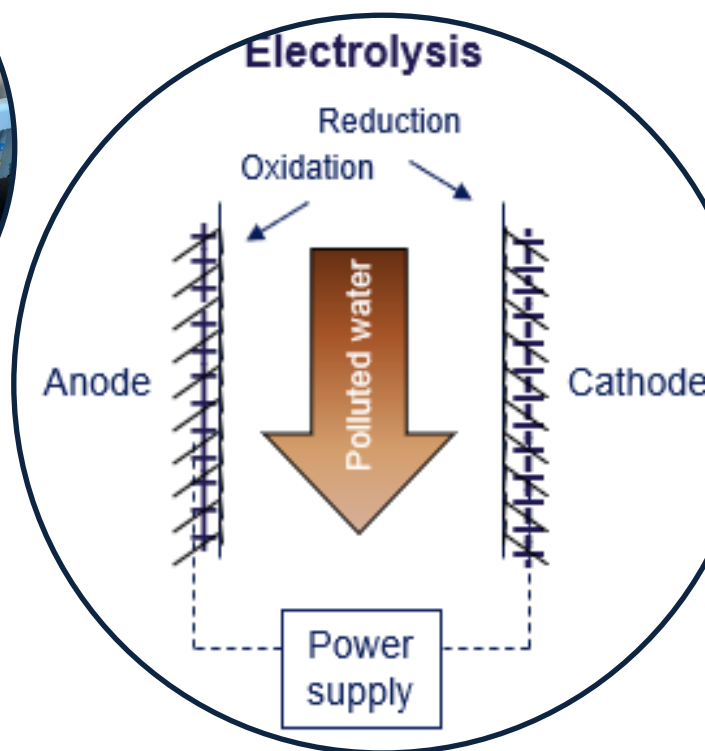
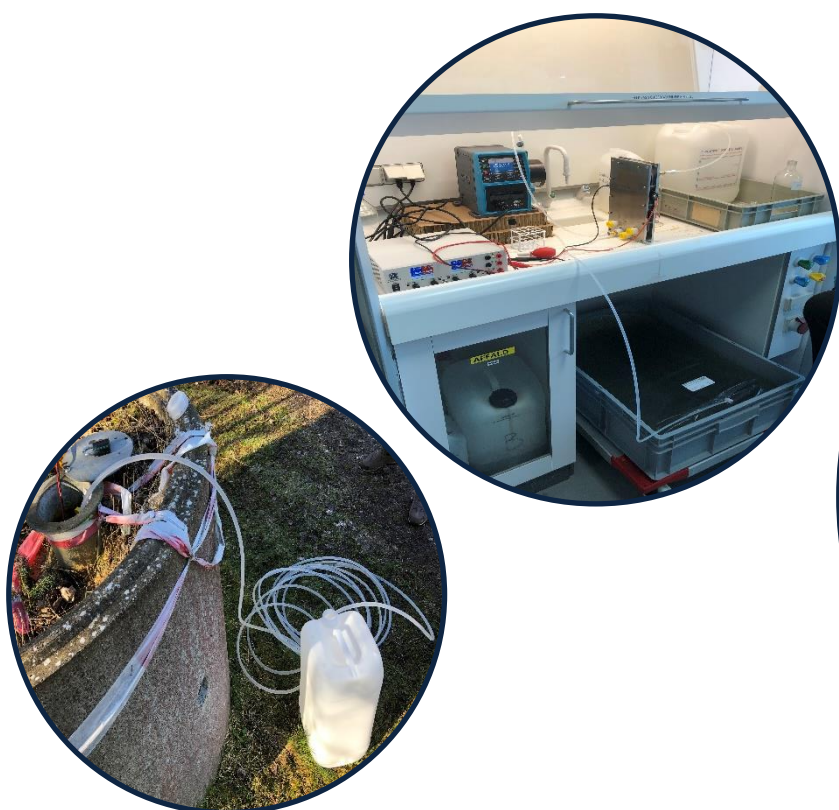




AALBORG UNIVERSITET

ELEKTROLYTISK RENSNING AF VINYLKLORIDFORURENET GRUNDVAND – FORUNDERSØGELSE AF NØGLETEKNOLOGI BAG REALISERING AF KRAFTCENTRUM GRINDSTED

AFSLUTTENDE RAPPORTERING



"Projektet er finansieret med puljemidler fra Den Syddanske

Udviklingspulje for rent vand og jord".

TITELBLAD

Titel:	Elektrolytisk rensning af vinylkloridforurenede grundvand – forundersøgelse af nøgleteknologi bag realisering af Kraftcentrum Grindsted
Periode:	Februar 2023 til og med oktober 2023
Rapport udgivet:	August 2024
Redaktion:	Jens Muff, Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet Nicolai Præst Nielsen, Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet
Projektstiller:	Aalborg Universitet
Underleverandør:	GEV
Statusmødedeltagere:	Geodrilling, Electrocell, Bente Højlund Hyldegaard, Region Syddanmark

Ansvarsfraskrivelse:

Region Syddanmark vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter 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.

INDHOLDSFORTEGNELSE

TITELBLAD.....	2
INDHOLDSFORTEGNELSE	3
INTRODUKTION	5
Forundersøgelsens Formål.....	5
Projektets struktur.....	5
Baggrundsviden.....	7
MATERIALER OG Udstyr anvendt til forsøgene	9
Grundvand	9
Elektrokemiske celler og forsøgsopstillinger	11
Analyser	13
RESULTATER OG DISKUSSION.....	14
Micro Flow celle - batch recirkulationsforsøg.....	15
Test ved enkelt gennemløb i Electro MP celle - vinylklorid	18
Test ved Enkelt gennemløb i electro MP celle - klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter.....	22
Test ved Enkelt gennemløb i electro MP celle - Benzen	24
Dobbelt Electro MP celle (mini-Stack)	25
BDD vs. DSA-O2 som anode	25
Elektrodeafstand, opholdstid og processtabilitet	26
Sammenligning af Micro flow og Electro MP enkelt celle ved direkte gennemløb	27
Test på Grindstedpakke A stoffer	29
Estimering af varmeafgivelse	30

OPSUMMERENDE KONKLUSION	32
REFERENCER	33
BILAGSOVERSIGT	34

INTRODUKTION

Denne rapport afrapporterer resultater og erfaringer opnået i projektet "Elektrolytisk rensning af vinylkloridforurenede grundvand – forundersøgelse af nøgleteknologi bag realisering af Kraftcentrum Grindsted". Projektet er første led i eksperimentelt at afsøge om tankerne bag oprensningsdelen af Kraftcentrum Grindsted har videre potentiale til at blive realiseret. Projektet er finansieret med puljemidler fra Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og Jord, og er gennemført med Aalborg Universitet som projektstiller og GEV (forsyningsselskab for el, vand og varme), Grindsted, som underleverandør. Aalborg Universitet og GEV har sammen med andre kommercielle parter fået yderligere støtte til forundersøgelsesprojektet fra en Videnbro bevilling fra CLEAN innovationsklyngen, og det har således været muligt at få involveret flere ressourcer i projektet og dermed synergi imellem de to bevillinger. Fordelingen af hvilke elementer af projektet, der er dækket af hvilken bevilling, er nærmere beskrevet i projektbeskrivelsen i bilag 1.

Kraftcentrum Grindsted er et projekt initieret af GEV, der har et erklæret mål om via sektorkobling at etablere en bæredygtig oprensning af forureningen under Grindsted by, udvinde overskudsvarme fra anlægget til gavn for GEV's forbrugere og levere rensede kølevand til byens virksomheder. Projektet er et led i visionen "Grindsted – Den Grønne Hovedstad" (www.dengronnehovedstad.dk).

FORUNDERSØGELSENS FORMÅL

Det overordnede formål for Kraftcentrum Grindsted er at levere dokumentation for, om elektrolytisk vandrensning i samspil med varmeindvinding via varmepumpe kan rense forurenede grundvand fra forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund til en kvalitet, som efterfølgende kan bruges til industrielt kølevand, samtidig med at der genereres overskudsvarme til fjernvarmenettet. Første trin, og dermed formålet med dette forundersøgelsesprojekt, er at undersøge elektrolyseteknologiens rensningseffekt på den rigtige forurenede grundvandsmatrix og betydningen af parametre som elektrodemateriale, anvendte strømstyrke m.m. Vinylklorid er, i samarbejde med Region Syddanmark, udvalgt som den primære forureningskomponent, som forundersøgelsen fokuserer på. Sideløbende med testdata på vinylklorid vil der blive analyseret for de andre nedbrydningsprodukter fra klorerede opløsningsmidler, da de er en del af samme analysepakke. BTEX, primært benzen, er også identificeret som en forureningskomponent i væsentlig koncentration, der repræsenterer lettere flygtige aromatiske forbindelser, så denne forureningsgruppe vil også blive inkluderet i undersøgelsen. Medicinrester og anden organisk forurening kan også potentielt nedbrydes ved elektrolyse, og for at få indledende erfaring med teknologiens effekt over for denne del af forureningen, vil enkelte prøver også blive analyseret for stofferne inkluderet i Grindstedpakke A. Forsøg udføres i laboratoriet på Aalborg Universitet i Esbjerg på grundvand hentet i felten ved en boring, der er filtersat i forureningsfanen inden den møder Grindsted Å (Det tidligere Renseanlæg Vest, Grindsted, boring 114.2567). Boringen er udvalgt på baggrund af anbefaling fra Regionerne, da den praktisk kan facilitere prøvetagning af vand til test og vurderes tilstrækkelig repræsentativ til projektets formål.

PROJEKTETS STRUKTUR

Projektets planlagte struktur er detaljeret beskrevet i projektbeskrivelsen i bilag 1. Formel startdato var 1. februar 2023, projektet blev organiseret i syv arbejdsplaner (A1-A7) og det indledende arbejde og gennemførelse af testkampagner blev udført i perioden februar til oktober 2023. I forhold til den indledende plan blev det af praktiske årsager besluttet at gennemføre alle

test i lab, men udover denne ændring og en forsinkelse på endelig afrapportering holdt planen i sin helhed. Nedenstående passus er en beskrivelse af projektets praktiske afvikling.

Der blev i projektperioden afholdt et opstartsmøde 21. februar og to statusmøder henholdsvis d. 5. maj og 16. august, hvor Regionen deltog sammen med projektpartnere (AAU, GEV) og udvalgte interessenter (Electrocell, Geodrilling, Bente Højlund Hyldegaard). De elektrodematerialer og strømstyrker, det som udgangspunkt blev besluttet at teste, blev fastlagt på baggrund af baggrundsviden fra Aalborg Universitet og PhD. Bente Højlund Hyldegaard, som har skrevet erhvervs-phd om *in-situ* elektrolytisk oprensning af klorerede ethener, og som har inspireret GEV til at initiere Kraftcentrum Grindsted projektet. Elektrokemiske celler til test blev indkøbt fra det danske firma Electrocell, Tarm, og Regionen var behjælpelig med via Billund Vand at skaffe adgang til testboringen, introducere til det praktiske i prøvetagning af vand og formidling af analyserekvisitioner og analyserapporter til og fra det eksterne analysefirma ALS Denmark A/S, Humlebæk.

Eksperimentelle undersøgelser på modelopløsninger (demineraliseret vand tilsat vinylklorid) blev sat i gang i marts 2023, hvor AAU's laboratorieteknikere arbejdede sammen med en gruppe af tre kandidatstuderende på studiet til civilingeniør i kemiteknik (kemiingeniør), der blev tilknyttet forundersøgelsesprojektet og brugte projektets problemstilling som udgangspunkt for deres 2. semester studenterprojekt. Den første vandprøve af forurenede vand fra Grindsted blev oppumpet d. 3. april, og blev efterfølgende anvendt til en række forsøg, hvor elektrolysen blev undersøgt i et batch recirkulations-setup. Denne undersøgelse er afrapporteret i de studerendes rapport, som er vedlagt som bilag 8. Hovedpointerne vil blive opsummeret i Resultatafsnittet i nærværende rapport.

De primære eksperimentelle undersøgelser blev foretaget i et enkelt direkte gennemløbs-setup i tre testrunder. Runde 1 blev prøvetaget d. 2. maj, med fokus på test af BDD (bor-doped diamant) som anode materiale, Runde 2 blev prøvetaget d. 6. juni med fokus på DSA-O2 (dimensionally stable anode) som anode materiale, og Runde 3 blev prøvetaget 29. august med fokus på test af længere rensningstid ved direkte gennemløb i et "stack"-lignende setup bestående af 2 celler sat sammen. I projektbeskrivelsen er det beskrevet, at de tre runder test skulle udføres ude på lokaliteten i Grindsted. På grund af den praktiske miljø- og sikkerhedsmæssige forsvarlige håndtering af grundvandet og nødvendigheden af at kunne styre pumpens flow, var det ikke muligt at udføre de planlagte test ved at pumpe grundvand direkte fra boringen igennem cellen. Det blev besluttet at bruge en diffusionstæt pose som holdetank, og da analyser af vinylklorid viste, at grundvandet fra posen ved kortere opholdstid (indenfor et par dage) kunne betragtes som værende repræsentativ for vandet i boringen, blev grundvandsprøverne af komfurmæssige årsager (adgang til rent vand, glasudstyr, prøvetagning og analyse m.m.) transporteret til AAU's laboratorier til udførelse af test. Grundvandet blev lagt på køl (4 °C) umiddelbart efter ankomst og test blev gennemført den efterfølgende dag. I projektbeskrivelsen er det også nævnt at pH, redox og skift af elektrodernes polarisering er faktorer der kan have en betydning for elektrolysens rensningseffekt. Da det blev besluttet at køre test direkte på grundvandet uden at ændre på parametrene pH og redox blev disse noteret, men ikke monitoreret. Skift af polarisering er relevant ved drift af elektrolysen over længere tid, men da det ikke var aktuelt i dette projekt, blev dette ikke implementeret som en mulighed i testopstillingen. Der blev heller ikke observeret udfældninger i de udførte test.

Med hensyn til analyser er projektets resultater og data baseret på både interne analyser af vinylklorid og benzen fra AAU's (Section of Chemical Science and Engineering) laboratorier i Esbjerg, og eksterne analyser (boringskontrol, klorerede opløsningsmidler og

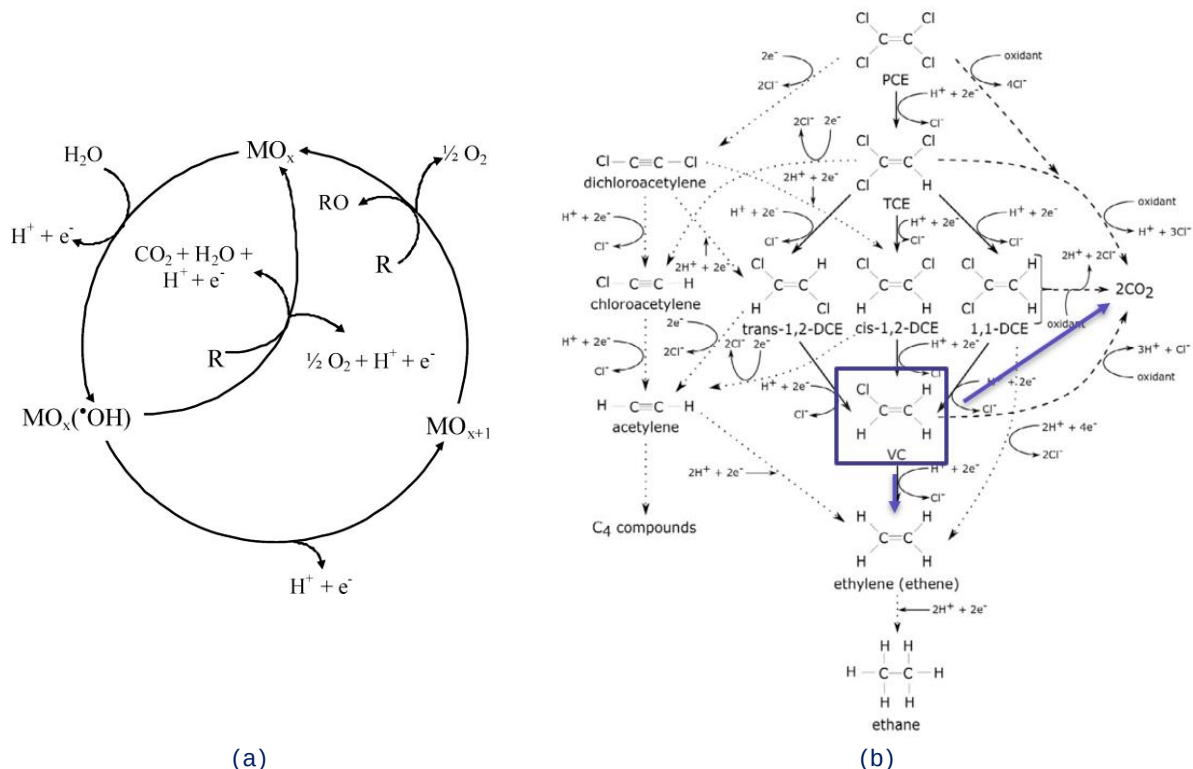
nedbrydningsprodukter, BTEX og Grindstedpakke A stoffer) fra ALS Denmark A/S rekvireret via Regionen. BTEX, vinylklorid og andre stoffer indeholdt i analysepakken klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter er moderat eller meget flygtige og derfor notorisk vanskelige at arbejde med og generere repræsentative data omkring. Som det også er dokumenteret i projektbeskrivelsen bilag 1, har det derfor gennemgående i projektet været diskuteret i hvilken grad konkrete analyseresultater kan betragtes som repræsentative for en given parameterindstilling, og i hvilken grad en opnået rensningseffekt kan tilskrives afdampning/stripping af flygtige stoffer eller reel nedbrydning. Det er undervejs i projektet indgående blevet diskuteret hvordan en strippingseffekt kan minimeres. Recirkulation og dermed øget opholdstid i systemet vurderes at øge risiko for fjernelse via afdampning, og derfor bliver der i denne rapport primært præsenteret og diskuteret resultater fra enkelt gennemløbs-forsøg med kortere opholdstid. Til trods for opmærksomheden på denne problemstilling bærer projektets samlede datasæt dog præg af resultater, der pga. stoffernes kemisk-fysiske egenskaber, er vanskelige at redegøre for.

BAGGRUNDSVIDEN

Nøgleteknologien bag realisering af Kraftcentrum Grindsted projektet er elektrolytisk stimuleret rensning af grundvand i forureningsfanen under Grindsted by. Elektrolytisk vandrensning er en nyere metode, og til trods for at være velbeskrevet i forskningslitteraturen, er der kun få firmaer, der har kommercialiseret teknologien. Der er endnu ingen kommercielle applikationer målrettet pump-n-treat og klorerede opløsningsmidler. Der er udført enkelte pilotprojekter, der viser et lovende potentiale (>99% fjernelse af vinylklorid), men også at driftsudgifter og -udfordringer til en vis grad er udstyrs- og site- afhængige. De elektrokemiske processer, der foregår på og ved elektroderne, styres af blandt andet elektrodemateriale, anvendt strømstyrke/strømtæthed, flowbetingelser i den elektrokemiske celle, vandets ionsammensætning og indhold af naturlig organisk stof, temperatur og den specifikke forureningssammensætning. Elektrolytisk vandrensning er dokumenteret effektiv til destruktion af forskellige svært nedbrydelige organiske stoffer (pesticider, medicinrester, PFAS) [1,2,3,4] inklusiv klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsproduktet vinylklorid [5], som udgør et af de mest problematiske stoffer i forureningsfanen under Grindsted by. Metoden er ligeledes vist effektiv til reduktion af total organisk kulstof (TOC) og COD i hotspot grundvand fra grube 1 i Kærgaard Klitplantage [6], som i forureningssammensætning har ligheder med forureningen under Grindsted by. Konceptet går således ud på at udvikle en elektrolytisk baseret pump-n-treat løsning, der via oxidation ved den positive elektrode (anoden) og reduktion ved den negative elektrode (katoden) nedbryder forurening og genererer rensset vand af en kvalitet, der kan bruges til industriel kølevand. Den elektrolytiske proces kombinerer således flere nedbrydningsmekanismer, hvilket er unikt for metoden og gør den særdeles velegnet til håndtering af blandingsforureninger. Overskudsvarme fra elektrolyseprocessen kan potentielt genindvindes og udnyttes i form af fjernvarme. Da rensningsprocessen som udgangspunkt kun er afhængig af tilførsel af strøm, er målet, at anlægget på sigt skal drives af bæredygtig overskuds-el.

Der blev ved projektets start foretaget et litteraturstudium med fokus på at samle op på erfaringerne med at bruge elektrolyse til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler. Litteraturstudiet er vedlagt som Bilag 2. Elektrolyse betragtes som en såkaldt avanceret oxidations- og reduktionsproces (AORP), hvor der ved anoden ud fra oxidation af vand genereres reaktivt aktivt ilt i form af fysisk adsorberede hydroxyl radikaler ($\text{OH}\cdot$) eller kemisk bundet ilt (O), se Figur 1a. Det reaktive ilt vil reagere med og oxidere andre stoffer i vandet og dermed nedbryde eller omdanne organisk forurening enten delvist (ved reaktion med O) eller ved fuldstændig mineralisering (ved reaktion med $\text{OH}\cdot$) til carbon dioxid. Om der overvejende dannes hydroxyl radikaler eller kemisk bundet ilt afhænger af elektromaterialets adsorptionsaffinitet til

vand. Det er velbeskrevet i litteraturen at nyere, specialudviklede BDD-elektroder (kaldet ikke-aktive elektroder) primært nedbryder organisk stof ved hydroxyl radikal medieret oxidation, mens mere traditionelle vandeletrolyse elektroder, som DSA-O₂, omdanner og nedbryder organisk stof overvejende ved kemisk bundet ilt (disse elektroder kaldes aktive elektroder).



Figur 1: (a) Mekanismerne i den overfladenære elektrokemiske oxidationsproces ved anoden. Den skitserede proces kaldes "Electrochemical Oxygen Transfer Reaction" (EOTR) [7]. (b) oxidative og reductive nedbrydningsveje for klorerede opløsningsmidler startende fra perchlorethylen (PCE). Den blå firkant viser vinylklorid. [8].

På grund af reaktiv aktiv ilt reaktionsvillighed, foregår nedbrydning via denne proces i umiddelbar nærhed af anodeoverfladen, og processens effektivitet er derfor afhængig af masseoverførslen af organisk stof/forurening fra vandets midte/bulk til anodeoverfladen. Dette bestemmes af flowforholdene i cellen og er dermed afhængig af cellens design, afstand mellem elektroderne, flowhastighed m.m. Samlet kan dette beskrives ved at bestemme cellens masseoverførselskoefficient, k_m , ved en bestemt cellekonfiguration, en parameter der har betydning for vurdering af processens skalerbarhed og sammenligning af test udført i celler af forskellige dimensioner.

Det ved anoden genererede aktive ilt kan også oxidere elektrokemisk reaktive ioner som klorid og sulfat, der naturligt vil være tilstede i vand. Dette generer kemiske oxidanter, som aktivt klor (hypoklorit/hypoklorsyre) og persulfat, der ikke er bundet til anodeoverfladen, men kan nedbryde organisk forurening i bulk-delen af vandmatricen ved såkaldt indirekte oxidation. Koncentrationen af disse ioner har dermed betydning for elektrolysens samlede effektivitet. Oxidation med aktivt klor er dog kendt for at kunne resultere i dannelsen af desinfektionsbiprodukter (DBP), som kloroform og lignende halogenerede nedbrydningsprodukter, som en uønsket sidereaktion. Dannelsen varierer dog med valg af elektrodemateriale.

Den optimale strømstyrke/strømtæthed på anoden kan være vanskelig at bestemme teoretisk, men et udgangspunkt er den begrænsende strømtæthed, i_L , for en given forureningskomponent, der beskriver den strømstyrke, hvor alle elektroner i det elektriske kredsløb kommer fra fuldstændig oxidation af stoffet. i_L afhænger af cellens k_m , koncentrationen af stoffet og antal elektroner, der skal fjernes for fuldstændig nedbrydning i mineraliseringsreaktionen. Med udgangspunkt i historiske analysedata fra Regionen (4 analyser fra perioden 2016 til 2020) var det forventede indhold af vinylklorid i den anvendte grundvandsmatrice på 5575 µg/L, hvilket giver en estimeret i_L omkring 1 mA/cm². Da der er mange andre forureningskomponenter tilstede i varierende koncentration, og der forventes et bidrag fra indirekte oxidation, blev det bestemt at udføre de eksperimentelle test med udgangspunkt i 10 mA/cm² og ca. 30 mA/cm². Den højeste strømtæthed blev bestemt af hvilken strømstyrke, der pba. af vandets ledningsevne/modstand kunne opnås ved den maksimale spænding (40V) fra den anvendte strømforsyning. På laboratorieniveau er der testet en række forskellige elektrodematerialer af til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler, men flere er selektive overfor de-klorering og kun få er kommercielt tilgængelige. Pga. den komplekse sammensætning af det forurenede grundvand og et ønske om hurtig anvendelse og skalering af processen, blev det besluttet at teste BDD, som repræsentant for en specialiseret hydroxyl radikale producerende elektrode, og DSA-O₂ som repræsentant for et billigere traditionelt alternativ.

MATERIALER OG UDSTYR ANVENDT TIL FORSØGENE

I dette afsnit præsenteres sammensætningen af grundvand og det udstyr, der er anvendt til de eksperimentelle undersøgelser.

GRUNDVAND

Der blev samlet fire vandprøver fra boring 114.2567, Det tidligere Renseanlæg Vest, Grindsted, som blev anvendt til laboratorietest. Prøvetagning blev foretaget med udstyr stillet til rådighed af Regionen, som ligeledes assisterede med vejledning første gang (Figur 2). Efter sampling i prøveflasker til analyse på AAU og ALS Denmark A/S blev vand overført direkte til en diffusionstæt 100L Tedlar pose for transport til laboratoriet. Vandet blev holdt på køl ved 4 °C indtil brug i test dagen efter. Det blev kontrolleret ved analyse af vinylklorid, at posens indhold var repræsentativ i forhold til koncentrationen i boringen. Dokumentationen ses i Figur 10 og 11 (Resultatafsnittet), hvor koncentrationen i prøverne benævnt "boring" og blank i Figur 10 og 11 (Resultatafsnittet) for de interne AAU-analyser stemmer tilnærmelsesvis overens. Et fald i koncentration af vinylklorid ville indikere, at posen ikke var tæt i forhold til flygtige stoffer, men dette var ikke tilfældet.



Figur 2: Fotos fra runde 2, 2. maj 2023, Grindsted. (a) og (b) Oppumpning af grundvand fra boring. (c) Vandprøvetagning i prøvebeholdere til ekstern analyse hos ALS Denmark A/S. (d) og (e) Oppumpning af grundvand fra boring til Tedlar pose. (f) Rensningsforsøg, med grundvandet fra Tedlar pose, i Aalborg Universitets laboratorier i Esbjerg.

Prøver fra boringen blev karakteriseret ved analyse af parametre indeholdt i en boringskontrol, samt analysepakkerne Klorerede opløsningsmidler plus nedbrydningsprodukter og BTEX. De samlede eksterne analyserapporter er vedlagt som bilag 3, og i Tabel 1 ses udvalgte parametre, som vurderes at være af betydning for den elektrolytiske proces. Grundvandets ledningsevne er ~60 mS/m ved 10°C og pH ~5,5. NVOC kan bruges som et mål for indholdet af naturligt organisk stof, bikarbonat og jern giver information om risiko for udfældninger, klorid og sulfat giver information om potentialet for indirekte oxidation fra aktiv klor og sulfatradikaler, og benzen og vinylklorid er de primære forureningskomponenter.

Tabel 1: Koncentrationen af udvalgte analyseparametre på de fire vandprøver til laboratorietest. Boringskontrol (NVOC, bikarbonat, klorid, sulfat, opløst jern) blev kun analyseret på tre prøver.

		3. april	2. maj	7. juni	29. august
NVOC	mg/L	4,4	4,0	4,5	-
HCO ₃ ⁻	mg/L	25	22	23	-
Cl ⁻	mg/L	190	200	180	-
SO ₄ ²⁻	mg/L	24	21	26	-
Fe	mg/L	0,92	0,73	0,75	-
Benzen	µg/L	8,6	24	7,1	340
Vinylklorid	µg/L	930	690	710	1000

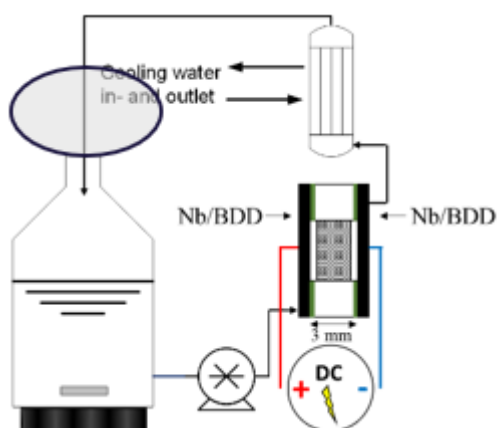
På grund af forkert fremsendt prøvetagningsemballage fra ALS Denmark A/S blev der ikke udtaget prøver til boringskontrol i Runde 3 (29. august). De uorganiske parametre og NVOC fra boringskontrollen viser en stabil vandsammensætning over de tre prøvetagninger med et lavt indhold af bikarbonat, hvilket indikerer mindre potentiale for udfældninger på katoden, et lavt indhold af opløst jern, hvilket minimerer udfordringer med jern(hydr)oxid udfældninger ved

iltningen i processen, og et moderat klorid- og sulfatindhold som indikerer at oxidation af organisk stof kan forventes primært at skyldes reaktioner nær overfladen af elektroderne.

Til gengæld varierer indholdet af forureningskomponenterne benzen og vinylklorid i en udstrækning, der underbygger usikkerhederne i at evaluere på eksakte koncentrationsniveauer af disse stoffer. Mest udtalt ved benzen, hvor de meget lave niveauer i de tre første vandprøver ikke matcher med de koncentrationsniveauer, der blev analyseret ved AAU's egne analyser og i efterfølgende nedbrydningsforsøg (se Resultatafsnittet), og derfor ikke umiddelbart kan forklares. ALS Denmark A/S blev via Regionen spurgt ind til specifikke mindre troværdige analyser af flygtige stoffer i prøve udtaget 3. april og 2. maj 2023. ALS Denmark A/S fastholder deres analyseresultater. ALS Denmark A/S' analyser af benzen lå konsekvent lavere end AAU's interne analyser, og det reelle koncentrationsniveau i grundvandet forventes at ligge i intervallet 250 – 600 µg/L. Dette begrundes i, at de historiske data modtaget fra Regionen viser koncentrationer på 440 µg/L, 400 µg/L, 520 µg/L og 41 µg/L målt på vandprøver fra boringen i perioden 2016-2020. Koncentrationsniveauet af vinylklorid i grundvandet varierer også og afspejler udfordringerne med at analysere og arbejde med flygtige stoffer, hvilket besværliggør tolkningen af resultaterne. ALS Denmark A/S' analyseresultater er også her overvejende lavere end AAU's egne analyser (se Resultatafsnittet). Det forventede koncentrationsniveau for vinylklorid i råvandet forventes, baseret på Tabel 1, at ligge i intervallet 700 – 1600 µg/L. Dette er dog væsentlig lavere end de 5575 µg/L, som er gennemsnittet målt på de fire vandprøver fra boringen i perioden 2016-2020. Generelt skal det bemærkes at koncentrationerne i grundvandsmagasinet naturligt varierer over tid, og at usikkerheden på analyserne jf. analyserapporten er +/- 20% for både vinylklorid og benzen.

ELEKTROKEMISKE CELLER OG FORSØGSOPSTILLINGER

Der blev i udgangspunktet anvendt to forsøgsopstillinger til de eksperimentelle undersøgelser, og alle forsøg blev udført galvanostatisk således at den strømtæthed, der ønskes undersøgt, blev indstillet og holdt konstant ved at regulere spændingen fra strømforsyningen. I de indledende test blev der anvendt et batch recirkulations-setup skematisk præsenteret i Figur 3a med et foto af opstillingen i Figur 3b. Denne opstilling blev også anvendt af studentergruppen i deres arbejde.



(a)

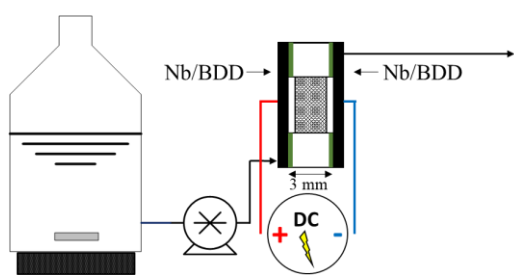


(b)

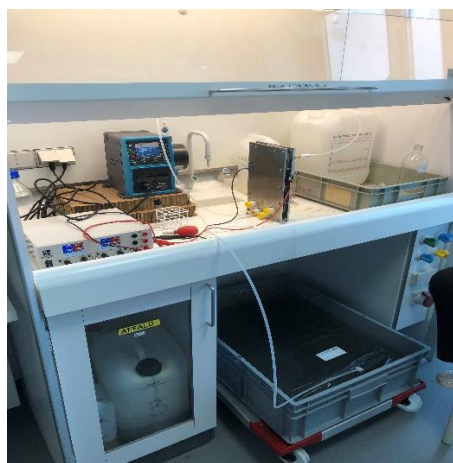
Figur 3: (a) skitse af batch recirkulationsopstillingen. Cirklen over reservoiret indikerer opsamling af dannet gas-fase i gaspose, som forhindrer systemet i at udvikle overtryk og muliggør massebalancebetragtninger. Der blev ikke anvendt køling, da der var fokus på at

minimere antallet af samlinger for at mindske risiko for usikkerheder. Der blev vekslet mellem BDD og DSA-O2 som elektromateriale. (b) Foto af opstillingen i stinkskab.

Til forsøgene i Runde 1 og 2 blev der anvendt et direkte enkelt gennembløbs-setup (Figur 4), hvor opholdstiden i cellen, rensningstiden, blev styret ved at kontrollere flowet på slangepumpe (Watson Marlow). Alle forsøg i Runde 1, 2 og 3 blev gennemført som ægte uafhængige gentagelsesforsøg. Inden prøvetagning af hver ny parameterindstilling blev der afventet i 5-6 min på at systemet kunne forventes at have opnået ny steady-state.



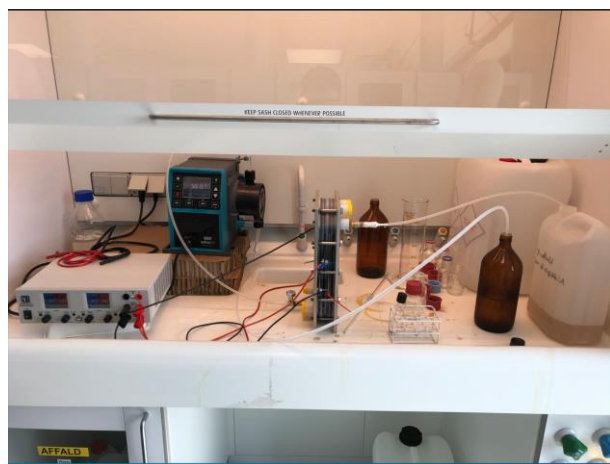
(a)



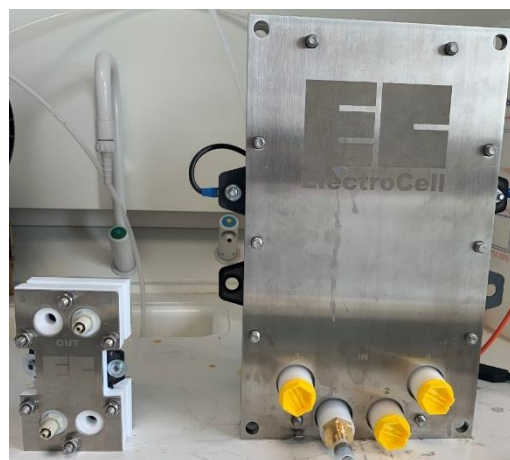
(b)

Figur 4: (a) skitse af det direkte gennembløbs-setup. Regulering af flow regulerer opholdstid i cellen. Der blev vekslet mellem BDD og DSA-O2 som elektrodemateriale. (b) foto af opstillingen i stinkskab.

Samme principper blev fulgt i Runde 3, hvor der ligeledes blev anvendt direkte enkelt gennembløbs-setup, men med to celler koblet sammen (mini-stack setup) via ekstra flowrammer (Figur 5a). Opholdstiden blev ved samme flowhastighed således tredoblet, da flowet løber op langs forsiden på den første anode, ned ad forsiden på den anden anode og op langs bagsiden af den anden anode, før vandet forlader cellen. Hver af de to elektrodepar i dobbeltcellen blev tilført spænding fra hver sin udgang på strømforsyningen. Da den anden celle er i kontakt med grundvandet både på for og bagside af anoden, bliver det aktive elektrodeareal på denne elektrode fordoblet til 200 cm^2 , og strømtætheden for denne anden celle i ministacken bliver derfor halveret i forhold til enkelt celle forsøgene. Den første celle i mini-stacken fungerer som enkeltcellen. Samlet giver det ved en påført spænding på fx $2 \times 3 \text{ A}$ en gennemsnitlig strømtæthed på 20 mA/cm^2 ($6000 \text{ mA} / 300 \text{ cm}^2$) fordelt på 30 mA/cm^2 for den første celle og 15 mA/cm^2 for anden celle.



(a)



(b)

Figur 5: (a) Foto af dobbeltcelle (mini-stack setup) i stinkskab. (b) Micro Flow Celle, Electrocell (tv) og Electro MP celle, Electrocell, (th).

De elektrokemiske celler anvendt i de eksperimentelle test blev indkøbt fra Electrocell, Tarm. I de indledende batch recirkulations forsøg blev der brugt en Micro Flow Cell, en sandwich type celle med et aktivt elektrodeareal på 10 cm^2 og en flowramme der giver en afstand mellem elektroderne på 3 mm uden membran (1 compartment konfiguration) (Figur 5b). Til enkelt gennemløbstest i Runde 1, 2 og 3 blev der brugt en Electro MP celle, en faktor 10 opskalering, med et aktivt elektrodeareal på 100 cm^2 . I runde 1 og 2 blev der anvendt flowrammer med en elektrodeafstand på 6 mm ligeledes konfigureret uden membran, og i runde 3, hvor to elektrodepar blev sat sammen i en dobbeltcelle (mini-stack), blev der anvendt 3 stk. 2 mm flowrammer. Datablade for de to celler er vedlagt i bilag 4. Som elektrodematerialer blev der til begge celler indkøbt et sæt (2 stk.) BDD og DSA-O2 elektroder.

ANALYSER

Der blev i projektet analyseret vandprøver både internt på AAU og eksternt ved ALS Denmark A/S. I AAU's laboratorier blev der analyseret for vinylklorid og benzen. AAU's analyser er ikke akkrediteret, og de rapporterede resultater er gennemsnittet af minimum tre analyser. Ved ALS Denmark A/S blev der rekvireret akkrediterede analyser indeholdt i pakkerne Boringskontrol, HS BTEXN (benzen, kulbrinter m.m), HS Chlor. og nedbr. (klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter), og Grindstedpakke A (en analysepakke målrettet Regionens undersøgelser af forureningerne efter det tidligere Grindstedværket). De specifikke metodenavne for de akkrediterede analyser findes i analyserapporterne i bilag 5. Tabel 2 viser sammenhæng mellem prøve ID i analyserapporterne og de specifikke forsøg og parameterindstillinger de dækker over.

Tabel 2: Sammenhæng mellem prøvenr. og prøve ID i analyserapporterne og parameterindstillinger for de udførte forsøg.

Prøve nr.	Prøve ID	Dato Modtaget ALS	Runde	Anode	Strømtæthed (mA/cm^2)	Opholdstid (sek)
74297		04-04-2023	Indledende analyse			
101198		03-05-2023	Runde 1 (boring)			
101199	AAU1	03-05-2023	Runde 1			

			(blank pose) Tedlar			
101200	AAU2	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	16
101201	AAU3	03-05-2023	Runde 1	BDD	25	16
101202	AAU4	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	19
101203	AAU5	03-05-2023	Runde 1	BDD	25	19
101204	AAU6	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	90
101205	AAU7	03-05-2023	Runde 1	BDD	30	90
101206	AAU8	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	16
101207	AAU9	03-05-2023	Runde 1	BDD	25	16
101208	AAU10	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	19
101209	AAU11	03-05-2023	Runde 1	BDD	25	19
101210	AAU12	03-05-2023	Runde 1	BDD	10	90
101211	AAU13	03-05-2023	Runde 1	BDD	30	90
137524	Lille Celle 5 timer	08-06-2023	Runde 2 (Micro Flow Cell)	BDD	5	18000
137525		08-06-2023	Runde 2 (boring)			
137526	AAU1DSA	08-06-2023	Runde 2 (blank pose) Tedlar			
137527	AAU2DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	29
137528	AAU3DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	25	29
137529	AAU4DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	55
137530	AAU5DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	25	55
137531	AAU6DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	90
137532	AAU7DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	30	90
137533	AAU8DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	29
137534	AAU9DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	25	29
137535	AAU10DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	55
137536	AAU11DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	25	55
137537	AAU12DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	10	90
137538	AAU13DSA	08-06-2023	Runde 2	DSA-O2	30	90
198533		31-08-2023	Runde 3 (boring)			
198534	AAU1 pose	30-08-2023	Runde 3 (blank pose) Tedlar			
198535	AAU2 10. min	30-08-2023	Runde 3	BDD (stack)	20	7
198536	AAU3 20 min.	30-08-2023	Runde 3	BDD (stack)	20	7
213197	AAU Mix	14-09-2023	Runde 3 (Grindsted pakke A)	BDD (stack)	20	75

En tilsvarende tabel med alle analyseresultater fra AAU's egne analyser fra de enkelte forsøgsrunder er vedlagt som Bilag 7. Tabellen er for omfattende til at inkludere i rapporten og i stedet henvises der til de figurer i Resultatafsnittet som præsenterer resultaterne.

RESULTATER OG DISKUSSION

I dette afsnit præsenteres de resultater, som de eksperimentelle forsøg har frembragt. Afsnittet er struktureret, så der først præsenteres en opsummering af resultaterne fra de indledende

recirkulationsforsøg i den lille Micro Flow Celle, som er detaljeret afrapporteret i de studerendes rapport, bilag 8. Derefter præsenteres resultaterne fra de tre runder med direkte gennemløbstest i Electro MP cellen. Der er i projektet genereret et stort datamateriale, og for at lave en overskuelig fremstilling er der i denne rapport valgt at fokusere på vinylklorid og benzen som gennemgående forureningskomponenter. Derudover præsenteres resultater for de klorerede opløsningsmidler perchlorethylen og trichlorethylen, samt nedbrydningsprodukterne cis- og trans-dichlorethylen, dichlorethan og chloroform. Resultaterne præsenteres i form af figurer til sammenligning af parameterindstillinger. Alle eksterne analyserapporter fra ALS Denmark A/S er vedlagt i bilag 3, alle eksterne resultater er præsenteret i tabelform i bilag 5, og alle parametre er præsenteret i oversigtsfigurer i bilag 6. I bilag 7 findes alle resultaterne fra de interne AAU-analyser, med henvisning til de specifikke figurer i rapporten, hvori de præsenteres og kommenteres.

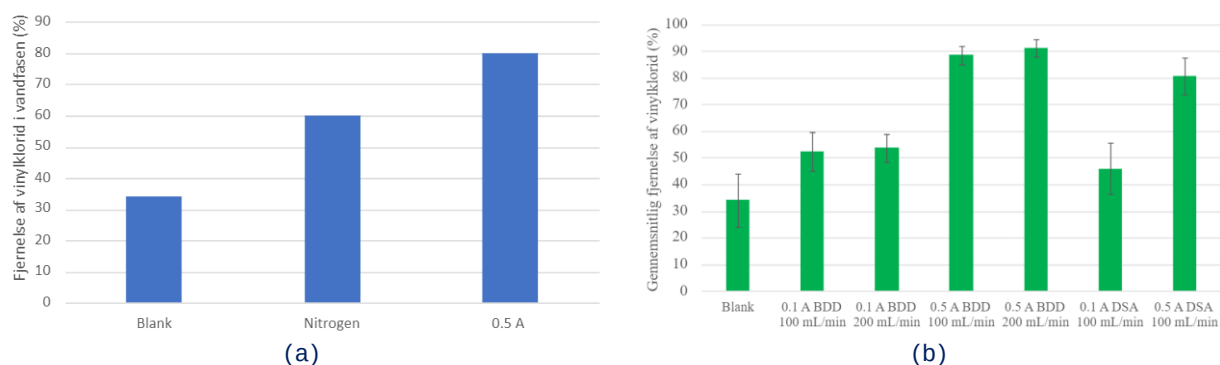
I dette afsnit præsenteres først resultater med fokus på sammenligning af rensningseffekt på vinylklorid og benzen og sammenligning af de to elektrodematerialer ved varierende flow og dermed opholdstid i cellen. Derefter præsenteres resultater for andre relevante klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter samt kulbrinter. Efterfølgende præsenteres resultater fra forsøgene med at øge reaktionstiden i cellen ved at koble to elektrodesæt sammen (omtalt som dobbelt-celle eller mini-stack), test af processens stabilitet i forhold til rensningsniveau ved en konkret indstilling af driftsparametre og sammenligning af Micro og MP cellens rensningseffekt. Endelig præsenteres resultater på fjernelse af Grindstedpakke A stoffer og målinger på systemets afgivelse af overskudsenergi til vandet i form af varme.

MICRO FLOW CELLE - BATCH RECIRKULATIONSFORSØG

I de indledende batch recirkulationsforsøg var der to primære formål, der blev adresseret; 1) i hvilken grad fjernelse af vinylklorid fra den forurenede vandmatrice ved elektrolyse skyldes nedbrydning eller stripping, og 2) hvor sammenlignelige den lille Micro Flow Celle og den større Electro MP celle er mht. flowforhold og masseoverførelse mellem vand og elektrodeoverflade.

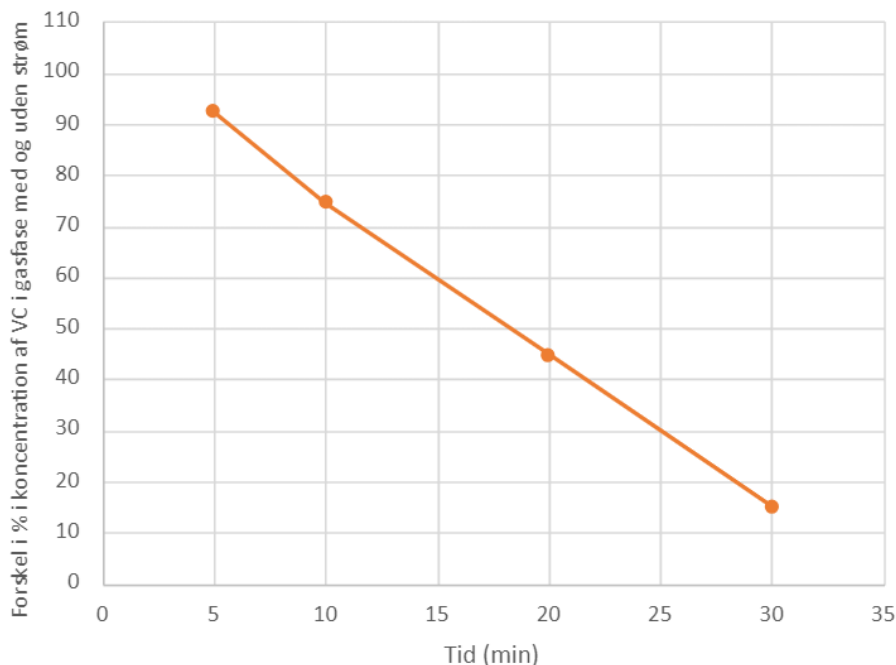
Vinylklorid er, som problematiseret i Introduktionen, et flygtigt stof med tendens til at afdampe fra vandfasen når det bringes i kontakt med et headspace. I elektrolyseprocessen vil der ved anvendte strømstyrker over den begrænsende I_L , dannes gas i form af molekyler ilt og brint pga. oxidation og reduktion af vand ved henholdsvis anode og katode. Denne gasdannelse kan forårsage stripping af vinylklorid, og derfor en overestimering af elektrolysens effekt, da det kan være vanskeligt at dokumentere reel nedbrydning af vinylklorid.

Effekten blev undersøgt i en række forsøg, hvor det blev dokumenteret, at der var den forventede sammenhæng mellem forøget rensningsgrad ved øget rensningstid og strømstyrke (dokumentation herfor findes i Bilag 8). Ved at recirkulere vandet igennem cellen uden strøm, og gennemboble vandet med inert nitrogen (til simulering af brintdannelsen) og let opvarmning (til simulering af varmeafgivelsen), kunne det eftervises, at der forsvandt mindre vinylklorid fra vandet sammenlignet med at køre elektrolyseprocessen ved en strømstyrke på 0,5A. Ved et referenceforsøg med recirkulering uden gennembobling og uden strøm blev der ved analyse af vandfasen efter 30 min fundet en fjernelse af vinylklorid på 34% (Figur 6a), 60% forsvandt ved N₂ gennembobling og opvarmning, og ca. 46%-90% vinylklorid forsvandt ved elektrolyseprocessen afhængig af elektrodemateriale og strømstyrke (Figur 6b).



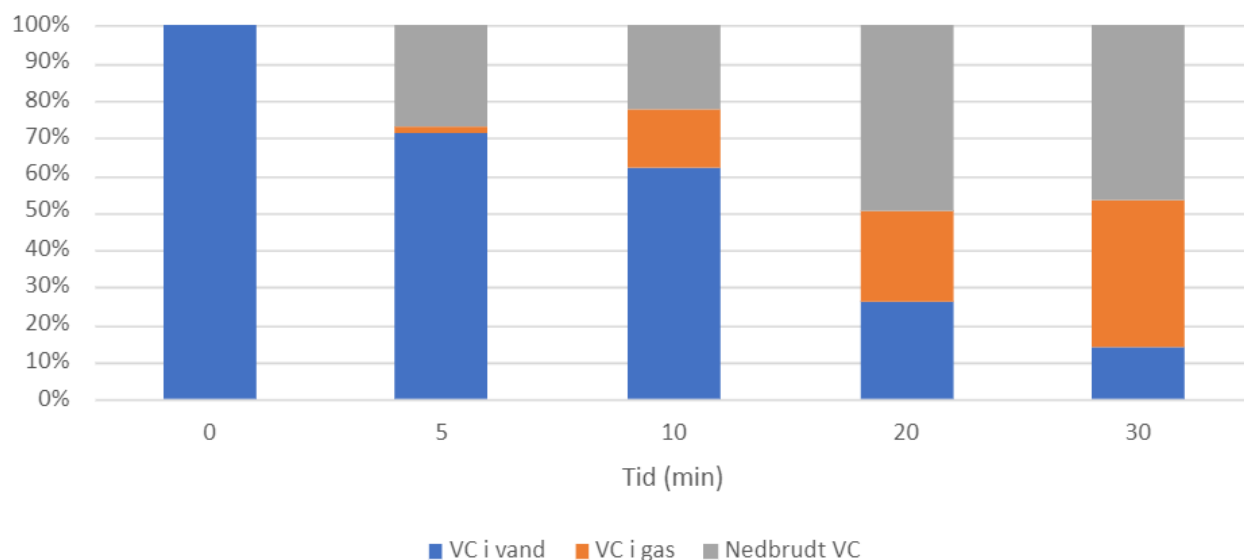
Figur 6: (a) Fjernelse af vinylklorid fra vandfasen uden strøm (blank), ved gennembobling med N₂, og ved elektrolyse ved 0,5A med DSA elektroder. (b) Fjernelse af vinylklorid i vandfasen efter 30 min ved forskellige elektrodematerialer (BDD og DSA) og strømstyrker (0,1 A og 0,5 A).

Ved analyse af opsamlet headspace/gasfase blev det eftervist, at der var mindre vinylklorid i den opsamlede headspace ved de forsøg, hvor elektrolysen var aktiv (0,5A) sammenlignet med referenceforsøgene ved recirkulering uden strøm. Forskellen kan ses på Figur 7. Efter 5 minutters recirkulation, var der 93% lavere koncentration af vinylklorid i den opsamlede gasfase fra forsøget, når elektrolysen var aktiv sammenlignet med recirkulation af vandet uden påført strøm. Efter 30 min var denne forskel nede på 15%. Dette skyldes, at elektrolyseprocessen har størst effekt i starten af forsøget, hvor koncentration af vinylklorid er højere. Stripning af vinylklorid i batchforsøg kan ikke undgås, men den målbare forskel i koncentration af vinylklorid i gasfasen med og uden strøm er en tydelig indikation på, at vinylklorid nedbrydes i den elektrokemiske proces.



Figur 7: Relativ forskel på mængden af vinylklorid i headspace ved brug af elektrolyse (0,5A, 100 mL/min, BDD) og referenceforsøg uden påført strøm.

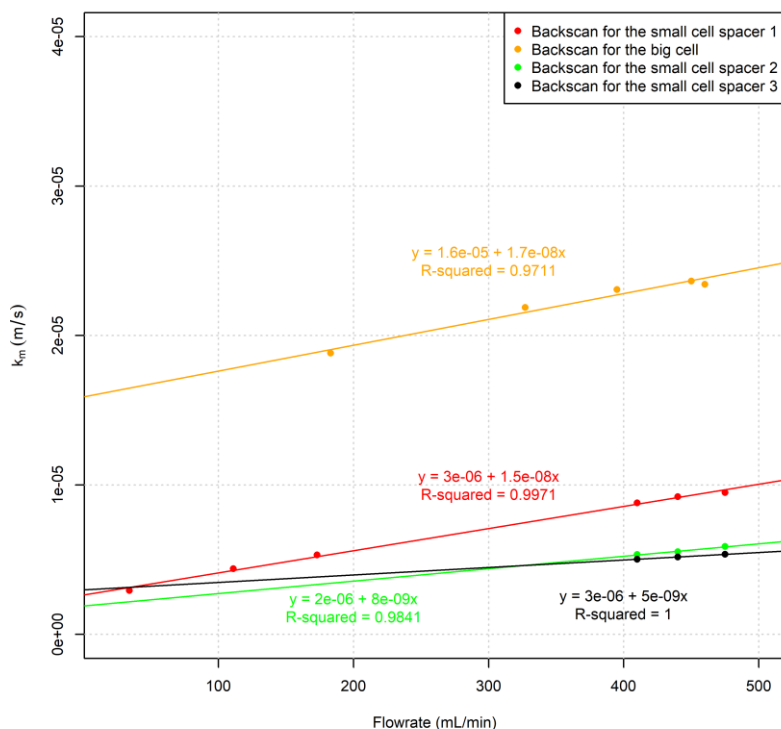
Figur 8 viser en grov massebalance over vinylklorid i batch recirkulationsforsøgene, hvor forskellen mellem indhold i vand (blå) og headspace/gas (orange) antages at være nedbrudt (grå).



Figur 8: Vinylklorids massebalance over tid (min) ved BDD elektroder, 0,5A strømstyrke og flow på 100 mL/min

Massebalancerne viser, at den primære andel af fjernet vinylklorid fra vandfasen, i hvert fald i de første 20 minutter, kan tilskrives nedbrydning. Analyse for klorid til dokumentation af fuldstændig mineralisering kunne ikke anvendes pga. for høj detektionsgrænse for klorid sammenlignet med relevante vinylklorid koncentrationer, og baggrundsniveauet af klorid i grundvandet.

En sammenligning af flowforholdene i Micro Flow Cellen og Electro MP Cellen blev foretaget ved at bestemme cellernes k_m ved forskellige flows ved brug af en linear sweep voltametrisk metode, hvor der måles på plateau-strømstyrken af det elektrokemisk reversible ferro/ferri cyanid redoxpar ved stigende koncentrationer. Sammenligningen fandt, at k_m for Electro MP Cellen til trods for en længere afstand mellem elektroderne (6 mm for MP cellen mod 3 mm som standard for Micro Flow celle konfigurationen) var højere (startende fra $1,6 \cdot 10^{-5}$ m/s) end for Micro Flow Cellen (startende fra $\sim 3,0 \cdot 10^{-6}$ m/s) ved det samme flow, og som forventet lineært stigende ved forøget flow (Figur 9). Andre parametre end flow, som fx celledesign kan have betydning herfor, men det indikerer at Electro MP Cellen kan forventes at være en smule mere effektiv end Micro Flow Cellen.



Figur 9: Bestemmelse af masseoverførselskoefficienten k_m som funktion af flow hastighed ved Micro Flow cellen (med forskellige flowrammer) og Electro MP cellen.

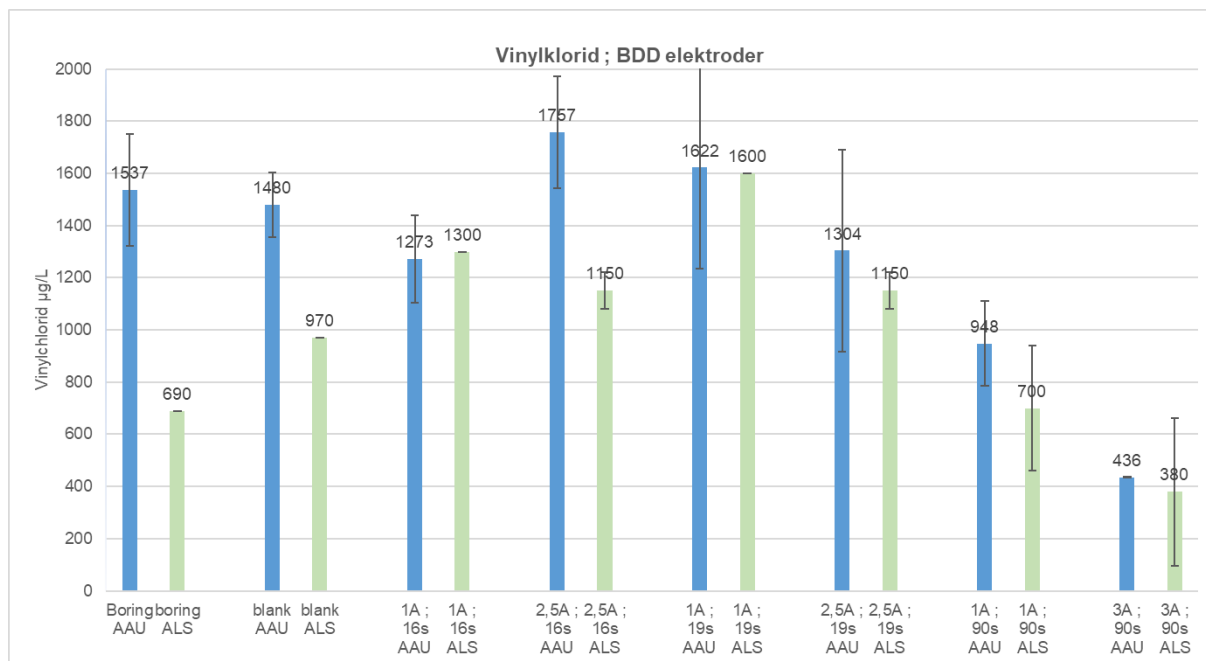
For Micro Flow cellen blev der også undersøgt forskellige afstandsstykker mellem elektroderne (spacer 1: 3 mm, spacer 2: 4 mm, spacer 3: 10 mm), og resultaterne viste som forventet, at en mindre afstand mellem elektroderne overordnet gav en bedre overførsel af stof til overfladen, og dermed forventet forøget nedbrydningseffekt.

TEST VED ENKELT GENNEMLØB I ELECTRO MP CELLE - VINYLKLORID

Nedbrydning af vinylklorid blev undersøgt med BDD som elektromateriale på grundvand samlet d. 2. maj (Figur 10), og med DSA-O2 elektroder på grundvand samlet d. 6. juni (Figur 11). For begge elektrodematerialer blev der varieret på anvendt strømstyrke ($1A=10 \text{ mA/cm}^2$; $2,5A=25 \text{ mA/cm}^2$; $3A=30 \text{ mA/cm}^2$) og opholdstid i cellen fra 16s (230 mL/min) til 90s (40 mL/min). I begge figurer præsenteres AAU's interne data (blå) og de eksterne ALS Denmark A/S data (grøn) side om side. Som det ses, er der generel stor spredning på dobbeltanalyserne (boring) eller de ægte gentagelsesforsøg (duplikater) i testene "blank" (gennemløb uden strøm på cellen), og de undersøgte parameterindstillinger. Søjlerne viser gennemsnittet af koncentration i udløbsprøverne fra de to test, og fejlbarerne indikerer således de enkelte resultater. Som figurerne viser, blev der overvejende bestemt højere koncentrationer ved AAU's interne analyser, foretaget umiddelbart efter prøvetagning i laboratoriet, i forhold til de eksterne analyseresultater fra ALS Denmark A/S modtaget efter forsendelse og 14 dages leveringstid.

Den eksperimentelle variation vanskeliggør skarpe tolkninger af data. Hvis der kun betragtes data fra ALS Denmark A/S (grøn), ses det at koncentrationerne i boringen ($690 \mu\text{g/L}$, Figur 10) er lavere end de efterfølgende test med påført spænding ($1A$, 16s ; $2,5A$, 16s ; $1A$, 19s), hvorefter koncentrationerne falder igen ($2,5A$, 19s; $1A$, 90s ; $3A$, 90s). Vinylklorid kan teoretisk dannes ved elektrolysen ud fra klorerede opløsningsmidler med flere kloratomer (PCE, TCE,

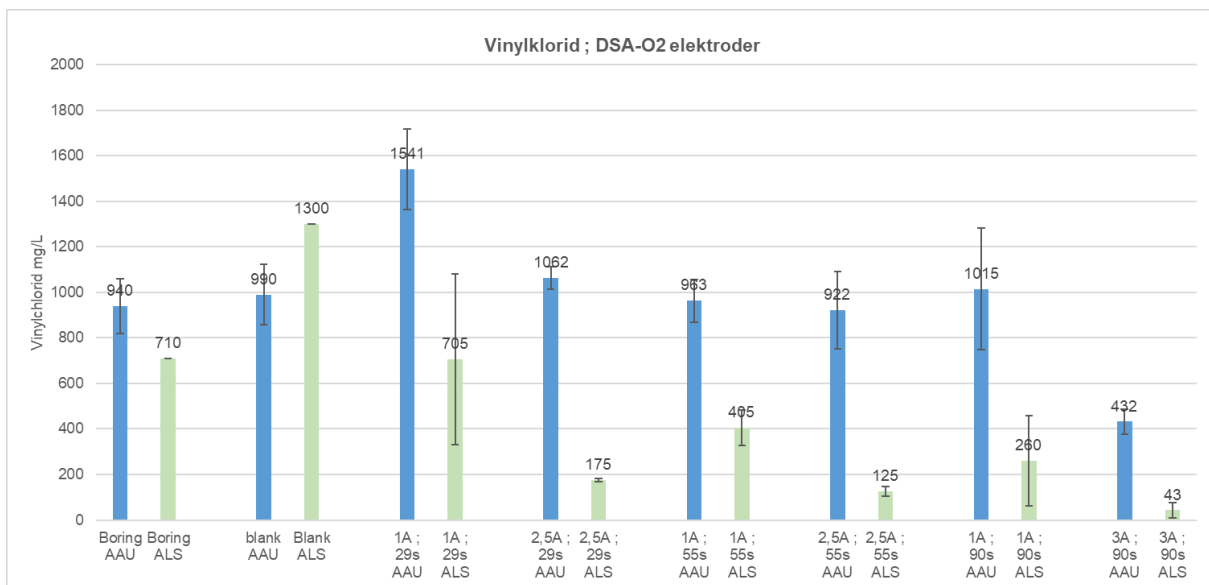
DCE), men koncentrationerne af disse udgangsstoffer i prøven fra boringen (resultater ses i bilag 5 og bilag 6) er ikke høje nok til at kunne forklare så meget ekstra vinylkorid. Betragtes de interne AAU data (blå) er der mere tydelige indikation på, at der med BDD elektroderne opnås en reduktion af vinylchlorid i forhold til indløbskoncentration på 1480 µg/L. Ved 90s opholdstid er koncentrationen reduceret, og højere strømstyrke på 3A (30 mA/cm²) har en større effekt (436 µg/L end 1A (10 mA/cm²; 948 µg/L)), se Figur 10.



Figur 10: Resultater på vinylchlorid fra nedbrydningsforsøg med BDD elektroder ved to niveauer af strømstyrker (1A, 10 mA/cm² ; 2,5-3 A, 25-30 mA/cm²) og tre opholdstider (16s, 19s, og 90s). De blå søjler er AAU resultater og de grønne søjler er ALS Denmark A/S resultater.

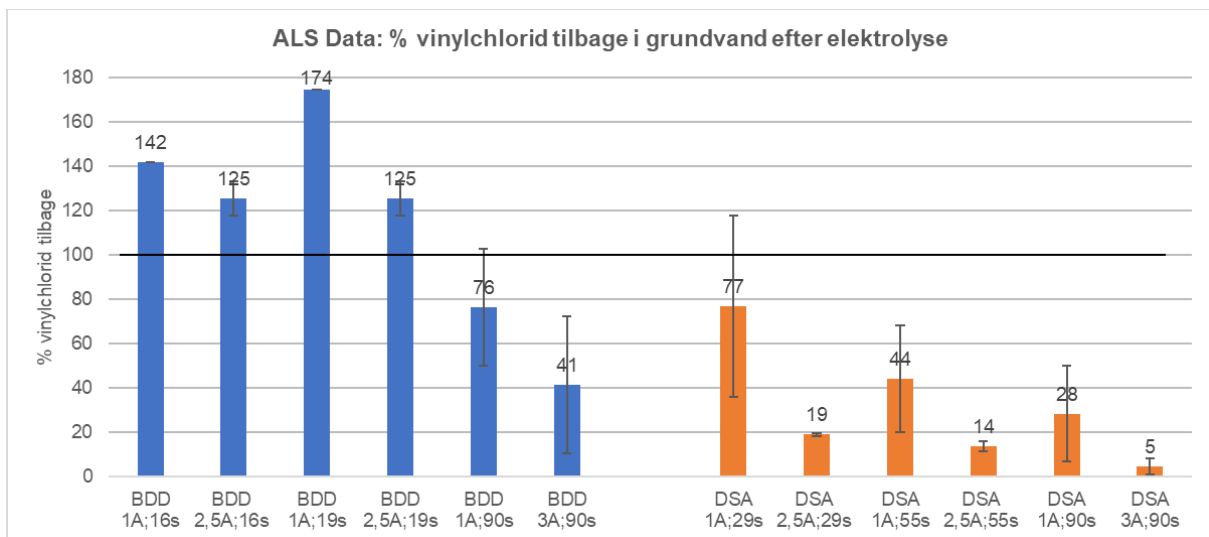
Resultaterne med test-ID'et "blank" viser koncentrationen målt ved gennemløb fra Tedlar-posen direkte gennem cellen uden påført strøm. Ved AAU's interne analyser stemmer disse koncentrationer godt overens med koncentrationen i prøven fra boringen ved både runde 1 (Figur 10) og runde 2 (Figur 11), og er således dokumentation for at Tedlar-posen er diffusionstæt og grundvandet er tilstrækkelig repræsentativt.

Ved forsøg med DSA-O2 elektroderne, blev der på baggrund af erfaringerne fra Runde 1 og BDD-forsøgene justeret på de anvendte flow for at få flere data ved øgede opholdstider. De grønne ALS data på Figur 11 indikerer, at der kan observeres en nedbrydningseffekt ved 2,5A (25 mA/cm²) efter 29s og efter 55s ved 1A (10 mA/cm²), mens at de blå AAU data indikerer, at koncentrationen af vinylchlorid er uændret på samme niveau indtil højeste strømtæthed på 2,5A (25 mA/cm²) og 90s opholdstid. Resultaterne indikerer således, at DSA-O2 elektrolysen har en rensningseffekt, men det er vanskeligt kvantitativt at udlede sammenhæng imellem graden af rensning, strømtæthed og opholdstid.



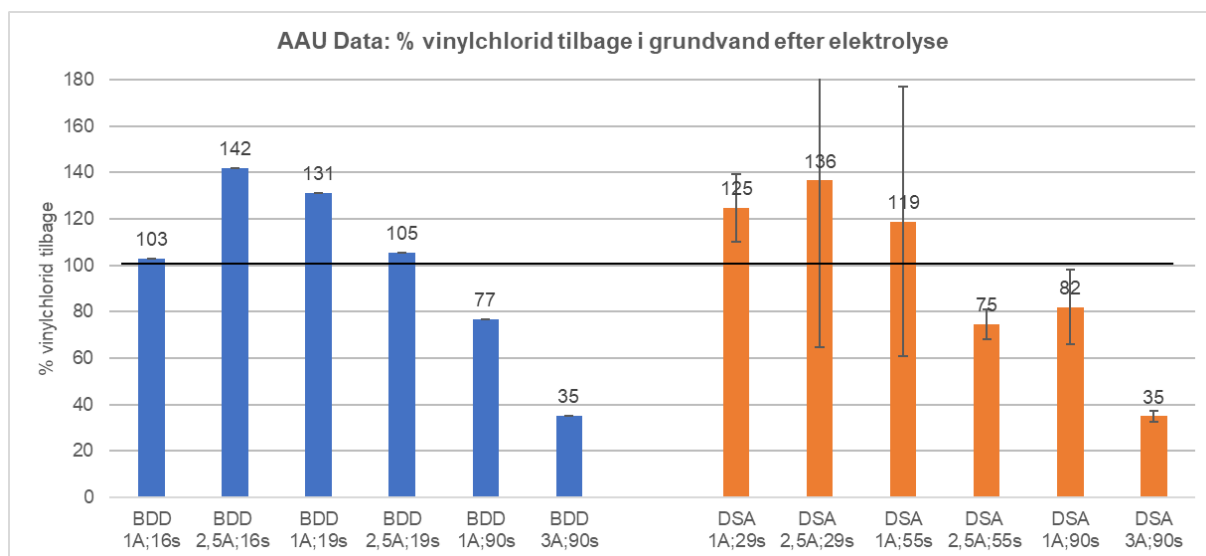
Figur 11: Data på vinylchlorid fra nedbrydningsforsøg med DSA-O2 elektroder ved to niveauer af strømtætheder (10 og 25-30 mA/cm²) og tre opholdstider (29s, 55s, og 90s). De blå søjler er AUA data og de grønne søjler er ALS data.

I Figur 12 sammenlignes rensningsgraden opnået ved de to elektroder baseret på resultater fra ALS Denmark A/S og i Figur 13 baseret på resultater fra AUA. De blå søjler er for BDD elektroderne og de orange for DSA-O2 elektroderne.



Figur 12: Sammenligning af rensningsgrad af vinylchlorid for BDD og DSA-O2 elektroderne baseret på data fra ALS.

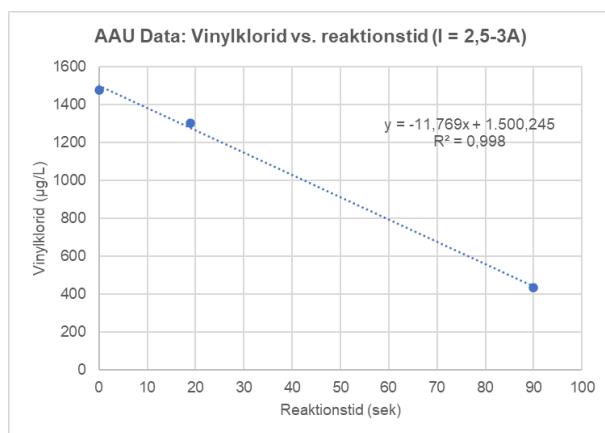
Som det ses på Figur 12, kan resultaterne fra ALS Denmark A/S indikere, at DSA-O2 skulle have større effekt på vinylchlorid end BDD, mens resultaterne fra AUA-analyserne på Figur 13 viser en effekt i samme størrelsesorden.



Figur 13: Sammenligning af rensningsgrad af vinylchlorid for BDD og DSA-O2 elektroderne baseret på data fra AAU.

Det var umiddelbart forventet, at BDD skulle være mere effektiv. Vinylchlorid er det klorerede organisk stof, der er tilstede i suverænt højeste koncentration i grundvandet og derfor prioriteret i denne forundersøgelse, men for en samlet vurdering af elektrodematerialernes indbyrdes rensningseffekt skal der også vurderes på de andre klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter, som præsenteres i næste afsnit.

De genererede data giver ikke det fornødne grundlag for at udlede kvantitative sammenhænge mellem nødvendig opholdstid for opnåelse af specifik rensningsgrad ved en given specifik strømstyrke. En forsigtig forsøgsvis sammenhæng baseret på BDD forsøgene og interne AAU data giver dog, ved at se bort fra data for kort opholdstid (16s), en forventet lineær sammenhæng (Figur 14). Dette indikerer, med en vis usikkerhed og hvis den lineære sammenhæng også kan ekstrapoleres til det lavere koncentrationsområde, at opholdstider ~130s er nødvendig for at bringe en startkoncentration af vinylchlorid på 1500 µg/L ned på 5 µg/L ved en strømstyrke på 25-30 mA/cm². I det lavere koncentrationsområde vil der dog være større konkurrence mellem vinylchlorid og de mange andre forureningskomponenter i det komplekst forurenede grundvand om reaktive sites på elektroderne, hvilket kan påvirke den specifikke effekt på vinylchlorid.

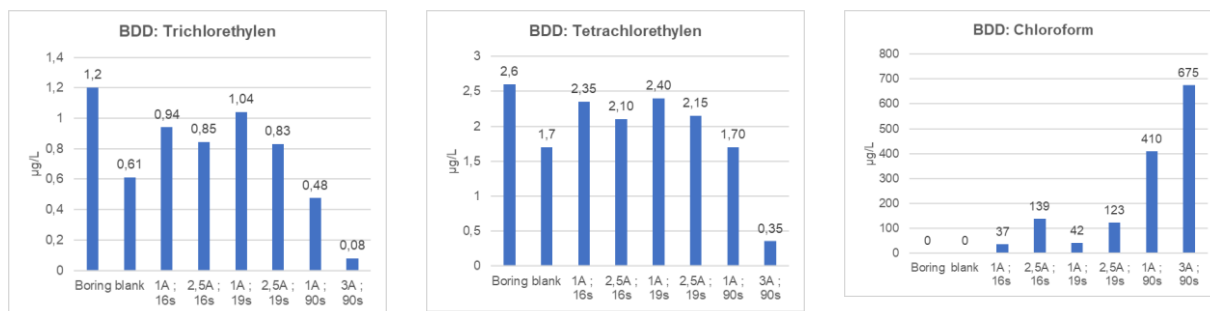


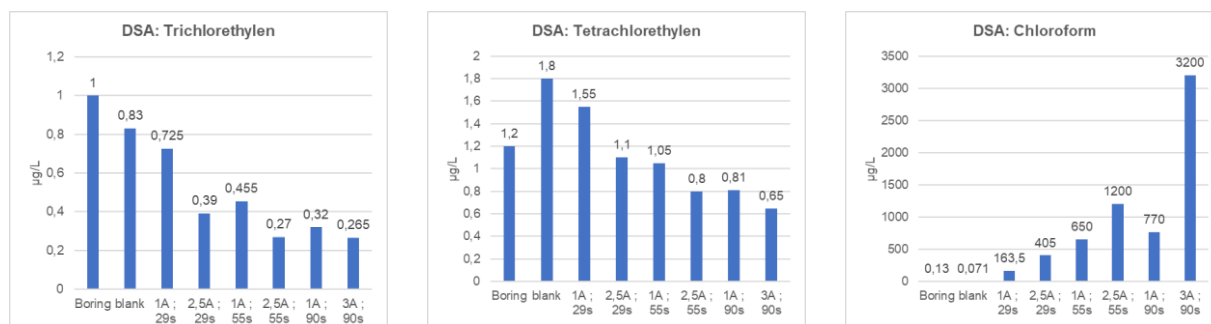
Figur 14: Koncentrationen af vinylklorid som funktion af rensningstid. Resultater fra forsøg med BDD elektroder ved 2,5A og 3A (25-30 mA/cm²).

Eftersom der ved begge elektrodematerialer, til trods for variationen i resultaterne, er bestemt en rensningsgrad på 35% i gennemsnit af duplikatforsøgene ved 3A (30 mA/cm²) og 90s opholdstid, bruges dette punkt til at illustrere størrelsesordenen for energiforbruget for processen. Der ses bort fra energiforbrug til pumpe m.m. Den anvendte strømstyrke på 3A blev ved grundvandets ledningsevne og 6 mm flowrammer opnået ved en påført gennemsnitsspænding fra strømforsyningen på 27V, hvilket giver en celleeffekt på 81W i de konkrete forsøg. Ved en reaktionstid på 90s blev der fjernet ca. 1000 µg/L (~1500 - ~500 µg/L), hvilket samlet giver et strømforbrug på ~2 Wh/mg vinylklorid/L fjernet.

TEST VED ENKELT GENNEMLØB I ELECTRO MP CELLE - KLOREDEDE OPLØSNINGSMIDLER OG NEDBRYDNINGSPRODUKTER

Figur 15 viser resultater (gennemsnit af duplikatforsøgene) for udvalgte klorerede opløsningsmidler, trichlorethylen (TCE) og perchlorethylen (PCE) og nedbrydningsproduktet chloroform analyseret ved ALS Denmark A/S. Resultater fra test med elektrolyse med BDD-elektroder findes i øverste række og DSA-O2 elektroder i nederste række. Koncentrationsniveauerne af TCE og PCE er i vandprøverne fra boringen meget lavere, faktor 50-100, end vinylklorid, hvilket stemmer overens med Regionens tidligere analyser fra denne boring. Resultaterne indikerer også her en fjernelse ved elektrolysen, der forøges med opholdstid og strømstyrke. Rensningseffekten er overvejende ens mellem de to elektrodematerialer, med en indikation på at BDD er mere effektiv end DSA-O2 ved 3A og 90s.

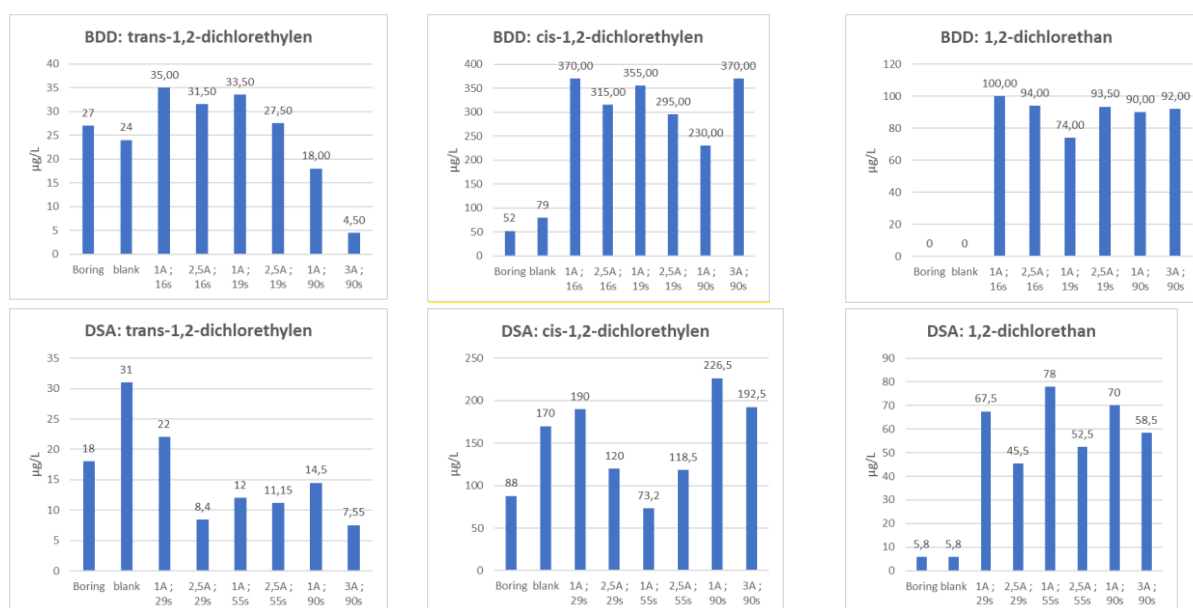




Figur 15: Resultater fra ALS på de klorerede opløsningsmidler TCE og PCE, og nedbrydningsproduktet chloroform. Forsøg med BDD elektroder fra Runde 1 i øverste række og forsøg med DSA-O2 elektroder i nederste række.

En vigtig observation er den kraftige dannelse af chloroform, som stiger med opholdstid og strømstyrke helt op til 3200 µg/L ved DSA-O2 ved 30 mA/cm² og 90s. Kloroform er et kendt desinfektionsbiprodukt, der dannes ved indirekte aktiv klor oxidation af organisk stof, og dannelse i den elektrokemiske proces er også i litteraturen vist at være afhængig af strømstyrke og reaktionstid. Dannelsen er mindre ved BDD, der i højere grad potentielt kan oxidere videre på chloroform til carbon dioxid, og også oxidere aktivt klor videre til klorat og perklorat, men i begge tilfælde er de observerede koncentrationer af chloroform en erfaring, der skal håndteres i en videreudvikling af processen.

Af andre nedbrydningsprodukter, der er under detektionsgrænsen i prøven fra boringen, angiver resultaterne, at der ved elektrolysen dannes mindre mængder af nedbrydningsprodukterne 1,1,1-trichlorethan (op til 0,06 µg/L), tetrachlormethan (op til 0,04 µg/L), chlorethan (op til 1,30 µg/L) og 1,1-dichlorethan (op til 0,42 µg/L) og dichlormethan (op til 6,75 µg/L). Koncentrationerne af trans- og cis-1,2-dichlorethylen samt 1,2-dichlorethan svinger i intervaller, der er en faktor 10 højere, og det er vanskeligt at uddrage direkte sammenhænge (Figur 16).

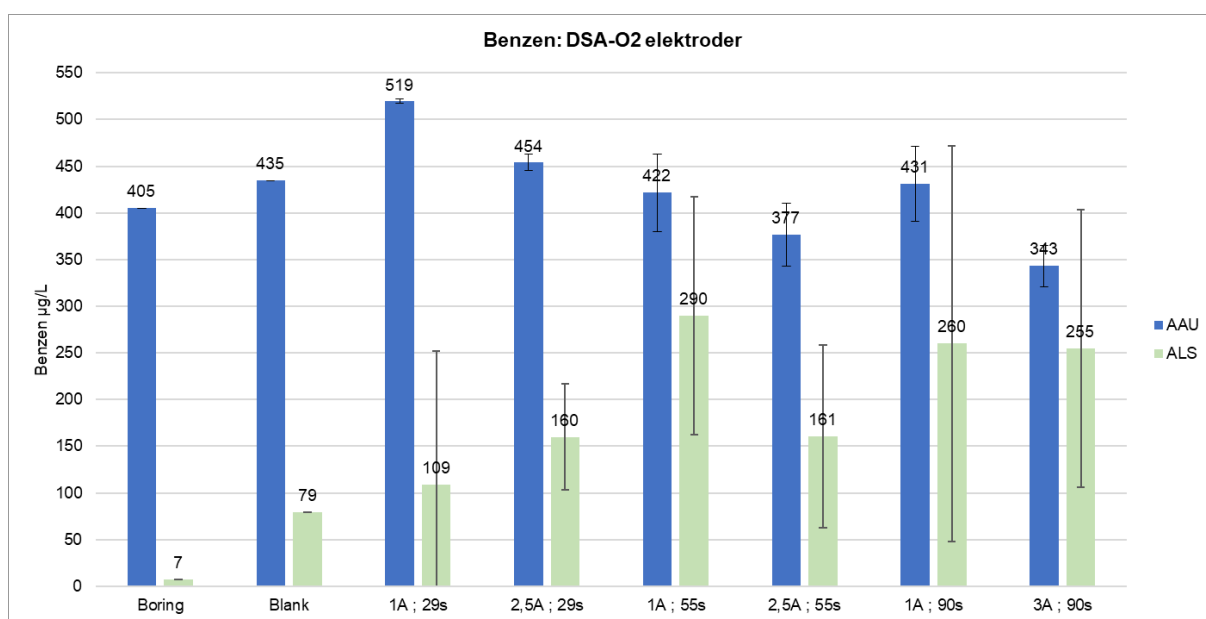


Figur 16: Resultater fra ALS Danmark A/S på nedbrydningsprodukterne trans-1,2-dichlorethylen, cis-1,2-dichlorethylen og 1,2-dichlorethan. Forsøg med BDD elektroder fra Runde 1 i øverste række og forsøg med DSA-O2 elektroder i nederste række.

Det kan konstateres, at der under de anvendte driftsparametre ikke sker en fuldstændig deklorering af de klorerede opløsningsmidler og længere reaktionstider er nødvendig for at fjerne nedbrydningsprodukter.

TEST VED ENKELT GENNEMLØB I ELECTRO MP CELLE - BENZEN

I forhold til data på benzen, viste de eksterne resultater fra ALS på Runde 1 prøverne meget lave koncentrationer i specielt "boring" og "blank" prøverne (bilag 3 og 5). ALS Denmark A/S blev med Regionens mellemkomst spurgt ind hertil, men uden at det gav anledning til ændring af analyserapporterne. Benzen kan være et nedbrydningsprodukt fra nogen af de mange andre organiske stoffer i grundvandet, men de andre BTEX-forbindelser og Grindstedpakke A stoffer var alle til stede i lave koncentrationsniveauer, der, uden direkte kendskab til specifikke nedbrydningsveje, men baseret på simple støkiometriske massebalance-betragtninger, ikke kan forklare den observerede stigning i benzen. Herefter blev det besluttet at udvikle en metode på AAU til intern analyse af benzen. Med denne metode blev det ved yderligere test i laboratoriet udelukket, at afsmitning fra slanger og celle ved påført spænding bidrog med benzen. Figur 13 viser AAU og ALS data fra Runde 2 på test med DSA-O2 elektroden, og som det ses, er der stor diskrepans. Det blev herefter besluttet at se bort fra ALS data på benzen fra denne forsøgsrunde.



Figur 17: Data på benzen fra nedbrydningsforsøg med DSA-O2 elektroder ved to niveauer af strømtætheder (10 og 25-30 mA/cm²) og tre opholdstider (29s, 55s, og 90s). De blå søjler er AAU data og de grønne søjler er ALS data.

DSA-O2 elektroderne viste ikke den store nedbrydningseffekt overfor benzen, da koncentrationerne bestemt ved interne AAU-analyser op til en reaktionstid på 90s ligger på et tilnærmelsesvis konstant niveau, den eksperimentelle variation taget i betragtning. DSA-O2 elektroder er, som nævnt i afsnittet med baggrundsviden, kategoriseret som et såkaldt aktivt elektrodemateriale kendetegnet ved at oxidation af organisk stof i højere grad foregår ved reaktion med stærkere bundet aktivt ilt end med hydroxyl radikaler. Dette giver en større grad af delvis (partiell) oxidation/omdannelse af det organiske stof, og dermed ikke samme grad af ringåbning af de aromatiske forbindelser, som det er eftervist med den hydroxyl radikal baserede oxidation med BDD elektroderne. Længere opholdstid i cellen, og dermed større mulighed for

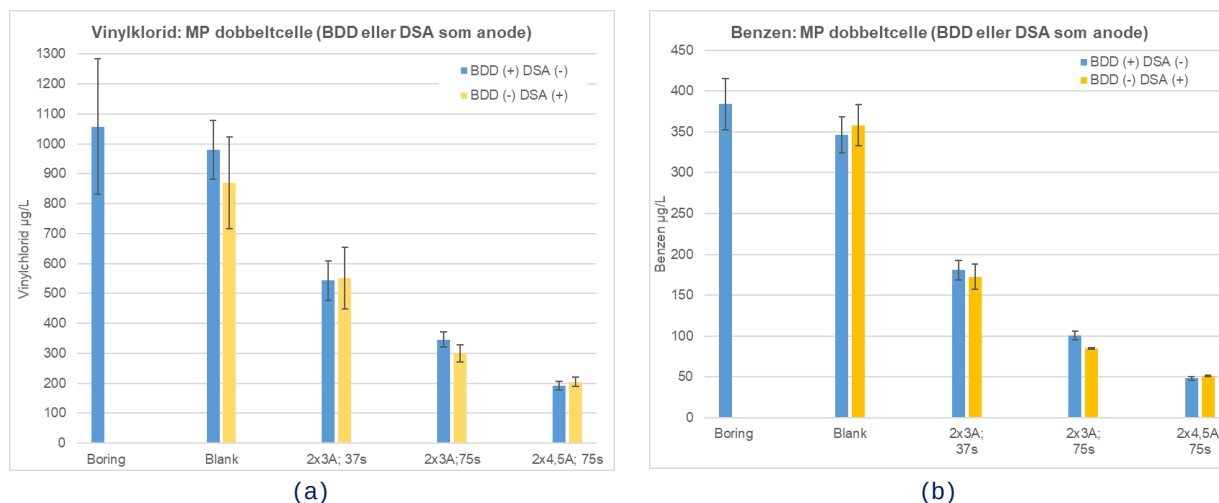
interaktion mellem benzen og reaktivt ilt på elektrodeoverfladen, vil dog øge betingelserne for oxidation. Det blev også fundet i "dobbelt-celle" testene (næste afsnit), at både DSA-O2 og BDD elektroderne kan give en reduktion af koncentrationen af benzen i grundvand fra Grindsted ved længere reaktionstid.

DOBBELT ELECTRO MP CELLE (MINI-STACK)

I Runde 3 var det primære fokus at øge elektrolyseprocessens effekt på fjernelse af vinylklorid og benzen. Det blev besluttet at øge cellens aktive elektrodeareal, volumen og dermed mulig opholdstid ved at koble de to elektrodesæt sammen i en dobbeltcelle (mini-stack), som tillader tre gennemløb i stedet for ét inden vandet forlader cellen. Men da det samtidig blev besluttet at undersøge effekten af smallere flowrammer (2 mm mod 6 mm) for at forbedre flowforholdene i cellen og forøge forureningsstofferne kontakt med elektroderne, blev den maksimale opholdstid reduceret til 75s, og dermed på niveau med enkelt celle-forsøgene. Indledende vurderinger af processens stabilitet i forhold til rensning blev ligeledes undersøgt ved at lade rensningen køre i 2 timer med en prøve hver 30 min.

BDD VS. DSA-O2 SOM ANODE

I dobbeltcelle setuppet blev der undersøgt opholdstider op til 75s, strømtæthed på 20 mA/cm² (2 x 3A) og en enkelt duplikat-test på 30 mA/cm² (2 x 4,5A), hvor temperaturen på udløbsvandet dog ramte 42°C, med forhøjet risiko for afdampning/stripping af de flygtige komponenter. Det blev derudover undersøgt, hvilken indflydelse det havde på processen om henholdsvis BDD eller DSA-O2 fungerede som anode.



Figur 18: AAU data fra forsøg med dobbeltcellen, hvor henholdsvis BDD og DSA-O2 elektroderne blev anvendt som anode. (a) vinylklorid, (b) benzen.

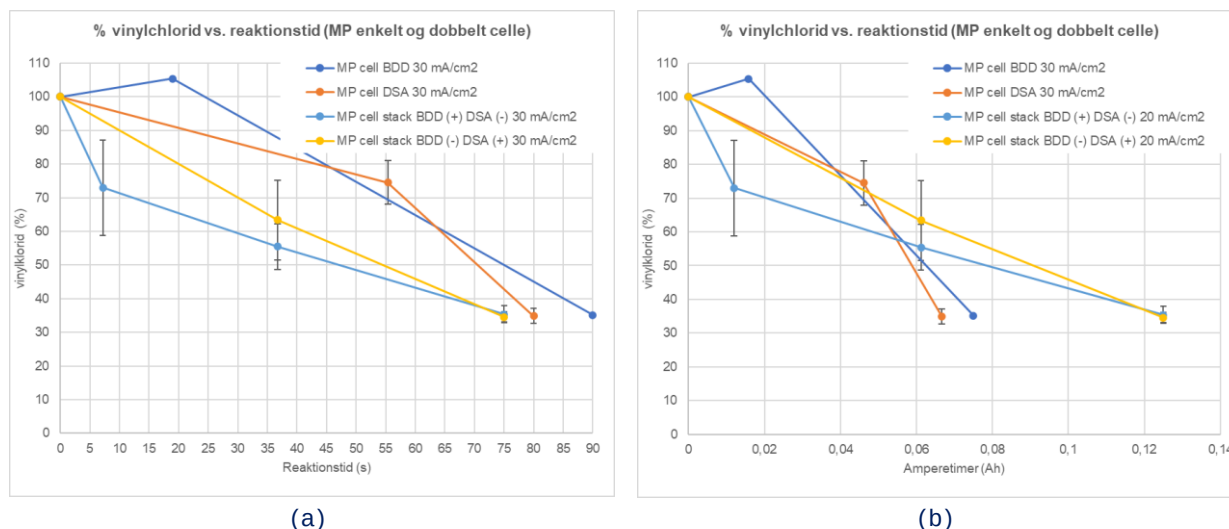
Resultaterne præsenteres i Figur 18, og som det kan ses på Figur 18a (vinylklorid) og Figur 18b (benzen) er den opnåede rensningseffekt ens uanset hvilket elektrodemateriale, der fungerer som anode, og med en større effekt ved øget opholdstid (fra 37s til 75s) og en svagt forbedret effekt ved at øge strømtætheden fra 30 til 45 mA/cm². Her kan temperaturstigningen ved de 42°C dog gøre det vanskeligt at sige hvad effekten skyldes. Til forskel fra resultaterne præsenteret i Figur 17, ses der i Figur 18b en tydelig fjernelse af benzen også med DSA-O2 som anode, som indikerer vigtigheden af celledesign og flowkonfiguration i forhold til processens effektivitet. Det er umiddelbart overraskende, at de to elektrodematerialer performer

så ens mht. disse to forureningskomponenter. Da DSA-O2 er et billigere elektrodemateriale kan det give nogle frihedsgrader i forhold til videre procesdesign.

Hvis der, med forsigtighed, gøres betragtninger på energiforbrug på resultater fra Figur 18, opnås der en rensning af vinylchlorid på ~82% (massereduktion: 786 µg/L) og en rensning af benzen på ~87% (massereduktion: 299 µg/L) ved en anvendt strømstyrke på 2 x 4,5A. Den påførte spænding for at opnå denne strømstyrke var 21V, hvilket giver en celleeffekt på 189W. Ved en opholdstid på 75s betyder et strømforbrug på 3,6 Wh/mg vinylchlorid+benzen/L. Energiforbrug per fjernet forureningsmasse evalueres oftest via COD som samle parameter for organisk stof. Koncentrationsniveauer af forureningsstofferne i mikrogram per liter niveau gør dog dette vanskeligt, da detektionsgrænsen for COD typisk ligger på milligram per liter niveau. Men det skal overvejes i videre udvikling af processen, hvordan dette kan inddrages systematisk.

ELEKTRODEAFSTAND, OPHOLDSTID OG PROCESSTABILITET

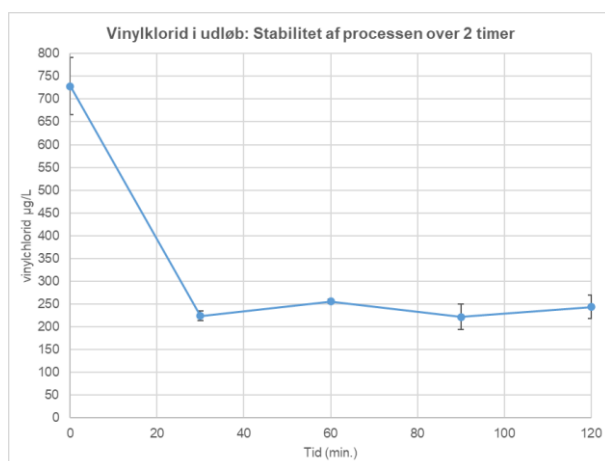
Figur 19a præsenterer data for rensningsgraden af vinylchlorid i procent, hvor der ved de to strømtætheder på 30 mA/cm² og 20 mA/cm² sammenlignes test kørt med en enkelt Electro MP celle og flowrammer på 6mm for henholdsvis BDD og DSA-O2, og test kørt i dobbeltcelle med 2 mm flowrammer og henholdsvis BDD og DSA-O2 som anode, som funktion af opholdstiden. Med de eksperimentelle usikkerheder der er, er der for alle kombinationerne en forholdsvis ensartet performance, hvor der fjernes omkring 65% vinylchlorid ved en opholdstid på 75-90s.



Figur 19: AAU data for rensningsgrad af vinylchlorid og sammenligning mellem Electro MP cellen med et og to elektrodepar. (a) som funktion af opholdstid, og (b) som funktion af strøm passeret igennem cellen.

I betragtning af at der i de to setups, pga. det større elektrodeareal af dobbeltcellen anvendes højere strømstyrke til at opnå den ønskede strømtæthed, er en ofte anvendt sammenligning af effektivitet, at plote rensningsgraden som funktion af den strøm, der løber igennem kredsløbet (Figur 19b). Her ses det tydeligt, at enkeltcellen er mere effektiv end dobbeltcellen, og det indikerer igen, at forholdet mellem nedbrydning og flowforhold i cellen i forhold til elektrodeareal, afstand imellem elektroderne, flowhastighed og strømtæthed kræver et omfattende optimeringsarbejde.

Figur 20 præsenterer data fra 4 udløbsprøver udtaget hver halve time over en testperiode på 2 timer. Som system blev anvendt den dobbelte Electro MP celle med BDD som anodemateriale opereret ved 30 mA/cm² og et flow på 48 mL/min, der giver en opholdstid på 75s, så testen er sammenlignelig med Figur 19a. Som Figur 16 viser, lå rensningseffekten over perioden konstant omkring 65-70%.

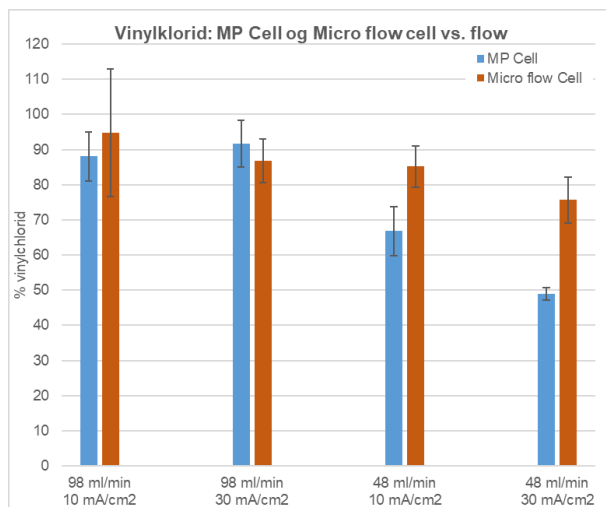


Figur 20: AAU data på udløbsprøver af vinylklorid.

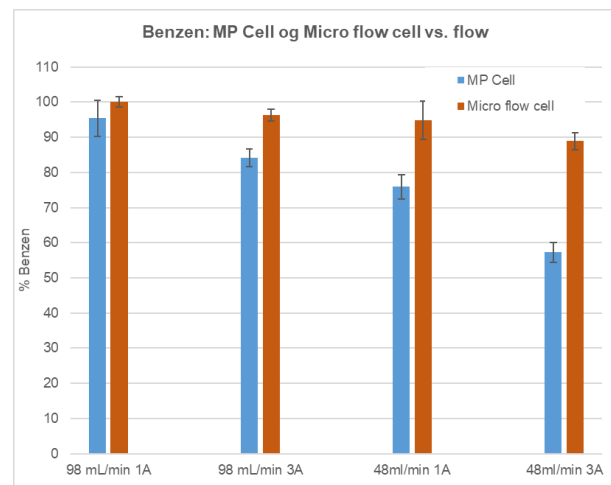
SAMMENLIGNING AF MICRO FLOW OG ELECTRO MP ENKELT CELLE VED DIREKTE GENNEMLØB

For at få indblik i de to cellers indbyrdes performance i forhold til fjernelse af vinylklorid, blev der udført enkeltgennemløbs-forsøg med begge celler ved samme strømtætheder på 10 og 30 mA/cm² og flow på 48 og 98 mL/min med BDD som elektrodemateriale. Forskellen i størrelse på de to celler giver en længere opholdstid for grundvandet i den større Electro MP celle, men ved det høje flow på 98 mL/min resulterer dette ikke i øget nedbrydning (Figur 21a,b). Dette opnås dog ved begge strømtætheder ved det lavere flow på 48 mL/min, hvor MP cellen ved samme flow på 48 mL/min giver ca. 25% mere nedbrydning ved samme strømtæthed. Årsagen skal tilskrives den øgede opholdstid i cellen og den 10x højere strømstyrke anvendt ved MP cellen for at opnå samme strømtæthed (Figur 21c,d). På Figur 21e,f er rensningsgraden plottet som funktion af strøm passeret igennem cellen, og det er tydeligt at Micro Flow cellen i disse test giver "mere nedbrydning per elektron" med en stejlere nedadgående trend for de røde kurver.

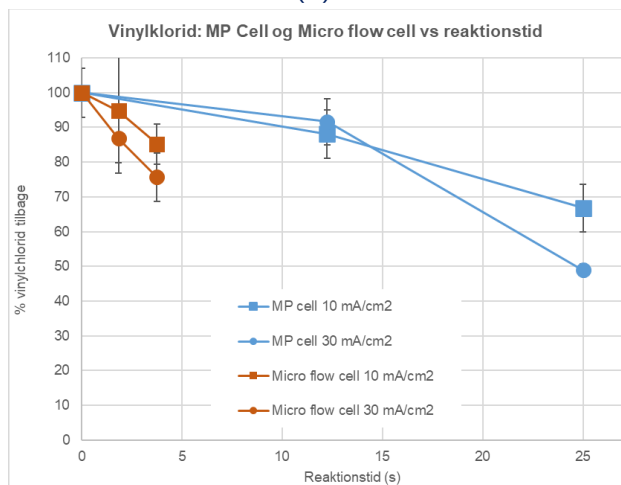
Elektrolytisk rensning af vinylkloridforurenset grundvand – forundersøgelse af nøgleteknologi bag realisering af Kraftcentrum Grindsted



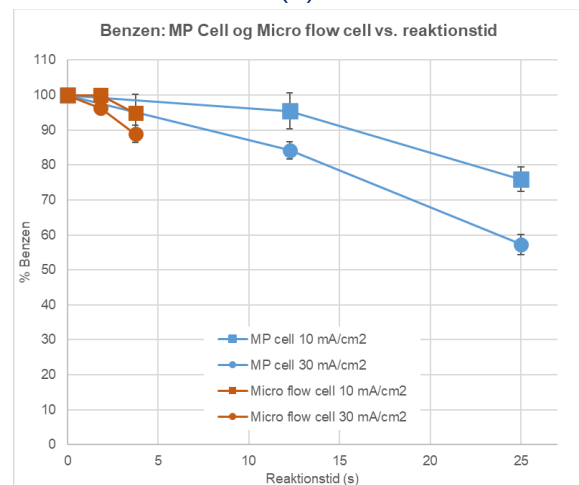
(a)



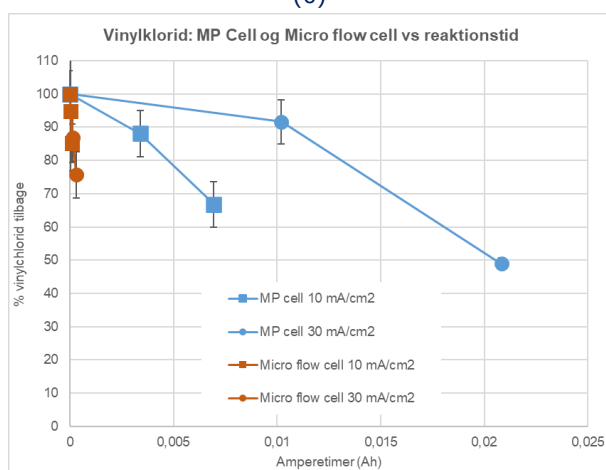
(b)



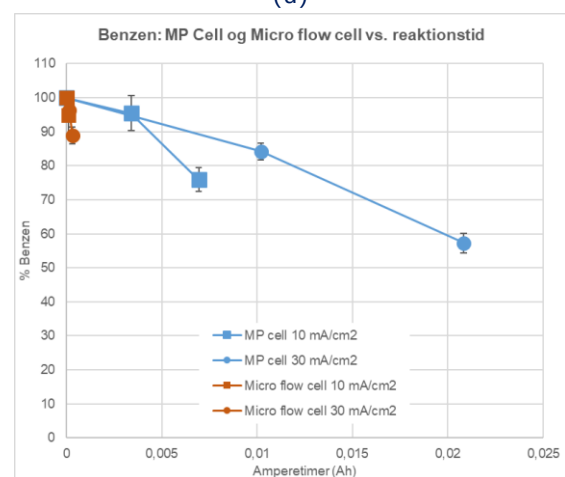
(c)



(d)



(e)

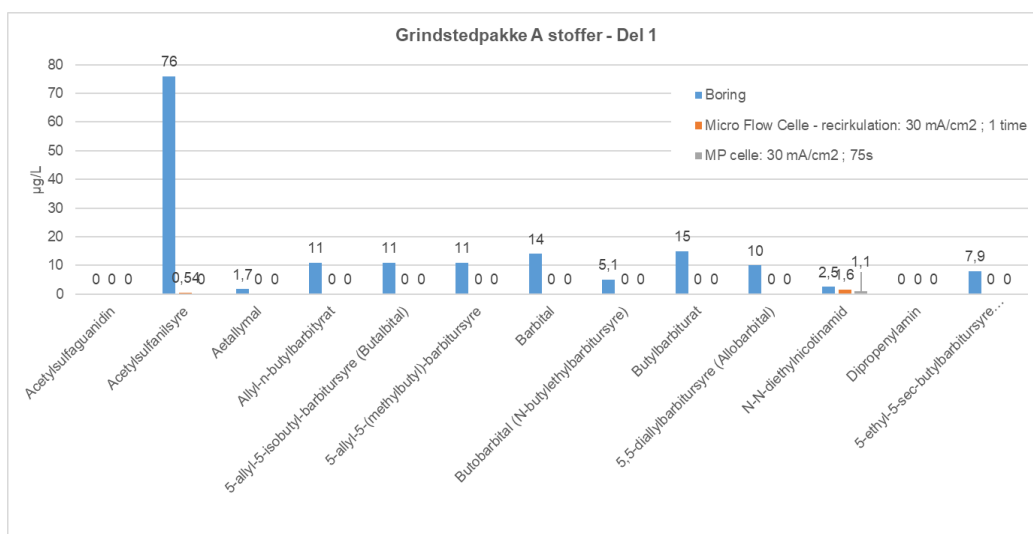


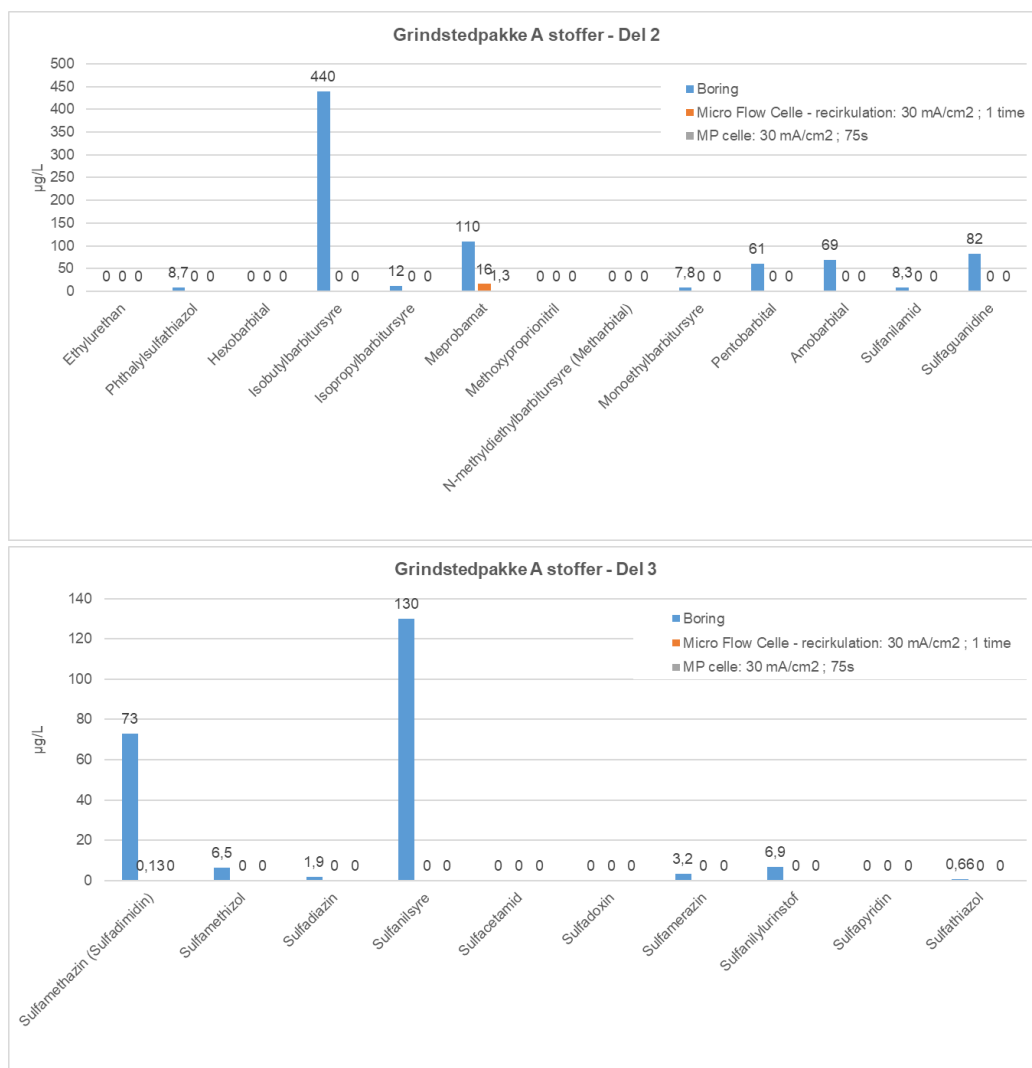
(f)

Figur 21: AAU data på direkte gennemløbsforsøg i Micro Flow cellen og Electro MP cellen ved BDD som elektrodemateriale og strømtætheder på 10 og 30 mA/cm².

FORSØG PÅ GRINDSTEDPAKKE A STOFFER

Grindstedpakke A analysepakken indeholder ikke-almindelige forureningskomponenter med specifik relevans for forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund. Mange af stofferne i denne sammensatte analysepakke er aldrig tidligere blevet undersøgt i forhold til elektrolyse og slet ikke som en blandingsforurening hvor stofferne er tilstede i samme vandmatrice. Så for at få de første indledende erfaringer med elektrolysens nedbrydningseffekt over for disse stoffer, blev der kørt to forsøg med BDD som anodemateriale, hvor der blev udtaget slutprøve til ekstern analyse. Det ene forsøg var et recirkulationsforsøg i fem timer med Micro Flow cellen med en strømtæthed på 30 mA/cm². Det andet forsøg var et direkte gennemløbsforsøg i Electro MP dobbelt-cellen med en strømtæthed på 20 mA/cm² og en opholdstid på 75s. I forhold til koncentrationerne i boringen, analyse foretaget på vandprøven udtaget 2. april, viste begge forsøg en god effekt på stort set alle Grindstedværk-stofferne og kunne bringe dem ned til under detektionsgrænsen angivet i analyserapporterne i bilag 3 (se Figur 22, 0 angiver at resultatet er under detektionsgrænsen). Formålet med det første recirkulationsforsøg var, til trods for en urealistisk lang rensningstid, at undersøge om der var specifikke svært nedbrydelige stoffer, der ikke nedbrydes ved elektrolysen. Enkelte stoffer som acetylsulfanilsyre, N-N-diethylnicotinamid og meprobamat kunne detekteres i lave koncentrationer i slutprøven fra batch recirkulationsforsøget. Ingen af disse stoffer (eller andre fra pakken) var tilstede efter et enkelt gennemløb i mini-stack'en.





Figur 22: Data på koncentrationer af Grindstedpakke A stoffer før og efter rensning i batch recirkulationssetup med Micro Flow Cellen (30 mA/cm² ; 5 timer) og ved direkte gennemløb gennem Electro MP cellen (30 mA/cm² ; 75s) i begge tilfælde blev BDD anvendt som anodemateriale. Bemærk forskellig grænser på y-akserne på Del 1, 2 og 3 figurerne.

Der blev ikke kørt yderligere test på driftsfaktorernes indflydelse på fjernelsen af disse stoffer.

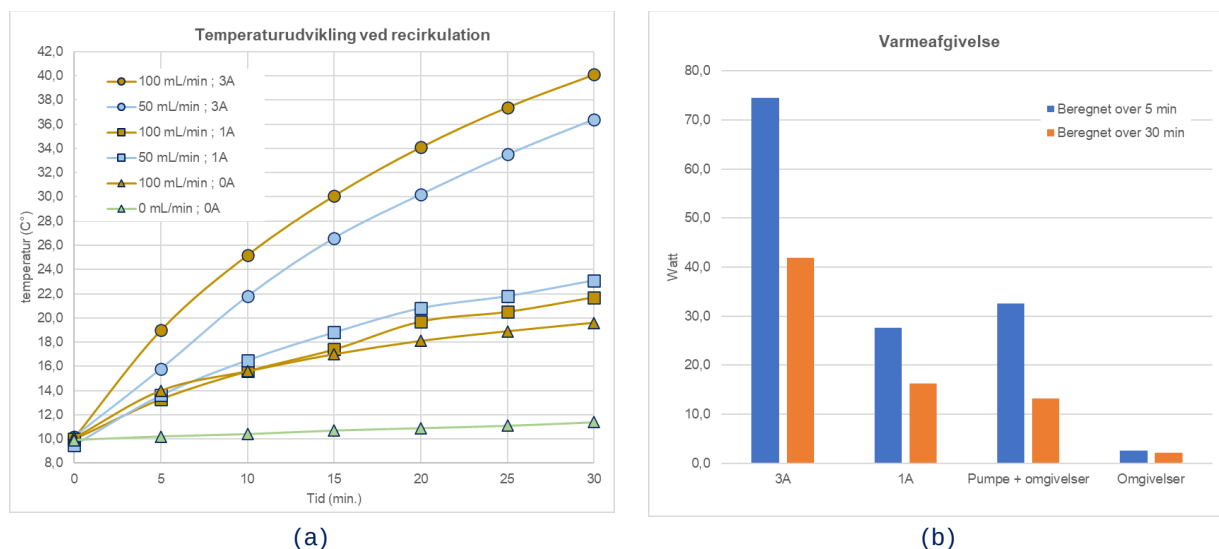
ESTIMERING AF VARMEAFGIVELSE

Et element i Kraftcentrum Grindsted konceptet er at udnytte spildvarmen, som elektrolysen afgiver. Til måling af varmeafgivelsen blev systemet isoleret så godt som muligt med alufolie, alu-tape og rørskaale, og kørt som et recirkulationssetup, så temperaturen i grundvandet i reservoiret kunne måles over tid (Figur 23).



Figur 23: Foto af opstilling til måling af systemets varmeafgivelse. Recirkulation af 600 mL grundvand til reservoir, hvori vandets temperatur blev monitoreret. Som elektrodemateriale blev anvendt BDD.

Temperaturkurverne ved forskellige indstillinger ses i Figur 24a.



Figur 24: (a) Udvikling i reservoirtemperatur målt hver 5. min over en periode på 30 min. Der blev undersøgt et statisk system (uden flow og spænding), et flow på 100 mL/min uden spænding og med 50 og 100 mL/min flow ved to strømstyrker på 1A og 3A svarende til 10 og 30 mA/cm². (b) Beregnet gennemsnitlig varmeafgivelse i watt over en periode på henholdsvis 5 (blå søjler) og 30 min (orange søjler) for et statisk system (uden flow og spænding), et flow på 100 mL/min uden spænding og ved to strømstyrker på 1A og 3A.

Hvert forsøg blev udført over en periode på 30 min. Når kurverne sammenlignes, følger de den forventede trend ved at højere flow og strømstyrke afgiver mere spildvarme, bortset fra kurven for flowet med 50 mL/min og 1A, som mod forventning ligger en smule højere end kurven for 100 mL/min ved 1A. Dette vurderes dog ikke til at have betydning. Afbøjningen af kurverne viser som forventet, at systemet ikke er fuldstændigt isoleret fra omgivelserne, så derfor opgives varmeafgivelsen i watt, som et gennemsnit over både den fulde måleperiode på 30 min og de første 5 min, som er mere retvisende for vurdering af effekten kun fra elektrolysen. Temperaturstigningen i forhold til omgivelsernes temperatur (ca. 21°C i laboratoriet) var på

2,1W over den 30 min periode, og 2,5W hvis kun de første 5 min betragtes (Figur 24b). Når recirkulationen blev startet, men uden påført spænding, steg varmeafgivelsen til 13W i gennemsnit over 30 min, og 33W i de første 5 min. Med udgangspunkt i elektrolyse ved 3A var der en varmeafgivelse på 75W i de første 5 min og 42W i snit over de 30 min. Fratrullet varmeudvikling fra baggrund og pumpe giver det 42W fra elektrolyse alene i snit over de første 5 min. (29W over 30 min). Hvis der normaliseres med den påførte strømstyrke, giver det 9,5 W/ampere.

OPSUMMERENDE KONKLUSION

Denne forundersøgelse har fokuseret på effekten af elektrolytisk vandrensning på specielt vinylklorid i den rigtige forurenede grundvandsmatrice hentet ind i laboratoriet på AAU fra en monitoringsboring på Det tidligere Renseanlæg Vest. Som det også var forventet inden projektet blev påbegyndt, har vinylklorids fysisk kemiske egenskaber og specielt dets flygtighed skabt udfordringer og en betydelig variabilitet i datamaterialet. Alle forsøg er derfor gennemført som ægte gentagelsesforsøg, der er blevet analyseret prøver både internt på AAU og eksternt ved ALS Denmark A/S, og der er blevet gennemført en række forsøg baseret på direkte kontinuert ind-ud rensning i de elektrokemiske celler for at minimere stripping og øge muligheden for at kunne tilskrive en observeret reduktion i koncentrationer til effekt af elektrolytiske processer. Det er vanskeligt direkte at lave kvantitative konklusioner, men forundersøgelsen har i sin helhed bidraget med en række observationer og erfaringer, der er vigtige i videre arbejde med udvikling af rensningsmetoden.

- 1) Vinylklorid kan nedbrydes ved elektrolyse. Ved en række forsøg med fjernelse af vinylklorid i batch recirkulationssystem, er det dokumenteret at reduktionen forøges med øget strømtæthed på elektroderne og øget opholdstid i systemet, at reduktionen er større end hvad der observeres af afstripping ved gennembobling med inert nitrogen, og hvad der kan opsamles i headspace. Direkte gennemløbsforsøg indikerer ligeledes, at der fjernes mere vinylklorid ved øget opholdstid i systemet, og at der er en sammenhæng med øget reduktion ved forøget strømtæthed baseret på tid og en mulighed for optimering i forhold til effektivitet. Rensningseffekten er således meget afhængig af driftsparametrene.
- 2) Data på de øvrige klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter indikerer, at udgangsstofferne PCE og TCE fjernes i elektrolyseprocessen, men effekten på nedbrydningsprodukter er vanskelig at vurdere, da nogle dannes som mellemprodukter i forskellige koncentrationsniveauer uden helt at blive fjernet igen ved de driftsindstillinger der er undersøgt. Dog dannes der væsentlige koncentrationer af kloroform, som er et typisk desinfektionsbiprodukt og ofte observeres i oxidative rensningsprocesser, hvor klorholdige stoffer eller ioner er impliceret, og hvor rensningstiden ikke er tilstrækkelig til fuldstændig oxidation af kloroform til carbon dioxid.
- 3) Der blev fundet indikationer på, at benzen også kan reduceres ved den elektrolytiske proces, men i lavere grad end vinylklorid. Igen er dette afhængig af driftsindstillingerne. Der var dog udfordringer med datamaterialet, og det var ikke muligt at lave kvantitative betragtninger. Ringåbning af den aromatiske struktur er ikke undersøgt videre.
- 4) De to elektrodematerialer BDD og DSA-O2 var overordnet sammenlignelige i rensningseffekt mht. vinylklorid og benzen, hvilket kan give nogle frihedsgrader i forhold til videre design af processen. Ikke alle forsøg blev gennemført direkte parallelt, og der blev ikke evalueret på graden af fuldstændig mineralisering, hvor BDD jf. baggrundsviden har mere oxidationskraft end DSA-O2, så dette bør undersøges nærmere som led i videreudvikling af processen. Forsøgene har også vist, at forholdet mellem nedbrydning

og flowforhold i cellen i forhold til elektrodeareal, afstand i mellem elektroderne, flowhastighed og strømtæthed kræver et omfattende optimeringsarbejde.

- 5) To udførte test indikerer, at de specifikke stoffer med relevans for forurening i grundvandsfanen fra den gamle fabriksgrund, stofferne i Grindstedpakke A analysepakken, kan nedbrydes ved elektrolyseprocessen. Dette er i sig selv ikke overraskende, da denne type vandopløselige såkaldte micropollutants typisk håndteres ved rensning med en avanceret oxidationsproces, hvoraf elektrolyse er en nyere teknologi i denne procesfamilie. Det er vigtigt at pointere, at der ikke er kørt nogen form for optimering af procesfaktorer på rensningsprocessen i forhold til Grindstedpakke A stofferne, og det var to "skud fra hoften" med lang opholdstid i recirkulationsforsøget, og den mest kraftfulde mulige indstilling i det direkte gennemløbssetup, der blev anvendt. Det er således at betragte som de første indledende erfaringer med elektrolyse af disse stoffer i den givne komplekst forurenede grundvandsmatrice, og der skal arbejdes videre hermed i en videreudvikling af processen.
- 6) Udviklingen af spildvarme fra elektrolyseprocessen blev bestemt ved Electro MP cellen til at være 42W i gennemsnit målt over en periode på 5 min ved en strømtæthed på 30 mA/cm².

Denne forundersøgelse har givet de første erfaringer med brug af elektrolyse som vandrensningsteknologi på vand i forureningsfanen fra det tidligere Grindstedværkets fabriksgrund i Grindsted. Overordnet har projektet dokumenteret at det er muligt at nedbryde de væsentligste forureningskomponenter med elektrolyse, og givet indledende indikationer på hvordan driftsfaktorerne påvirker rensningsgraden. For at videreudvikle processen kræver det udvikling af et kontinuert procesdesign, hvor nødvendig reaktionstid kan styres pba. af krav til rensningsniveau og tilgængelighed af strøm, uønskede biprodukter, som fx kloroform, håndteres, og et større optimeringsarbejde af selve cellens design. Dette er nødvendigt for at kunne vurdere økonomien i at bruge teknologien til denne anvendelse og vurdere processens potentiale.

REFERENCER

- [1] Anglada, A., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747–1755.
- [2] Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93–99.
- [3] Madsen, H. T., Søgaard, E. G., & Muff, J. (2015). Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) in chloride medium at boron doped diamond (BDD) and platinum anodes. *Chemosphere*, 120, 756–763.
- [4] Ambauen, N., Muff, J., Tscheikner-Gratl, F., Trinh, T. T., Hallé, C., & Meyn, T. (2020). Application of electrochemical oxidation in cold climate regions - Effect of temperature, pH and anode material on the degradation of Bisphenol A and the formation of disinfection by-products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5).

- [5] Hyldegaard, B. H. (2019). Electrochemical zone for degradation of chlorinated ethenes in aquifers. Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.
- [6] Muff, J., Jepsen, H., & Søgaard, E. (2012). Bench-Scale Study of Electrochemical Oxidation for On-Site Treatment of Polluted Groundwater. *Journal of Environmental Engineering*, 138(9), 915–922.
- [7] Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), 1857–1862.
- [8] Ottosen, L. M., Larsen, T. H., Jensen, P. E., Kirkelund, G. M., Kern-Jespersen, H., Tuxen, N., & Hyldegaard, B. H. (2019). Electrokinetics applied in remediation of subsurface soil contaminated with chlorinated ethenes – A review. *Chemosphere*, 235, 113–125.

BILAGSOVERSIGT

Bilag 1 - Projektbeskrivelse - Reg Syd Udv projekt - Elektrolytisk vandrensning

Bilag 2 - Memorandum - literature review on electrochemical remediation of chlorinated ethenes

Bilag 3 – Samlede eksterne analyserapporter fra ALS Denmark A/S

Bilag 4 – Datablade på Micro Flow Celle og Electro MP Celle fra Electrocell

Bilag 5 – Data fra ALS Denmark i tabel

Bilag 6 - Oversigtsfigurer til præsentation af de eksterne analysedata

Bilag 7 - Interne analyseresultater AAU

Bilag 8 - CE2 studenterprojektrapport_Electrolytic treatment of vinyl chloride contaminated groundwater