

Elektrokemisk rensning af forurening fra Høfde 42

Elektrokemisk oxidation er en ny og effektiv avanceret oxidationsproces (AOP). Metoden har i et studie vist sig at være effektiv til at nedbryde pesticider og reducere COD i drænvand fra Høfde 42 på Harboøre Tange. Kan metoden fungere i praksis og blive økonomisk rentabel, betyder det, at der kan spares transport af store mængder kemikalier

Af Jens Muff og Erik G. Sogaard, Sektion for Kemiteknologi, Institut for Kemi, Miljø og Biotechnologi, Aalborg Universitet

Det tidligere kemikalie- og affaldsdepot for Cheminova ved Høfde 42 på Harboøre Tange ved Jyllands vestkyst udgør Danmarks næststørste, men mest giftige, forurening med en blanding af pesticider og naturlige nedbrydningsprodukter, klorerede opløsningsmidler, kviksølv m.m. Der er skrevet masser af spændende litteratur om forureningens historie og om de forskellige forsøg på oprensning. Lige fra Cheminovas og Landbrugsministeriets deponering af pesticidholdigt kemikalieaffald og spildevand i slutningen af 1950'erne og starten af 1960'erne [1] til der blev konstateret forhøjede kviksølvkoncentrationer i ænderne i Cheminovahullet i 1982 [2], og til depotet blev immobiliseret med etableringen af en 600 m jernspuns i 2006 [3].

I 2006-2007 blev der gennemført 6 teknologiudviklingsprojekter (TUP) med henblik på at finde en hensigtsmæssig løsning. Valget faldt på en metode baseret på basisk hydrolyse efterfulgt af biologisk nedbrydning, der blev afprøvet i pilotskala og er beskrevet i Dansk Kemi nr. 5 2009 [4].

Elektrokemisk oxidation har i laboratorieforsøg vist sig at

være en effektiv metode til at nedbryde kompleks organisk forurening. Derfor har man sideløbende med TUP-projekterne udført et indledende studie, hvor man har undersøgt teknikens effektivitet over for forureningskomponenter i drænvand fra giftdepotet. Formålet var i første omgang at substituere den eksisterende adsorption på aktivt kul, da denne metode ikke effektivt fjerner alle forureningskomponenter.

Derfor drænes depotet

Der er installeret 8 grædebrønde i depotets periferi. De dræner det indspunsede område, så grundvandsspejlet holdes ca. 1 m under DNN (Dansk Normal Nul), så der opretholdes et lavere hydraulisk tryk inden for spunsvæggen end uden for. I tilfælde af lækage og utætheder i spunsvæggen sikrer trykgradienten, at transporten af grundvand er indadrettet, så den kraftige forurening inden for spunsen ikke spredes til de mindre forurenede områder uden for, herunder Vesterhavet.

Inden udledning til Vesterhavet filtreres drænvandet i et pose- ▶

Proces Spectrometer



De fiberoptiske sensorer giver meget pålidelige og nøjagtige analyser



UV/VIS kan kobles på bussystemer og giver gennemsigtighed i proceskontrollen

Ønsker du realtids-scan af din proces?

Solvias UV SPECTOR er et in-line Proces spectrometer designet for direkte måling i rør og tanke. På ét spectrometer kan kobles op til 6 fiberoptiske sensorer for transmission-, transflection- og ATR-applikationer. Der findes modeller til anvendelse i EX zoner. Anvendelsesmulighederne er mange – fra simple farve- og koncentrationsmålinger til multikomponent analyse i væsker.

Hans Edvard Teglers Vej 5 · 2920 Charlottenlund
Telefon: +45 39 903 905 · www.contech.dk

CONTECH
INSTRUMENTERING

Figur 1. Princippet i elektrokemisk oxidation af vandig organisk forurening. I første trin oxideres vand og danner et fysisk adsorberet hydroxylradikal eller kemisk bundet aktivt ilt, alt afhængig af elektrodematerialet. Det meget reaktive hydroxylradikal eller aktive ilt oxiderer derefter organisk stof (R) ved kontakt med anodeoverfladen (direkte oxidation). Klorid og andre ioner og stoffer i vandet (X) kan også oxideres og danne kraftigt oxiderende stoffer, der kan oxidere organisk stof i bulken (indirekte oxidation), hvorved kontakt med anoden ikke er nødvendig. Den primære sidereaktion, der skal begrænses, er oxidation af vand til molekyllært ilt ved rekombination af hydroxylradikaler og aktivt ilt. Den primære reaktion ved katoden er reduktion af vand til molekyllært brint og hydroxid. Udarbejdet efter [9,10].

filter og to serielt forbundne kulfiltre, hvor især den upolære del af forureningen, primært færdigvarerne parathion, methylparathion og malathion, adsorberes. Mere polære forureningskomponenter, som de naturlige nedbrydningsprodukter ethyl- og methylfosforsyre, adsorberes i ringere grad til aktivt kul.

Elektrokemisk oxidation

Elektrokemisk oxidation er en effektiv teknik til at nedbryde organiske forureningskomponenter i vandige opløsninger. Det forurenede vand pumpes igennem en elektrokemisk celle, hvor der påtrykkes en spænding, og elektrolyse vil foregå.

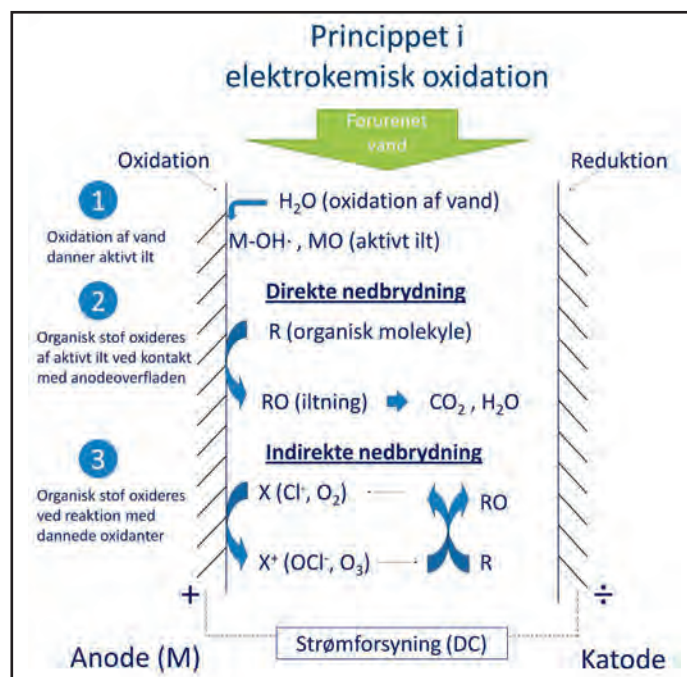
Metodens største fordel er, at der ikke skal tilsættes flere kemikalier i forbindelse med rensningen. Der produceres en kraftig oxiderende opløsning ud fra de ioner, der er naturligt til stede i spildevandet, samtidig med at der sker en direkte oxidation af den organiske forurening på overfladen af den positive elektrode (anoden) [5]. Princippet i elektrokemisk oxidation ses i figur 1. Metoden er alsidig, og nedbrydningen af en lang række organiske stoffer og rensning af forskellige spildevandstyper er undersøgt [6,7].

Ved Sektion for Kemiteknologi i Esbjerg, Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi, Aalborg Universitet, forskes der intensivt i at udnytte potentialet i elektrokemisk oxidation til rensning af vandig organisk forurening samt forstå og kontrollere den komplekse kemi i den elektrokemiske celle.

Det eksperimentelle set-up

For at undersøge hvor effektiv den elektrokemiske oxidation er over for den komplicerede forurening i Høfde 42-depotet, blev der udført en række forsøg med det drænvand, der i øjeblikket renses i "Kulhuset".

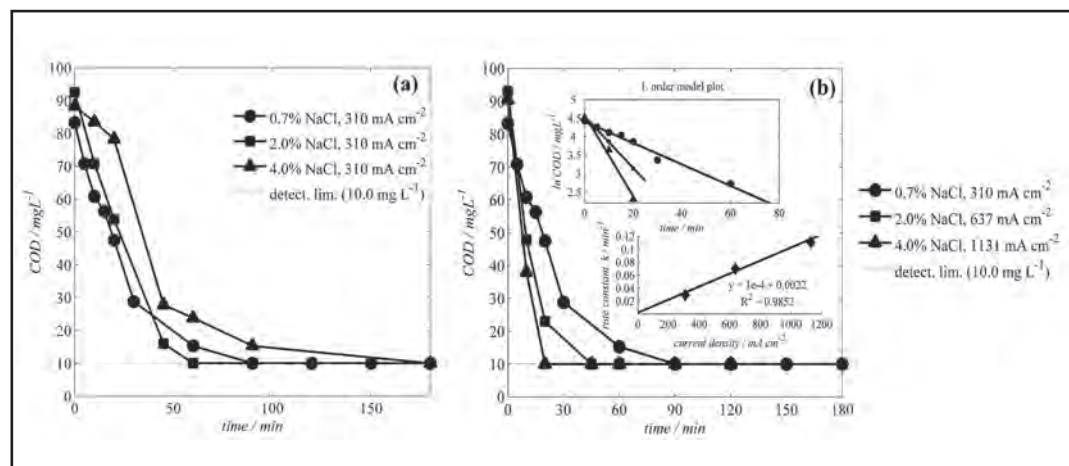
Drænvandets naturlige sammensætning og karakteristika ses i tabel 1, og pesticidernes kemiske struktur og



nedbrydningsprodukter ses i tabel 2. Bemærk især drænvandets høje salinitet på 0,7 w/w% forårsaget af beliggenheden tæt ved havet.

Parameter	Værdi	Parameter	Værdi
pH	4,2	Paraaxon	0,02 mg L ⁻¹
Ledningsevne	9,51 mS cm ⁻¹	O,O,S-trimethyl-dithiofosforsyre	3,10 mg L ⁻¹
Salinitet	0,7 w/w%	O,O,S-triethyl-dithiofosforsyre	0,27 mg L ⁻¹
Oplost jern	59,8 mg L ⁻¹	O,O,S-triethyl-thiofosforsyre	0,08 mg L ⁻¹
COD	83,3 mg L ⁻¹	O,O,O-triethyl-thiofosforsyre	0,94 mg L ⁻¹
Malathion	0,12 mg L ⁻¹	O,O,O-triethyl-fosforsyre	< 0,01 mg L ⁻¹
Parathion	0,62 mg L ⁻¹	O,O-diethyl-S-methyl-thiofosforsyre	0,36 mg L ⁻¹
Methyl-parathion	0,25 mg L ⁻¹	O,O-diethyl-S-methyl-dithiofosforsyre	1,30 mg L ⁻¹
Ethylaminoparathion	3,50 mg L ⁻¹	O,O,S-trimethyl-dithiofosforsyre	3,10 mg L ⁻¹

Tabel 1. Naturlig sammensætning og karakteristika for det undersøgte drænvand.



Figur 2. Under elektrolysen blev den overordnede nedbrydningshastighed undersøgt ved analyser af drænvandets COD-indhold. Tilsætning af natriumklorid op til en salinitet på 2,0 w/w% forøgede COD-nedbrydningshastigheden, mens højere salinitet begrænsede nedbrydningen (a). Det viser, at nedbrydningen primært kan tilskrives indirekte oxidation fra hypoklorsyre/hypoklorit. Ved yderligere tilsætning af natriumklorid er nedbrydningen begrænset af strømtheden. Ved samtidig forøgelse af strømtheden blev nedbrydningshastigheden kraftigt forøget, og processen blev derved begrænset af den hydrodynamiske massetransport i cellen (b). I de fleste forsøg kunne nedbrydningen af COD modelleres til at følge første ordens kinetik, hvor hastighedskonstanten var lineært korreleret med strømtheden (b).

Stof	Struktur	Stof	Struktur
Parathion		O,O,S-triethylthiofosforsyre	
Methyl-parathion		O,O,O-triethylthiofosforsyre	
Malathion		O,O,S-trimethyl-dithiofosforsyre	
Ethylaminoparathion		O,O,S-triethyl-dithiofosforsyre	
Paraaxon		O,O-diethyl-S-methyl-thiofosforsyre	
O,O,O-triethylthiofosforsyre			

Tabel 2. Trivialnavne og strukturer for de undersøgte pesticider og nedbrydningsprodukter.

Forsøgene blev udført i et batch set-up, hvor drænvandet blev recirkuleret fra en tank med 25 L volumen igennem den elektrokemiske celle.

Inden for forskning i elektrokemisk oxidation er udvikling af effektive anodematerialer i fokus, da forskellige typer af anoder har forskellige anvendelsesmuligheder. Da drænvandet har en høj salinitet og dermed en høj koncentration af klorid, blev der i disse forsøg brugt en anode af titanium coatet med en legering af platin og iridium. Denne type anode er kendetegnet ved høj holdbarhed og effektiv oxidation af klorid til hypoklorsyre og hypoklorit (aktivt klor), hvorved der opnås en bedre udnyttelse af det indirekte oxidationsbidrag fra det aktive klor (figur 1).

Resultater

Den overordnede nedbrydning af organisk stof i drænvandet blev vurderet ud fra udviklingen i det kemiske iltforbrug (COD) ved forskellige eksperimentelle parametre. Forsøgene blev udført med konstant strømtæthed på anoden i det enkelte forsøg (galvanostatisk), hvorved der blev opretholdt en konstant overordnet reaktionshastighed. I figur 2a og 2b ses udviklingen i COD ved ændring i drænvandets salinitet og øget påtrykt spænding og derved stigende strømtæthed.

Drænvandets COD-indhold blev i alle forsøg nedbrudt til under detektionsgrænsen inden for 100 min. Forøgelse af drænvandets salinitet op til 2,0 w/w% ved tilsætning af natriumklorid øgede elektrolysens effektivitet mht. nedbrydning af organisk stof i forhold til uønskede sidereaktioner (figur 2a), hvilket primært er oxidation af vand til ilt. Ved stigende strømtætheder blev nedbrydningshastigheden øget betydeligt (figur 2b) og kunne i næsten alle forsøg modelleres til et standard første ordens hastighedsudtryk, hvor hastighedskonstanten var proportional med den anvendte strømtæthed. Forsøgene viste, at nedbrydningen af COD i drænvandet næsten udelukkende kunne tilskrives indirekte oxidation fra det konjugerede syrebaser par hypoklorsyre/hypoklorit ($pK_a = 7,4$).

For at vurdere hvorvidt organofosforene også blev nedbrudt i processen, og at COD-reduktionen ikke kun skyldtes nedbrydning af naturligt forekommende organisk stof, blev der også analyseret for de specifikke pesticider og naturlige nedbrydningsprodukter. Udviklingen i koncentrationen af pesticiderne med tid ved en strømtæthed på 310 mA cm^{-2} og drænvandets naturlige salinitet ses i figur 3a, 3b og 3c, side 24.

Færdigvarerne parathion, methylparathion og malathion blev alle nedbrudt til under detektionsgrænsen inden for 30 min (figur 3a), mens paraaxon, der er et giftigt nedbrydningsprodukt fra parathion, ikke var til stede fra starten (figur 3b), men blev dannet, efterhånden som parathion blev nedbrudt. Paraaxon blev nedbrudt efter 180 min. Andre naturlige nedbrydningsprodukter som ethylaminoparathion og O,O,S-trimethyl-dithiofos-

Kromasil®

New Kromasil® Eternity™

Designed for long life

30% rabat

Tilbuddet er gældende til og med 31 December 2009 og kan ikke kombineres med andre rabatter og aftaler. Gælder analytiske kolonner.

How old can a column get? It's natural to think it depends on how wide the pH variations are or how high the temperature gets. But even under such tough conditions, Kromasil® Eternity™ lives longer than other columns.

It's all about being designed for long-term survival.

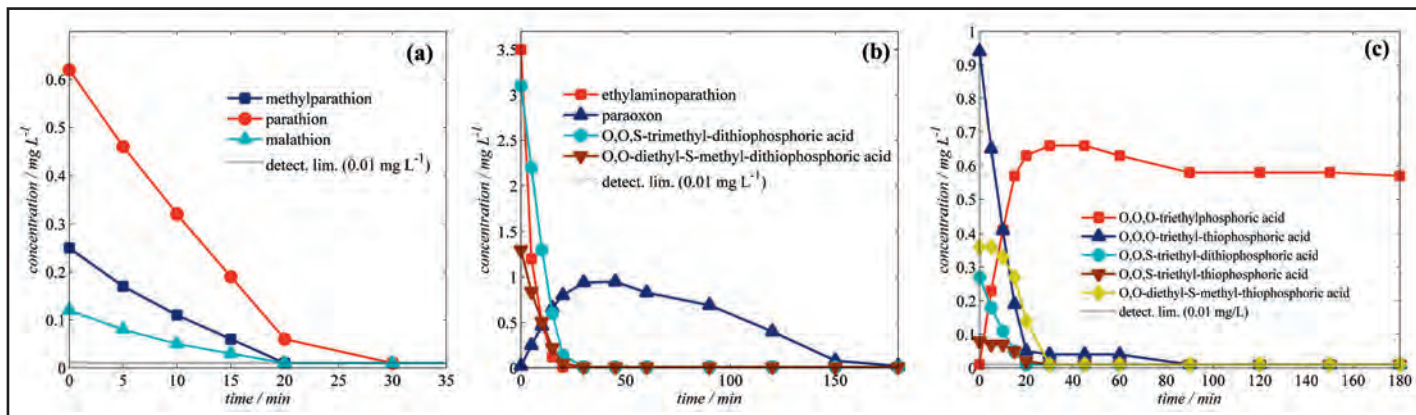
Kromasil® Eternity™ has an organic/inorganic interfacial gradient covering the silica, ensuring long life for the column. Check out our website for more information and continuous updates.



www.kromasil.com



Scantec Lab
Filial af Scantec AB, Sverige
Tel. 3691 5160 • www.scanteclab.dk



Figur 3. Specifikke analyser af de primære forureningskomponenter, pesticider og naturlige nedbrydningsprodukter viste, at både færdigvarerne parathion, methylparathion og malathion (a) samt de fleste nedbrydningsprodukter (b og c) blev oxideret undervejs i elektrolyseprocessen. Paraaxon er et giftigt oxidationsprodukt af parathion, der blev dannet undervejs, men blev nedbrudt til under detektionsgrænsen efter 180 min. Eneste undtagelse er O,O,O-triethylfosforsyre, der dog ikke umiddelbart udgør en miljømæssigt risiko (c). Forsøget blev udført med drænvandets naturlige salinitet på 0,7 w/w% og 310 mA cm⁻² strømtæthed.

forsyre, der fra starten var til stede i højeste koncentrationer, blev også nedbrudt (figur 3b). En af estrene, O,O,O-triethylfosforsyre, modstod umiddelbart den elektrokemiske oxidation, og der udføres i øjeblikket forsøg med dette stof for at undersøge hvorfor. O,O,O-triethylfosforsyre blev dannet under elektrolysen som et oxidationsprodukt af O,O,O-triethylthiofosforsyre, uden efterfølgende at blive nedbrudt af hverken indirekte oxidation eller den direkte anodiske oxidation. O,O,O-triethylfosforsyre vurderes dog ikke til at udgøre en sundheds- eller miljømæssig risiko [8].

Et andet fokusområde inden for elektrokemisk oxidation er risikoen for dannelse af uønskede halogenerede biprodukter. Ud fra GC-spektre før og efter elektrolysen findes der ikke yderligere uidentificerede toppe i drænvandet (figur 4).

At reduktionen af drænvandets COD primært kan tilskrives kemisk hypoklorsyre/hypoklorit oxidation gav muligheden for at udnytte en indirekte elektrokemisk rensningsproces.

En 4,0 w/w% natriumkloridopløsning blev elektrolyseret i 30

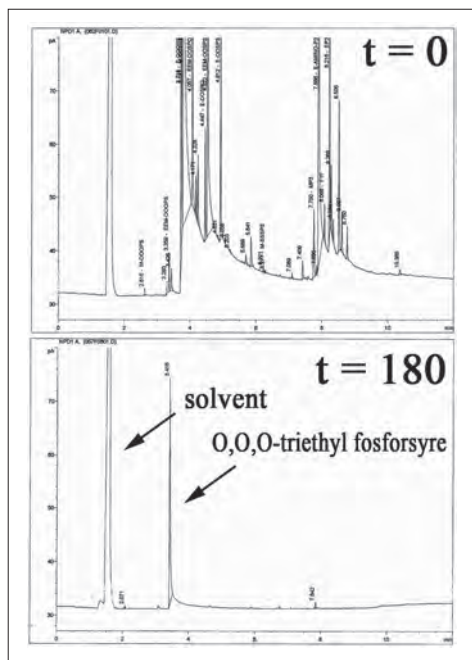
min ved en strømtæthed på 1.131 mA cm⁻² for at opnå en koncentration af frit klor på 2 g L⁻¹, målt med DPD-standard-metoden.

Oxidantopløsningen blev derefter doseret i forholdet 1:1 til drænvandet, og en prøve til analyse blev udtaget efter 180 min. Som det ses i figur 5, kunne pesticiderne nedbrydes udelukkende ved den kemiske oxidation med oxidantopløsningen primært bestående af hypoklorsyre/hypoklorit, dog bortset fra triethylfosforsyre.

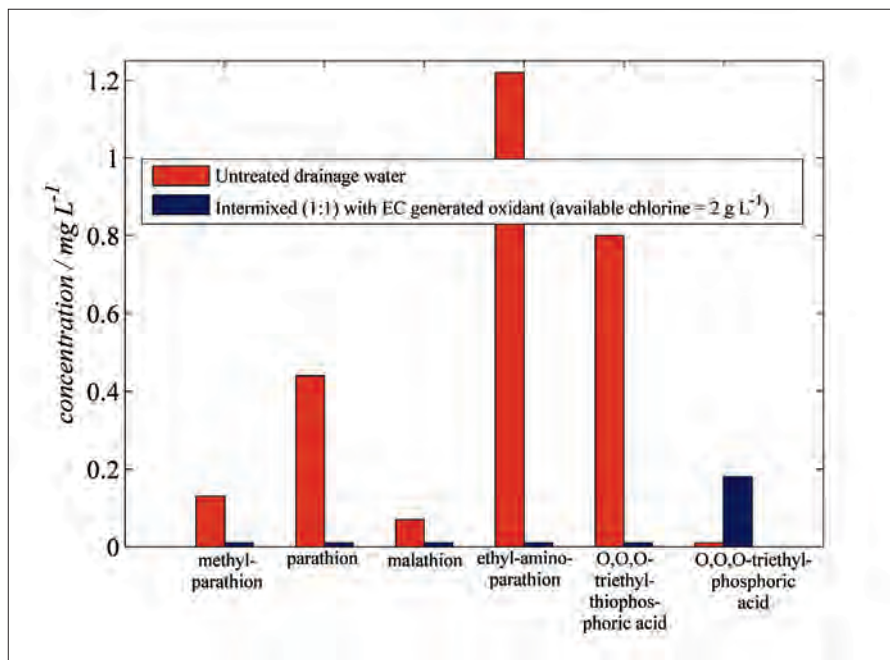
Perspektiv

At benytte denne fremgangsmåde til at nedbryde forureningen i Høfde 42-depotet kan være af signifikant praktisk betydning mht. oprensning af kildeområdet.

En kraftig oxiderende opløsning til *in situ* kemisk oxidation (ISCO) kunne f.eks. fremstilles elektrokemisk on-site ud fra vand i depotet med efterfølgende reinjektion. Derved kunne



Figur 4. Spektre fra den gaskromatografiske analyse af drænvandet før og efter elektrolysen. At der ikke observeres yderligere uforklarlige toppe tyder på, at der ikke dannes yderligere biprodukter i processen.



Figur 5. Resultat af specifikke pesticidanalyser af drænvandet før og efter ($t = 180$ min) sammenblanding med en elektrokemisk produceret oxidantopløsning (frit klor: 2 g L⁻¹). Alle pesticider undtagen O,O,O-triethylfosforsyre bliver nedbrudt af den indirekte oxidation fra primært hypoklorsyre/hypoklorit.

transport af store mængder kemikalier undgås. Der er brug for yderligere undersøgelser og belysning af økonomien, hvis denne ide skal udvikles, mens anvendelsen af en elektrokemisk baseret nedbrydningsproces til rensning af drænvandet som substitution for kulfilteradsorption ligger lige for.

Det fulde studie er publiceret i *Electrochimica Acta* (2009) [11], og Cheminova A/S skal have tak for analytisk assistance.

E-mail-adresser

Jens Muff: jm@bio.aau.dk

Erik G. Søgaard: egs@bio.aau.dk

Referencer:

1. Ringkjøbing Amt (2001) Høfde 42 – Notat om undersøgelse af forureningssituationen ved Høfde 42 og "Cheminovahullet" på Harboøre Tange.
2. Ringkjøbing Amt (2003) Høfde 42 – Status over forureningssituationen ved Høfde 42 på Harboøre Tange.
3. Geyti, A. (2007) Beslutningsprocessen for spunsning af Høfde 42 projektet. ATV møde, Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, Vingsted-centeret, 6.-7. Marts 2007. Region Midtjylland.
4. Ramsay, L. (2009) Hydrolyse ved Høfde 42, Dansk Kemi, 90, nr. 5.
5. Rajeshwar, K.; Ibanez, J.G.; Swain, G.M. (1994) Electrochemistry and the Environment, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 11, 1077-1091
6. Martinez-Huitle, C.A.; Ferro, S. (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 12, 1324-1340
7. Martinez-Huitle, C.A.; Brillas, E. (2008) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B: Environ.*, doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.017
8. United Nations Environment Programme (2007) OECD Screening Information Dataset, Triethylphosphate, www.chem.unep.ch
9. Comninellis, C. (1994) Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment, *Electrochim. Acta*, 39, 11-12, 1857-1862
10. Comninellis, C.; Kapalka, A.; Malato, S.; Parsons, S.A.; Poullos, L.; Mantzavinos, D. (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83, 6, 769-776
11. Muff, J.; Andersen, C.D.; Erichsen, R.; Søgaard, E.G. (2009) Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products, *Electrochim. Acta*, 54, 7, 2062-2068

Nyt om...

...Alkener advarer myrer

Det er velkendt, at insekter i høj grad kommunikerer kemisk, og her har myrer et meget veludviklet kommunikationssystem, som giver besked om art, tuetilhørsforhold, køn, arbejdsopgaver og meget andet. En gruppe skotske og finske forskere har fundet ud af, at myrearten *Formica exsecta* meddeler deres tuetilhørsforhold med en meget specifik blanding af ligekædede C_{23} – C_{29} -alkaner og alkener, der kan varieres ved en eller flere dobbeltbindinger og en methylgruppes placering, blandingen er specifik for hver tue. Hvis de anbragte en lille glasbåd med den blanding af næsten 100% af en (Z)-9-alken og tilsvarende alkan, der var specifik for en given tue, lugtede myrerne til den og ofrede den ellers ingen opmærksomhed. Hvis man varerede forholdet mellem alken og alkan en lille smule, udviste myrerne en aggressiv holdning og forsøgte at fjerne glasbåden.

Carl Th.

Chemical basis of nest-mate discrimination in the ant *Formica exsecta*, *Proceedings of the Royal Society B* 275, 2008, side 1271.

Hurtige og pålidelige gasmålinger

Photoacoustic Field Gas-Monitor – INNOVA 1412

Anvendes i en lang række applikationer, eksempelvis:

- Procesovervågning
- Kvalitetskontrol
- Arbejdsmiljø
- Ventilation og luftkvalitet
- Måling af drivhusgasser
- Forskningsopgaver

Læs mere på www.lumasenseinc.com



LUMASENSE
TECHNOLOGIES

Energivej 30
DK-2750 Ballerup
Tel. 44 200 100

LumaSense Technologies markedsfører INNOVA instrumenter til måling af gasser, farlige stoffer og indeklimaforhold samt avancerede temperatur sensorer baseret på fiberoptikteknologi.