



PROVINCIE :: UTRECHT



Colofon

Titel:	Deelrapport Kolomtest ijzerschermb Amersfoort
Auteur:	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO)
Datum:	Mei 2001
Vrijgave:	ir. K.R. Weytingh
Projectnummer:	D9913
Opdrachtgever:	SKB
Project:	Reactief ijzerschermb
Projectnummer opdrachtgever:	sv224
Consortium:	Heijmans Milieutechniek (penvoerder) The Three Engineers GeoDelft Universiteit Twente CSG Eemkwartier Gemeente Amersfoort Provincie Utrecht



Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
2	Kolomtest	2
2.1	Staalname grondwater	2
2.2	Testopzet	2
2.3	Evolutie VOCLs, pH en redoxpotentiaal	3
2.4	Resultaten anorganische analyses	5
2.5	Bepaling nodige verblijftijd van grondwater in de wand	6
3	Conclusies	14

Bijlage 1: Overzicht chemische analyses en metingen

Bijlage 2: Evaluatie van de analyseresultaten door ETI



1 Inleiding

Op de site 'Actief II' te Amersfoort bevindt zich een VOCl-verontreiniging in 2 aquifers. De eerste aquifer situeert zich zo een 3 tot 6 m-mv, de tweede een 7 tot 12-tal m-mv. De hoofdpolluenten zijn TCE (Trichloorethyleen, ook TRI genoemd) en PCE (tetrachloorethyleen, ook PER genoemd) die in concentraties tot respectievelijk meer dan 5000 µg/l en 1800 µg/l worden aangetroffen. Naast TCE en PCE, zijn nog een aantal andere VOCl-componenten in lage concentraties aanwezig, zoals o.a. cis-dichloorethyleen (cDCE), trans-dichloorethyleen (tDCE), 1,1-dichloorethyleen (11DCE) en vinylchloride (VC).

Een consortium van 8 groepen (TTE, Heijmans Milieutechniek, CSG Eemkwartier, Gemeente Amersfoort, Geodelft, Provincie Utrecht, Universiteit Twente en SKB) onderzoekt de mogelijkheid van een reactieve ijzerwand voor het indijken van de verontreiniging. Wat betreft het wandconcept, wordt een 'funnel & gate' configuratie beoogd. De door VITO uitgevoerde kolomtest zal een idee geven van de contacttijd tussen het grondwater en het reactieve ijzer die nodig is om de polluenten onder een gestelde limiet te brengen. De contacttijd zal bepalend zijn voor de dikte van de reactieve ijzerwand



2 Kolomtest

2.1 Staalname grondwater

Voor de kolomtest is grondwater gebruikt van peilbuis 2. Peilbuis 2 is gelegen in de zone waar mogelijk de ijzerwand zal geïmplementeerd worden. In week 47 (2000) werd de peilbuis bemonsterd, het grondwater werd rechtstreeks in 5 teflon-zakken gepompt van +/- 20 liter. Verder werden ook enkele glazen flessen gevuld voor analyses. De veldmetingen die werden uitgevoerd zijn weergegeven in tabel 1. De concentraties aan VOC's (ppb) die werden teruggevonden in de glazen flessen en de verschillende teflon zakken zijn samengevat in tabel 2. De analyses werden in duplo uitgevoerd en wijzen op een zeer grote homogeniteit van de monsternamen.

Tabel 1: Veldmetingen

Parameter	Meting
pH	6,64
ORP	84 mV
Opgeloste zuurstof (DO)	0,38 mg/l
Temperatuur	13,4 C
Conductiviteit	NB

Tabel 2: Chemische fingerprinting van de grondwatermonsters (µg/l)

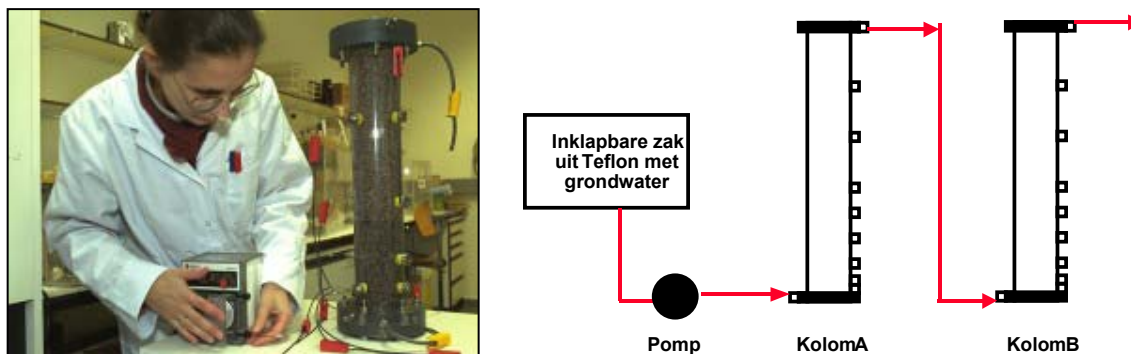
	PER	TCE	cDCE	tDCE	11DCE	VC
Glazen fles-A	2063	2280	929	14.1	4.1	13.5
Glazen fles-B	2080	2234	928	13.1	4.0	13.5
Gemiddelde	2072	2257	929	13.6	4.1	13.5
Zak1-A	1951	1965	936	13.7	3.9	15.0
Zak1-B	1565	1909	929	13.6	3.7	15.6
Gemiddelde	1758	1937	932	13.7	3.7	15.3
Zak2-A	1685	1942	976	13.7	4.1	17.7
Zak2-B	1589	1856	922	13.2	4.0	16.8
Gemiddelde	1637	1899	949	13.5	4.0	17.3
Zak3-A	1715	2079	980	13.6	4.5	17.5
Zak3-B	1542	1919	965	12.7	4.2	16.7
Gemiddelde	1629	1999	973	13.2	4.6	17.1
Zak4-A	1646	1930	981	13.7	4.0	18.2
Zak4-B	1660	2009	1017	14.5	4.4	18.6
Gemiddelde	1653	1970	999	14.1	4.2	18.4
Zak5-A	1584	1988	978	13.6	4.0	18.7
Zak5-B	1575	1854	931	13.0	3.8	17.9
Gemiddelde	1580	1921	955	13.3	3.9	18.3

2.2 Testopzet

Het doel van een haalbaarheidsonderzoek via een kolomexperiment is drievoudig, nl:

- Bepaling van afbraaksnelheden voor de in het grondwater aanwezige pollutanten en voor metabolieten die in de loop van het proces gevormd worden.
- Berekening van de nodige verblijftijd van het grondwater in de wand om een reductie van de pollutantconcentraties te realiseren tot het vereiste niveau.
- Nagaan in welke mate precipitaties van mineralen het proces beïnvloeden.

De test werd uitgevoerd in een kolom uit plexiglas met een lengte van 50 cm en een diameter van 4 cm. Er was mogelijkheid tot staalname aan ingang en uitgang van de kolom, en op 7 intermediaire hoogtes, nl 3, 5, 10, 15, 20, 30 en 40 cm van ingang aan de onderkant van de kolom. De kolom werd gepakt met 100% Europees ijzer (FeA4) met een korrelgrootte van 0.3-2.0 mm. De specifieke oppervlakte van dit ijzer werd via BET-analyse bepaald en is 0.7 m²/g. Aangezien de verblijftijd in de kolom te kort was om goede afbraaksnelheden te kunnen berekenen voor bepaalde pollutanten, werd na 37 poriënvolumes een tweede kolom (kolom B) in serie na de eerste kolom (kolom A) gekoppeld, zoals is weergegeven in figuur 1.



Figuur 1: Links de kolom in het lab, rechts schematisch overzicht kolomopzet (niet op schaal)

Kolom B is vervaardigd uit plexiglas en heeft een lengte van 50 cm en een diameter van 4 cm. De kolom werd eveneens gevuld met 100% Europees ijzer FeA4. De kolomparameters zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3: Kolomparameters

Parameter	Kolom A	Kolom B
Doorstroomsnelheid	50 cm/dag	50 cm/dag
Hydraulische verblijftijd	24 uren	24 uren
Poriënvolume	343 ml	398 ml
Porositeit	0,55	0,63
Bulkdensiteit	3.21 g/cm ³	3.26 g/cm ³
IJzer: volume oplossing	5.88 g: 1 ml	5.14 g: 1 ml
Specifiek oppervlak ijzer: volume oplossing	4.12 m ² : 1 ml	3.6 m ² : 1 ml
Temperatuur	12 °C	12 °C

Het kolomexperiment werd opgestart met grondwater uit peilbuis 2 waarvan de chemische samenstelling werden samengevat in tabel 2. Het grondwater werd vanuit een inklapbare zak uit Teflon onderaan in de kolom gepompt (zie figuur 1) met een snelheid van 50 cm/dag. Er werden meer dan 50 poriënvolumes (er werd gerekend met 343 ml per PV, i.e. het PV van kolom A) door de kolommen gepompt.

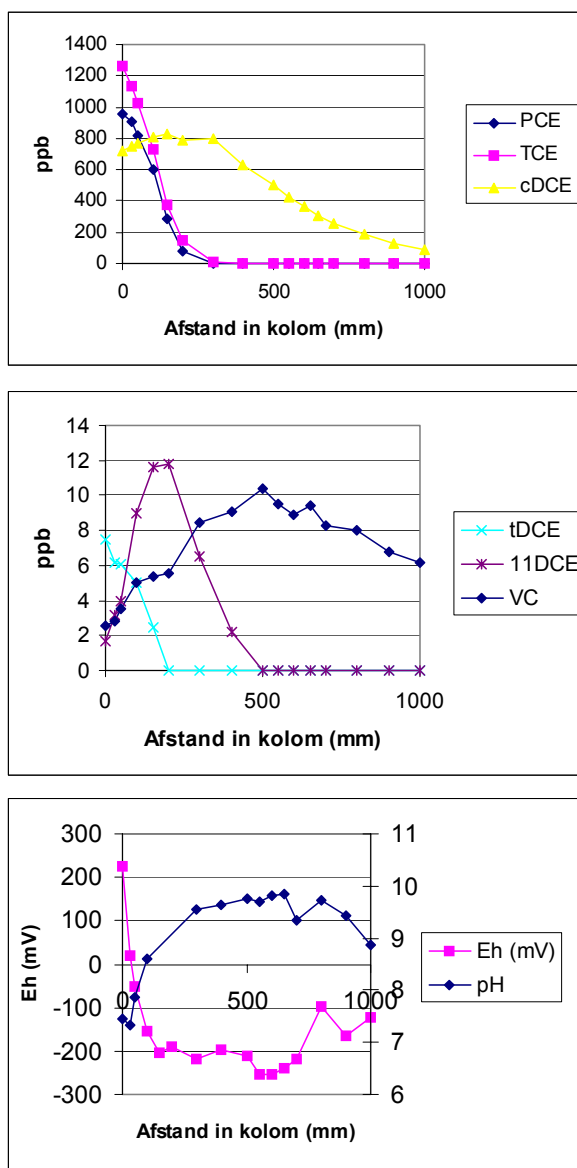
In functie van de tijd werd de kolom bemonsterd tot steady state concentratieprofielen bekomen werden. De volgende analyses en metingen werden uitgevoerd op de grondwaterstalen:

- VOCL-analyses (PCE, TCE, cDCE, 11DCE, tDCE, VC, 111TCA, 11DCA, PCM, TCM, DCM) op 9 tot 16 verschillende hoogtes bij elke staalname
- Redoxpotentiaal en pH op de verschillende hoogtes bij elke staalname
- Ijzerconcentratie in effluent na 5, 10, 16, 26 en 30 poriënvolumes (PV)
- Anorganische analyse van input en output na 40 (PV)

2.3 Evolutie VOCLs, pH en redoxpotentiaal

In bijlage 1 wordt een overzicht gegeven van alle VOCL-analyses die gebeurden op grondwaterstalen genomen op verschillende hoogtes in de kolom(men) en op de verschillende tijdstippen, i.e. na verschillende poriënvolumes (PV). Merk op dat de VOCL-concentraties in de input wat dalen in de tijd als gevolg van vervluchtiging door de teflonzakken. In figuur 2 werden de VOCL-concentratieprofielen, en de pH- en redox-metingen weergegeven die opgemeten werden na 48.5 PV. De kolom was op dat moment in evenwicht.

De PCE- en TCE-concentratie daalde van respectievelijk 953 µg/l en 1262 µg/L tot bijna ondetecteerbare concentraties gedurende het doorlopen van de eerste 30 cm in de kolom. Cis-DCE accumuleerde tijdelijk en bereikte een piekwaarde van 830 µg/L na 150 cm. Op het moment dat alle TCE en PCE bijna verdwenen is (+/- 30 cm), begint ook de cDCE-concentratie te dalen. Na het doorlopen van beide kolommen wordt nog 91 µg/l cDCE teruggevonden. Ook voor 11DCE werd een tijdelijke ophoping vastgesteld in de eerste 20 cm van de kolom.



Figuur 2: VOCI-concentratieprofielen en pH- en redoxmetingen na 48.5 poriënvolumes

Een maximum concentratie van 12 µg/l werd gemeten. De aanwezige sporen van t-DCE werden afgebroken in de eerste 10 cm van de kolom. De VC-concentratie steeg geleidelijk langsheen de kolom van een bijna ondetecteerbare waarde tot een piekwaarde van 9 µg/l. Deze piekwaarde werd opgemeten aan de uitgang van de eerste kolom, i.e. na 50 cm. Nadien daalde de VC-concentratie. Bij het verlaten van de tweede kolom, i.e. na 100 cm, werd nog 6.2 µg/l VC gedetecteerd.

Langsheen de kolommen werd een sterke daling in redox en stijging in pH gemeten. De redoxpotentiaal t.o.v. de waterstof referentie electrode ($E_h = ORP + 211\text{mV}$) daalde van een 318 mV tot een -300 mV. Er heersten duidelijk reducerende condities in de kolommen. Een typische pH-stijging tot een waarde van bijna pH 10 werd waargenomen.

Gebruikmakend van een eerst-orde kinetisch model, werden op basis van de bekomen concentratieprofielen afbraakconstanten berekend voor de verschillende VOCI-componenten (zie bijlage 1). In tabel 4 zijn halfwaardetijden weergegeven die berekend werden op basis een 5-tal steady state concentratieprofielen. Voor de meeste componenten is de variatie op de halfwaardetijd relatief gering. Enkel voor VC is de variatie hoger. De hoge correlatiecoëfficiënten die bekomen werden geven aan dat de benadering van de afbraak via een eerste-orde kinetiek correct was.

Tabel 4: Halfwaardetijden berekend op basis van steady state concentratieprofielen via lineaire regressie

Component	Halfwaardetijden Vito-kolom* (h)	Correlatiecoëfficiënt r 2
Tetrachlooretheen (PCE)	1.5 ± 0.2	0.893 ± 0.040
Trichlooretheen (TCE)	1.8 ± 0.3	0.926 ± 0.022
Cis-1,2-dichlooretheen (cDCE)	12.4 ± 1.8	0.953 ± 0.052
Trans-1,2-dichlooretheen (tDCE)	4.3 ± 0.5	0.920 ± 0.021
1,1-dichlooretheen (11DCE)	4.1 ± 0.3	0.977 ± 0.013
Vinylchloride (VC)	25.7 ± 6.2	0.963 ± 0.024

* Berekend op basis van 4 tot 5-tal steady state concentratieprofielen (zie bijlage 1).



2.4 Resultaten anorganische analyses

Na 40 PV werd een staal genomen van het influent en effluent van de kolom voor anorganische analyses (tabel 5). Bij vergelijking van deze analyses kan het volgende opgemerkt worden:

- De concentraties aan kalium, natrium en sulfaat bleven relatief constant.
- Door het dechlorinatie proces stijgt de concentratie aan chloride.
- Het gehalte ammonium in het effluent is iets hoger in vergelijking met het influent. Mogelijk kan dit toegeschreven worden aan nitraat dat gereduceerd werd. De concentratie aan nitraat in het influent is wel kleiner dan 0.23 mg/l N.
- Bij het doorlopen van de kolom, werden in het grondwater duidelijke dalingen vastgesteld van calcium, ijzer, magnesium, DOC, DIC en het gehalte aan bicarbonaten. Deze resultaten laten vermoeden dat carbonaat- en hydroxide-precipitaten gevormd werden in de kolom, zoals:
 - sideriet (FeCO_3)
 - ijzerhydroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) → magnetiet (Fe_3O_4)
 - calciet en aragoniet (CaCO_3)
 - magnesiet (MgCO_3)
 - sepioliet ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

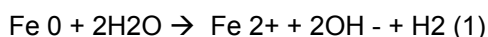
Deze neerslagen werden ook opgemerkt in andere studies en zijn niet van die aard dat ze een belemmering vormen voor het toepassen van de reactieve ijzerwanden technologie (zie bijlage 3).

Tabel 5: Anorganische analyses van influent en effluent na 40 PV

	40PV-in	40PV-uit	
Kathionen:			
Barium	0.051	0.032	mg/l
Calcium	24.9	18.8	mg/l
Ijzer	0.619	<0.050	mg/l
Kalium	7.35	7.63	mg/l
Magnesium	5.2	1.74	mg/l
Mangaan	0.159	<0.005	mg/l
Natrium	28.6	29.3	mg/l
Ammonium	0.35	0.58	mg/l N
Anionen:			
Chloride	39.4	45.4	mg/l
Sulfaat	49	52.4	mg/l
Bromide	0.11	0.12	mg/l
Nitraat	<1	<1	mg/l
	<0.23	<0.23	mg/l N
Nitriet	<0.066	<0.066	mg/l
	<0.02	<0.02	mg/l N
Ortho-fosfaat	<0.15	<0.15	mg/l
Sulfides	<0.1	<0.1	mg/l
Overig			
Buffercapaciteit pH 4,3	0.99	0.21	mmol/l
Buffercapaciteit pH 8,3	0.05	0.05	mmol/l
CO ₂ -gehalte	2.3	2.2 mg	CO ₂ /l
HCO ₃ -gehalte	60.1	12.9	mg HCO ₃ /l
Suspended solids	<2	<2	mg/l
DOC	9	1.3	mg/l C
DIC	11	2.2	mg/l C
DC	20	3.5	mg/l C

Tabel 6 geeft een overzicht van de ijzerconcentratie die tijdens de opstartperiode van het kolomexperiment aan de uitgang gemeten werden. Over het algemeen waren deze lager dan de ijzerconcentratie in het influent. Enkel na 16.5 PV werd een hogere waarde bekomen die 1.5 keer de influent concentratie was.

Het is geweten dat Fe^{2+} wordt gevormd door anaërobe corrosie van zerovalent ijzer:



Het feit dat geen toename van Fe^{2+} in het effluent werd vastgesteld duidt op de vorming van ijzerprecipitaten zoals sideriet, ijzerhydroxides en magnetiet.



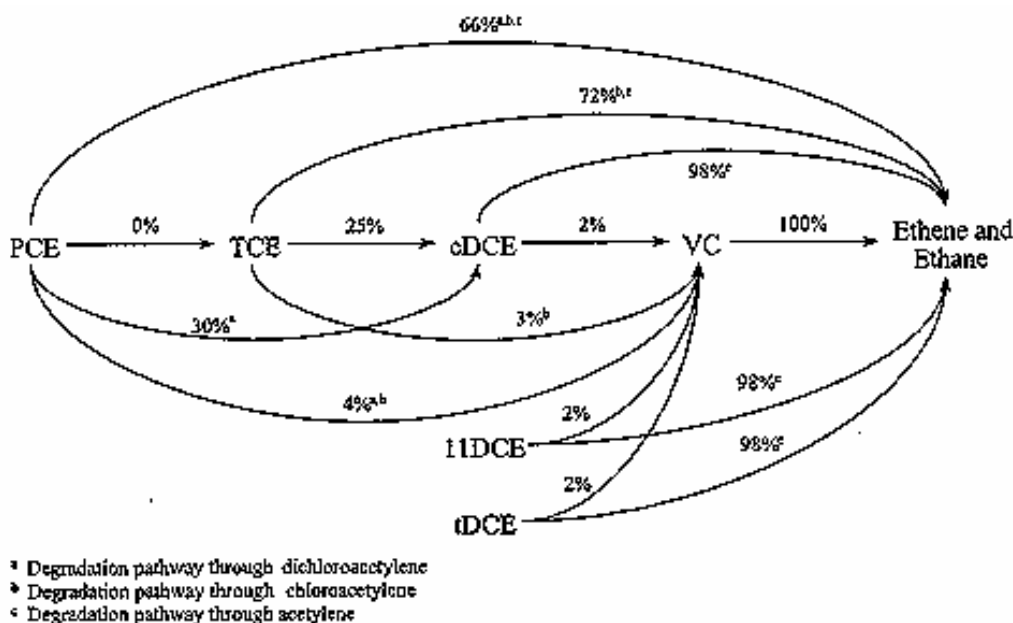
Tabel 6: IJzerconcentratie in het effluent

Tijdstip (PV)	IJzerconcentratie IN (µg/l)	IJzerconcentratie UIT (µg/l)
5.6		102
10.6		74
16.5		231
26.0		440
30.2		944
40.0	619	<50

2.5 Bepaling nodige verblijftijd van grondwater in de wand

Methode 1

Om een inschatting te maken van de nodige verblijftijd van het grondwater in de wand om tot een voldoende grote reductie van alle polluenten te komen, werd in eerste instantie gebruik gemaakt van het molair conversiemodel dat is weergegeven in figuur 3. Dit is het model dat in het verleden door ETI klassiek gebruikt werd. Uitgaande van (I) de pollutconcentraties die in de wand verwacht worden, (II) via labo-experimenten bepaalde halfwaardetijden en (III) de van toepassing zijn terugsaneringsnormen, kunnen deze nodige verblijftijden bepaald worden.

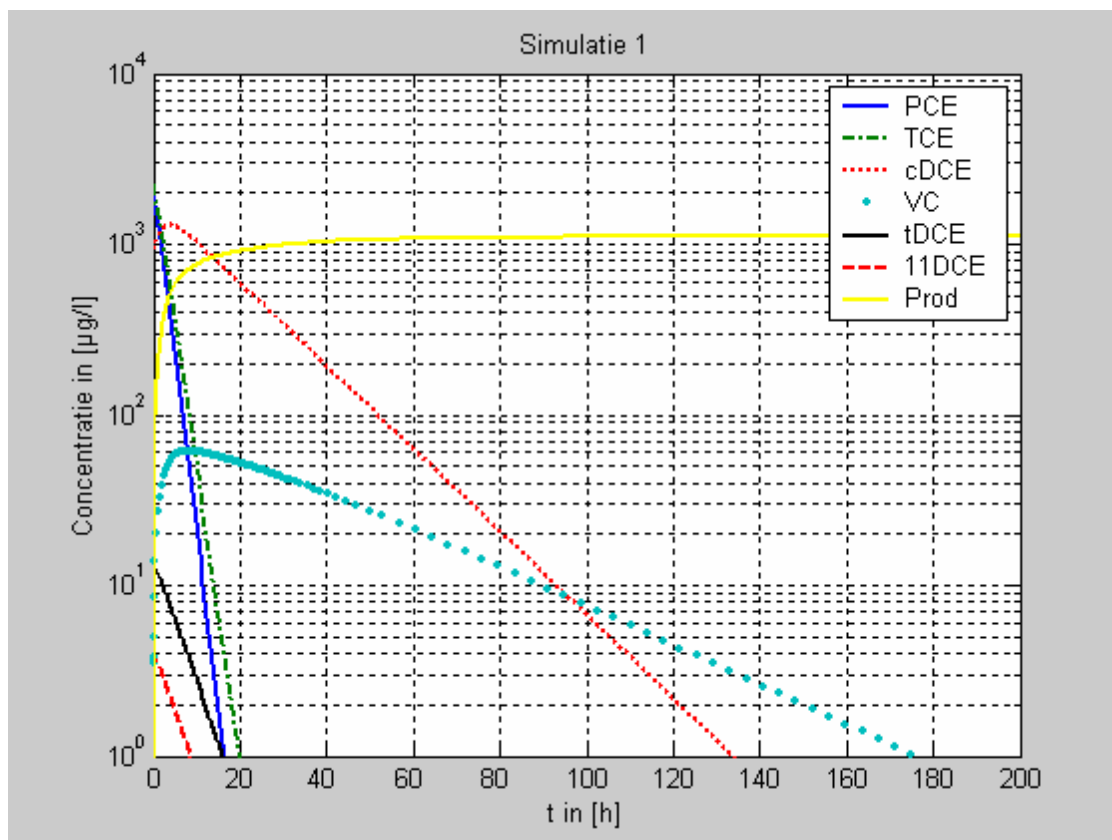


Figuur 3: Algemeen molair conversie model (bron: ETI)

Tabel 7: Ontwerp parameters simulatie 1

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		1.5
TCE	2257		1.8
cDCE	928		12.4
11DCE	4.1		4.1
tDCE	13.6		4.3
VC	3.5		25.7
Totaal gechloreerde ethenen	5278	< 10, <5, <2.5 <20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijden (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 3).

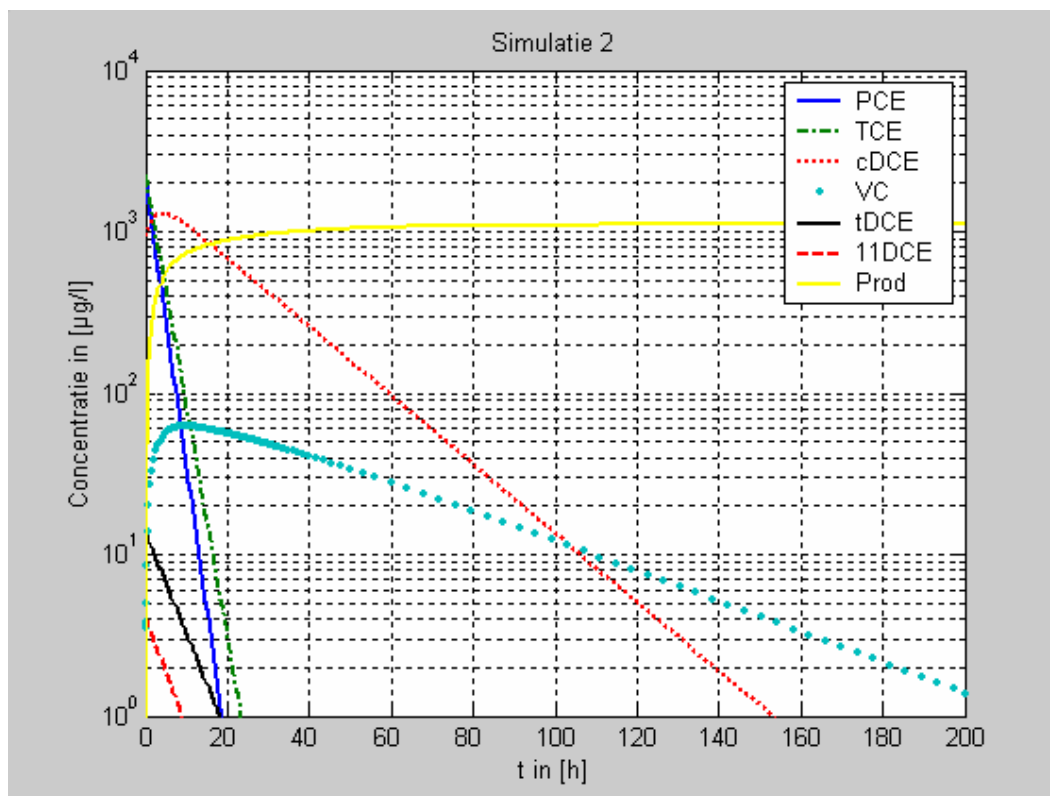


Figuur 4: Resultaten simulatie 1 op basis van het eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via lineaire regressie

Tabel 8: Ontwerp parameters simulatie 2

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		1.7
TCE	2257		2.1
cDCE	928		14.2
11DCE	4.1		4.4
tDCE	13.6		4.8
VC	3.5	< 10, <5, <2.5	31.9
Totaal gechloreerde ethenen	5278	<20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijd vermeerderd met 1 standaard deviatie (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 3).



Figuur 5: Resultaten simulatie 2 op basis van het algemene eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via lineaire regressie

In tabel 7 en tabel 8 zijn de verschillende ontwerpparameters samengevat die gebruikt werden voor de berekeningen. Er werd uitgegaan van de VOCI-concentraties die oorspronkelijk in het opgepompt grondwater van peilbuis 2 werden gemeten. Verder werd gebruik gemaakt van de in tabel 4 vermelde gemiddelde steady state halfwaardetijden (tabel 7) en deze halfwaardetijden vermeerderd met 1 standaard deviatie (tabel 8). Als 'terugsaneerwaarden' werden in samenspraak met TTE een aantal criteria vooropgesteld voor de concentratie aan VC en de totale concentratie aan gechloreerde ethenen, die eveneens in tabel 7 en tabel 8 zijn opgenomen.

De resultaten van de simulatie in figuur 4 en figuur 5 tonen aan dat VC de meest bepalende component is. De berekende nodige contacttijden voor de verschillende vooropgestelde criteria zijn gegeven in tabel 9.

Tabel 9: Berekende nodige contacttijden

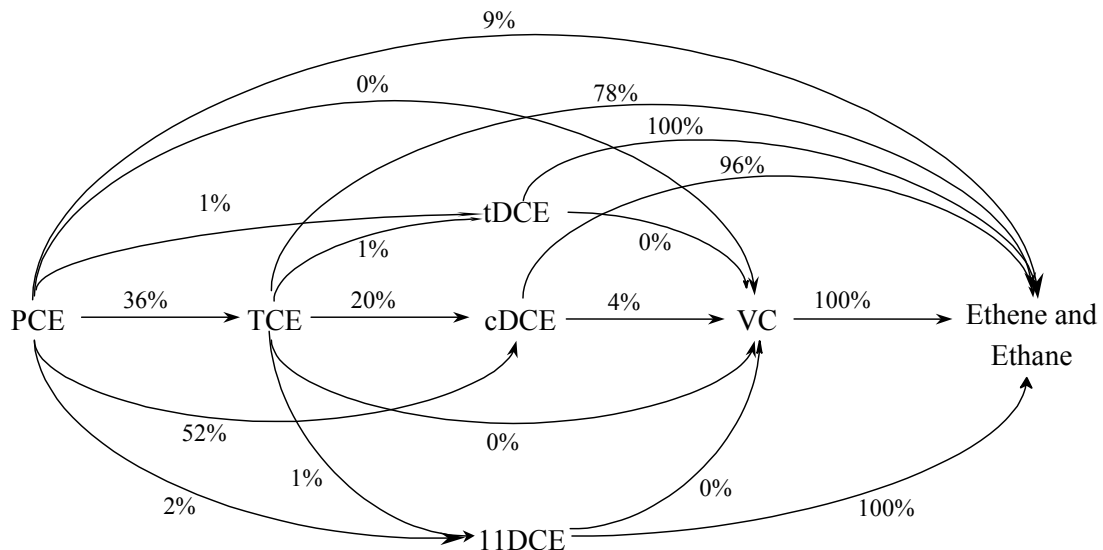
Terugsaneerwaarden (µg/l)		Contacttijden (h)	
VC	Som VOCIs*	Simulatie 1	Simulatie 2
10		88	109
5		116	141
2.5		142	173
	20	94	107
	10	109	128
	5	128	152
	2.5	151	178

* Som van PCE, TCE, cDCE, tDCE, 11DCE en VC.



Methode 2

Op basis van de concentratieprofielen die bekomen werden in het kolomexperiment, werd in samenwerking met ETI een nieuw molair conversiemodel opgesteld (zie bijlage 3) dat specifiek is voor het gebruikte ijzer en het gebruikte grondwater (figuur 6). Hiervoor werd gebruik gemaakt van fittings met de kleinste kwadraat methode. Met de in tabel 4 vermelde steady state halfwaardetijden en deze halfwaardetijden vermeerderd met 1 standaard deviatie, werden met dit aangepaste molair conversiemodel opnieuw 2 simulaties uitgevoerd, respectievelijk simulatie 3 (tabel 11, figuur 7) en simulatie 4 (tabel 12, figuur 8). De resultaten tonen opnieuw aan dat VC de meest bepalende component is. De nodige contacttijden voor de verschillende vooropgestelde criteria zijn gegeven in tabel 15. De waarden liggen sterk in de lijn van de resultaten die bekomen werden met het algemeen molair conversiemodel (tabel 9).



Figuur 6: Aangepast molair conversiemodel

Methode 3

Voor kolomtesten worden halfwaardetijden klassiek berekend door $\ln(C/C_0)$ uit te zetten infunctie van de tijd en lineaire regressie toe te passen. De waarden weergegeven in tabel 4, die aangewend werden in simulatie 1, 2, 3 en 4, werden op deze manier bekomen.

Een alternatieve methode voor het bekomen van halfwaardetijden op basis van data van een kolomexperiment is fitting van de bekomen concentratieprofielen. Via fitting met de kleinste kwadraat methode werden halfwaardetijden bekomen die zijn weergegeven in tabel 10 (zie ook bijlage 3).

Tabel 10: Halfwaardetijden berekend op basis van steady state concentratieprofielen via fitting

Component	Halfwaardetijden Vito-kolom* (h)	Correlatiecoëfficiënt (range) r 2
Tetrachlooretheen (PCE)	3.7 ± 0.5	0.975 - 0.987
Trichlooretheen (TCE)	3.0 ± 0.6	0.981 - 0.994
Cis-1,2-dichlooretheen (cDCE)	13.1 ± 2.1	0.741 - 0.997
Trans-1,2-dichlooretheen (tDCE)	1.7 ± 0.1	0.993 - 0.999
1,1-dichlooretheen (11DCE)	5.4 ± 0.5	0.919 - 0.979
Vinylchloride (VC)	15.3 ± 5.4	0.850 - 0.995

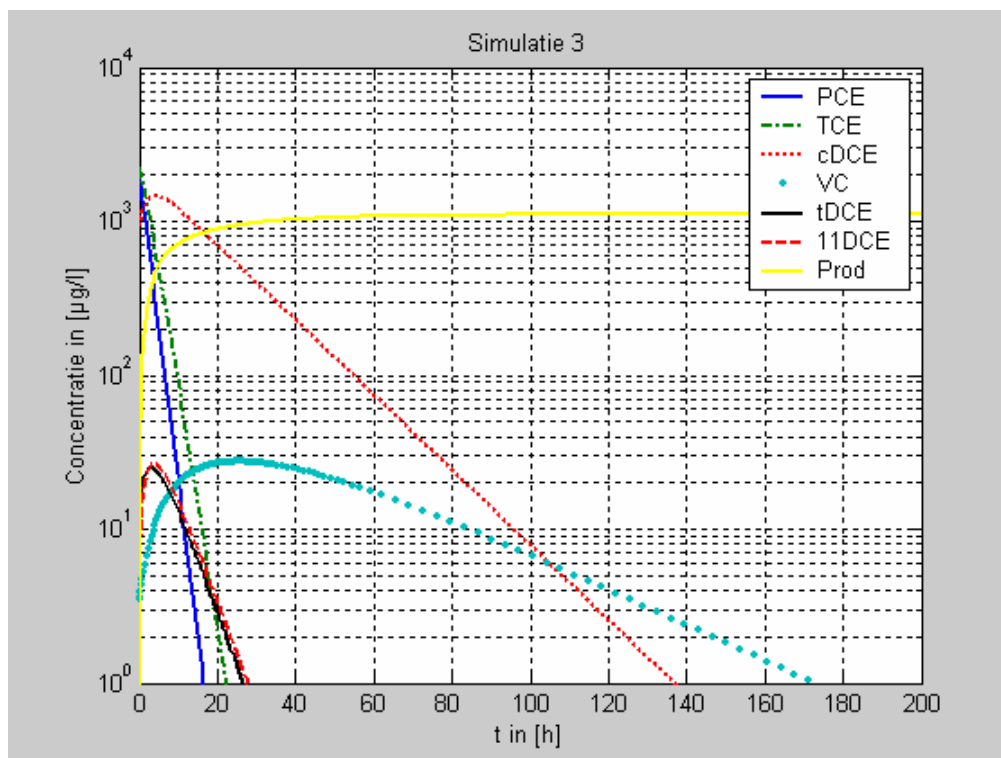
* Berekend op basis van een 5-tal steady state concentratieprofielen (zie bijlage 3).



Tabel 11: Ontwerp parameters simulatie 3

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		1.5
TCE	2257		1.8
cDCE	928		12.4
11DCE	4.1		4.1
tDCE	13.6		4.3
VC	3.5	< 10, <5, <2.5	25.7
Totaal gechloreerde ethenen	5278	<20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijd vermeerderd met 1 standaard deviatie (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 6).

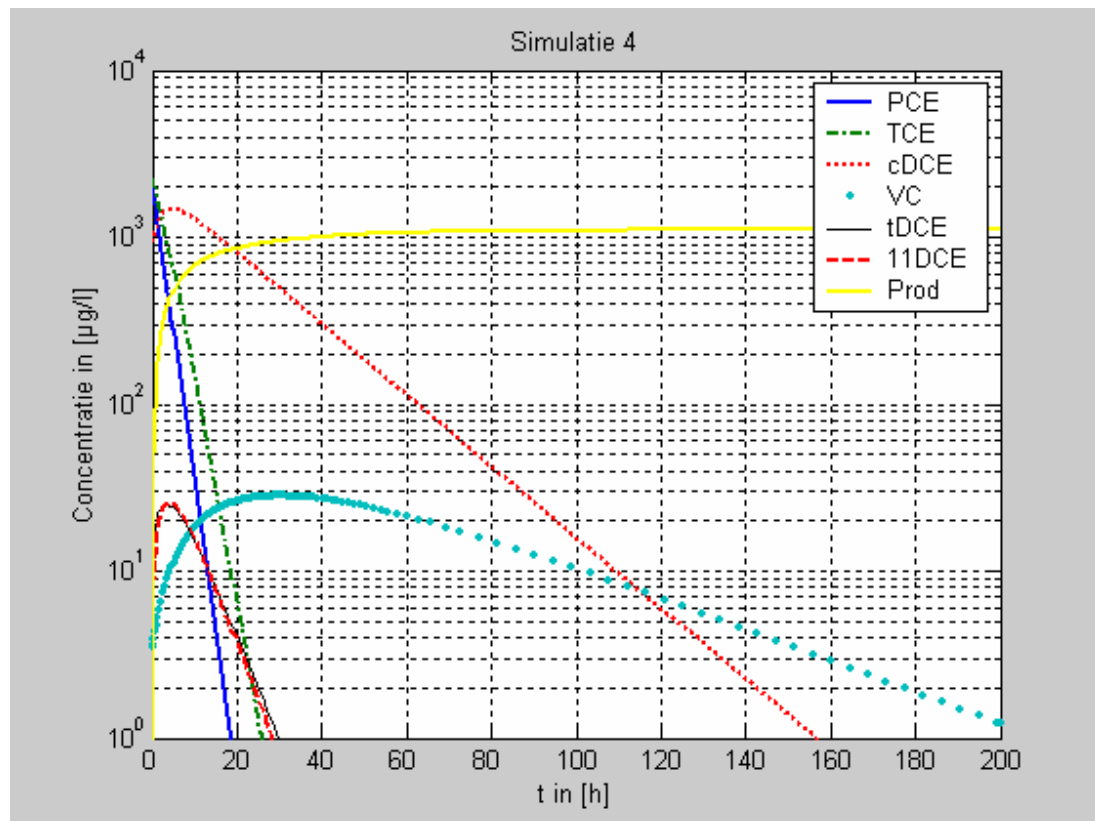


Figuur 7: Resultaten simulatie 3 op basis van het aangepaste eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via lineaire regressie

Tabel 12: Ontwerp parameters simulatie 4

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		1.7
TCE	2257		2.1
cDCE	928		14.2
11DCE	4.1		4.4
tDCE	13.6		4.8
VC	3.5	< 10, <5, <2.5	31.9
Totaal gechloreerde ethenen	5278	<20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijd vermeerderd met 1 standaard deviatie (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 3)

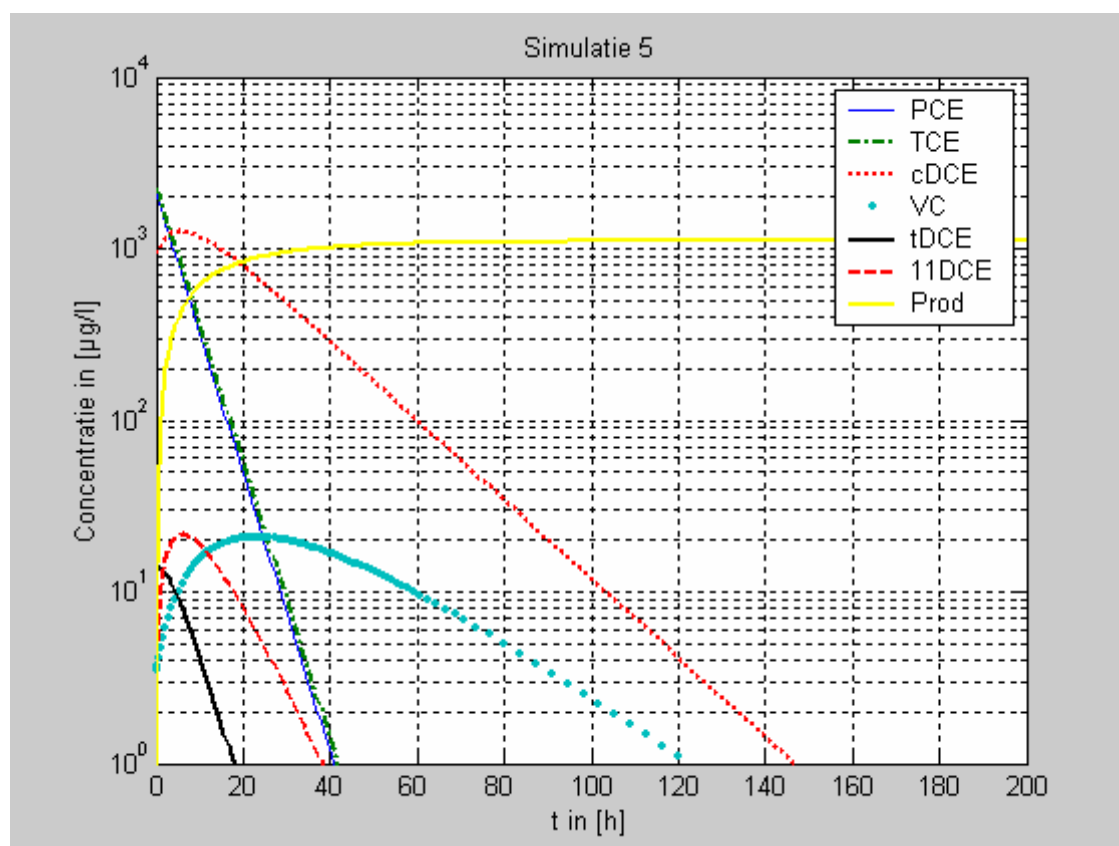


Figuur 8: Resultaten simulatie 4 op basis van het aangepaste eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via lineaire regressie

Tabel 13: Ontwerp parameters simulatie 5

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		3.7
TCE	2257		3.0
cDCE	928		13.1
11DCE	4.1		5.4
tDCE	13.6		1.7
VC	3.5		15.3
Totaal gechloreerde ethenen	5278	< 10, <5, <2.5 <20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijd vermeerderd met 1 standaard deviatie (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 3).

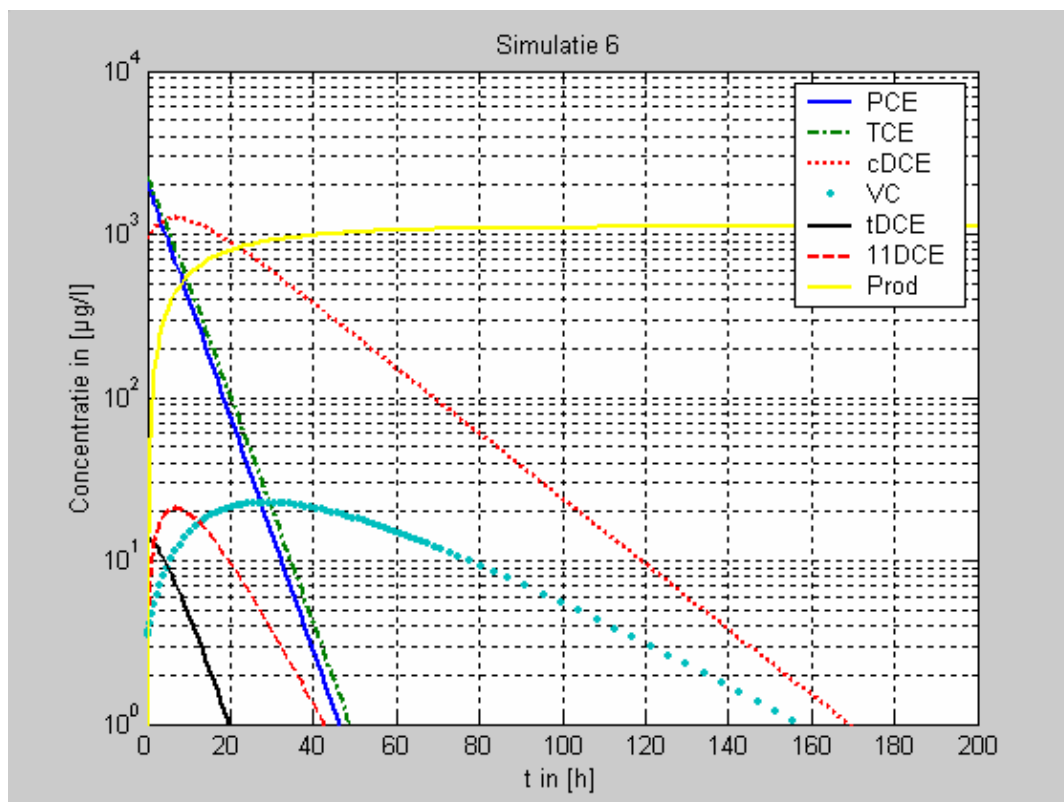


Figuur 9: Resultaten simulatie 5 op basis van het aangepaste eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via fitting

Tabel 14: Ontwerp parameters simulatie 6

VOCI	Max. verwachte concentratie in wand (µg/l)	Gestelde normen (µg/l)	Berekende halfwaardetijd * (h)
PCE	2072		4.2
TCE	2257		3.6
cDCE	928		15.2
11DCE	4.1		5.9
tDCE	13.6		1.8
VC	3.5	< 10, <5, <2.5	20.7
Totaal gechloreerde ethenen	5278	<20, <10, <5, <2.5	

* Gemiddelde steady state halfwaardetijd vermeerderd met 1 standaard deviatie (zie tabel 4); algemeen molair conversiemodel (zie figuur 3)



Figuur 10: Resultaten simulatie 6 op basis van het aangepaste eerste orde kinetisch conversiemodel en steady state halfwaardetijden bekomen via fitting

Vergelijking van de waarden in tabel 4 en tabel 10 toont aan dat aanzienlijk verschillende halfwaardetijden bekomen worden via de 2 methodes. Via fitting werd een hogere halfwaardetijd bekomen voor PCE, TCE, cDCE en 11DCE terwijl een aanzienlijk lagere waarde bekomen werd voor tDCE en VC. De correlatiecoëfficiënten van de fittings zijn over het algemeen zeer goed, alhoewel moet opgemerkt worden dat er deze voor cDCE en VC soms lagere waarden bekomen werden. Over het algemeen wordt gesteld dat data bekomen via fitting zouden correcter zijn (bron ETI).

Gebruik makend van het aangepaste molair conversiemodel (figuur 6) en de nieuwe steady state halfwaardetijden en deze halfwaardetijden vermeerderd met 1 standaard deviatie (tabel 10), werden eveneens 2 simulaties uitgevoerd, respectievelijk simulatie 5 (tabel 13; figuur 9) en simulatie 4 (tabel 14; figuur 10).

De gesimuleerde evolutie van de VOCl-concentraties in de tijd en de berekende nodige verblijftijden (tabel 15) verschillen nu meer in vergelijking met de vorige 4 simulaties. Gezien de kortere halfwaardetijden van VC, wordt er minder VC opgehoopt en is cDCE hier de langst aanwezige component. De nodige contacttijden om de terugsaneerwaarden voor VC te bereiken zijn daarom merkbaar korter.

Tabel 15: Berekende nodige contacttijden.

Terugsaneerwaarden (µg/l)	Contacttijd (h)			
	Simulatie 3	Simulatie 4	Simulatie 5	Simulatie 6
VC				
10	84	101	59	77
5	112	135	80	103
2,5	137	167	99	127
Som VOCLs *				
20	93	107	93	109
10	109	127	107	126
5	128	150	121	143
2,5	147	175	135	159

* Som van PCE, TCE, cDCE, tDCE, 11DCE en VC.



3 Conclusies

Op basis van de chemische samenstelling van het water en de resultaten van de uitgevoerde kolomtest, is Vito evenals ETI optimistisch over het gebruik van de reactieve ijzerwanden technologie te Amersfoort. Experimenteel werd vastgesteld dat de belangrijkste VOCI-componenten in het grondwater (TCE, PCE, cDCE, tDCE, VC en 11DCE) kunnen worden afgebroken tot onder de gestelde normen. De geobserveerde afbraaksnelheden liggen in de lijn van wat in andere kolomexperimenten geobserveerd werd.

Gebaseerd op de resultaten van het uitgevoerde kolom-experiment werden verschillende simulaties doorgevoerd om de 'nodige verblijftijden' van het water in de ijzerwand te bepalen, en dit gebruikmakend van:

- Algemeen molair conversiemodel en halfwaardetijden berekend via lineaire regressie, of
- Aangepast molair conversiemodel en halfwaardetijden berekend via lineaire regressie, of
- Aangepast molair conversiemodel en halfwaardetijden berekend via fitting.

Voor deze 3 groepen werd telkens een gemiddeld en 'wordt case' scenario beschouwd gebruikmakend van respectievelijk gemiddelde halfwaardetijden en halfwaardetijden vermeerderd met 1 standaard deviatie. Een overzicht van de resultaten van deze simulatie is gegeven in tabel 16, tesamen met enige informatie over de betreffende simulatie.

Tabel 16: Vergelijking van de verschillende berekende nodige contacttijden

	Nodige contacttijd (h)					
	Simulatie 1 **	Simulatie 2	Simulatie 3	Simulatie 4	Simulatie 5	Simulatie 6 ***
Molair conversiemodel	Algemeen	Algemeen	Aangepast	Aangepast	Aangepast	Aangepast
Berekening t1/2	Lineaire regressie	Lineaire regressie	Lineaire regressie	Lineaire regressie	Fitting ****	Fitting ****
Waarde t1/2	Gem.	Gem. + SD (worst case)	Gem	Gem + SD (worst case)	Gem	Gem + SD (worst case)
Terugsaneerwaarde voor VC (µg/l):						
10	88	109	84	101	59	77
5	116	141	112	135	80	103
2.5	142	173	137	167	99	127
Terugsaneerwaarde voor som VCK *						
20	94	107	93	107	93	109
10	109	128	109	127	107	126
5	128	152	128	150	121	143
2.5	151	178	147	175	135	159

Gem = gemiddelde waarde; gem + SDEV = gemiddelde waarde vermeerderd met 1 standaard deviatie, t1/2 = halfwaardetijd. * Som van PCE, TCE, cDCE, tDCE, 11DCE en VC. ** Klasiek gebruikt simulatie. *** Door ETI aanbevolen meer specifieke simulatie. **** Gebruikmakend van de kleinste kwadraat methode.

De bekomen nodige verblijftijden blijken weinig beïnvloed te worden door het gebruikte molaire conversiemodel (algemeen of aangepast). Halfwaardetijden berekend via fitting blijken daarentegen wel te leiden tot merkkelijk kortere contacttijden wanneer VC bekeken wordt. Voor de terugsaneerwaarden voor de som van VOCLs is dit minder uitgesproken.

In het verleden werden nodige verblijftijden in de regel berekend via de methode die bij simulatie 1 werd toegepast. Gezien de vele en gedetailleerde data die verzameld werd in de loop van de kolomtest, was het hier mogelijk om een andere methodes toe te passen, die meer specifiek zijn voor het geteste grondwater en ijzer. Door ETI wordt aanbevolen om de contacttijden te gebruiken die bekomen werden via simulatie 6 (zie bijlage 3). Deze waarden liggen lichtjes anders maar wel sterk in de lijn van de contacttijden die vroeger door Vito werden doorgegeven (MIT/L24F2/LB/lb01-16) en die bekomen werden via simulatie 1.

Uitgaande van een stroomsnelheid van het grondwater door de gate van 50 cm/dag en de aanname dat de porositeit van de wand gelijk is aan deze van het omliggende aquifer, werden op basis van de in tabel 16 vermelde contacttijden 'nodige diktes van de wand' berekend (tabel 17). Afhankelijk van de beschouwde voorwaardes, blijkt een wanddikte van 123 tot 371 cm vereist te zijn voor een reductie van de pollutanten tot beneden de gestelde limieten.



Tabel 17: Preliminair berekeningen van de vereiste wanddikte (voor een wand bestaande uit 100% zerovalent ijzer)

Terugsaneerwaarden (µg/l)	Nodige wanddikte (cm)					
	Simulatie 1 **	Simulatie 2	Simulatie 3	Simulatie 4	Simulatie 5	Simulatie 6 ***
Limieten voor conc. VC						
10	183	227	175	210	123	160
5	242	294	233	281	167	215
2.5	296	360	285	348	206	265
Limieten voor som VCK						
20	196	223	194	223	194	227
10	227	267	227	265	223	263
5	267	317	267	313	252	298
2.5	315	371	306	365	281	331

* Som van PCE, TCE, cDCE, tDCE, 11DCE en VC. ** Klasiek gebruikt simulatie. *** Door ETI aanbevolen meer specifieke simulatie.

Minimale hoeveelheden minerale precipitaten zullen waarschijnlijk gevormd worden in de wand, waardoor de reactiviteit en efficiëntie van de wand in de tijd kan afnemen. ETI verwacht dat de 'bruikbaarheid van de wand' hierdoor niet met jaren zal verkort worden.

Enkele aandachtspunten:

- Merk op dat de grondwatersnelheid een enorme invloed heeft op de wanddikte die nodig is.
- Het is belangrijk te benadrukken dat de berekeningen werden uitgevoerd voor een wand (gate) bestaande uit 100% ijzer. Indien een ijzer/zand mengsel gebruikt wordt dienen de contacttijden aangepast te worden.

Als algemeen besluit kan gesteld worden dat de Vito-experimenten hebben aangetoond dat het gebruik van een permeabele ijzerwand toepasbaar is voor het terrein te Amersfoort.



Bijlage 1: Overzicht chemische analyses en metingen



Bijlage 2: Evaluatie van de analyseresultaten door ETI