

# EK Review

## En litteraturgennemgang af elektrokinetiske metoder til fjernelse af chlorerede opløsningsmidler

Thomas Hauerberg Larsen, Orbicon

Lisbeth Ottosen, DTU Byg

Nina Tuxen, Region Hovedstaden

Vingstedmødet Marts 2019

# Outline



EK-TAP forsøg i Skovlunde

- Hvad er elektrokinetisk transport, og hvorfor er det smart
- Om processerne og deres begrænsninger
- Hvilke hastigheder og leveringsmængder kan man opnå
- Hvad er der opnået i feltforsøg
- Hvor er der videnshuller
- Konklusioner

# Hvilke metoder er undersøgt i lab og i felt

- EK (jævnspænding alene)
  - Anvendes typisk til afvanding, stabilisering af jord, ekstraktion af metaller fra mineaffald, bygningsaffald mm.. Fuldt kommercialiseret til lab skala
- EK-BIO (jævnspænding + dosering)
  - Fordeling af substrat (fx laktat) og bakterier til nedbrydning af chlorerede opløsningsmidler, fordeling af nitrat som elektronacceptor til nedbrydning af kulbrinter. Delvis kommercialiseret.
- EK-ISCO (jævnspænding + dosering)
  - Fordeling af oxidationsmiddel til reaktion med chlorerede opløsningsmidler. Fx permanganat og persulfat (EK-TAP). Lab skala til pilotforsøg i felten.



Filterpresse sammen med EK til afvanding af slam

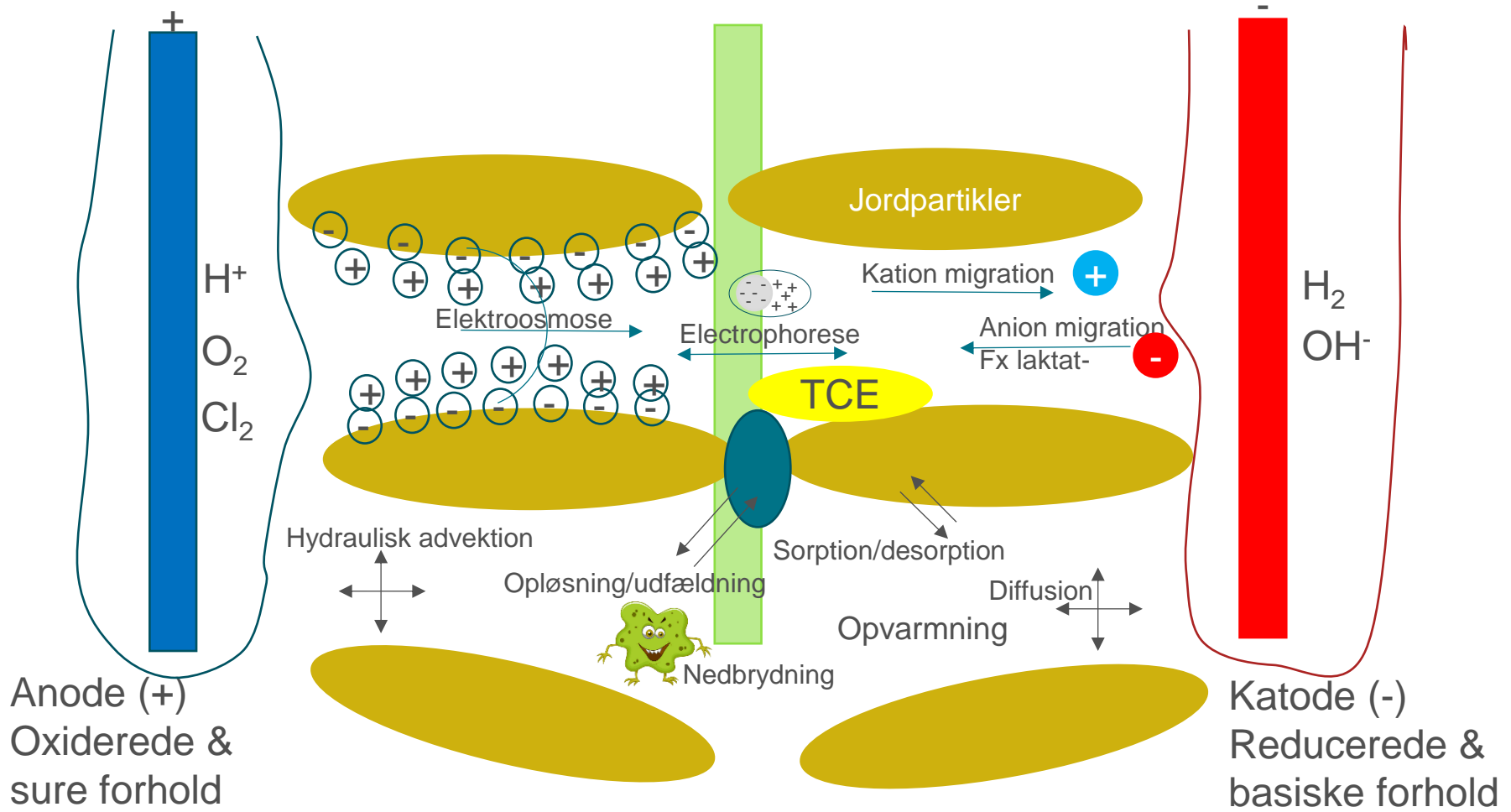
Generelt en udfordring med meget "grå" litteratur

# Komplekst og dynamisk system med mange sideløbende processer

Tilsætning af reaktanter + buffer

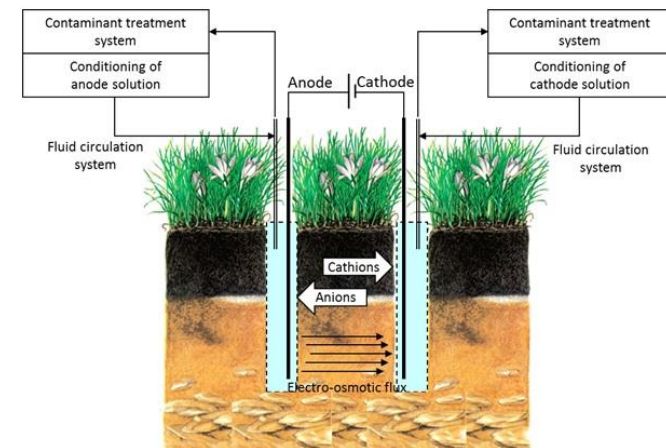
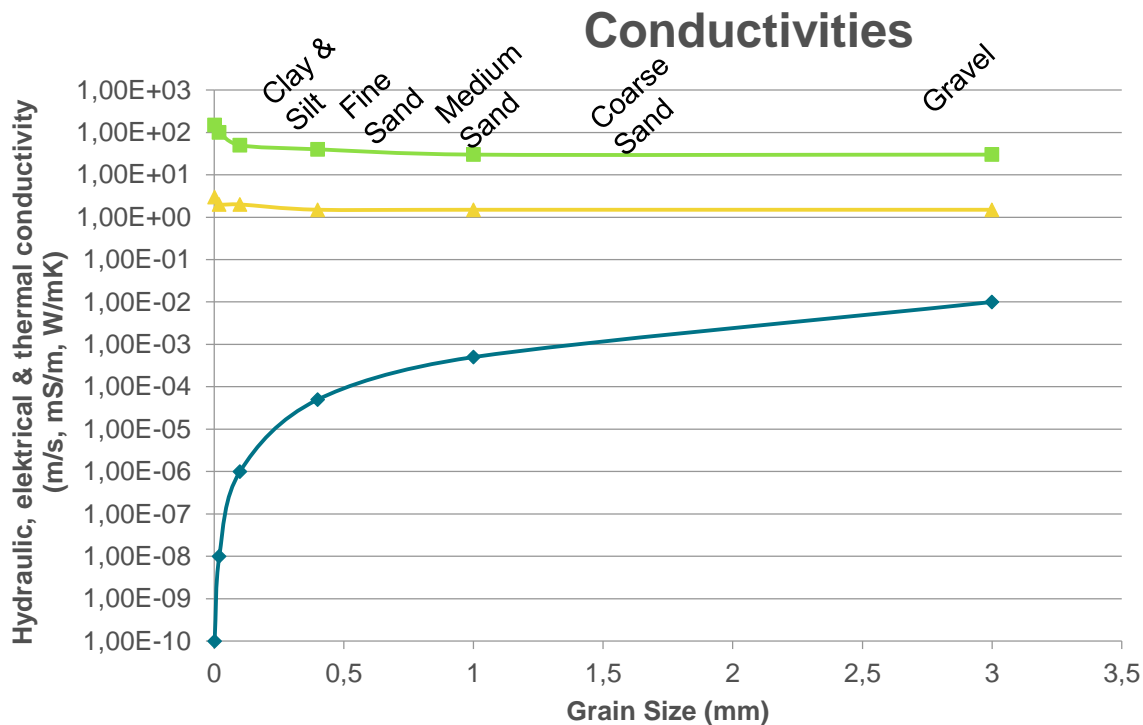
Tilsætning af reaktanter

Tilsætning af reaktanter + buffer



# Hvad er det smarte ved EK...

- Ved elektrokinetisk (EK) transport sættes en jævnspænding henover jorden. Dette giver en transport af vand, kolloider og ioner der er meget mindre afhængig af kornstørrelsen end alm. hydraulik
- Hydraulisk ledningsevne varierer ca. 8 størrelsesordener over kornstørrelsen, elektrisk ledningsevne 2-3 størrelsesordener (våd jord op til 2), termisk ledningsevne op til ca. 1 størrelsesorden

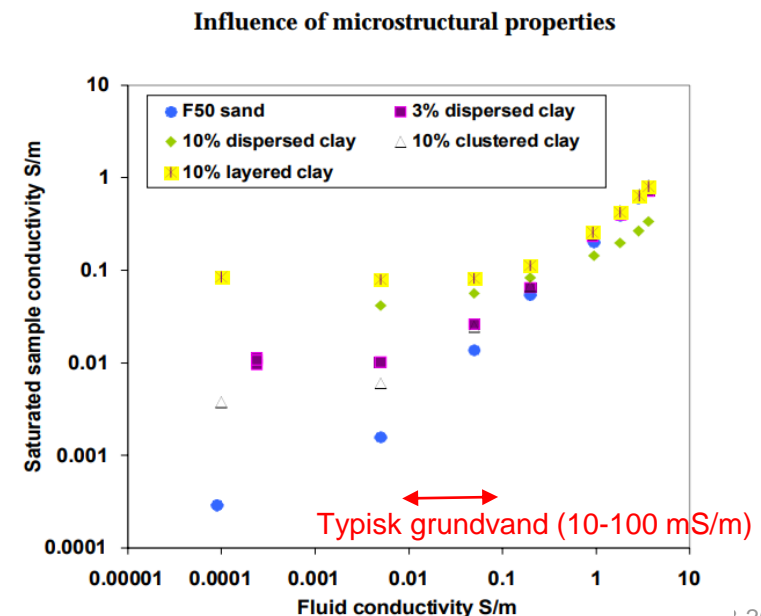


- ◆ Hydraulic conductivity
- Electrical conductivity
- ▲ Thermal Conductivity

# Strømstyrke & spænding styres af modstanden i jord + porevand

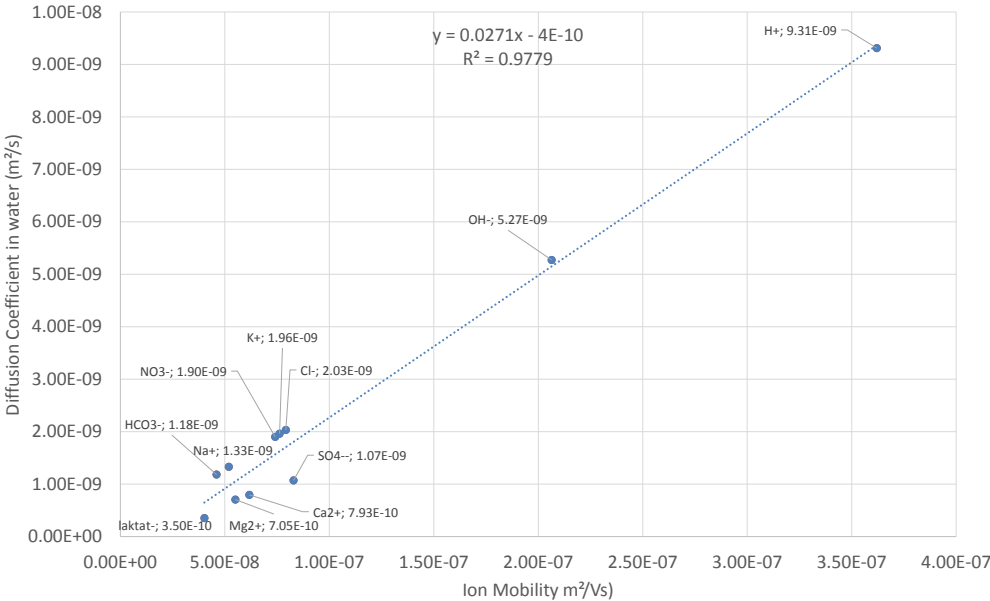
- Ohms lov:  $\text{Spænding}_{\text{mellem elektroder}} = \text{Modstand}_{\text{mellem elektrodes}} \cdot \text{Strømstyrke}_{\text{mellem elektroder}}$
- Modstand er styret af specifik modstand i mediet, arealet strømmen transporteres over og afstanden mellem elektroderne.
- Modstand og ledningsevne er inverse ift. hinanden
- Specifik modstand afhænger af mineralogien og ion-styrke i porevandet

Jordtype	Specifik modstand $\Omega\text{m}$
Blød ler	50
Silt	20-100
Moræneler	20-100
Vådt sand	100-200
Tørt sand	200-400



# Ion transport i vand – ingen jord 😊

Diffusion Coefficient vs. Ion Mobility



$$v_p = \mu \cdot E$$

$v_p$  er partikelhastigheden (m/s)

$\mu$  er ionsmobiliteten (m²/Vs)

$E$  er feltstyrken (V/m)

Eksempel:

Laktat i et felt med  $E = 50$  V/m

$$v_p = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs} \cdot 50 \text{ V/m} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} = 63 \text{ m/år}$$

Generel tendens: større molekyler har mindre ionmobilitet, men hydrering af molekylet spiller også en væsentlig rolle.

	Ionmobilitet ( $\mu$ )	Ionmobilitet ( $\mu$ )	Relativ $\mu$ ift. K+	Diffusionskoefficient
	m²/(Vs)	cm²/(Vd)	(-)	m²/s
<b>H+</b>	$3,62 \cdot 10^{-7}$	<b>312,8</b>	4,75	$9,31 \cdot 10^{-9}$
<b>Na+</b>	$5,19 \cdot 10^{-8}$	<b>44,8</b>	0,68	$1,33 \cdot 10^{-9}$
<b>K+</b>	$7,62 \cdot 10^{-8}$	<b>65,8</b>	1,00	$1,96 \cdot 10^{-9}$
<b>Mg2+</b>	$5,50 \cdot 10^{-8}$	<b>47,5</b>	0,72	$7,05 \cdot 10^{-10}$
<b>Ca2+</b>	$6,17 \cdot 10^{-8}$	<b>53,3</b>	0,81	$7,93 \cdot 10^{-10}$
<b>OH-</b>	$2,06 \cdot 10^{-7}$	<b>178,3</b>	2,71	$5,27 \cdot 10^{-9}$
<b>Cl-</b>	$7,92 \cdot 10^{-8}$	<b>68,4</b>	1,04	$2,03 \cdot 10^{-9}$
<b>NO3-</b>	$7,41 \cdot 10^{-8}$	<b>64,0</b>	0,97	$1,90 \cdot 10^{-9}$
<b>SO4--</b>	$8,29 \cdot 10^{-8}$	<b>71,6</b>	1,09	$1,07 \cdot 10^{-9}$
<b>HCO3-</b>	$4,60 \cdot 10^{-8}$	<b>39,7</b>	0,60	$1,18 \cdot 10^{-9}$
<b>Laktat-</b>	$4,02 \cdot 10^{-8}$	<b>34,7</b>	0,53	$3,50 \cdot 10^{-10}$

# Målte mobiliteter i mættet jord

## Forskellige transportmekanismer

Testet metode	Specie	Proces	Jordtype	Ionmobilitet $\text{cm}^2/(\text{Vd})$	Hastighed ved 30 V/m $\text{m}/\text{år}$
EK-PRB	TCE	EO/EM	Ler, varierende indhold af $f_{oc}$	0,5-2,4	0,5-2,6
EK-PRB	PCE	EO/EM	Ler, $f_{oc}$ 1,7%	0,2	0,2
EK-BIO	Laktat	EM (fastest in coarse material)	Ler-sand	2,6-8,9	2,8-9,7
EK-BIO	div. Bakterier	EP/EO	Ler-sand	0-7 (14)	0-8
EK-ISCO	Permanganat	EM	Ler	2	2,2
EK-ISCO	Persulfat	EM	Silt-sand	12-20	13-22
Vand transport	Vand	EO	Forskellige ler-typer	3-5	3,3-5,5
Vand transport	Vand	EO	Tørv	$\approx 0,5$	0,5

EO: Elektroosmose ; EM: Elektro-migration/ion migration; EP: Electrophorese

Sammenlign med ionmobilitet i størrelsen  $30-60 \text{ cm}^2/(\text{Vd})$  i vand uden jordpartikler

Turtuositet & sorption/retardation spiller vigtig rolle for hastigheden med partikler tilstede

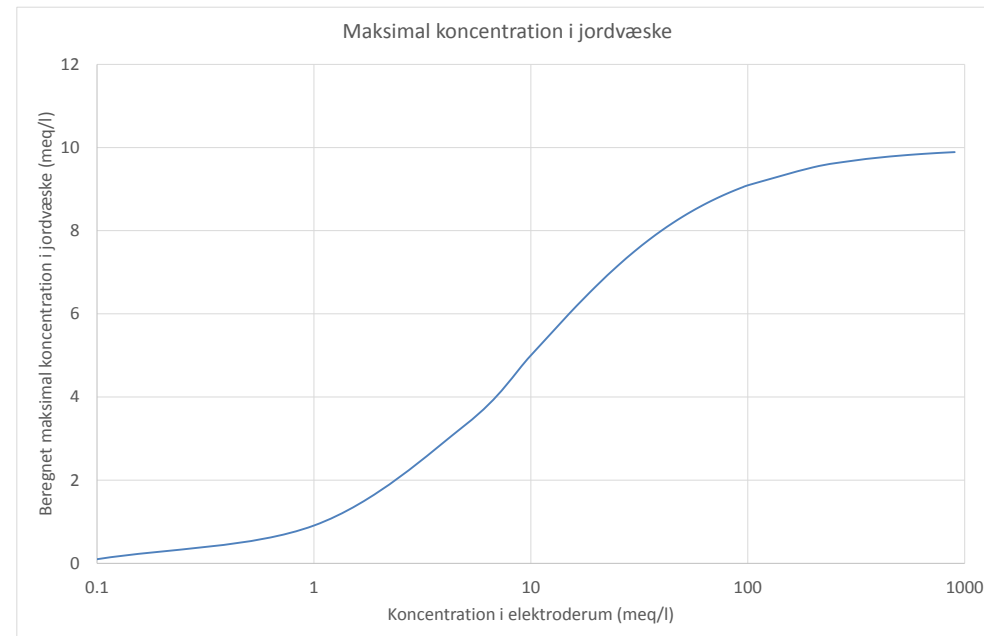


# Strømstyrke og transport af ioner

- I homogene systemer kan Coulombs lov for feltstyrke i vakuum benyttes til at forudsige feltstyrke og strømstyrke.
- I heterogene systemer fordeler strømmen sig efter modstanden i de forskellige dele af jorden, når der påtrykkes en spænding mellem to elektroder. Analogien er et system af parallelle og serielle modstande, der tilsluttes en strømkilde. Desto mere inhomogent, jo sværere er det at forudsige.
- Strømstyrken svarer til transporten af ladninger mellem de to elektroder.
- 1 Ampere i strømstyrke mellem to elektroder svarer til flytning af  $6,24 \cdot 10^{18}$  elektroner/s eller ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  mol elektroner/s eller ca. 0,9 mol elektroner dg.
- Transport sker i konkurrence mellem samtlige opløste ioner i "suppen" for den reaktant, man har tilsat. Laktat har fx en ionmobilitet halvt så stor som  $\text{Cl}^-$  og  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Varme skabes også ved omdannelse af den elektriske energi jf.
- $E = \int_0^{t_{\text{varighed}}} U(t) \times I(t) \partial t$
- Strømstyrken og spændingen er typisk begrænset, så opvarmningen er normalt ikke mere end  $5-10^\circ$  i det behandlede jordvolumen. Ved EK-TAP sætter man typisk høj AC-spænding på og opvarmer til ca.  $50^\circ$  for aktivering af persulfaten efter spredningen med DC-spændingen.

# Begrænsninger i transporten af ioner

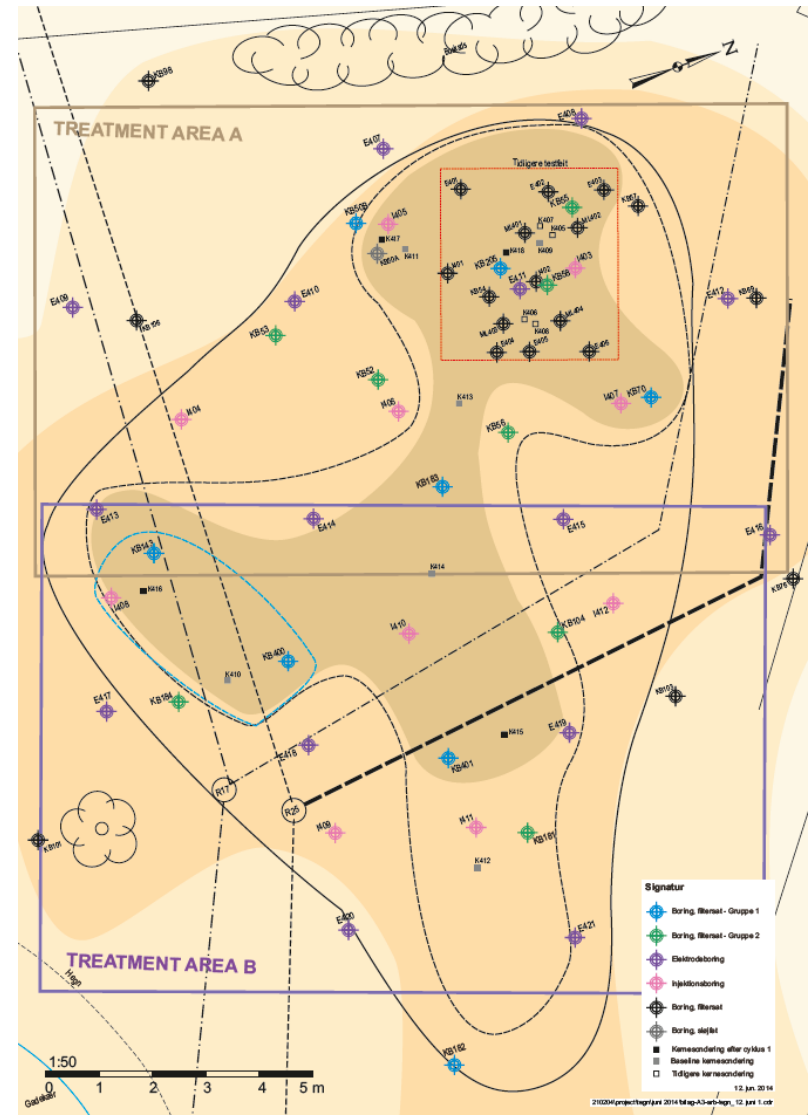
- Elektroosmose (fra anode+ mod katode-)
  - Transporterer vand (inkl. opløste stoffer, kolloider mm.), i sig selv elektroneutralt og i princippet derfor få begrænsninger på koncentrationen, der kan flyttes. Høj ionstyrke i vandet ændrer dog potentialet ved partiklernes overflade (Zeta potentialet), der reducerer ionmobiliteten (ca. en halvering ved 10 gange koncentration).
- Elektromigration (+ ioner mod katode, - ioner mod anoden)
  - Transport kræver elektroneutralitet i væsken. Derfor kan man ikke flytte koncentrationer højere end baggrundskoncentrationen i jorden (målt i ladninger)
  - Kræver relativt høje koncentrationer i ionkammeret for at drive ionerne i gennem jorden



Baggrundsionstyrke 10 meq/l

# Eksempel fra felten i DK – EK BIO

- EK-BIO
  - Fuld-skala forsøg i Skuldelev udført for Region Hovedstaden af NIRAS, Geosyntec og Arkil.
  - ML med sandindslag
  - Laktat tilsat i omkring 10.000 mg/l i elektrodeboringer og injektionsboringer, KB-1 tilsat som bioaugmentering
  - Størstedelen af energiforbruget gået til alt andet end selve EK delen
- Samlet behandlingsvolumen ca. 650 m<sup>3</sup>, ca. 130 m<sup>2</sup> areal ned til ca. 6 m u.t.
- 15 elektrodeboringer og 10 injektionsboringer
- Strømstyrke for de 2 delområder typisk omkring 20A i setuppet svarende til ca. 2A/m<sup>2</sup>
- Omtrentlig spændingsforskel typisk 50-100 V svarende til ca. 15-30 V/m
- Samlet energiforbrug ca. 125 kWh/m<sup>3</sup>
- EM ikke alene ansvarlig for spredningen
- Fjernelse af fri fase komplet. Total reduktion af PCE > 90% på 8 cykler af 2-4 mdr. hver.
- Diskussion om potentiel mobilisering af VC



# Eksempel fra felten i DK – EK TAP

- Delvist succesfulde EK-TAP labforsøg og succesfuld EK-BIO var dimensioneringsgrundlag for pilotforsøget
- Udført for Region Hovedstaden af NIRAS, Geosyntec og Arkil.
- Simpelt dipol arrangement i 12" med 3 m mellem elektroderne, behandlingshøjde ca. 4-6 m u.t.
- Konstant strømstyrke 2-3 A DC mellem de to poler, spænding variabel 25-65 V
- Målkonzentration 20 g NaPS/l ; 54 g/l i katodeboringen.
- Forventet spredningshastighed 15-20 m/år.
- Spredning af persulfat kunne kun konstateres i ganske lille omfang. Kun observeret ca. 1 m fra katoden væk fra feltet.
- En del udfordringer med udstyr pga. korrosiv karakter af kemikalier
- En sandsynlig forklaring kan være præferentiel orientering af hydrauliske ledningsevner, særligt nedadrettet transport. Jorden var kun delvist mættet under forsøget



# Konklusioner fra reviewet

- Teknikker med et godt potentiale i lavpermeable aflejringer
- EK BIO er demonstreret succesfyldt i Skuldelev sagen. Energiforbruget ift. termisk er begrænset. I Skuldelev blev anvendt ca. 125 kWh/m<sup>3</sup> sammenlignet med 250-400 kWh/m<sup>3</sup> for termisk oprensning. Der bliver hertil brugt kemikalier, i Skuldelev knap 6 kg natriumlaktat/m<sup>3</sup> og mindre mængder base/syre og bakterier.
- EK-BIO tager relativt lang tid, 2-5 år, hvilket i nogle tilfælde er problematisk.
- EK-TAP er ikke så velundersøgt, særligt ikke på feltskala. Teknikken vurderes at have et stort potentiale (set fra skrivebordet 😊), særligt pga. forventet kort driftstid.
- Det kræver ret høje spændinger, hvis afstanden mellem elektroderne, hvilket både giver udfordringer ift. elektrodeprocesser og herudover kan udgøre et sikkerhedsmæssigt problem.
- Der findes gode data på dokumentation af spredning i "homogene" sedimenter.
- Dokumentation (og forståelse) for mere heterogene sedimenter er sparsom.
- På feltskala foreligger der ikke meget information om betydningen af elektrodeprocesser og deres indflydelse på vandkemien, ligeledes er konkurrerende ioner mm. ikke særligt grundigt belyst.
- Der er typisk ikke skelnet voldsomt mellem spredningsprocesserne i feltforsøgene. Ionstyrken og indflydelsen på processerne er typisk ikke særligt godt belyst i de feltforsøg, der er udført.
- Hydraulisk ledningsevne (vertikalt/horisontalt) og sorption for de forskellige stoffer i samspil med både hydrauliske og elektriske gradienter spiller en vigtig rolle for forståelsen af spredning og skæbne for både chlorerede forbindelser og reaktanterne.

# Et kik ud i fremtiden

- Effekten af heterogenitet ift. forståelsen af spredningen af både reaktanter og målstoffer er mangelfuld ift. de påtrykte elektriske og hydrauliske felter. Feltstyrke, koncentration af forskellige komponenter, elektriske ledningsevner etc. varierer i tid og sted, hvilket giver et meget dynamisk og komplekst system. Modeller må derfor være et oplagt redskab til at opnå en bedre mekanistisk forståelse, og dermed hvad der betyder meget og hvad der betyder lidt.
- Afhængigheden af både baggrundsionsstyrken og påvirkningen af zeta potentialet ved tilsætning af reaktanter er ikke veldokumenteret og velforstået for et større udvalg af relevante jordtyper. Vil EO være den bedste leveringsmekanisme i en given situation, er det det EM eller en kombination. Her kunne en række laboratorieforsøg være et godt redskab til at opnå en indsigt i dette.
- Er mobilisering af VC et potentielt problem ved EK-BIO og i givet fald under hvilke betingelser? VC tilbageholdes i langt mindre grad end moderprodukterne og kan transporteres med vandet pga. EO og hydrauliske gradienter. Dannelses- og nedbrydningshastighed ift. transporthastigheden i både horisontal og vertikal retning har stor indflydelse på forholdet. Modelarbejde på baggrund af felldata vil være meget anvendeligt til at opnå indsigt i disse forhold.
- EK-TAP med persulfat har vist sig vanskeligere end forventet til at foregå i felten. Laboratoriestudier af både fordeling og nødvendige mængder i forskellige typer af ler kunne med fordel udføres. Ligeledes vil en belysning af de mulige fluxe, der kan opnås med hhv. EO og EM være fordelagtig at belyse ved laboratorieforsøg.
- Kan der mobiliseres fx metaller? Hvilken buffer system er optimal til elektroderne? Hvad betyder ændring i redoxforhold ?
- Vi mangler også stadig svar på spørgsmålet: "How low can you go" med EK teknikkerne ift. de chlorerede forbindelser
- Produktudvikling i al almindelig på det praktiske plan. Hvilke sensorer er gode/billige til dette formål, hvilke rør, hvilke materialetype osv., kontrol af korrosion for ting i jorden osv.