavest for sulfamerazin og højst for sulfamethazin. Indløbskoncentrationerne er stort set

konstante under søjleforsøget - dog øges koncentrationen af sulfamethazin med ca. 20 µg/L under forsøget. Sulfonamiderne ses i starten af forsøget at blive fjernet til under detektionsgrænsen i den reaktive biokul-Fe⁰ søjle. For sulfonamiderne der er til stede i højere koncentrationer (**Figur 5.4 a og b**) ses der et langsomt og stigende gennembrud i udløbet fra den reaktive søjle. Fjernelsen ved forsøgets afslutning ligger på 50-80% for de tre sulfonamider. Sulfonamiderne der er til stede i lave koncentrationer (**Figur 5.4 c**) fjernes til under detektionsgrænsen igennem hele forsøget (d.v.s. minimum 50-70% fjernelse). Der blev i søjlerne med sediment ikke observeret en produktion af sulfanilsyre. Fjernelsesprocessen i den reaktive biokul-Fe⁰ søjle vurderes at skyldes sorption til biokullet.



Figur 5.4. Udvikling i koncentrationer i ind- og udløbet fra søjlerne med sediment (kontrol og biokul-Fe⁰) for sulfonamiderne. Den stiplede linje indikerer detektionsgrænsen, hvorved datapunkter under linjen er under detektionsgrænsen. Lukkede symboler er relateret til udløbet, mens åbne symboler er relateret til indløbet. I plot (c) har stofferne hver deres detektionsgrænse. Bemærk at koncentrationer er i µg/l, og ikke µmol/l som for de klorerede ethener.

For barbituraterne var indløbskoncentrationen til søjlerne for mange af stofferne for tæt på detektionsgrænsen til, at der kan konkluderes på deres fjernelse. For butalbital og mepromat (**Figur 5.5**) sker der en fjernelse i den reaktive søjle. Som for sulfonamiderne ses der en begyndende gennembrud i søjlerne, der ses tidligst for meprobamat, der har de højeste indløbskoncentrationer. Fjernelse ved forsøgets afslutning er omkring 65% for begge stoffer. Fjernelsesprocessen i den reaktive søjle vurderes, at skyldes hovedsagelig skyldes sorption til biokullet.



Figur 5.5. Udvikling i koncentrationer i udløbet fra søjlerne med sediment (kontrol og biokul-Fe⁰) for meprobamat og butalbital. Den stiplede linje indikerer detektionsgrænsen, hvorved datapunkter under linjen er under detektionsgrænsen. Lukkede symboler er relateret til udløbet, mens åbne symboler er relateret til indløbet. Bemærk at koncentrationer er i µg/l, og ikke µmol/l som for de klorerede ethener.

5.3 Kolonneforsøg (farmaceutiske stoffer) - konklusion

Biokul-Fe⁰ kolonne-forsøgene viser, at de farmaceutiske stoffer kan tilbageholdes i biokul-Fe⁰ materialet i søjlerne uanset om biokul-Fe⁰ er blandet med sand eller sediment fra Grindsted. Da tilbageholdelsen vurderes at ske som følge af sorption til biokullet, vil biokullets sorptionskapacitet med tiden opbruges. Dette ses ved tendens til et begyndende gennembrud omkring 60 PV i sand-søjleforsøgene, samt langsomt stigende koncentration i udløb fra sediment-søjleforsøgene startende omkring 25 PV. Baseret på indløbskoncentrationer af de farmaceutiske stoffer og tidspunktet for gennembrud af stofferne findes at der tilbageholdes mere af de farmaceutiske stoffer på biokullet i sand- sammenlignet med sedimentsøjlen. Det er uklart hvad det skyldes. Et lignende fænomen ses ikke for VC og det er derfor vanskeligt at tilskrive forskellen til et mere heterogent (evt. preferential) flow i sedimentsøjlen. Der kan evt. være humus-stoffer fra sedimentet der konkurrerer omkring sorptionspladser.

Gennembrudskurverne i sediment-søjleforsøgene sker meget gradvis i forhold til forventningen om en mere S-formet (stejlere) gennembrudskurve, der typisk ses ved tilbageholdelse som følge af sorption (forsinkelse i forhold til sporstoffet, se bilag B3 SI). Som for VC ses der ingen naturlig nedbrydning af de farmaceutiske stoffer i kolonnen med sediment fra sandmagasinet. For sulfonamider er der flere studier, som viser nedbrydning under aerobe forhold, men viden om anaerob nedbrydning er begrænset (Ottosen et al. 2024). For barbituraterne kan det ikke afvises, at de kan nedbrydes delvist via reduktion med Fe⁰, idet søjleforsøgene med sand indikerer en vis sammenhæng mellem opbrug af Fe⁰ og gennembrud (**Figur 20**), den samme tendens ses dog ikke i sedimentkolonnerne. Skal det afklares om barbituraterne kan nedbrydes via reduktion med Fe⁰ er yderligere forsøg nødvendige.

Endelig skal bemærkes at Grindsted grundvandet indeholder mange andre organiske kontaminanter, ofte i betydelige koncentrationer. F.eks. benzen og ethylurethan der er målt i koncentrationer på ca. 500 og 300 ug/L og med total-koncentration på organiske stoffer på ca. 11000 ug/L (COWI 2020). Der er altså mange andre stoffer ud over klorerede opløsningsmidler og farmaceutiske stoffer der sorberer til biokullet og som kan konkurrere om sorptionspladser.

6. Dimensionering af reaktiv permeabel væg

6.1 Beregningsmetode

Ved dimensionering af en reaktiv væg er de vigtigste parametre reaktiviteten af Fe^0 (k_1), opholdstiden i den reaktive væg udtrykt ved porevandshastigheden i væggen (v_p) og tykkelsen af væggen (L), og den ønskede reduktion i grundvandskoncentrationer. Sammenhængen mellem disse parametre kan gives ved første-ordens udtrykket:

$$C_{ud} = C_{ind} \cdot \exp\left(-\frac{k_1 \cdot L}{v_p}\right)$$

hvor C_{ind} og C_{ud} er koncentrationerne af VC før og efter passage af væggen. Formlen kan omskrives til en formel for den nødvendige tykkelse af den reaktive væg:

$$L = \frac{v_p}{k_1} \cdot \ln\left(\frac{C_{ind}}{C_{ud}}\right)$$

Reaktiviteten af biokul- Fe^0 med VC er blevet bestemt med grundvand fra forureningsfanen fra fabriksgrunden i både rysteforsøg (første-ordens hastighedskonstant på $0,024 \text{ h}^{-1}$ ved et væske:biokul- Fe^0 forhold på 200) og estimeret fra søjleforsøgene ($0,06 \text{ h}^{-1}$ (sediment) – $0,18 \text{ h}^{-1}$ (sand); væske:biokul- Fe^0 forhold på 20). Grundvandshastigheden i magasinet varierer og stiger i nærheden af Grindsted å. Søjleforsøgene blev designet med en porevandshastighed omkring 150 m/år ($0,017 \text{ m/h}$) for at give et konservativt estimat og repræsentere en hurtig grundvandsstrømning (tykkere væg). Opholdstiden af forureningsstoffet i den reaktive væg vil desuden afhænge af sorption til vægmaterialet, hvor sorptionen øger opholdstiden. Således giver anvendelsen af porevandshastigheden et konservativt estimat af vægtykkelsen.

6.2 Dimensionering og levetid

Ved brug af ovennævnte formel bestemmes tykkelsen af den reaktive væg ved en ønsket koncentrations-reduktion af VC på hhv. 99,9 % og 99 %, ved variabel andel biokul- Fe^0 blandet med sand i væggen, og ved to forskellige porestrømningshastigheder. Det antages, at biokul- Fe^0 blandes med sand og der er derfor anvendt hastighedskonstanten fra sandkolonnerne ($0,18 \text{ h}^{-1}$). Delvis clogging af materialet og passivering af Fe^0 simuleres med en 5x lavere hastighedskonstant. Ved øgning af andelen af biokul- Fe^0 i væggen er hastighedskonstanten øget proportionalt med mængden i forhold til det udførte kolonneforsøg.

Tabel 6.1. Beregnet tykkelse af reaktiv permeabel væg under varierende forudsætninger m.h.t. ønsket reduktion (%), grundvandets porevandshastighed (m/år), andel af biokul-Fe⁰ (vægt%) i væggen og hastighedskonstanten for nedbrydning af VC (h⁻¹).

Reduktion %	Porevandshastighed m/år	Biokul-Fe ⁰ Vægt%	Hastighedskonstant h ⁻¹	Vægtykkelse m
99,9	150	1,4	0,18	6,5
99,9	150	10	1,3	0,9
99	150	1,4	0,18	4,3
99	150	10	1,3	0,6
99	150	1,4	0,036*	22
99	50	1,4	0,18	0,9
99	150	30	3,9	0,2

* Nedgang i reaktivitet grundet tilstopning og korrosionslag.

Ved en ønsket reduktion i væggen på 99,9 %, en hurtig strømningshastighed i væggen på 150 m/år og en første-ordens nedbrydningskonstant på 0,18 h⁻¹ og med 1,4 % biokul-Fe⁰ i væggen vil der være behov for en væg med en tykkelse på ca. 6,5 m. Nedsættes reduktionskravet for VC til 99 %, så vil væggenes tykkelse nedsættes til ca. 4,3 m. Hvis reaktiviteten i væggen er nedsat øges vægtykkelsen voldsomt. Øges andelen af biokul-Fe⁰ i væggen eller nedsættes grundvandets strømningshastighed, så mindskes kravet til væggenes tykkelse. Således vil en væg indeholdende 30 % biokul-Fe⁰ med et reduktionskrav på 99 % og en høj strømningshastighed kræve en tykkelse på ca. 0,2 m. Væggenes tykkelse er tydeligvis meget afhængig af de specifikke dimensioneringsparametre. En vægtykkelse på ca. 0,5 m, og et biokul-Fe⁰ indhold på mellem 10 og 30 % vil være tilstrækkelig til at sikre 99 % VC fjernelse (

Tabel 6.1).

I design af en reaktiv væg er der en antagelse om, at reaktiviteten vil blive bevaret over en længere tidsperiode. Det blev observeret i søjleforsøgene, at der var et relativt hurtigt forbrug af det reaktive jern i biokul-Fe⁰ materialet (se **Figur 4.3**). Herved var det reaktive materiale opbrugt efter 60-80 PV. Dette gælder for søjler der består af sand blandet med 1,4 % biokul. Hvis imidlertid søjlerne er pakket med en større andel biokul vil Fe⁰ i biokullet holde længere og væggen kan filtrere et større volumen vand før Fe⁰ er opbrugt. Antager vi en 0,5 m tyk væg pakket med 30 % biokul giver det mulighed for behandling af ca. 1300 porevolumener grundvand før Fe⁰ i biokullet er opbrugt. Med en porevands-hastighed på 150 m/år vil væggens levetid dermed være 4 - 5 år. Ved lavere strømnings-hastighed eller en tykkere væg øges levetiden.

Ud over nedbrydningen af VC i væggen vil der være en yderligere tilbageholdelse som følge af binding til biokullet. Dette vurderes dog at være af mindre betydning for VC, som efter binding nedbrydes, så længe der er Fe⁰ i væggen. For de farmaceutiske stoffer, som formodes alene at tilbageholdes i væggen som følge af sorption, er det sandsynligt at væggen mættes med disse stoffer over tid, og at tilbageholdelsen derfor aftager. Baseret på søjleforsøgene forventes en biokul-Fe⁰ væg dog effektivt at sorbere de farmaceutiske stoffer for mindst lige så mange porevolumener som væggen er reaktiv overfor VC.

Årsagen til hurtigere korrosion af Fe⁰ vurderes at skyldes grundvandets relativt lave pH samt høje indhold af aggressiv CO₂. Den nedbrudte masse af VC har kun forbrugt en mindre del af Fe⁰ i søjleforsøgene (ca. 10%) hvor imod langt det meste Fe⁰ er blevet opbrugt som følge af korrosion af vandet. Det er dermed nødvendigt at finde en løsning, der fjerner grundvandets syrebestanddele, hvorved reaktiviteten af biokul-Fe⁰ materialet bedre kan udnyttes til nedbrydning af forureningen i grundvandet, specifikt de klorerede ethener.

Et specifikt design for en reaktiv væg vil desuden være afhængig af den specifikke placering i magasinet. For et ikke injicérbart reaktivt materiale som biokul-Fe⁰ vil det være mest fordelagtigt, hvis installationen sker et sted, hvor den forurenede fane ikke findes i stor dybde, samt at der er reducerede forhold i hele fanens/væggen tværsnit.

En reaktiv væg er derfor anvendelig for det øvre grundvand og vil typisk kunne etableres til en dybde på omkring 15 meter begrænset af selve teknologien der anvendes til installation af væggen. Denne dybde burde ikke udgøre en begrænsning ved forureningsfanens udløb til Grindsted Å, hvor forureningsfanen hovedsageligt befinder sig i det øvre magasin (Lemaire et al. 2024, Ottosen et al. 2020). Der kan dog være andre praktiske udfordringer i forbindelse med installation af en barriere tæt ved åen.

Det er ligeledes vigtigt at finde et blandingsforhold mellem biokul-Fe⁰ og sand, hvor permeabiliteten ideelt set er lidt større end for det omgivende magasin (gennemstrømning), men samtidigt ikke så høj, at opholdstiden i væggen bliver meget begrænset.

En reaktiv permeabel væg med biokul-Fe⁰ kan anvendes når grundvandet er anaerobt, som for Grindsted grundvand. Dette grundvand indeholder jern(II), der er ingen ilt og nitrat tilstede, og derfor er der ikke andre dominerende stoffer i grundvandet som kan ilte Fe⁰ og dermed forbruge dets reduktionskapacitet. Biokul-Fe⁰ er derfor velegnet til det anaerobe Grindsted grundvand, samt andre anaerobe og relativt terrænnære faner med klorerede ethener.

6.3 Usikkerheder

Der er betydelige usikkerheder forbundet med de ovennævnte beregninger. Søjlerne har i projektet været kørt over en periode på ca. 3 mdr. Flowet har været konstant over denne periode. Ved drift over længere tid er det muligt, at der kan forekomme clogging af søjlerne og nedsat reaktivitet, ligesom det er muligt, at bindingskapaciteten for visse stoffer, f.eks. de farmaceutiske stoffer, mindskes. Der er ligeledes usikkerhed omkring hastighedskonstantens størrelse, her både afhængig af hvilket materiale (sand, sediment) der blandes med biokullet, men også om nedbrydningskonstanten er proportional med andelen af biokul-Fe⁰ i den reaktive væg. Blandingsforholdet mellem biokul-Fe⁰ og sand kan også være af betydning for den hydrauliske stabilitet af væggen. For reaktive vægge med Fe⁰ er det en anvendt strategi, at blande jernet med et ikke-ekspanderende materiale (typisk sand/grus) med en lignende kornstørrelse. Dette gøres for at forbedre de langsigtede hydrauliske egenskaber, da det er fundet at resultere i mindre clogging fra jernkorrosionen (Bilardi et al. 2023). Om lignede er tilfældet for biokul-Fe⁰ er usikkert.

7. Konklusioner

BioWall projektet har dokumenteret, at biokul-Fe⁰ effektivt kan fjerne VC samt farmaceutiske stoffer fra Grindsted grundvand udtaget i forureningsfanen fra fabriksgrunden. Projektets hovedkonklusioner er sammenfattet nedenfor.

- Biokul-Fe⁰ granulat (2 - 4 mm) kan fremstilles ved at tilføre jern(III) til træflis efterfulgt af pyrolyse ved mindst 900 °C. Ved yderligere tilførsel af urea til substratet og ved tilsætning af CO₂ til pyrolysegas-atmosfæren opnås en særlig reaktiv biokul-Fe⁰ for sorption og nedbrydning af klorerede ethener
- I rysteforsøg er biokul-Fe⁰ fundet at reducere klorerede ethener inkl. PCE, TCE, cis-DCE og VC. Halveringstider for hhv. TCE og VC ligger på ca. 0,7 og 25 timer. Ved reduktionen dannes ikke-toksiske ikke-klorholdige produkter som acetylen og ethen. Tilstedeværelse af Grindsted grundvandsmatrice påvirker ikke reaktionshastighederne.
- Søjler pakket med 1.4 % biokul-Fe⁰ blandet med sand (filtersand) eller sediment (fra det terrænnære magasin tæt på Grindsted Å) tilbageholder effektivt VC ved såvel sorption samt reduktion. Når Fe⁰ i biokullet er opbrugt observeres gennembrud af VC. Ud over reduktion af VC ses også reduktion af ethen til ethan. I kontrolsøjler uden tilsat biokul-Fe⁰ ses ingen fjernelse af VC.
- Kun ca. 10 % af reduktionskapaciteten af Fe⁰ benyttes til reaktion med VC og ethen. Grundet Grindsted grundvandets surhed og indhold af aggressiv kulsyre korroderer Fe⁰ hurtigt og opbruger dermed reduktionskapacitet for de klorerede stoffer.
- Søjlerne med biokul-Fe⁰ tilbageholder også farmaceutiske stoffer (sulfonamider og barbiturater) med tilbageholdelses-procenter på 50 - 100 %, bedst for sand-biokul-Fe⁰ søjlerne.
- Baseret på modellering af VC-gennembrud fra sand-søjlerne, der inkluderer korrosion af Fe⁰ estimeres, at en reaktiv væg med 30 % biokul-Fe⁰ og 70 % sand skal være ca. 0,5 m tyk for at give en tilbageholdelse af VC på 99 % givet en høj porevandshastighed af grundvandet på 150 m/år. Levetiden estimeres til ca. 5 år.
- Levetiden af den reaktive væg kan øges substantielt (> 25 år), hvis korrosionshastigheden af Fe⁰ kan nedsættes. Det foreslås, at der indsættes et syreneutraliserende trin før reduktionen med biokul-Fe⁰.
- Projektet viser også at biokul-Fe⁰ har anvendelsesmuligheder som filtermateriale som alternativ til aktivt kul - og dermed har potentiale til fremstilling af reaktive filtre i pump-and-treat løsninger.

8. Litteraturliste

Ai, J., Yin, W., Hansen, H.C.B. (2019) Fast dechlorination of chlorinated ethylenes by green rust in the presence of bone char. *Environmental Science & Technology Letters* **6**, 191 - 196.

Bilardi, S., Calabrò, P.S., Moraci, N. (2023). A Review of the Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers Based on Granular Zero Valent Iron. *Water*, **15**, 200.

Bælum, J., Scheutz, C., Chambon, J.C., Jensen, C.M., Brochmann, R.P., Dennis, P., Laier, T., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., Binning, P.J., Jacobsen, C.S. (2014). The impact of bioaugmentation on dechlorination kinetics and on microbial dechlorinating communities in subsurface clay till. *Environmental Pollution*, **186**, 149-157.

COWI (2020). Indsats overfor jordforurening. Laboratorieforsøg til test af AOP metoder overfor forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. Grindstedværkets fabriksgrund, valg af renseteknik til behandling af forurenede grundvandsfane. Evalueringsrapport. Projektnr. A121940, Region Syddanmark, 79 sider.

Madsen, D.E. (2025) Formation, reactivity, and stability of ZVI-biochar pellets from ochre and woody biomasses for reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Speciale, Københavns Universitet*, 74 pp.

Elsner, M., Chartrand, M., VanStone, N., Lacrampe Couloume, G., Sherwood Lollar, B. (2008). Identifying abiotic chlorinated ethene degradation: characteristic isotope patterns in reaction products with nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, **42** (16), 5963–5970.

Holm, J.V., Rügge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H. (1995). Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology*, **29**, 1415 – 1420

Lemaire, G.G., Broholm, M.M., Wunsch, U., Hirsch, M., Ottosen, C.F., Thrane, B.B., Pedersen, J.K., Dissing, L., Bjerg, P.L. (2024). Contaminant mass discharge estimation of a sulfonamide plume by use of hydraulic profiling tool (HPT) and fluorescence techniques. *Journal of Contaminant Hydrology*, **267**, 104422.

Ma, H., Ai, J., Lu, C., Hansen, H.C.B. (2022) Element doping of biochars enhances catalysis of trichloroethylene dechlorination. *Chemical Engineering Journal* **438**:132496

Miljøstyrelsen (2013) Vinylchlorid. Fastsættelse af kvalitetskriterier. Kemikalienheden, 7 sider.

Ottosen, C.B., Rønde, V., McKnight, U.S., Annable, M.D., Broholm, M.M., Devlin, J.F., Bjerg, P.L. (2020). Natural attenuation of a chlorinated ethene plume discharging to a stream: Integrated assessment of hydrogeological, chemical and microbial interactions. *Water Research*, **186**, 116332.

Ouyang, Q., Hansen, H.C.B., Thygesen, L.G., Tobler, D.J. (2023) Nitrogen amended graphene catalyses fast reduction of vinyl chloride by nano zerovalent iron. *Water Research*, 244, 120535.

Rügge, K., Bjerg, P.L., Pedersen, J.K., Mosbæk, H., Christensen, T.H. (1999). An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grindsted, Denmark. 1. Experimental setup, tracer movement, and fate of aromatic and chlorinated compounds. *Water Resources Research*, 35:4, 1231-1246.

Zhao, J.; Tobler, D.J.; Yin, W.; Hansen, H.C.B. (2025) Biochar-ZVI granules for reactive chlorinated solvent filters generated from nitrogen and iron(III) amended biomass. *Separation and Purification Technology* 357: 129979. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129979>

Zhao, J.; Hansen, H.C.B.; Yin, W.; Proestakis, E.; Jakobsen, R.; Tobler, D.J. CO₂ (2026a) Enhanced Carbothermal Production of ZVI-Biochar for Efficient Chlorinated Ethylene Remediation. Indsendt til *Journal of Hazardous Materials* April 2026. Under bedømmelse.

Zhao, J.; Mosthaf, K.; Fjordbøge, A.S.; Tobler, D.J.; Broholm, M.M., Yin, W.; Hansen, H.C.B. (2026b) Granular ZVI-biochar for vinyl chloride removal from multi contaminated and corrosive groundwater - a column study. Indsendes til *Environmental Science & Technology* Maj 2026. Under bedømmelse.

Wei, Y.T., Wu, S.C., Chou, C.M., Che, C.H., Tsai, S.M., Lien, H.L. (2010). Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: a field case study. *Water Research*, 44 (1), 131–140.

Bilag 1

Projektbeskrivelse for Udviklingsprojektet under
Den Syddanske Udviklingspulje til rent vand og jord
Version 1.0 – 13. december 2022

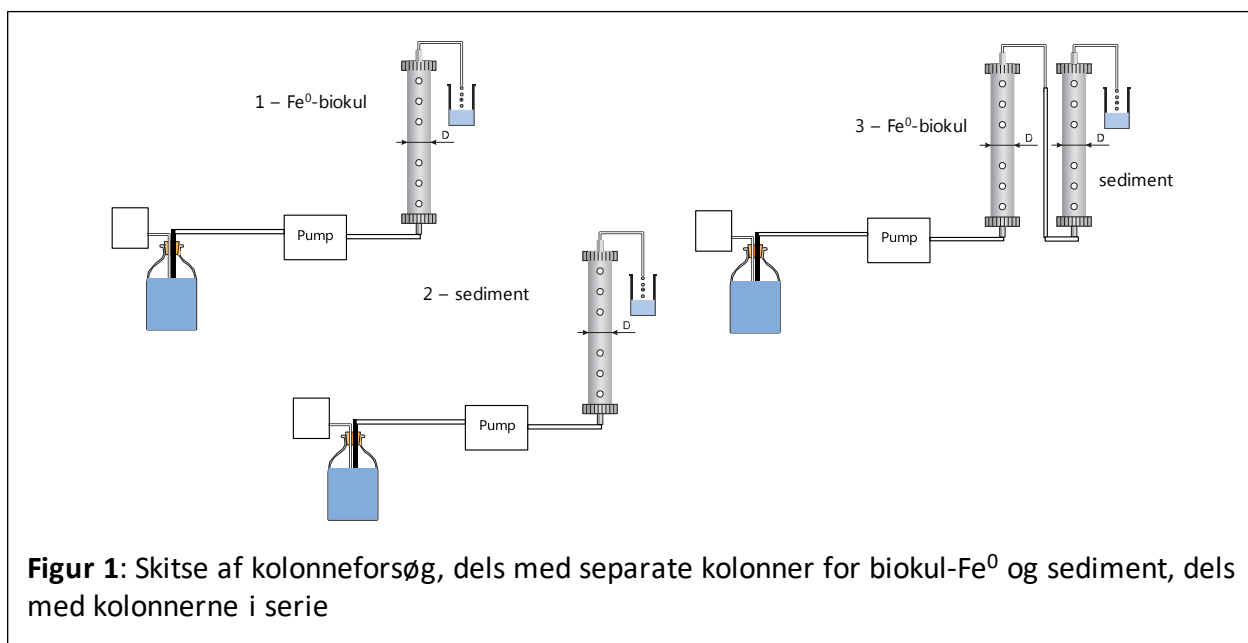
Reaktiv væg baseret på Biokul (BioWall)

Konceptet

Biokul og metallisk jern (Fe^0) kan reducere vinylchlorid (VC) til ikke-giftigt ethen. Ved en optimal binding mellem Fe^0 og biokul og ved valg af den rette biokul kan reaktionen foregå hurtigt. Dvs. at det VC kontaminerede vand fra Grindstedværkets fabriksgrund herved kan renses for VC ved kontakt med biokul- Fe^0 . For at muliggøre denne reaktion i en permeabel reaktiv væg skal der fremstilles biokul- Fe^0 granulat med en partikelstørrelse, der er tilstrækkeligt stor til hurtig passage af vand, dvs. granulat-partikler der er større end 2 mm. I projektet fremstilles først træpiller/spån der er imprægneret med jern-salt som efterfølgende pyrolyseres ved temperaturer mellem 800 og 1000°C hvorved jernet i biokullet reduceres til Fe^0 . De fremstillede biokulpartikler er nu færdige til tests.

Nedbrydningsmekanismerne for sulfonamider i grundvand er ikke velundersøgte, men de er i flere tilfælde fundet aerobt mikrobielt nedbrydelige. Sulfadiazin, sulfanilamid og sulfanilsyre er fundet bionedbrydelige under aerobe forhold i batchforsøg med sediment fra den øverste halve meter af Grindsted å-bund. Alle tre stoffer var stort set totalt nedbrudt indenfor én måned. Det er dermed muligt, at sulfonamiderne i det forurenede vand fra Grindstedværket kan fjernes vha. aerob bionedbrydning.

I projektet vil vi undersøge nedbrydningen af VC samt andre organiske kontaminanter (udvalgt blandt sulphonamider, barbiturater og ethylurethan) ved kolonne-studier. Dvs. at kolonner pakkes med enten biokul- Fe^0 , aktivt sediment eller biokul- Fe^0 /sediment. Vi vil



Figur 1: Skitse af kolonneforsøg, dels med separate kolonner for biokul- Fe^0 og sediment, dels med kolonnerne i serie

både udføre kolonneforsøg med de reaktive komponenter enkeltvis, og forsøg med kolonner i serier. Dette for at efterligne en reaktiv væg der består af henholdsvis de reaktive komponenter enkeltvis eller som en todelt væg, se Figur 1.

Projektets formål

Projektet er rettet mod fjernelse af VC og andre klorerede ethener samt mulig delvis fjernelse af øvrige (udvalgte) organiske kontaminanter i grundvands-forureningsfanen fra Grindstedværkets fabriksgrund før dette rinder ud i Grindsted Å. I projektet arbejdes med et granulat bestående af biokul og metallisk jern, kaldet "biokul-Fe⁰" i det følgende. I projektet undersøges i hvilket omfang VC bindes/sorberes til biokul, og efterfølgende i hvor høj grad VC omdannes (reduceres) til ethen når det reagerer med Fe⁰. Den samlede effekt af sorption og reduktion benævnes i det følgende "reaktivitet".

Formålet med projektet er at:

- i) demonstrere, at der kan fremstilles stabile og reaktive granulat-partikler af biokul-Fe⁰
- ii) demonstrere at VC samt andre klorerede ethener kan nedbrydes med biokul-Fe⁰,
- iii) undersøge om organiske kontaminanter i grundvandet fra Grindstedværkets fabriksgrund (udvalgt blandt sulphonamider, barbiturater, ethylurethan) kan nedbrydes til ikke-toksiske metabolitter ved aerob eller vekslende aerob/anaerob mikrobiel nedbrydning i sediment,
- iv) benytte kolonestudier som basis for design skitse af en reaktiv væg tilpasset forureningen fra Grindstedværkets fabriksgrund.

Projektets medarbejdere

- Lektor Dominique J. Tobler (DJT), Institut for Plante og Miljøvidenskab (PLEN), KU (dominique.tobler@plen.ku.dk)
- PhD studerende Jinxin Zhao (JZ), PLEN, KU (zhao@plen.ku.dk)
- Seniorforsker Annika S. Fjordbøge (ASF), Institut for Miljø- og Ressourceteknologi, DTU (asfj@dtu.dk)
- Lektor Mette M. Broholm (MMB), Institut for Miljø- og Ressourceteknologi, DTU (mnbr@dtu.dk)
- Professor Hans Christian B. Hansen (HCBH), PLEN, KU (haha@plen.ku.dk)

Metoder og Udførelse

Projektet er opdelt i tre arbejdsopgaver.

AP1: Fremstilling af biokul-Fe⁰ (JZ, DJT, HCBH)

Biokul-Fe⁰ granulat partikler fremstilles ved først at imprægnere biomasse med et jernsalt eller et jern-restprodukt, tørre materialet og presse det til passende piller efterfulgt af pyrolyse. Det generede biokul karakteriseres og testes for reaktivitet i batch.

AP1.1: Granulat-fremstilling. Fem materialer testes: Træ (gran, bøg), hvedehalm, sukkerroemelasse, og benmel. Materialerne imprægneres med jern-salte (enten Fe(III)klorid eller jernoxider), tørres, blandes med lignin og presses til piller i en pelleteringsmaskine hvorefter de pyrolyseres i en rørovn ved temperaturer mellem 800 og 1000°C. For træ benyttes også træspån hvorved pelleteringsprocessen kan overskrides. Metoderne er under udvikling og vi

forventer at der i pyrolysen også tilføjes ekstra nitrogen i form af urea; evt. undersøges også tilførslen af graphen.

AP1.2: Granulat karakterisering. Dannelsen af Fe^0 samt andre krystallinske substanser undersøges med röntgendiffraktion (XRD), og lokationen af Fe^0 partikler i biokul undersøges ved scanning elektron mikroskopi. Det kvantitative indhold af Fe^0 bestemmes ved redox-titrering. Det specifikke overfladeareal bestemmes ved N_2 -adsorption (BET).

Partikelstørrelse bestemmes ved sigtning, mens partikelstabilitet i vand undersøges ved fraktionen af nedbrudt materiale efter opbevaring i vand i op til 1 måned. Desuden udføres langtidstestforsøg (op til 12 mdr.) på udvalgte biokul for at teste deres langtids-stabilitet.

AP1.3: Reaktivitet i batch. Granulatpartiklernes reaktivitet med VC undersøges ved at reagere partiklerne med VC i gastætte hætte-glas og analysere gasfasen over tid ved brug af GC-FID/ECD. Data anvendes til bestemmelse af VC-sorption til biokul- Fe^0 samt hastighedskonstanten for VC-reduktion til ethen. De tre bedste biokul- Fe^0 udvælges til videre test.

AP2: Nedbrydning af kontaminanter undersøgt i kolonne-forsøg (alle)

I denne AP undersøges nedbrydning af VC og udvalgte organiske kontaminanter i grundvandet fra Grindstedværkets Fabriksgrund ved kolonneforsøg. Kolonneforsøg efterligner de forhold der vil være i en reaktiv væg – hvor grundvandet strømmer gennem en væg af det permeable reaktive biokul- Fe^0 materiale. Kolonneforsøgene er velegnede til at teste såvel sorption og reduktion af VC til ethen som funktion af opholdstiden (flowet). Det forurenede grundvand pumpes gennem kolonner, hvor ind- og udløbskoncentrationer monitoreres og reaktiviteten (sorption og reduktion) undersøges som funktion af pakkematerialets formulering, vandflowet og tilstedeværelse af ilt, især for de mikrobielt aktive kolonner.

AP2.1 Design af kolonneforsøg

De anvendte kolonner fremstilles så de kan anvendes til de tre udvalgte kultyper i AP1.3. Kolonne-dimensionerne vil i høj grad afhænge af biokul- Fe^0 granulat størrelsen, hvorved en kolonne til et 2 mm granulat bør være minimum 4 cm i diameter og 20 cm lang. Kolonnerne fødes med Grindstedgrundvandet ved brug af en peristaltisk pumpe. Kolonne-forsøgene udføres ved 10°C og der opretholdes anaerobe forhold som de vil være tilstede i grundvandet.

AP2.2: Prøvetagning af vand og sediment fra Grindsted. Der indsamles forurenat Grindsted-vand fra boringen ved det tidligere spildevandsanlæg. Sediment kan enten tages fra åbunden med kerneudtager (0,5 m), hvis et egnet sted kan findes, eller med GeoProbe fra et tilgængeligt sted i magasinet. Prøverne opbevares iltfrit i kernerør og koldt (10°C) inden brug. Grundvandets generelle geokemiske parametre (hovedkationer og anioner, pH, ilttryk, ledningsevne, koncentration af $\text{Fe}(\text{II})$) samt koncentration af VC, andre klorerede ethener samt sulphonamider og barbiturater bestemmes.

AP2.3: Biokul-kolonner (JZ, DJT, HAA). Kolonner pakkes med biokul- Fe^0 (AP1). Der måles VC samt øvrige klorerede ethener (PCE, TCE, DCE) i såvel indløb samt i udløb. Desuden kan der prøvetages grundvand fra sideporte på kolonnerne så reaktiviteten (VC sorption og VC reduktion til ethen) kan følges som funktion af såvel tid som sted i kolonnen. Effektiviteten (forholdet mellem udløbs-og indløbskoncentration) undersøges som funktion af biokul- Fe^0 materialet, flowhastighed og antal porevolumener passeret vand. Der udføres stopped-flow forsøg for at bestemme i hvilket omfang diffusion af vandet ind i biokul- Fe^0 partikler er reaktionsbegrænsende og for optimering af partikelstørrelse. Kolonnernes

reduktionskapacitet undersøges: hvor meget vand kan filtreres før reaktiviteten ophører (kolonnematerialets levetid). Projektperioden sætter dog en begrænsning for hvor lang en periode dette kan undersøges.

AP2.4: Sediment-kolonner (ASF, MMB). Kolonnerne pakkes med sediment (AP2.2). Dette gøres i en anaerob boks, hvis kolonnestørrelsen muliggør dette, for at bevare redox-forholdene fra felten bedst muligt. Der køres både en kolonne til kontrol af hvad der ville ske naturligt uden tilsætning af ilt eller biokul, samt kolonner hvor sedimentkolonne iltes for at opnå aerobe forhold. Desuden undersøges effekten af tilsætning af biokul til sedimentet under anaerobe forhold. Indløb og udløb analyseres på tilsvarende vis som i AP2.3. Valg af hvilke ikke-klorerede forureningskomponenter der skal være i fokus, aftales med Region Syddanmark som p.t. foretager en evaluering af hvilke stoffer, der er de toksikologisk/økotoksikologisk vigtigste. I forsøgene fokuseres både på effektiviteten af en eventuel nedbrydning, samt på ændringer i den kemiske sammensætning. Ved installation af prøvetagningsporte langs kolonnen vil en eventuelt sekventiel ændring i den kemiske sammensætning bedre kunne undersøges. Muligheden for dette afhænger af nødvendige prøvevolumener for de specifikke kemiske analyser, kolonnestørrelser og flow (AP2.1). Desuden monitoreres om der opstår tegn på tilstopning som følge af udfældninger i kolonnen ved ændrede redox-forhold.

AP2.5: Kolonner i serie. Kolonnerne der er undersøgt separat i AP2.3 – AP2.4 sættes nu i serie, men undersøges kun med de bedste kombinationer af reaktivitets-betingelser, dvs. den optimale biokul-Fe⁰, optimalt flow og optimale forhold i sedimentkolonnen. Biokul-Fe⁰ kolonnen placeres før sedimentkolonnen idet biokul-Fe⁰ kolonnen ikke tåler aerobe forhold. Der monitoreres igen på reaktant-koncentrationer i ind- og udløb til begge kolonner, og effektiviteten kvantificeres som funktion af antal porevolumener passeret vand. Biokul-Fe⁰ kolonnens påvirkning af sedimentkolonnen undersøges gennem sammenligning med reaktivitet i AP2.4, og undersøgelse af overførsel af evt. nedbrydningsprodukt fra biokul-Fe⁰ kolonnen til sedimentkolonnen. Om muligt undersøges det kombinerede systems levetid.

AP3: Design af reaktiv væg og perspektivering (alle)

På baggrund af kolonne-forsøgene i AP2 samt kendskab til Grindsted grundvandets strømning fremstilles en konceptuel model af en permeabel væg. Forudsat at der er observeret tilfredsstillende nedbrydning på kolonnerne (AP2) kan der gives specifikationer for tykkelse, dybde og længde for opnåelse af en given reduktion af de forureningsstoffer, der prioriteres højest. Desuden præsenteres overvejelser af væggen eventuelle opbygning i to sektioner.

Projektets leverancer

Nummer	Leverance	Deadline mdr. fra start	Ca. periode
D1.1	Protokol for fremstilling af mindst én reaktiv Fe ⁰ -biokul der opfylder krav til granulat-stabilitet, reaktivitet og partikel-størrelse.	4	Maj-juni 2023
D1.2	Afrapportering af resultater fra biokul-Fe ⁰ fremstilling og udvælgelse af optimale materialer til AP2 undersøgelser.	6	Aug. – sep. 2023
D2.1	Prøvetagning af jord og sediment	6	Sep. 2023

Nummer	Leverance	Deadline mdr. fra start	Ca. periode
D2.2	Kolonne-opsætning specificeret og opstilling testet og verificeret.	7	Okt. 2023
D2.3	Afrapportering af resultater fra reaktivitet på separate biokul-Fe ⁰ kolonner, sediment og biokul-Fe ⁰ -sediment kolonner	11	Feb. 2024
D2.4	Afrapportering af resultater fra serieforbundne kolonner	15	Juni 2024
D3.1	Designkriterier og skitse for reaktiv væg	16	Aug. 2024
	Slutrapport	18	Okt. 2024

Projektets tidsplan

Projektet starter den 1. marts 2023 og løber over 18 måneder.

Task	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
AP1 – Biokul-Fe⁰																		
AP1.1 – Fremstilling	█	█	█	█	█	█												
AP1.2 - Karakterisering			█	█	█	█				█				█				
AP1.3 - Reaktivitet			█	█	█	█												
AP2 - Kolonneforsøg																		
AP2.1 – Design af kolonner						█	█											
AP2.2 - Prøvetagning							█											
AP2.3 – Biokul-kolonner							█	█	█	█	█							
AP2.4 – Sediment kolonner							█	█	█	█	█							
AP2.5 – Kolonner i serie											█	█	█	█	█			
AP3 – Reaktiv væg design																		
Slutrapport																		█

Budget (d. kr.)

AP	Opgave	KU	DTU	Total
1	Fremstilling og prototyping af biokul	80000		80000
1	PhD hourly paid / VIP	40000		40000
2.2	Kerneprøver (geoprobe)		30000	30000
2.2-2.5	Søjler, pumper, samplere, gasser,	70000	50000	120000
2.2-2.5	Vand-analyser (GC, LC-MS, ICP, IC mm)	40000	175000	215000
2.2	Feltarbejde, prøvetagning	10000	75000	85000
	Møder	8000	15750	23750
2.2-2.5	Laboratory technician	57850		57850
2	PhD hourly paid / VIP	140000	100000	240000
	Overhead (20 %):	89167	89150	178317
	Totalt:	535017	534900	1069917

Som udgangspunkt udføres alle forsøg og analyser under AP1 og AP2 på hhv. KU og DTU.