

TNO-rapport

2008-U-R0094/A

Holland In Situ Proeftuin (HIP) Programma

**Pilot "Laswerkplaats emplacement Amersfoort":
sanering van VOC1 door middel van ISCO met
Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat**

Matrixbehoefte, monitoring en optimalisatie

Datum	11 januari 2008
Auteur(s)	Drs. E.S. van der Meulen Dr. N. Hartog
Financiers	SITA Remediation in samenwerking met de SBNS TNO (EZ-cofinancierings regeling) SKB (bijdrage aan kosten inrichting pilotlocatie)
Projectnummer	034.69225/01.08.01
Aantal pagina's	55 (incl. bijlagen)
Goedgekeurd door	Dr. Ir. H.H.M. Rijnaarts

Alle rechten voorbehouden. Niets uit dit rapport mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

Samenvatting

SITA Remediation voert in opdracht van Stichting Bodemsanering NS een vooronderzoek uit binnen het saneringsplan/bestek voor de verontreiniging Laswerkplaats emplacement Amersfoort (NS-geval 115). De sanering wordt uitgevoerd ter voorbereiding van de toekomstige herontwikkeling op het wagenbedrijfsterrein.

In het traject voor aanvang van de HIP pilot is de keuze gemaakt voor in-situ chemische oxidatie (ISCO) aanpak. De HIP-pilot heeft tot doel deze saneringsinspanning te ondersteunen en te optimaliseren. Deze HIP-pilot heeft betrekking op de sanering van de verontreiniging met VOCl met behulp van in-situ chemische oxidatie (ISCO). Conform het bestek wordt gebruik gemaakt van een combinatie van Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat. De werkzaamheden binnen de HIP-pilot zijn een aanvulling op het bestaande saneringsbestek. Voorafgaan aan de full-scale sanering wordt een vooronderzoek met veldtest uitgevoerd. Binnen het gereserveerde tijdsbestek voor het vooronderzoek werd de kernzone van de verontreiniging ontgraven. De veldtest en HIP pilot vonden daarom plaats buiten de damwanden rondom de kernzone, binnen de contouren van de grondverontreiniging zoals aangegeven in het vooronderzoek.

Tijdens deze pilot worden de volgende kennisvragen beantwoord:

- Hoe beïnvloedt de natuurlijke (geo)chemische samenstelling en heterogeniteit van bodem en grondwater de Natuurlijke Oxidant Behoeft (Natural Oxidant Demand, NOD) en de effectiviteit van de permanganaat en Fenton's toepassing?
- Hoe kan een afweging gemaakt worden tussen de toepassing van permanganaat en Fenton's om de efficiëntie en effectiviteit van de ISCO-sanering te optimaliseren?
- Kan de saneringsaanpak worden geoptimaliseerd door middel van een gescheiden aanpak van de verontreiniging in de bron en pluim?

De totale reductie capaciteit (TRC) van de bodemmonsters is bepaald op basis van organisch koolstof- en zwavelbepalingen. Chemisch zuurstof verbruik (CZV) bepalingen zijn gebruikt als indicatie voor de matrixbehoefte aan Fenton's Reagens - oxidatie. Tijdens de CZV-bepaling werd gemiddeld de helft van de TRC geoxideerd en bij permanganaat-oxidatie een kwart. Dit geeft aan dat tijdens oxidatie met Fenton's Reagens een twee keer hogere matrixbehoefte voor oxidanten verwacht kan worden dan voor permanganaat als gevolg van de hogere oxidatiepotentiaal van Fenton's Reagens. Naast verschillen tussen de matrixbehoefte voor de oxidanten permanganaat en Fenton's Reagens, is er ook op onderscheid in matrixbehoefte getest bij meerdere bodemmonsters. Hieruit blijkt dat de matrixbehoefte tussen de bodemmonsters varieert, met een factor 2, tussen de kaliumpermanganaatmonsters onderling, en een factor 4,5 voor monsters in de CZV bepalingen. Dit duidt op verschillende effecten van heterogeniteit in de bodem. De matrixbehoefte is in de kleilagen hoger dan in zand. Het oxidantverbruik in grondwater wordt voornamelijk bepaald door het gehalte aan verontreiniging en natuurlijke reductanten maar is verwaarloosbaar ten opzichte van het oxidantverbruik door de bodem.

In het veldtestgebied bleek er geen sprake van verontreiniging met VOCl in de grond en de grondwaterverontreiniging was geringer dan verwacht. Hierdoor is het te verwachten dat het natuurlijke oxidantverbruik door de bodem relatief groot (>95%) is ten opzichte

van het oxidantverbruik door de verontreiniging. Dit wordt verder versterkt doordat het verontreinigde grondwater geen optimale uitwisseling heeft met het geïnjecteerde volume aan oxidanten, doordat het grondwater voornamelijk wordt weggedrukt. Hierdoor vindt de reactie tussen het verontreinigde grondwater en de oxidanten slechts plaats aan de 'rand' van het geïnjecteerde volume.

Het is op basis van de laboratoriumtesten zeker te stellen dat, als gevolg van de injectie van Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat, oxidatie van de bodemmatrix en de VOCl verontreiniging plaatsvindt. Ondanks het feit dat tijdens de injectierondes 2, 3 en 4 ruim voldoende oxidant geïnjecteerd is om aan de matrixbehoefte en de oxidantbehoefte van het grondwater te voldoen, zijn ter plaatse van de monitoringspeilbuizen geen aanwijzingen gevonden voor afbraak van VOCl. De waargenomen concentratieverhogingen en -verlagingen van PER, TRI of CIS kunnen niet in verband gebracht worden met de injectie van Fenton's Reagens of kaliumpermanganaat. De afwezigheid van koolstofisotopenfractionatie in de VOCl's bevestigt dat de afnames in concentraties niet het gevolg zijn van oxidatie. Ook zijn er geen effecten waargenomen die wijzen op reacties tussen de geïnjecteerde oxidanten en de matrixbehoefte van de bodem. De waargenomen variatie in VOCl-concentraties tussen de injectierondes wordt dan ook waarschijnlijk veroorzaakt door het verplaatsingen van verontreinigd grondwater, waardoor een peilbuis ofwel dichter of wel verder in de kern van de pluim bemonsterde. Deze pluimverschuivingen kunnen het gevolg zijn van de injecties of door achtergrondvariatie in de grondwaterstromingsrichting in de omgeving.

In de monitoringspeilbuizen zijn dus geen aanwijzingen voor afbraak van VOCl onder invloed van chemische oxidatie waargenomen. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt doordat het volume van de injecties ontoereikend was om de geanticiperde afstand van 3,5 meter tussen injectiepunt en monitoringspeilbuis te overbruggen (primaire bereik van de injectie). Inzicht in de lokale grondwaterstromingssnelheid en -richting ontbreekt op het moment maar zou duidelijkheid kunnen verschaffen over de mate waarin het secundaire bereik van de injectie reikt tot de monitoringspeilbuizen die zich in de richting van de grondwaterstroming bevinden.

Deze eerste fase van deze HIP-Pilot heeft nieuwe inzichten opgeleverd in de reactiviteit van de ondergrond en dimensionering van de ISCO-toepassing in deze veldsituatie. Daarmee zijn de mogelijke toepassingsvarianten (in-situ saneren van de rest van de bron en behandeling van de pluim via een reactieve zone) duidelijk geworden. Het injecteren van grote volumes oxidantoplossing in de pluim is weinig effectief voor het oxideren van de verontreinigingen in het grondwater. Het verontreinigde grondwater wordt namelijk weggedrukt tijdens injectie en afbraak van de verontreiniging vindt slechts plaats aan de randen van het geïnjecteerde volume. Bij actieve in-situ sanering van verontreinigd grondwater door middel van chemische oxidatie adviseren wij dan ook om meer kleinere injectievolumes te gebruiken om het contact tussen verontreinigd grondwater en geïnjecteerd volume zo groot mogelijk te maken. Gedacht kan worden aan een reactieve zone, waarin meerdere kleine oxidantvolumes worden geïnjecteerd in de pluim en meegevoerd door de grondwaterstroming. Door de instabiliteit van Fenton's Reagens in vergelijking tot permanganaat, is deze laatste oxidant geschikter voor dergelijke verspreiding.

Het verkrijgen van een goed beeld van de grondwaterstroming (richting, verhang, snelheid) op de saneringslocatie is echter noodzakelijk. Indien sprake is van een

variabele stromingsrichting van het grondwater en/of de snelheid van de grondwaterstroming gering is, wordt voor een goede verspreiding van de geïnjecteerde oxidanten een gereguleerde grondwaterstroming door middel van pompen aanbevolen.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding	9
1.1 Doel.....	9
1.2 Aanpak.....	9
2 Onderzoekslocatie	11
2.1 Ligging en gebruik onderzoekslocatie.....	11
2.2 Bodemopbouw en grondwater.....	11
2.3 Verontreinigingssituatie.....	12
2.4 Saneringsdoelstelling.....	12
3 Saneringsontwerp en opzet vooronderzoek	13
3.1 Sanering door SITA.....	13
3.2 Activiteiten HIP.....	16
4 HIP: matrixbehoefte, procesmonitoring en optimalisatie	17
4.1 Vastleggen nulsituatie grond en grondwater.....	17
4.2 Matrixbehoefte.....	17
4.3 Procesmonitoring veldtest: vaststellen effectiviteitsfactoren.....	20
5 Resultaten	21
5.1 Nulsituatie: VOCl verontreiniging en redoxcondities.....	21
5.2 Matrixbehoefte.....	21
5.3 Procesmonitoring.....	24
6 Discussie	29
6.1 Verontreinigingssituatie.....	29
6.2 Redoxcondities.....	29
6.3 Matrixbehoefte.....	29
6.4 Verificatie optreden VOCl afbraak.....	32
7 Conclusies en aanbevelingen	37
7.1 Hoe beïnvloedt de natuurlijke (geo)chemische samenstelling en heterogeniteit van bodem en grondwater de Natuurlijke Oxidant Behoefte (NOD) en de effectiviteit van de permanganaat en Fenton's toepassing?.....	37
7.2 Hoe kan een afweging gemaakt worden tussen de toepassing van permanganaat en de toepassing van Fenton's reagens ter optimalisatie van de effectiviteit van de ISCO-sanering?.....	37
7.3 Kan de saneringsaanpak worden geoptimaliseerd middels een gescheiden aanpak van de verontreiniging in de bron en pluim?.....	38
7.4 Aanbevelingen.....	38
8 Literatuurlijst	41

Bijlage(n)

- A Verontreinigingscontouren VOCl
- B Gegevens injecties Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat
- C Resultaten veldparameters
- D Monitoring VOCl in grond en grondwater
- E Matrixbehoefte grond en oxidantbehoefte grondwater
- F Resultaten Isotopenbepaling

1 Inleiding

SITA Remediation voert in opdracht van Stichting Bodemsanering NS een vooronderzoek met veldtest uit binnen het saneringsplan/bestek voor de verontreiniging Laswerkplaats emplacement Amersfoort (NS-geval 115).

De verontreiniging bevindt zich in bodem en grondwater en bestaat uit minerale olie en vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCl). In de beschikking is de tussenwaarde als terugsaneerwaarde opgenomen. Als saneringsmethodiek voor de verontreiniging met VOCl is in het saneringsbestek gekozen voor ontgraving van de kern in combinatie met in-situ chemische oxidatie (ISCO) middels Fenton's Reagens en permanganaat voor de pluim in het grondwater en de restverontreiniging in de kern. SBNS en SITA hebben TNO bij dit traject betrokken om in het kader van het Holland In-situ Proeftuin (HIP) programma een HIP-pilot uit te voeren met als doel het optimaliseren van de geplande ISCO sanering.

1.1 Doel

Tijdens deze pilot worden de volgende kennisvragen beantwoord:

- Hoe beïnvloedt de natuurlijke (geo)chemische samenstelling en heterogeniteit van bodem en grondwater de Natuurlijke Oxidant Behoeftte (*Natural Oxidant Demand*, NOD) en de effectiviteit van de permanganaat en Fenton's toepassing?
- Hoe kan een afweging gemaakt worden tussen de toepassing van permanganaat en Fenton's om de efficiëntie en effectiviteit van de ISCO-sanering te optimaliseren?

Kan de saneringsaanpak worden geoptimaliseerd door middel van een gescheiden aanpak van de verontreiniging in de bron en pluim?

1.2 Aanpak

De HIP-pilot bestaat uit drie onderdelen:

1. vaststellen matrix behoefte;
2. monitoring ISCO tijdens veldtest;
3. monitoring ISCO tijdens uitvoering sanering.

2 Onderzoekslocatie

In dit hoofdstuk wordt kort de bestaande context weergegeven waar binnen de HIP-pilot plaats vindt. Bij de uitvoering van de HIP-pilot zijn de gegevens uit het vooronderzoek als uitgangspunt genomen. Voor de beschrijving van de onderzoekslocatie in dit hoofdstuk is geput uit de volgende rapporten:

- [1] Plan van Aanpak vooronderzoek chemische oxidatie Laswerkplaats Amersfoort geval 115, nummer S060018, 2 april 2007, revisie 3, opgesteld door SITA Remediation;
- [2] Monitoringsrapport-NR. 3 vooronderzoek chemische oxidatie Laswerkplaats Amersfoort geval 115, nummer S060018, 3 mei 2007, concept, opgesteld door SITA Remediation.

2.1 Ligging en gebruik onderzoekslocatie

De onderzoekslocatie voor de HIP-pilot betreft een gedeelte van het perceel Soesterweg 334 te Amersfoort. De locatie is bij Stichting Bodemsanering NS (SBNS) bekend als geval 115: Laswerkplaats Amersfoort. De locatie maakt deel uit van een terrein waar van 1904 tot eind 2000 het voormalige wagenbedrijf gevestigd was en thans buiten gebruik is. De locatie was ingericht met:

- een opslag voor verf en olievaten;
- een verenloods;
- laswerkplaats;
- wasserij;
- wagenwerkplaats.

De locatie is momenteel niet in gebruik. Ten zuiden, westen en oosten van de saneringslocatie bevindt zich het overige gedeelte van het spoorwegemplacement. Ten noorden van de locatie is een woonwijk gelegen.

2.2 Bodemopbouw en grondwater

Uit gegevens van SITA blijkt dat de bodem ter plaatse van het pilotgebied tot minimaal 15 m -mv uit zand bestaat. De zandlaag wordt plaatselijk onderbroken door een leem/veen of kleilagen. De dikte van deze slecht doorlatende lagen varieert van 0,1 m tot 1,4 m. Regionaal wordt een leemlaag behorende tot de Eemlaag gevonden op een diepte van circa 12 m -mv, met een dikte van circa 2,5 m. Deze wordt regionaal gezien beschouwd als scheidende laag maar ter plaatse van de onderzoekslocatie voor de veldtest werd deze leemlaag niet aangetroffen. Onder de Eemlaag bevindt zich het tweede watervoerende pakket dat bestaat uit grindhoudende matig grove zandafzettingen. Op een diepte van circa 135 m -mv begint een slecht doorlatende kleilaag. De grondwaterstand bedraagt circa 3,5 m-mv. De zuurgraad (pH) van het grondwater in het pilotgebied varieert van 4,7 (ter plaatse van peilbuis G101-m) tot 7,8 (G116-d) en bedraagt gemiddeld 6,1.

2.3 Verontreinigingssituatie

De grond en het grondwater ter plaatse van geval 115 zijn sterk verontreinigd met vluchtige gechlloreerde koolwaterstoffen (VOCl). In de bijlagen A1 en A2 zijn de interventiewaardecontouren voor VOCl in grond en in grondwater en de ontgravingsvakken weergegeven. De verontreiniging bestaat voornamelijk uit tetrachlooretheen (PER). Tevens is onder de laswerkplaats een sterke verontreiniging met polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) aangetoond en is plaatselijk een sterke verontreiniging met minerale olie aangetroffen. In deze HIP-pilot wordt alleen de sanering van de verontreiniging met VOCl door middel van ISCO onderzocht.

Grond

Het totale volume van sterke verontreiniging van de grond met VOCl wordt geschat op 11.630 m³ en heeft een oppervlak van 1.920 m². Deze verontreiniging bestaat uit een kern op een diepte van 1,0-5,0 m –mv, met een oppervlakte van circa 1.100 m². Ten zuiden hiervan bevindt de pluim van de sterke verontreiniging zich in het traject 4,0-12,0 m –mv en heeft een oppervlakte van circa 1.200 m². Het hoogst aangetoonde gehalte aan PER bedraagt 2.000 mg/kg ds.

In het pilotgebied zijn gehalten variërend van 0,02-3,9 mg/kg ds aangetoond (zie Tabel 1).

Tabel 1: Gehaltes PER in pilotgebied (aanvullend onderzoek)

boring	traject (m –mv)	PER (mg/kg ds)
G101	4,9-5,2	2,0
	6,2-6,6	2,1
G105	5,0-5,5	3,9
	9,5-10,0	1,7
G106	8,0-8,5	3,7
	11,5-12,0	2,9
	13,0-13,5	0,12
G116	11,0-12,0	0,02
	12,0-12,5	0,02

Grondwater

De sterke verontreiniging van het grondwater heeft naar schatting een volume van 65.075 m³ en een oppervlakte van 6.575 m². Deze verontreiniging bestaat uit een kern met een oppervlakte van 1.450 m² en bevindt zich in het traject 4,0-10,0 m –mv. Ten zuiden hiervan bevindt de pluim van de sterke verontreiniging zich op een diepte van 4,0-15,0 m –mv en beslaat een oppervlakte van 5.125 m². De maximaal aangetoonde concentratie PER bedraagt 23.000 µg/l. In het pilotgebied zijn gehalten variërend van 16-23.000 µg/l. aangetoond.

2.4 Saneringsdoelstelling

Voor geval 115 is een saneringsbestek opgesteld, waarop door de gemeente Amersfoort een beschikking is afgegeven. Als terugsaneerwaarden voor VOCl in grond (mg/kg ds) gelden de tussenwaarden; voor PER (0,4), TRI (6,0) en CIS (0,12) en in grondwater respectievelijk 20, 262 en 10 µg/l. Daarnaast geldt voor het grondwater dat een nazorgloze situatie trede 3 bereikt dient te worden.

3 Saneringsontwerp en opzet vooronderzoek

3.1 Sanering door SITA

In deze paragraaf wordt de context gegeven waarbinnen de HIP-pilot wordt uitgevoerd. De saneringsmethode en de uitgangspunten van de sanering worden beschreven in het Plan van Aanpak van SITA.

3.1.1 *Ontgraving in combinatie met ISCO*

De verontreinigde kern wordt tot een diepte van 6 m –mv ontgraven en afgevoerd. Ten behoeve van de ontgraving is een damwand geplaatst (gedeeltelijk is deze vervangen door een betonwand) en is bemaling toegepast. Buiten de ontgraving wordt in grond een maximaal gehalte aan PER van 3,9 mg/kg ds verwacht. Het overige volume van de verontreiniging wordt gesaneerd door middel van ISCO.

3.1.2 *Oxidatoren: Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat*

Conform het bestek wordt gebruik gemaakt van een combinatie van Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat. Door het toedienen van deze oxidatiemiddelen worden de gechloreerde koolwaterstoffen geoxideerd tot koolstofdioxide, water en chloride. Fenton's Reagens is een oplossing bestaande uit waterstofperoxide (H_2O_2), ijzer (Fe^{2+}) en water. Om de oplosbaarheid van ijzer te behouden is een zuur milieu noodzakelijk (pH 3-6). De stabiliteit van Fenton's is vaak minder dan een dag. Kaliumpermanganaat ($KMnO_4$) heeft een lagere redoxpotentiaal en is stabielere dan Fenton's Reagens. De stabiliteit van kaliumpermanganaat is meerdere weken. Al bij zeer lage concentraties (<5 mg/L) kleurt de aanwezigheid van opgelost permanganaat het grondwater licht paars, tot donker paars bij zeer hoge concentraties (>1 g/L).

3.1.3 *Uitgangspunten dimensionering*

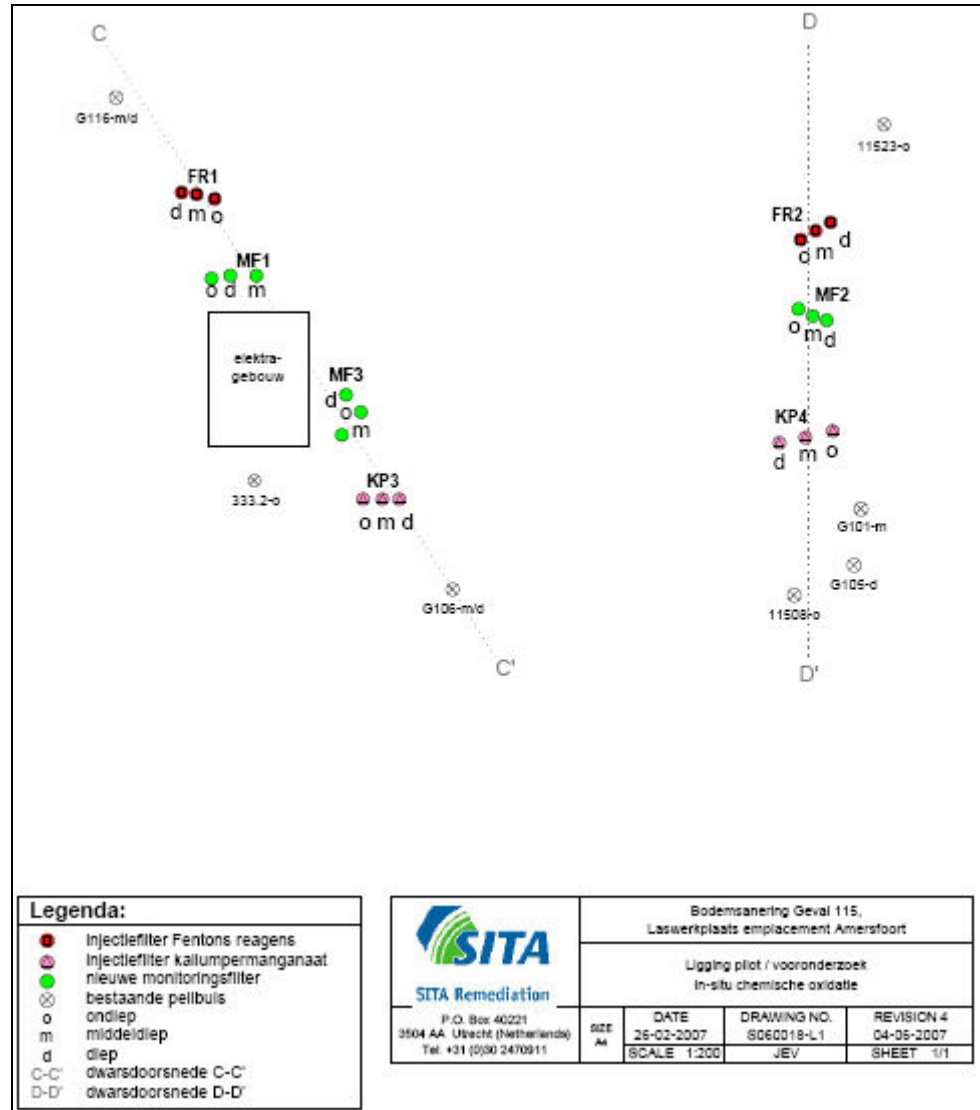
In het plan van aanpak voor de sanering wordt ervan uitgegaan dat ieder injectiefilter een vertikaal bereik van 4 meter heeft en een horizontale invloedsstraal van 3,5 meter vanaf het injectiefilter. Uit deze getallen leiden wij af dat bij er de dimensionering van uitgegaan is dat de injectievloeistof zich in de vorm van een cilinder verspreidt.

3.1.4 *Vooronderzoek*

Tijdens de ontgravingswerkzaamheden is ter plaatse van het pilotgebied een vooronderzoek voor de in-situ chemische oxidatie gestart. Er zijn op vier deellocaties injectiefilters geplaatst op drie diepten. Ter plaatse van twee deellocaties wordt Fenton's Reagens geïnjecteerd (injectiefilters FR1 en FR2), op de andere twee deellocaties wordt kaliumpermanganaat geïnjecteerd (injectiefilters KP3 en KP4). In Tabel 2 zijn de gegevens van de injectiefilters samengevat.

Er zijn 14 monitoringspeilbuizen, waarvan 9 nieuwe en 5 bestaande peilbuizen. Een overzichtstekening uit het plan van aanpak van SITA [1] is als Figuur 1 opgenomen. Hierin is de ligging van de injectiefilters en de monitoringspeilbuizen weergegeven. In Tabel 2 en Tabel 3 zijn de gegevens van respectievelijk de injectiefilters en de monitoringspeilbuizen samengevat. In bijlage B zijn de gegevens van de vier injectierondes, twee met Fenton's Reagens en twee met kaliumpermanganaat, samengevat. De injecties met kaliumpermanganaat en Fenton's zijn in aparte rondes

zijn uitgevoerd is om mogelijke verschillen in de effecten van de twee toepassingen te kunnen vaststellen.



Figuur 1: De ligging van de injectiefilters en de monitoringsfilters.

Tabel 2: Gegevens injectiefilters

peilbuis	filtertraject (m -mv)	injectiemiddel
FR1-O	7-8	Fenton's Reagens
FR1-M	10-11	
FR1-D	14-15	
FR2-O	7-8	
FR2-M	10-11	
FR2-D	14-15	
KP3-O	7-8	Kaliumpermanganaat
KP3-M	10-11	
KP3-D	14-15	
KP4-O	7-8	
KP4-M	10-11	
KP4-D	14-15	

Tabel 3: Gegevens monitoringspeilbuizen

peilbuis	filtertraject (m -mv)	nieuwe (N) / bestaande (B) peilbuis
MF1-o	7-8	N
MF1-m	10-11	N
MF1-d	14-15	N
MF2-o	7-8	N
MF2-m	10-11	N
MF2-d	14-15	N
MF3-o	7-8	N
MF3-m	10-11	N
MF3-d	14-15	N
G101-m	8-10	N (bestaande peilbuis herplaatst)
G105-d	11,8-12,8	B
G106-d	13-14	B
G116-d	14-15	B
11523-o	5,2-6,2	B

Na iedere injectieronde zijn alle in Tabel 3 genoemde peilbuizen gebruikt voor de monitoring. Na injectie in FR1 wordt het meeste effect verwacht in de peilbuizen MF1-o, MF1-m, MF1-d en G116-d. De afstand van deze peilbuizen ten opzichte van het injectiefilter in hetzelfde dieptetraject bedraagt respectievelijk 2,7/3,6/3,4 en 4,0 meter. Na injectie in FR2 wordt het meeste effect verwacht in de peilbuizen MF2-o, MF2-m, MF2-d. De afstand van deze peilbuizen ten opzichte van het injectiefilter in hetzelfde dieptetraject bedraagt respectievelijk 2,5/3,0/3,5 meter. Na injectie in KP3 wordt het meeste effect verwacht in de peilbuizen MF3-o, MF3-m, MF3-d en G106-d. De afstand van deze peilbuizen ten opzichte van het injectiefilter in hetzelfde dieptetraject bedraagt respectievelijk 3,1/2,6/4,0 en 3,6 meter. Na injectie in KP4 wordt het meeste effect verwacht in de peilbuizen MF2-o, MF2-m, M2-d en G101-m. De afstand van deze peilbuizen ten opzichte van het injectiefilter in hetzelfde dieptetraject bedraagt respectievelijk 4,3/4,3/4,4 en 3,1 meter. G105-d bevindt zich op een afstand van 5 meter van KP4.

3.2 Activiteiten HIP

Omdat het brongebied van de verontreiniging met VOCl tijdens het vooronderzoek niet toegankelijk is voor onderzoek, in verband met ontgravingswerkzaamheden, wordt de pilot uitgevoerd ter plaatse van de pluim. Op basis van voorgaande onderzoeken werd op deze locatie ook een grondverontreiniging verwacht.

In het kader van deze HIP-pilot wordt tijdens het vooronderzoek de matrixbehoefte voor de te injecteren oxidanten Fenton's Reagens en permanganaat bepaald op bodemonsters uit het veld (pilot-deel 1).

Tijdens de veldtest worden deze bepalingen geëvalueerd middels de resultaten uit de procesmonitoring (pilot-deel 2). Hieruit zullen de effectiviteitsfactoren worden opgemaakt die gebruikt kunnen worden om de aanpak van de full-scale sanering te kunnen optimaliseren. Tijdens de full-scale sanering zal dezelfde monitoringsaanpak gebruikt worden om de voortgang en effectiviteit van de sanering te kunnen bepalen (pilot-deel 3).

Op basis van de interpretatie van de onderzoeksresultaten worden adviezen gegeven ten behoeve van bijsturing van de sanering.

De activiteiten die in het kader van de verschillende pilot-onderdelen worden uitgevoerd, zijn in Tabel 4 samengevat en worden in het volgende hoofdstuk meer gedetailleerd beschreven.

Tabel 4: Monsters en analyses uitgevoerd binnen de drie onderdelen van de HIP-pilot

HIP Onderdeel	Aantal monsters	Type Monster	Analyse	Duplo	Aantal Analyses
Vooronderzoek: Matrixbehoefte	9	Grond	CZV	Ja	18
	9	Grond	MnO4 verbruik	Ja	18
	9	Grond	VOCl	Nee	9
	9	Grond	TOC, S, kalk (TIC)	Nee	9
	12	Grondwater	CZV	Nee	12
	12	Grondwater	MnO4	Nee	12
	12	Grondwater	DOC	Nee	12
Vooronderzoek: Veldtest: Vaststellen effectiviteitsfactoren	70 25	Grondwater Grondwater	VOCl, HCO ₃ VOCl Isotopen	Nee Nee	70 25
'go/no go' moment					
Full-Scale ISCO: Monitoring	50	Grondwater	VOCl	Nee	70
Isotoopsignatuur	25	Grondwater	VOCl Isotopen	Nee	25

4 HIP: matrixbehoefte, procesmonitoring en optimalisatie

4.1 Vastleggen nulsituatie grond en grondwater

4.1.1 Grond

Door SITA zijn op 11 en 12 april 2007 drie boringen op 3 locaties verricht en 9 peilbuizen geplaatst; 2 locaties in het verontreinigde gebied en 1 daarbuiten. De gestoken kernen zijn op twee dieptes (ondiep: 7,5-8,0 m -mv, diep: 14,5-15,0 m -mv) in het zand bemonsterd. Omdat de leemlaag die lokaal onderdeel uitmaakt van de Eem Formatie niet is aangetroffen, kon deze niet bemonsterd worden. In plaats daarvan zijn extra monsters van de diepe zandlaag genomen. De monsters zijn geanalyseerd op VOCl, CZV, NOD (permanganaatverbruik), totaal organische koolstof (Total Organic Carbon:TOC), zwavel en koolstof isotopen.

4.1.2 Grondwater

Het grondwater ter plaatse van de 14 monitoringspeilbuizen is op 23 april 2007 bemonsterd. De grondwatermonsters zijn geanalyseerd op VOCl, CZV, NOD, DOC. Tevens is de monsterneming ten behoeve van de analyse van anorganische parameters voor SITA uitgevoerd.

4.2 Matrixbehoefte

4.2.1 Wat is 'matrixbehoefte'?

Matrixbehoefte is de term die gebruikt wordt voor de hoeveelheid oxidant die wordt geconsumeerd door de bodemmatrix. Deze matrix bevat, naast bijvoorbeeld zand of klei, reactieve bestanddelen zoals organisch materiaal. Als tijdens in-situ chemische oxidatie (ISCO) deze bestanddelen met (een deel van) de geïnjecteerde oxidanthoeveelheid reageren, benadeelt dit de efficiëntie van ISCO toepassing.

Naast de grond kan ook grondwater van nature componenten bevatten die met de geïnjecteerde oxidanten tijdens ISCO kunnen reageren (bijvoorbeeld opgelost organisch materiaal of gereduceerd ijzer).

4.2.2 Vooronderzoek veldtest:

Van de 12 grondmonsters die door SITA op 11 en 12 april 2007 genomen zijn, zijn 9 monsters geselecteerd voor verdere analyse in het laboratorium van TNO te Utrecht. De voor analyse geselecteerde grondmonsters zijn 18 uur gedroogd bij 60°C. Vervolgens zijn de matrixbehoeftebepalingen uitgevoerd.

4.2.3 Karakterisatie matrixbehoefte grond en grondwater: Fenton's vs. permanganaat

Ter bepaling van de oxidantbehoefte bij Fenton's Reagens en permanganaat toepassing zijn voor de 9 grondmonsters respectievelijk oxidatietesten met de oxidanten dichromaat (Chemisch Zuurstof Verbruik, als surrogaat voor Fenton's Reagens op basis van vergelijkbaar oxidatiepotentiaal) en permanganaat uitgevoerd (Natuurlijke Oxidant Behoefte, afgekort NOD). Het gemeten oxidantverbruik betreft alleen de matrixbehoefte van de bodem want de eventueel aanwezige verontreiniging met VOCl is tijdens de voorbehandeling uit het monster vervluchtigd.

Oxidantverbruik voor kaliumpermanganaat door grondmonsters is bepaald gedurende 8 dagen behandeling met een kaliumpermanganaatoplossing. Deze test is uitgevoerd met een KMnO_4 oplossing van 10 mg/l en 20 mg/l. Na afloop van de test is bepaald hoeveel KMnO_4 door de grond is verbruikt. Deze hoeveelheid wordt uitgedrukt in mg KMnO_4 /kg grond.

De hoeveelheid verbruikt KMnO_4 wordt omgerekend van KMnO_4 mg/kg grond naar milliequivalenten (meq) oftewel de hoeveelheid elektronen die tijdens de reactie verbruikt worden.

- Mangaan wordt gereduceerd van Mn^{7+} tot Mn^{4+} . Hierbij worden 3 elektronen verbruikt: $\text{MnO}_4^- + 3 e^- \rightarrow \text{MnO}_2$.
- De relatieve moleculemassa van MnO_4^- bedraagt 119 gram/mol
- $\text{MnO}_4^- [\text{mg}] / 119 = \text{MnO}_4^- [\text{mmol}]$
- $\text{MnO}_4^- [\text{mmol}] * 3 = \text{meq} / \text{kg grond}$

Oxidantverbruik voor Fenton's wordt afgeleid van het verbruik van dichromaat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Het verbruik wordt uitgedrukt in mg chemisch zuurstof verbruik (CZV) per kg grond. CZV wordt omgerekend van mg/kg grond naar mille-equivalenten (meq).

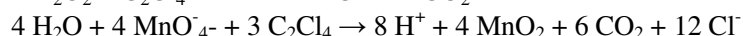
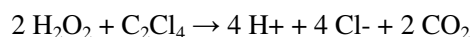
- Verbruik van 1 mol O_2 staat gelijk aan $4e^-$
- De relatieve moleculemassa van O_2 bedraagt 32 gram/mol
- $\text{O}_2 [\text{mg}] / 32 = \text{O}_2 [\text{mmol}]$
- $\text{O}_2 [\text{mmol}] * 4 = \text{meq} / \text{kg grond}$

Om de rol van het oxidantverbruik door reacties met grondwater tijdens ISCO te kunnen bepalen, zijn het CZV- en permanganaatverbruik van grondwater gemeten in 12 monsters.

4.2.4 *Matrixbehoefte in relatie tot verontreinigingsgraad en ISCO-proces*

De efficiëntie en effectiviteit waarmee de geïnjecteerde oxidanten de VOCl zullen kunnen oxideren zal in grote mate afhangen van de verhouding tussen de verontreinigingsgraad en de natuurlijke matrixbehoefte van de bodem.

In het pluimgebied met relatief lage hoeveelheden VOCl in het grondwater zal relatief meer van de geïnjecteerde oxidant verloren gaan aan de matrixbehoefte van de bodem dan in de bronzone met hoge gehalten in zowel bodem als grondwater. Aangezien de stoichiometrie (verhouding) waarin chemische verbindingen met elkaar reageren vastligt, kan de oxidantbehoefte door de VOCl gemakkelijk stoichiometrisch berekend worden op basis van VOCl-concentraties. De oxidanten reageren volgens de volgende reacties:



waarbij C_2Cl_4 : tetrachlooretheen (PER)
 H_2O_2 : waterstofperoxide
 MnO_4^- : permanganaat

4.2.5 *Karakterisatie matrixbehoefte grond en grondwater: geochemische parameters*
De matrixbehoefte is afhankelijk van de reactiviteit van oxideerbare bestanddelen in de bodem, zoals organisch materiaal en gereduceerde zwavelverbindingen zoals pyriet (bv. Hartog, 2002).

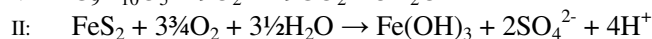
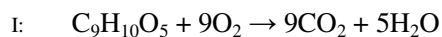
Welke bodembestanddelen bijdragen aan de matrixbehoefte kan een belangrijk effect hebben op de effectiviteit van de ISCO-processen. Zo zal de oxidatie van pyriet leiden tot zuurvorming wat positief is voor de toepassing van Fenton's, maar het oplossen van kalk en bijvoorbeeld aluminiumsilicaten zal (deels) zuurbufferend werken. In tegenstelling tot de oxidatie van pyriet, kan de oxidatie van organisch materiaal juist tot een verhoging van pH leiden. Vergeleken met Fenton's Reagens is de ISCO-toepassing met permanganaat niet gevoelig voor pH-verschillen. Op de locatie is de pH van het grondwater echter van nature al dusdanig laag dat zuurbuffering niet een significante factor is bij de optimalisatie.

Uit het voorgaande blijkt dat voor de karakterisatie van de matrixbehoefte van de bodem de bepaling van de volgende geochemische parameters in grond en grondwater van belang is:

- Totaal zwavel (S) als maat voor de hoeveelheid gereduceerde zwavel verbindingen;
- Totaal organisch koolstofgehalte (TOC, Total Organic Carbon) als maat voor de hoeveelheid organisch materiaal;

De bepaling van deze parameters geeft inzicht in de toepasbaarheid en de verschillen in de effecten van het gebruik van Fenton's Reagens dan wel permanganaat.

Bij de berekening van de Totale Reductie Capaciteit (TRC) is aangenomen dat al het zwavel als ijzersulfides (FeS_2) in de bodem aanwezig is en dat organische stof in de vorm van syringaat ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$) aanwezig is.



Hieruit blijkt dat om 1 mol C te oxideren, 1 mol O_2 nodig is (nl. 9 C : 9 O_2) en dat om 1 mol S_2 te oxideren, $3\frac{3}{4}$ mol O_2 nodig is (nl. 1 S_2 : $3\frac{3}{4}\text{O}_2$).

De hoeveelheid zuurstof die nodig is om aan de matrixbehoefte te voldoen is dus:

$$\text{Totale Reductie Capaciteit} = \text{TRC} = 3\frac{3}{4} [\text{S}_2] + 1[\text{TOC}] \text{ (mmol } \text{O}_2/\text{g sediment)}.$$

Er wordt tijdens de sanering echter niet geoxideerd met zuurstof maar met andere oxidatoren. De TRC wordt daarom omgerekend naar de hoeveelheid elektronen die "gedoneerd" kunnen worden tijdens oxidatie. Bij reactie I wordt C geoxideerd van C^0 naar C^{+4} . Hierbij worden 4 elektronen gebruikt. Bij reactie II wordt S geoxideerd van S^{-1} naar S^{+6} . Hierbij worden 7 elektronen gebruikt. Hieruit volgt:

$$\text{TRC} = 7\{3\frac{3}{4} [\text{S}_2]\} + 4\{1[\text{TOC}]\} \text{ (meq/kg)}$$

Voor grondwater zijn de gehalten aan opgelost organisch materiaal (DOC, *Dissolved Organic Carbon*) bepaald. Daarnaast is alkaliniteit (HCO_3) bepaald als maat voor het zuurbufferend vermogen van het grondwater.

4.3 Procesmonitoring veldtest: vaststellen effectiviteitsfactoren

4.3.1 *Veldwerkzaamheden: VOCl monsterneming en metingen*

Voorafgaand aan de injecties en na iedere injectieronde heeft TNO grondwater van de 14 monitoringspeilbuizen bemonsterd. Tijdens iedere monitoringsronde is van alle grondwatermonsters de concentratie VOCl bepaald. Ter ondersteuning van de VOCl-monitoring zijn bij bemonstering tevens de volgende parameters bepaald: grondwaterstand, temperatuur, pH, elektrische geleidbaarheid (EC) en redoxpotentiaal (Eh). Daarnaast is gelet op troebelheid en kleur van het grondwater. Additionele veldparameters zoals zuurstof en ijzergehalten in het grondwater zijn buiten de HIP pilot om bepaald.

4.3.2 *Gebruik van koolstofisotopen om afbraak door ISCO te bepalen*

Het doel van de in-situ chemische oxidatie met Fenton's Reagens of permanganaat is oxidatie van de VOCl. Gewoonlijk wordt dit alleen gekoppeld aan de observatie of er wel of niet een concentratiedaling optreedt. Concentratiedalingen kunnen echter ook het gevolg zijn van het wegdrukken van het volume verontreinigd grondwater tijdens oxidant-injectie of door verdunning. Het concluderen dat onder invloed van ISCO afbraak van VOCl plaatsvindt op basis van concentratiebepalingen alleen gaat daarom gepaard met enige onzekerheid. Het is echter bekend dat tijdens ISCO als gevolg van afbraak van VOCl de koolstofisotopenratio (C^{13}/C^{12}) toeneemt doordat de VOCl met lichtere isotoop sneller afbreekt (bv. Hunkeler, 2003). Naarmate de ISCO van de VOCl verder voortschrijdt neemt de isotopenratio C^{13}/C^{12} toe. Een toename van die isotopenratio tijdens ISCO in combinatie met een concentratieafname kan dus gebruikt worden om het optreden en de mate van VOCl oxidatie te bevestigen.

Er is in totaal op 25 grondwatermonsters een isotoopbepaling uitgevoerd. Tijdens iedere monitoringsronde is op basis van het verloop in VOCl-concentraties bepaald welke monsters in aanmerking kwamen voor analyse.

5 Resultaten

5.1 Nulsituatie: VOCl verontreiniging en redoxcondities

5.1.1 Grondwater

Op 23 april 2007 varieert de concentratie PER van 12 tot 2950 µg/l. TRI is in 10 van de 14 peilbuizen aangetoond en de concentratie ervan varieert van 8 tot 594 µg/l. De concentratie TRI is bij MF1-d, MF2-o, MF2-m en MF3-d lager dan de detectielimiet. Etheen, vinylchloride, en ethaan zijn niet aangetoond. CIS is in slechts twee monsters aangetoond. De concentratie CIS bij de peilbuizen MF3-o en G106-d bedraagt respectievelijk 258 en 22 µg/l. De pH varieert van 4,22 tot 5,55. Deze van nature lage pH staat de toepassing van Fenton's Reagens toe. De Eh varieert van 173 tot 349 mV en deze oxidatieve toestand sluit aan bij de geobserveerde afwezigheid van natuurlijke dehalogenatie van de VOCl verontreiniging in het grondwater. In bijlage C, Tabel C1 worden de resultaten voor pH en redoxpotentiaal (Eh) weergegeven. In bijlage D, Tabel D1, zijn de resultaten voor de analyse van VOCl in grondwater weergegeven.

5.1.2 Grond

Het gehalte PER is in zes van de negen monsters lager dan de detectielimiet. Ter plaatse van de boringen KP3 (zandlaag 7,5-8,0 m –mv), KP4 (kleilaag 8,6-9,0 m –mv) en FR2 (kleilaag 14,5-15 m –mv) bedraagt het PER-gehalte respectievelijk 0,39, 0,20 en 0,31 mg/kg ds. Deze concentraties PER zijn dusdanig laag dat er geen DNAPL-fase in de grondaanwezig kan zijn. De concentraties worden geheel toegeschreven aan het verontreinigde grondwater dat zich in de grondporiën bevindt. Het gehalte aan kalk (*Total Inorganic Carbon*, TIC) varieert van 0 tot 0,14%. Deze lage gehalten sluiten aan bij een gebrek aan zuurbufferend vermogen van de grond. In Bijlage D, Tabel D2 zijn de concentraties VOCl in grond voorafgaand aan de injectie van oxidanten weergegeven.

5.2 Matrixbehoefte

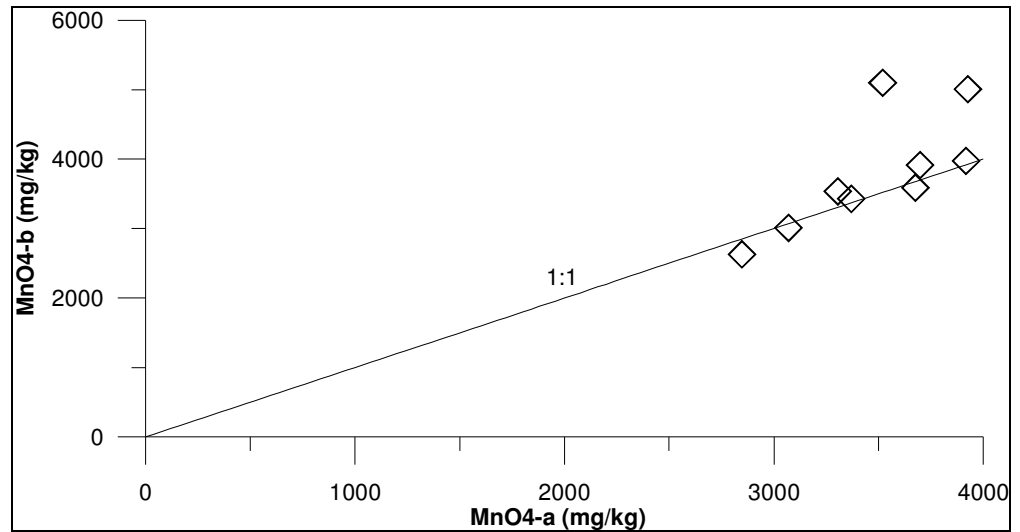
5.2.1 Oxidantverbruik in grond

De resultaten van de kaliumpermanganaat behandeling (Bijlage E, Tabel E1) geven de volgende matrixbehoeften voor grond weer:

Bij behandeling van grond met 10 g/l kaliumpermanganaat varieert het gebruik van 2848 tot 3926 mg KMnO_4 /kg grond oftewel 54-75 meq/kg;

Bij behandeling van grond met 20 g/l kaliumpermanganaat varieert het gebruik van 2628 tot 5098 mg KMnO_4 /kg grond oftewel 50-97 meq/kg.

Vergelijking tussen de twee bepalingen van de matrixbehoefte voor permanganaat (Figuur 2) toont aan dat de deze redelijk goed overeenkomen. Dit geeft aan dat de gevonden variaties, van maximaal een factor twee, vooral veroorzaakt worden door heterogeniteit in de bodem.



Figuur 2: Vergelijking van de twee bepalingen van de matrixbehoefte voor permanganaat. MnO4-a 10 g/l; MnO4-b: 20 g/l. De 1:1 lijn geeft identieke waarden aan.

Uit de resultaten van de CZV-bepalingen (Tabel E2 van bijlage E), blijkt dat het chemisch zuurstofverbruik (CZV) bij toedienen van dichromaat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) aan de grond varieert van 566 tot 2.558 mg CZV/kg grond oftewel 71-320 meq/kg.

De matrixbehoefte voor kaliumpermanganaat en waterstofperoxide is omgerekend naar kg/m^3 (Tabel 5). Hierbij is uitgegaan van een bodemdichtheid van 1.800 kg/m^3 .

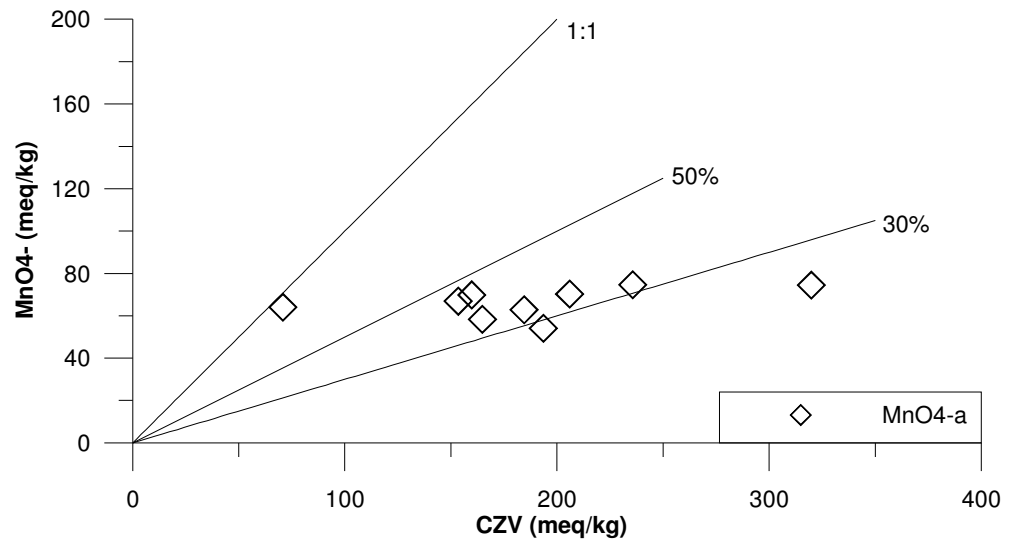
Tabel 5: Matrixbehoefte van de bodem voor kaliumpermanganaat en waterstofperoxide per m^3 bodem

monster	boring	traject (m –mv)	$\text{KMnO}_4\text{-a}$ [10 mg/l] (kg/m^3)	$\text{KMnO}_4\text{-b}$ [20 mg/l] (kg/m^3)	H_2O_2 (kg/ m^3)
..TNO.3	FR1	7,5-8,0	5,13	4,73	5,92
..TNO.4		14,5-15,0	6,34	9,18	4,70
..TNO.5	KP3	7,5-8,0	6,62	6,46	4,89
..TNO.6		14,5-15,0	5,52	5,42	5,05
..TNO.8	KP4	14,5-15,0	5,95	6,37	5,65
..TNO.9		8,6-9,0	7,05	7,16	9,97
..TNO.10	FR2	7,5-8,0	7,07	6,17	2,17
..TNO.11 ●		14,5-15,0	6,66	7,05	6,31
..TNO.12 ●		14,5-15,0	7,07	9,02	7,22

● onderste gedeelte steekbusmonster

● bovenste gedeelte steekbusmonster

In Figuur 3 wordt een vergelijking gemaakt tussen de matrixbehoefte zoals bepaald met de CZV-methode en met de permanganaatmethode. De vergelijking toont dat de matrixbehoefte bij permanganaat gemiddeld meer dan de helft minder is dan die voor CZV.



Figuur 3: Vergelijking tussen matrixbehoefte bepaald met de CZV methode (als maat voor Fenton's) en de permanganaat methode (10 g/l). De matrixbehoefte voor permanganaat ligt tussen de 30 en 100% van de matrixbehoefte die met CZV is bepaald. De 1:1 lijn geeft identieke waarden aan.

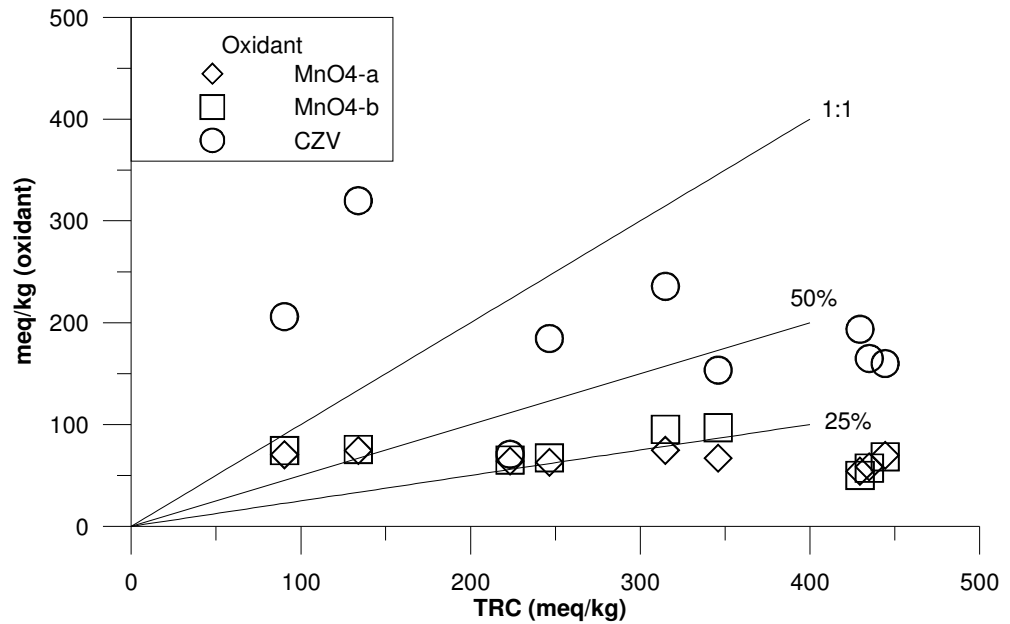
5.2.2 *Oxidantverbruik in grondwater*

Oxidantbehoefte tests met grondwater zijn uitgevoerd met CZV en kaliumpermanganaat (Tabel E4 in bijlage E). In alle grondwatermonsters is een CZV-waarde beneden de detectiegrens van 100 mg/l aangetoond. Voor een CZV-waarde van 100 mg/l is de oxidantbehoefte omgerekend naar verbruik van peroxide. Hieruit blijkt dat het maximale natuurlijke oxidantverbruik van het grondwater voor peroxide 0,63 kg/m³ bedraagt. Het verbruik van kaliumpermanganaat varieert van 1,59-7,38 mg KMnO₄/l en bedraagt dus maximaal $7,38 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ grondwater.

5.2.3 *Matrixbehoefte op basis van zwavel en organische stof in grond*

Het gehalte aan totaal organische koolstof (*Total Organic Carbon*, TOC) in grond varieert van minder dan de detectielimiet tot 0,130 % (Uit Tabel E3 in bijlage E) Het totale gehalte aan zwavel in grond varieert van minder dan de detectielimiet tot 0,041 %. De resultaten van deze analyses zijn gebruikt om een schatting te maken van de totale potentiële matrixbehoefte (*Total Reduction Capacity* van de bodem op basis van de hoeveelheid organisch koolstof en zwavel in de bodem).

In Figuur 4 is de matrixbehoefte voor kaliumpermanganaat en Fenton's uitgezet tegen de TRC. TRC is over het algemeen hoger dan de gemeten matrixbehoefte voor CZV en kaliumpermanganaat. Hoewel de TRC een redelijke bovengrens vormt voor de gemeten oxidantverbruikwaarden, valt op dat er geen duidelijke relatie is tussen TRC en het gemeten permanganaatverbruik en CZV.



Figuur 4: Vergelijking tussen de Totale Reductie Capaciteit (TRC op basis van zwavel en organische stof) en de in het laboratorium bepaalde matrixbehoefte voor CZV (als indicatie voor Fenton's) en permanganaat. MnO₄-a 10 g/l; MnO₄-b: 20 g/l. De 1:1 lijn geeft identieke waarden aan.

5.2.4 Oxidantenverbruik door opgelost organische stof in grondwater

De resultaten van de analyse van organische stof in grondwater voor aanvang van de oxidantinjecties is opgenomen als Tabel E4 in bijlage E. De concentratie opgeloste koolstof (*Dissolved Organic Carbon*, DOC) in grondwater varieert van 1,2 tot 20,2 mg C/l. Zelfs als al dit organisch koolstof beschikbaar zou zijn voor oxidatie dan zou het minder dan 10% zijn van de toegevoegde oxidantconcentraties.

5.3 Procesmonitoring

5.3.1 Veldmetingen: grondwaterstand, temperatuur, pH, EC, Eh en zintuiglijke waarnemingen

De resultaten van de veldmetingen in het grondwater zijn opgenomen in bijlage C.

De grondwaterstand varieert van 2,26 tot 4,01 m –mv. Het verschil tussen de hoogste en laagste gemeten grondwaterstand bedraagt gemiddeld 10 cm per peilbuis. Het verhang is gering en de richting van de grondwaterstroming is onzeker.

Tijdens de monsterneming was het grondwater ter plaatse van alle peilbuizen helder. Er is geen paarse kleur of troebelheid die kan wijzen op de oxidatieprocessen (roest, mangaanoxides) in het grondwater waargenomen.

Tijdens de veldtest varieert de pH van 3,4 tot 5,61 en bedraagt gemiddeld 4,7, vergelijkbaar met de waarden tijdens voorgaande onderzoeken. De lage pH-waarden zijn in overeenstemming met de lage kalkgehalten in het sediment. De redoxpotentiaal is hoog (>100 mV), wat wijst op een oxisch milieu, en varieert van 169-384 mV. De temperatuur van het grondwater varieert van 12,2-15,3 °C. De gemiddelde waarde bedraagt 13,1 °C. De elektrische geleidbaarheid varieert van 68 µS/cm tot 1110 µS/cm. De veldparameters veranderden niet onder invloed van de injecties.

5.3.2 *Alkaliniteit in grondwater*

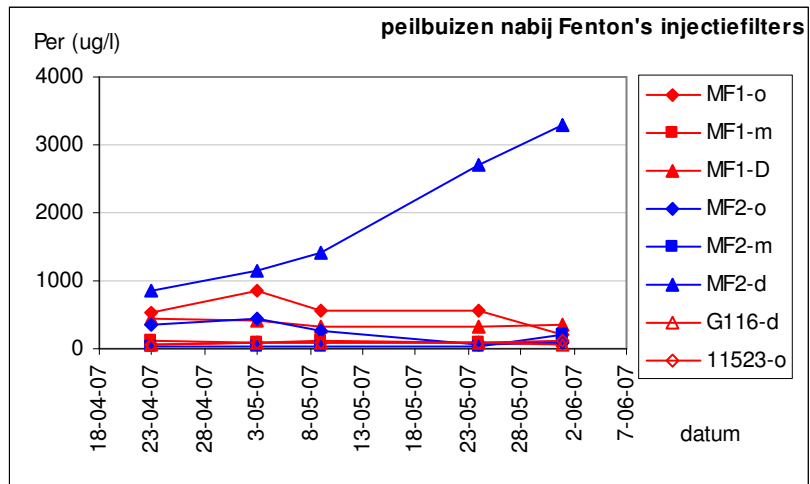
De alkaliniteit in het grondwater varieert van minder dan de detectielimiet tot 96 mg HCO₃/l.

5.3.3 *VOCl-concentraties in grondwater*

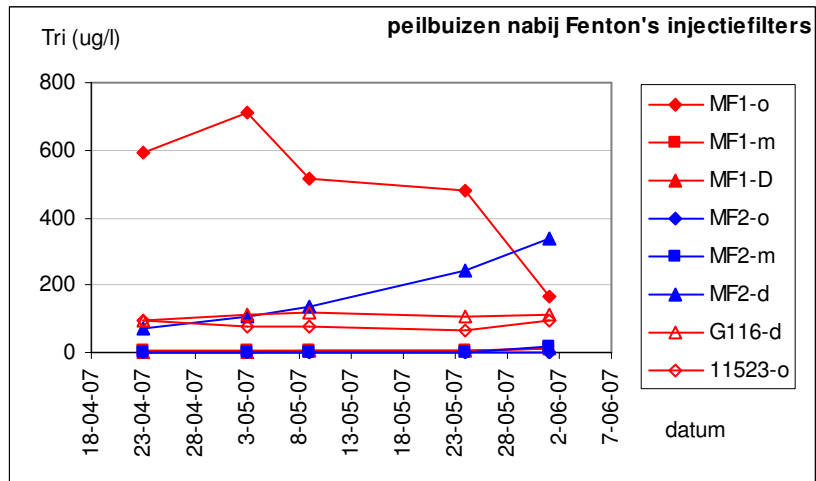
De uitgangssituatie voor de VOCl-concentraties in het veldtestgebied is vastgelegd middels een nulronde op 23 april 2007. Na de daarop volgende 4 injectierondes zijn de peilbuizen elke keer weer bemonsterd. Op basis van het verloop van de concentraties PER en TRI in het grondwater is de invloed van de injecties van Fenton's Reagens oplossing (Figuur 5 en Figuur 6) en kaliumpermanganaat oplossing (Figuur 7 en Figuur 8) geëvalueerd. Tijdens de monitoringsrondes zijn PER, TRI en CIS aangetroffen (Bijlage D). Stoffen die wijzen op het optreden van natuurlijke afbraak, zoals etheen, ethaan en vinylchloride werden niet aangetroffen. Het algemene beeld van het verloop van de concentratie aan VOCl tijdens de injectierondes laat geen consistente afname zien. Het waargenomen verloop is grillig en kan niet aan de effecten van chemische oxidatie worden toegeschreven; er zijn zowel toenames als afnamen in VOCl-concentraties.

5.3.4 *Isotopenanalyse*

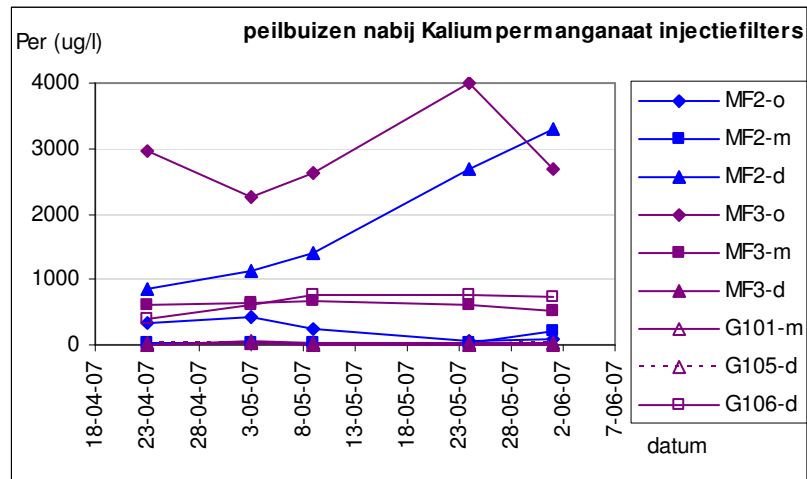
De resultaten van de isotopenanalyses laten gedurende de veldtest een variatie in de C¹³/C¹² ratio van enkele promillen zien. Deze variatie blijft binnen de variatie die gevonden werd in de nulronde. Ook kunnen de verhogingen van de isotopenratio niet gerelateerd worden aan een verlaagde concentratie van de verontreiniging. Er is bij MF1-o bijvoorbeeld wel sprake van toename van de C¹³/C¹² fractie en die gaat gepaard met afname van de concentratie PER maar bij MF3-o is de concentratie ook verlaagd en daar is geen fractionering te zien. Bij MF2-o is een verhoging van de concentratie PER aangetoond en is een lichte stijging van de C¹³/C¹² ratio te zien. Er zijn dus geen aanwijzingen voor afbraak van PER of TRI gevonden.



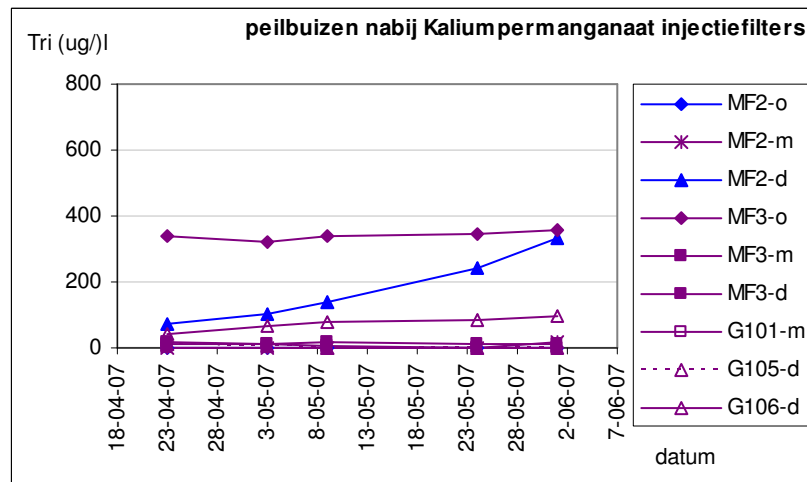
Figuur 5: Concentratie PER op 23 april, 3 mei, 9 mei, 24 mei en 1 juni 2007 ter plaatse van de peilbuizen die nabij injectiefilters voor Fenton's Reagens, FR1 en FR2, gelegen zijn.



Figuur 6 Concentratie TRI op 23 april, 3 mei, 9 mei, 24 mei en 1 juni 2007 ter plaatse van de peilbuizen die nabij injectiefilters voor Fenton's Reagens, FR1 en FR2, gelegen zijn.



Figuur 7: Concentratie PER op 23 april, 3 mei, 9 mei, 24 mei en 1 juni 2007 ter plaatse van de peilbuizen die nabij kaliumpermanganaatinjectiefilters KP3 en KP4 gelegen zijn.



Figuur 8: Concentratie TRI op 23 april, 3 mei, 9 mei, 24 mei en 1 juni 2007 ter plaatse van de peilbuizen die nabij kaliumpermanganaatinjectiefilters KP3 en KP4 gelegen zijn.

6 Discussie

6.1 Verontreinigingssituatie

De verontreiniging met VOCl in grondwater bestaat vooral uit PER. De mate van verontreiniging met PER is lager dan wat op basis van voorgaande onderzoeken verwacht werd. Ook in de grondmonsters waren de aangetoonde gehalten PER in de grondmonsters lager dan de gehalten die in het aanvullend onderzoek voor het veldtest gebied zijn vermeld. De TRI-gehalten waren zelfs beneden de detectielimiet. In tegenstelling tot de verwachting werden er ter plaatse van de peilbuizen niet voldoende hoge concentraties gevonden om van een grondverontreiniging te spreken. Berekening toont aan dat alle aangetoonde PER verklaard kan worden door de aanwezigheid van verontreinigd grondwater in de grondporiën.

6.2 Redoxcondities

In het grondwater worden zure condities aangetroffen ($\text{pH} < 6$). Dit is een voorwaarde voor de standaard toepassing van Fenton's Reagens. De hoge redoxpotentiaal ($E_h > 100$ mV) wijst op oxiderende omstandigheden en de aanwezigheid van zuurstof. Onder deze omstandigheden is biologische afbraak van PER onwaarschijnlijk. Dit wordt bevestigd door de afwezigheid van de afbraakproducten van biologische afbraak zoals vinylchloride en etheen. Het niet optreden van biologische afbraak ondersteunt de keuze voor het toepassen van ISCO.

6.3 Matrixbehoefte

De matrixbehoefte voor permanganaat is gemiddeld meer dan de helft minder dan die voor CZV. Dit suggereert dat ISCO met permanganaat op deze locatie de helft minder "last" heeft van matrixbehoefte in vergelijking met Fenton's Reagens. Dit valt te verklaren door de hogere oxidatiepotentiaal van de oxidant in de CZV-bepaling (dichromaat), die indicatief is voor Fenton's Reagens. Door de relatief lage oxidatiepotentiaal van permanganaat valt de matrixbehoefte lager uit omdat er minder (snel) natuurlijk aanwezige reactieve bestanddelen in het sediment geoxideerd worden.

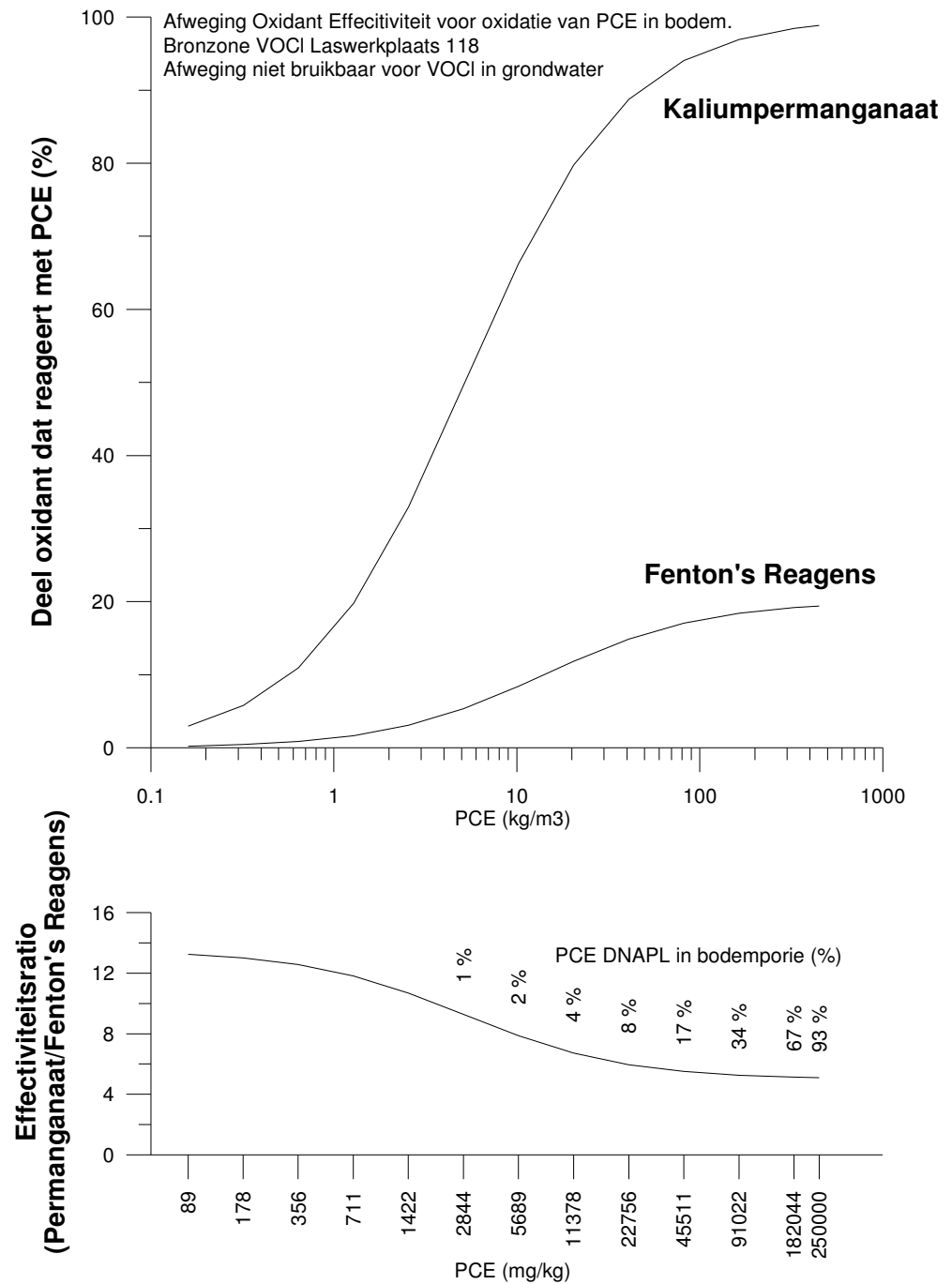
TRC is over het algemeen hoger dan de gemeten matrixbehoefte voor CZV en kaliumpermanganaat. Hoewel de TRC een redelijke bovengrens vormt voor de gemeten oxidantverbruikwaarden, valt op dat er geen duidelijk relatie is tussen TRC en het gemeten permanganaatverbruik en CZV. Dit geeft aan dat het schatten van oxidantverbruik op basis van organisch-koolstof- en zwavelgehalten onbetrouwbaar is. De TRC-waardes voor twee kleimonsters die lager zijn dan de CZV geven mogelijk aan dat hier naast gereduceerde zwavelverbindingen en organische stof ook nog andere gereduceerde bestanddelen aanwezig zijn, zoals bv. Sideriet (FeCO_3) of het kleimineraal Fe(II)-glaucaniet.

Het maximaal aangetoonde verschil in matrixbehoefte voor kaliumpermanganaat tussen de monsters bedraagt een factor 2. Bij de CZV-bepalingen is dat een factor 4,5. In de kleimonsters worden over het algemeen hogere waardes voor de matrixbehoefte aangetoond dan in de zandmonsters. TRC is in de kleilaag lager dan in de zandlaag. Voor twee van de kleimonsters is de TRC lager dan de matrixbehoefte op basis van de

testen met kaliumpermanganaat en/of dichromaat (CZV-bepaling). Mogelijk wordt de natuurlijke oxidantbehoefte in deze lagen voor een belangrijk deel bepaald door andere componenten dan zwavel en organische koolstof, zoals ijzer. In de monsters van de zandlaag varieert de matrixbehoefte voor kaliumpermanganaat en de CZV met maximaal een factor 2/2,7. Ook binnen dit pakket is dus sprake van een heterogene matrixbehoefte. De verwachting is dan ook dat de eventueel aanwezige leemlaag van de Eemformatie, op basis van verwachte organisch stofgehalten, een hogere matrixbehoefte zal hebben. Tijdens het vooronderzoek is er echter geen leem uit de Eemlaag aangetroffen en kon de matrixbehoefte van deze laag niet worden onderzocht.

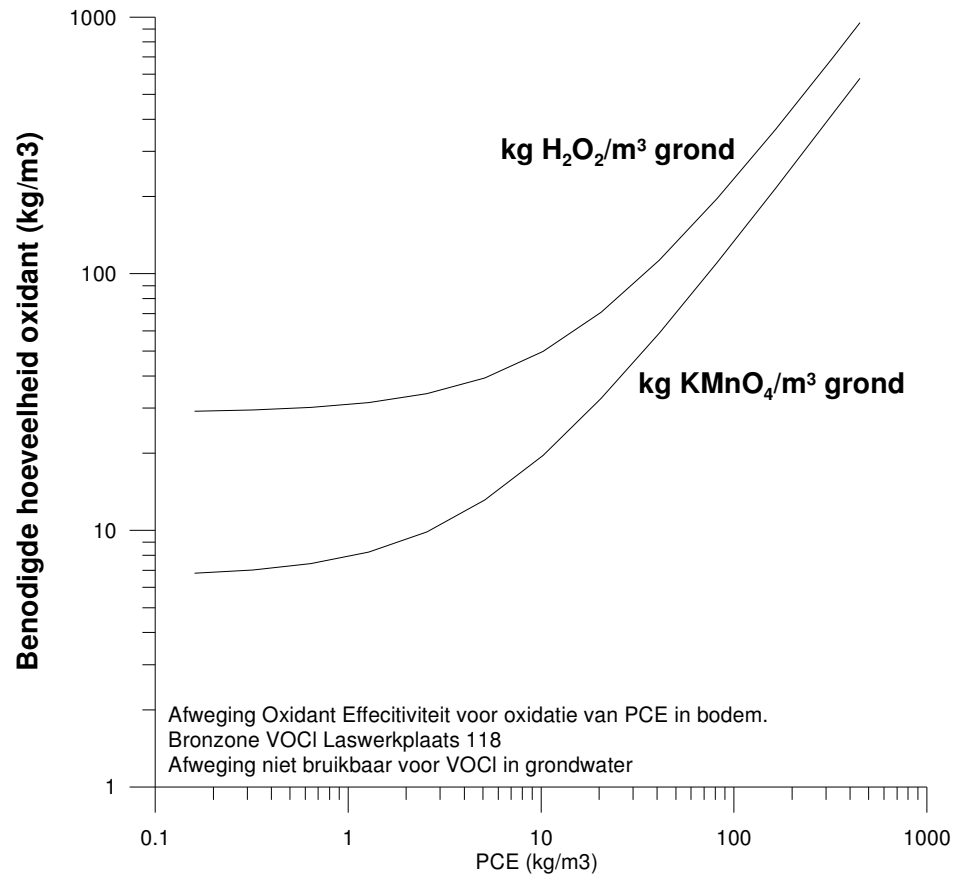
De gemeten matrixbehoefte van de bodem is vergeleken met de oxidantbehoefte van het grondwater. De oxidantbehoefte van het grondwater wordt grotendeels bepaald wordt door het gehalte aan DOC waar VOCl concentraties tot 20% aan bijdragen. In vergelijking tot de oxidantbehoefte van de bodem kan de natuurlijke oxidantbehoefte van grondwater verwaarloosd worden.

Op basis van matrixbehoefte en verontreinigingsgraad kan een schatting gemaakt worden van de kosten van ISCO van VOCl met Fenton's en kaliumpermanganaat. Hierbij zijn diverse factoren van belang. De matrixbehoefte voor kaliumpermanganaat is lager dan voor Fenton's Reagens. Het belang van de matrixbehoefte hangt af van verontreinigingsgraad van de bodem. Verder is de stabiliteit van peroxide in Fenton's Reagens lager dan die van kaliumpermanganaat en er moet rekening mee worden gehouden dat 10 tot 20 % van de peroxide daadwerkelijk meedoet aan de reacties (SKB Cahier "ISCO", 2007). Bij een uitwerking van deze factoren voor deze locatie (Figuur 9) blijkt dat de toepassing van permanganaat verreweg het efficiëntst is in vergelijking tot Fenton's Reagens. Het grootste deel van deze oxidant wordt gebruikt om de verontreiniging in de grond te oxideren. Vooral bij een lage verontreinigingsgraad presteert Fenton's Reagens relatief slecht.



Figuur 9: Afweging tussen effectiviteit van de oxidanten kaliumpermanganaat en Fenton's Reagens op gewichtsbasis oxidant (KMnO_4 voor kaliumpermanganaat, H_2O_2 voor Fenton's Reagens) op basis van locatieafhankelijke eigenschappen van de bodem. Bovenste grafiek geeft het percentage aan van de oxidant die daadwerkelijk reageert met PER (PCE). Voor het instabiele Fenton's Reagens is een bovengrens van 20% gehanteerd. Aanname bij deze afweging is dat de verontreiniging homogeen in de bodem verdeeld is. PER is als voorbeeldverontreiniging genomen.

In Figuur 10 is weergegeven hoeveel oxidant benodigd is om de verontreiniging met PER af te breken. Bij de berekening is rekening gehouden met eerder genoemde effectiviteitsparameters. Als de kostprijs op gewichtsbasis van de twee oxidanten (KMnO_4 voor kaliumpermanganaat, H_2O_2 voor Fenton's Reagens) bekend is, kan worden berekend welke oxidant het meest kosteneffectief is.



Figuur 10: De benodigde hoeveelheid kaliumpermanganaat of peroxide voor de oxidatie van PER in de grond. Bij de berekening is rekening gehouden met de effectiviteit van de twee oxidanten zoals bepaald voor de locatie.

6.4 Verificatie optreden VOCl afbraak

Tijdens alle vier de monitoringsrondes na injectie met Fenton's Reagens of kaliumpermanganaat zijn in het grondwater binnen de verwachte invloedsstraal van de injecties en daarbuiten zowel verhogingen als verlagingen van de concentratie PER en TRI aangetoond. Er is geen eenduidige trend waargenomen die duidt op een afname van de VOCl-concentraties door injectie van Fenton's of permanganaat. De resultaten van de isotopenanalyses duiden niet op afbraak van PER of TRI. De isotoopwaarden van PER en TRI geven aan dat de veranderingen van enkele promillen in $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ isotoopverhouding binnen de variatie van de nulmeting vallen. Bij afbraak wordt een toename van tientallen promillen verwacht. Hiermee bevestigen de isotoopwaarden de conclusie dat in het grondwater ter plaatse van de peilbuizen geen VOCl-afbraak aangetoond kan worden. Waarschijnlijk worden de waargenomen variaties in de

concentraties PER en TRI dus veroorzaakt door het bemonsteren van verschillende stroombanen uit de pluim. Deze verschuivingen kunnen plaatsvinden door het wegdrukken van verontreinigd grondwater als gevolg van de injecties of door een wisselende door lokale onttrekkingen of natuurlijke variatie. Dit leidt tot variaties in verontreinigingsgraad op een peilbuislocatie.

Hoewel VOCl-afbraak niet aangetoond kon worden in de peilbuizen, is het bekend dat Fenton's en kaliumpermanganaat VOCl oxideren en het is zeer aannemelijk dat dit als gevolg van de injecties tijdens deze veldtest plaatsvindt. De afbraak van VOCl door permanganaat wordt onder andere aangetoond in Hood et al. (2000), Huang et al.(2001), Schnarr et al.(1998) en Yan en Schwartz (1999). De effecten van de oxidatie van PER, TRI of CIS worden echter niet aangetoond ter plaatse van de monitoringspeilbuizen.

6.4.1 *Geïnjecteerde hoeveelheden Fenton's en kaliumpermanganaat in relatie tot matrixbehoefte*

Mogelijk heeft geen afbraak van PER en TRI plaatsgevonden omdat de hoeveelheid geïnjecteerde oxidator onvoldoende is in relatie tot de matrixbehoefte. In Tabel 6 en Tabel 7 zijn de resultaten opgenomen van de omrekening van dosering van kaliumpermanganaat naar de hoeveelheid die de bodem per kubieke meter ontvangt. Uitgangspunt hierbij is dat het porievolume van de bodem 33% bedraagt.

Tabel 6: Dosering Fenton's Reagens tijdens injectie. Tijdens de eerste ronde is H₂O₂ van 3,5 % gebruikt, tijdens ronde 4 is 7-10% gebruikt.

Ronde	Datum	Injectiefilter	Oplossing					Bodem H ₂ O ₂ (kg/m ³)
			FeSO ₄ (m ³)	Dosering H ₂ O ₂ (kg)	H ₂ O ₂ (m ³)	Water (m ³)	Totaal (m ³)	
1	26-4-2007	FR1-ondiep	1.3	24.5	0.7	0.1	2	4.1
1	27-4-2007	FR2-diep	1.3	31.2	0.8	0.1	2.2	4.7
1	1-5-2007	FR1-diep	1.3	24.5	0.7	0.1	2	4.1
1	1-5-2007	FR2-ondiep	1.3	24.5	0.7	0.1	2	4.1
1	2-5-2007	FR1-midden	1.2	24.5	0.7	0.1	1.9	4.3
1	2-5-2007	FR2-midden	1.2	24.5	0.7	0.1	1.9	4.3
4	29-5-2007	FR1-ondiep	3	0	0	0.2	3.2	0
4	29-5-2007	FR1-ondiep	0	351	4.7	0.2	4.9	23.95
4	31-5-2007	FR1-diep	0	367	3.3	0.2	3.5	34.64
4	31-5-2007	FR2-diep	0	136	1.2	0.2	1.4	32.33

Tabel 7: Dosering kaliumpermanganaat tijdens injectie.

Ronde	Datum	Injectiefilter	Oplossing				Bodem KMnO ₄ (kg/m ³)
			Dosering KMnO ₄ (kg)	KMnO ₄ (m ³)	Water (m ³)	Totaal (m ³)	
2	7-5-2007	KP3-diep	24.8	0.5	0.1	0.6	13.75
2	7-5-2007	KP4-ondiep	24.8	0.5	0.1	0.6	13.75
2	8-5-2007	KP3-ondiep	24.8	0.5	0.5	1	8.25
2	8-5-2007	KP4-diep	24.8	0.5	0.5	1	8.25
2	10-5-2007	KP3-midden	24.8	0.5	0.5	1	8.25
2	10-5-2007	KP4-midden	24.8	0.5	0.5	1	8.25
3	21-5-2007	KP3-diep	74.3	1.5	1.1	2.6	9.52
3	22-5-2007	KP3-ondiep	74.3	1.5	1.1	2.6	9.52
3	23-5-2007	KP3-midden	74.3	1.5	1.1	2.6	9.52

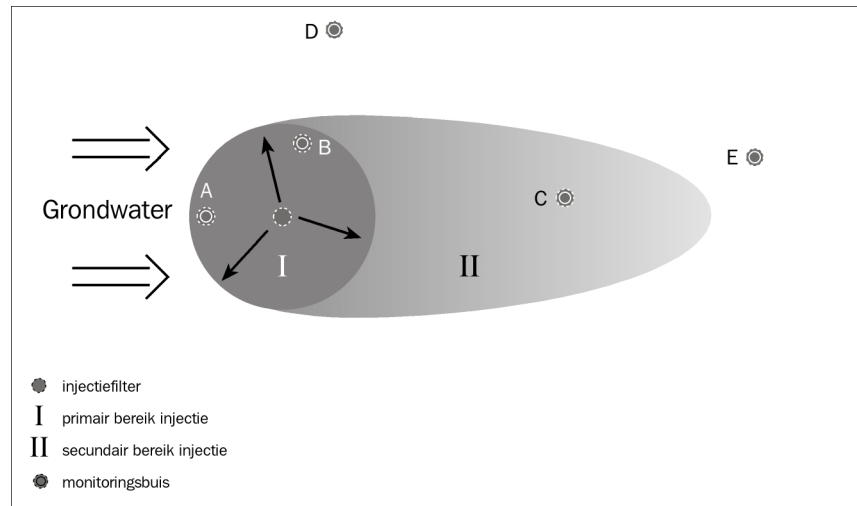
De dosering van permanganaat is steeds hoger dan de matrixbehoefte van de bodem (5,13-7,01 kg/m³ bij 10 mg/l-kaliumpermanganaat). Dit betekent dat in het geïnjecteerde volume voldoende overmaat aan permanganaat aanwezig was om de VOCl (deels) te oxideren. Dit primaire volume met een overmaat aan permanganaat zou zich secundair kunnen verspreiden in de grondwaterstromingsrichting om zodoende verder te reageren met de matrixbehoefte van de bodem of VOCl.

De aanvankelijke dosering van waterstofperoxide was te laag om de matrixbehoefte (> 4,7 kg/m³ met uitzondering van het monster van FR2 uit het traject 7,5-8,5 m –mv) in het primaire volume te oxideren. Bij een herhaalde injectie wordt de matrixbehoefte van dit volume bodem wel overtroffen. De verhoogde dosering van de laatste peroxide-injectie was wel ruim voldoende om met 1 injectie de matrixbehoefte in het primaire volume te overtreffen.

6.4.2 Fysieke invloedsstraal injectie Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat

Er is geen afbraak aangetoond omdat de injectievloeistof het grondwater ter plaatse van de monitoringspeilbuizen niet bereikt heeft. In het ontwerp van de sanering is er van uitgegaan dat de injectievloeistof een bodemvolume beïnvloedt dat de vorm van een cilinder heeft en een volume van 150 m³.

Op basis van de geïnjecteerde volumes en de aanname dat de bodem een porievolume heeft van 30%, is berekend hoe groot het bodemvolume is dat beïnvloed wordt door de injectievloeistof indien deze zich verspreid in de vorm van een cilinder en van een bol (zie Tabel 8). Na injectie vindt secundair transport van het geïnjecteerde volume plaats onder invloed van grondwaterstroming (Figuur 11).



Figuur 11: Monitoringspeilbuizen A en B liggen binnen het primaire bereik (I) van de injectie met oxidant dat afhankelijk is van het geïnjecteerde volume. Het secundaire bereik (II) wordt bepaald door de grondwaterstroming die ervoor zorgt dat het geïnjecteerde volume zich richting peilbuis C verplaatst. De monitoringspeilbuizen D en E bevinden zich respectievelijk te ver buiten het secundaire bereik en buiten de stroombaan van het secundaire bereik van de injectie. In deze peilbuizen kan geen afbraak van VOCl als gevolg van de injectie met oxidanten worden aangetoond.

De injectiegegevens in Tabel 8 geven aan dat de geïnjecteerde volumes onvoldoende zijn om primair de invloedstraal van 3 meter en meer in de richting van de peilbuizen te overbruggen. Als er een overmaat aan oxidant aanwezig is, zal deze zich vervolgens secundair verspreiden in de grondwaterstromingsrichting. Dit betekent dat, deze oxidantvracht en geassocieerde reacties dan alleen in een peilbuis kunnen worden waargenomen als de peilbuis stroomafwaarts van het injectiepunt ligt (zie Figuur 11).

Tabel 8: Relatie tussen geïnjecteerd volume aan oplossing en invloedstraal in de bodem. Voor de beschouwing zijn 2 vormen gekozen. "Bol" geeft aan wat de minimaal te verwachten straal is als de geïnjecteerde oplossing zich gelijk in alle richtingen (isotroop) verplaatst. Voor de geometrie "Cilinder" zijn de lengte van het injectiefilter en de verticale invloedssfeer van de oorspronkelijke dimensionering gekozen als hoogte van de cilinder.

Maximale volumes en bereik van de injecties tijdens de veldtest					
(ronde 1) 2,2	2200	6,6	1,2	1,4	0,7
(ronde 2) 1	1000	3	0,9	1,0	0,5
(ronde 3) 2,6	2600	7,8	1,2	1,6	0,8
(ronde 4) 4,9	4900	14,7	1,5	2,2	1,1
Voorbeelden van primaire invloedstraal in relatie tot geïnjecteerd volume					
Volume			Primaire Invloedstraal Bodem (m)		
Injectie (m3)	Injectie (L)	Bodem (m3)	Bol	Cilinder (h: 1 m)	Cilinder (h: 4 m)
0,5	500	1,5	0,7	0,7	0,3
2	2000	6	1,1	1,4	0,7
5	5000	15	1,5	2,2	1,1
10	10000	30	1,9	3,1	1,5
13	13000	40	2,1	3,5	1,8
50	50000	150	3,3	6,9	3,5
60	60000	180	3,5	7,6	3,8

7 Conclusies en aanbevelingen

Aan de basis van het in dit HIP-rapport beschreven onderzoek lagen drie kennisvragen omtrent de toepassing en optimalisatie van ISCO. Op deze vragen zal in detail worden ingegaan in de volgende paragrafen.

7.1 **Hoe beïnvloedt de natuurlijke (geo)chemische samenstelling en heterogeniteit van bodem en grondwater de Natuurlijke Oxidant Behoefte (NOD) en de effectiviteit van de permanganaat en Fenton's toepassing?**

Op basis van de gemeten gehalten organische koolstof en zwavel in de bodem kan een schatting gemaakt worden van de Totale Reductie Capaciteit (TRC). Deze bleek over het algemeen minstens twee maal hoger dan de NOD van de bodem zoals bepaald tijdens oxidatietesten. Dit geeft aan dat tijdens de chemische oxidatie niet al het natuurlijk in de bodem aanwezige organische materiaal en sulfide reageert met de oxidanten. Tevens blijkt de mate waarin dit gebeurt af te hangen van het type oxidant. Tijdens de oxidatietesten bleek verder dat de NOD van de bodem gemiddeld de helft kleiner is voor kaliumpermanganaat dan voor Fenton's Reagens. Dit geeft aan dat kaliumpermanganaat een efficiëntere oxidant voor VOCl is dan Fenton's Reagens aangezien er minder oxidant aan nevenreacties met de bodem verloren gaat. De NOD van de verschillende bodemonsters verschilt tot maximaal een factor 10. In de kleimonsters worden hogere NOD waarden aangetoond dan in de zandmonsters. Waarschijnlijk wordt de natuurlijke oxidantbehoefte in de klei voor een belangrijk deel bepaald door andere componenten dan zwavel en organische koolstof, zoals ijzer. Ook binnen het zandpakket en binnen de kleilagen is sprake van een heterogene matrixbehoefte. Met afnemende verontreinigingsgraad van de bodem zal de efficiëntie van ISCO verminderen door de relatief grotere rol van oxidantconsumptie door NOD en zal de significantie van verschillen in NOD door bodemheterogeniteit en oxidantkeuze toenemen. Het natuurlijke oxidantenverbruik door het grondwater bleek verwaarloosbaar ten opzichte van die van de bodem.

7.2 **Hoe kan een afweging gemaakt worden tussen de toepassing van permanganaat en de toepassing van Fenton's reagens ter optimalisatie van de effectiviteit van de ISCO-sanering?**

Het verschil in effectiviteit tussen de ISCO toepassingen Fenton's Reagens en permanganaat wordt in de eerste plaats bepaald door de instabiliteit van de waterstofperoxide in Fenton's Reagens. Waterstofperoxide valt snel uiteen in water en zuurstof, waarmee oxidatieve kracht om VOCl's af te breken verloren gaat. Naar mate de verontreinigingsgraad van de bodem kleiner wordt, wordt het verschil tussen de NOD voor permanganaat en Fenton's Reagens belangrijker. Deze factoren zijn in deze rapportage nader uitgewerkt. Gezamenlijk leiden deze factoren er toe dat permanganaat een efficiëntere oxidant voor VOCl's is over de gehele range aan verontreinigingsgraden, maar vooral bij lage verontreinigingsgraad. Afhankelijk van het kostprijsverschil tussen de oxidanten, kan boven een bepaalde verontreinigingsgraad gekozen worden voor Fenton's op basis van kosteneffectiviteit.

7.3 **Kan de saneringsaanpak worden geoptimaliseerd middels een gescheiden aanpak van de verontreiniging in de bron en pluim?**

De efficiëntie van ISCO op een grondverontreiniging in de bron hangt vooral af van de verontreinigingsgraad van de bodem ten opzichte van de NOD van de bodem voor een bepaalde oxidant. Naarmate de verontreinigingsgraad hoger is wordt er meer van de geïnjecteerde oxidant gebruikt om de verontreiniging af te breken. De grondsanering kan dus geoptimaliseerd worden door onnodige blootstelling van oxidanten aan de bodem te minimaliseren door de oxidant zo dichtmogelijk bij de kern van de verontreiniging te injecteren.

Bij het saneren van de pluim wordt door het injecteren van een volume oxidantoplossing het verontreinigd grondwater hoofdzakelijk weggedrukt. De reactie tussen het verontreinigen in het grondwater en de oxidanten vindt plaats aan het grensvlak tussen het geïnjecteerde volume en het verontreinigde grondwater. Een groot deel van de oxidantoplossing komt bij injectie niet in contact met de verontreiniging. Tegelijkertijd is de oxidantbehoefte van het grondwater laag ten opzichte van de bodem waar het doorstroomt. Daardoor is het natuurlijke oxidantverbruik door de bodem ten opzichte van de hoeveelheid oxidant die reageert met de verontreiniging in het grondwater relatief hoog. De effectiviteit van ISCO in de pluim kan dan ook vooral verbeterd worden door het vergroten van het grensvlak tussen geïnjecteerd volume en verontreinigd grondwater. Dit kan bijvoorbeeld door het injecteren van kleinere (en meer) volumes. Voor het wezenlijke verschil in de wijze van optimalisatie voor bron en pluimsaneringen biedt een gescheiden aanpak de beste oplossing.

7.4 **Aanbevelingen**

Tijdens de injectierondes werd er geen VOCl afbraak aangetoond. Dit was niet te wijten aan oxidantverlies door NOD van de bodem, maar door injectievolumes die te klein waren om de afstand tot de monitoringspeilbuizen te overbruggen. Ter verbetering van de monitoring adviseren wij de afstand van de monitoringspeilbuizen en de geïnjecteerde volumes op elkaar af te stemmen door monitoring op kortere afstand van de injectiefilters uit te voeren of het volume van de injecties te vergroten.

Met een beter inzicht in de richting en snelheid van de grondwaterstroming kan het de effectiviteit van de secundaire verspreiding van geïnjecteerde volumes beter bepaald worden. Ook is deze informatie noodzakelijk om de ISCO sanering van de pluim te kunnen optimaliseren. Door actief beheer van het grondwater kunnen de richting en snelheid van het grondwater eenvoudig gecontroleerd worden.

Op basis van de resultaten van het HIP-onderzoek, zoals omschreven in de beantwoording van de kennisvragen, adviseren wij de verontreiniging van het grondwater in de pluim te saneren door middel van een reactieve zone, dwars op de grondwaterstromingsrichting, waarin kleine volumes aan oxidantoplossing worden geïnjecteerd. Op deze wijze wordt het contact tussen oxidantoplossing en verontreiniging in het grondwater gemaximaliseerd. Door de instabiliteit van Fenton's Reagens in vergelijking tot permanganaat, is deze laatste oxidant geschikter voor passieve verspreiding.

Voor de resterende grondverontreiniging in de kernzone kan op basis van de resterende VOCl-concentraties een afweging gemaakt worden voor het type oxidant. Afhankelijk

van de variatie in concentraties en de kostprijs voor de oxidant kan de meest (kosten)efficiënte aanpak geformuleerd worden. Hierbij moet worden opgemerkt dat deze aanbevelingen gebaseerd worden op de bepalingen in het veldtestgebied. Een verbeterde afweging kan gemaakt worden op basis van de lithologische situatie en de resterende verontreinigingsgraad in het kerngebied .

8 Literatuurlijst

Hartog, N., Griffioen, J., Van der Weijden, C.H., 2002. Distribution and reactivity of O₂-reducing components in sediments from a layered aquifer. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, no. 11, p. 2338-2344.

Hood, E.D., Thomson, N.R., Grossi, D. and Farquhar, G.J., 2000. Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate. *Chemosphere*, 40(12): 1383-1388.

Huang, K.C., Hoag, G.E., Chheda, P., Woody, B.A. and Dobbs, G.M., 2001. Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3): 155-169.

Hunkeler, D., R. Aravena, B.L. Parker, J.A. Cherry, and X. Diao, 2003. Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, no. 4, p. 798-804.

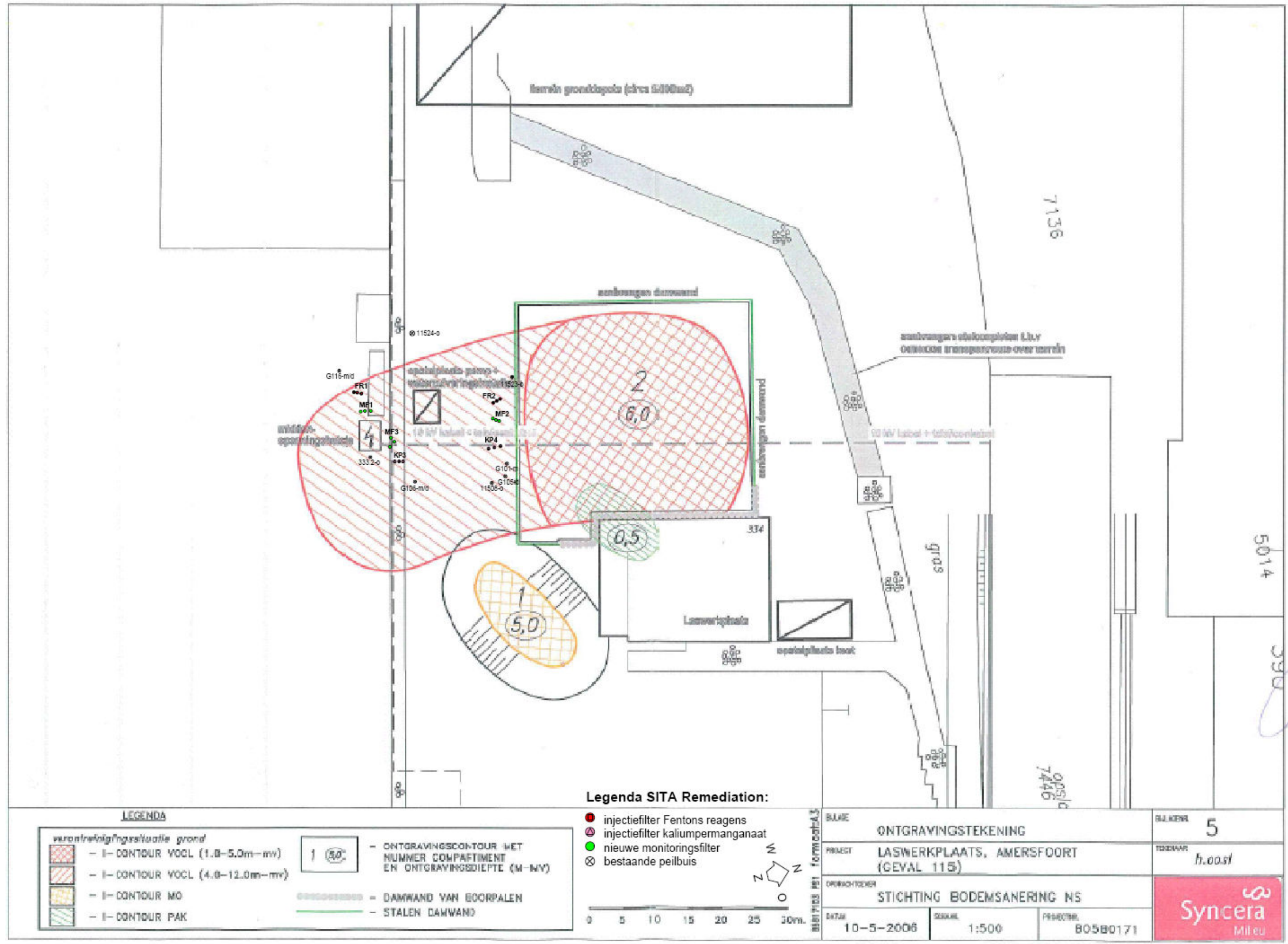
Schnarr, M. et al., 1998. Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29(3): 205-224.

Waldemer, R.H. and Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 1055-1061.

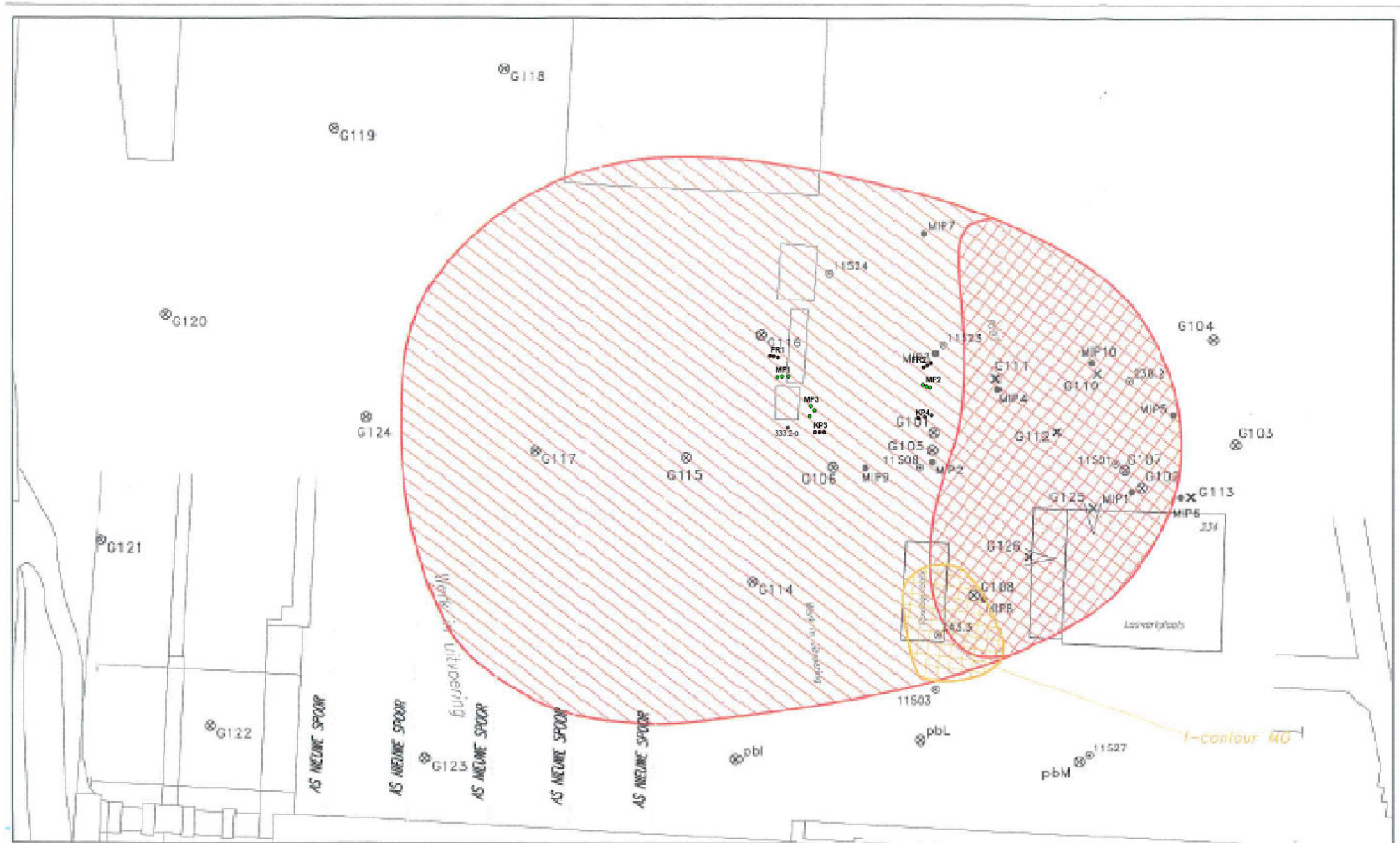
Yan, Y.E. and Schwartz, F.W., 1999. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(3-4): 343-365.

A Verontreingscontouren VOCl

A.1 Verontreinigingscontour grond



A.2 Verontreinigingscontour grondwater

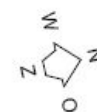


LEGENDA

bodemonderzoek		verontreinigingssituatie grondwater	
X⊗	- boring	[Red hatched]	- I-CONTOUR VOCL (4.0-10.0m-nv)
X∇	- schuine boring naar bebouwing	[Yellow hatched]	- I-CONTOUR MO
⊗	- peilbuis		
●	- sondering		

Legenda SITA Remediation:

- injectiefilter Fentons reagens
- ⊗ injectiefilter kaliumpermanganaat
- nieuwe monitoringsfilter
- ⊗ bestaande peilbuis



BOBIBID3 ES1 format: A3	BLAD:	VERONTREINIGINGSSITUATIE IN GRONDWATER	BLADNR:	4	
	PROJECT:	PVA LASWERKPLAATS, AMERSFOORT (GEVAL 115)			
	OPDRACHTGEVER:	STICHTING BODEMSANERING NS			
	DATEM:	1-3-2006	SCHALE:	1:500	PROJECTNR:



B Gegevens injecties Fenton's Reagens en kaliumpermanganaat

Fenton's injectie

Injectieronde vooronderzoek	Datum	H2O2 / FeSO4	Geinjecteerd op	Volume totaal m3	Dosering H2O2	Volume H2O2 (3,5-7,0-10%) m3	Dosering FeSO4	Volume FeSO4 (2,0-4,0%) m3	Volume water m3
		%			(35%) kg		(20%) kg		
1	26-4-2007	3,5 / 2,0	FR1-ondiep	2,0	71	0,7	146	1,3	0,1
	27-4-2007	3,5 / 2,0	FR2-diep	2,2	89	0,8	146	1,3	0,1
	1-5-2007	3,5 / 2,0	FR1-diep	2,0	71	0,7	146	1,3	0,1
	1-5-2007	3,5 / 2,0	FR2-ondiep	2,0	71	0,7	146	1,3	0,1
	2-5-2007	3,5 / 2,0	FR1-midden	1,9	71	0,7	136	1,2	0,1
	2-5-2007	3,5 / 2,0	FR2-midden	1,9	71	0,7	136	1,2	0,1
Totaal ronde 1				12	446	4,2	854	7,3	0,6
4	29-5-2007	nvt / 4,0	FR1-ondiep	3,2	0,0	0,0	699	3,0	0,2
	30-5-2007	7,0 / nvt	FR1-ondiep	4,8	1.002	4,7	0,0	0,0	0,2
	31-5-2007	10,0 / nvt	FR1-diep	3,5	1.048	3,3	0,0	0,0	0,2
	31-5-2007	10,0 / nvt	FR2-diep	1,4	388	1,2	0,0	0,0	0,2
Totaal ronde 4				13	2.437	9,2	699	3,0	0,7
Totaal injectieronde 1+4				25	2.883	13	1.553	10	1,3

Injectiefilter vooronderzoek	Datum	H2O2 / FeSO4	Volume totaal m3	Dosering H2O2	Volume H2O2 (3,5-7,0-10%) m3	Dosering FeSO4	Volume FeSO4 (2,0-4,0%) m3	Volume water m3	
		%		(35%) kg		(20%) kg			
FR1-ondiep	26-4-2007, 29-5-2007, 30-5-2007	3,5-7,0 / 2,0-4,0	10	1.073	5,3	845	4,3	0,4	
FR1-midden	2-6-2007	3,5 / 2,0	1,9	71	0,7	136	1,2	0,1	
FR1-diep	1-5-2007, 31-5-2007	3,5-10,0 / 2,0	5,5	1.119	4,0	146	1,3	0,3	
Totaal FR1				17	2.263	10	1.126	6,7	0,8
FR2-ondiep	1-5-2007	3,5 / 2,0	2,0	71	0,7	146	1,3	0,1	
FR2-midden	2-5-2007	7,0 / 2,0	1,9	71	0,7	136	1,2	0,1	
FR2-diep	27-4-2007, 31-5-2007	10,0 / 2,0	3,6	477	2,0	146	1,3	0,3	
Totaal FR2				7,5	620	3,4	427	3,7	0,5
Totaal injectiefilter FR1+FR2				25	2.883	13	1.553	10	1,3

(Injectiegegevens van SITA)

Vervolg bijlage B: Injecties Fenton's Reagens en kalimpermanganaat

Kaliumpermanganaat injectie

Injectieronde	Datum	Oxidant	Geinjecteerd op filter	Dosering KMnO4	Volume totaal	Volume KMnO4	Volume water
				kg	m3	m3	m3
2	7-5-2007	KMnO4	KP3-diep	25	0,6	0,5	0,1
	7-5-2007	KMnO4	KP4-ondiep	25	0,6	0,5	0,1
	8-5-2007	KMnO4	KP3-ondiep	25	1,0	0,5	0,5
	8-5-2007	KMnO4	KP4-diep	25	1,0	0,5	0,5
	10-5-2007	KMnO4	KP3-midden	25	1,0	0,5	0,5
	10-5-2007	KMnO4	KP4-midden	25	1,0	0,5	0,5
Totaal ronde 2				149	5,2	3,0	2,2
3	21-5-2007	KMnO4	KP3-diep	74	2,6	1,5	1,1
					0,1		0,1
	22-5-2007	KMnO4	KP3-ondiep	74	2,6	1,5	1,1
					0,1		0,1
	23-5-2007	KMnO4	KP3-midden	74	2,6	1,5	1,1
					0,1		0,1
Totaal ronde 3				223	8,0	4,5	3,6
Totaal injectieronde 2+3				371	13	7,5	5,8

Filter	Datum	Oxidant	Dosering KMnO4	Volume totaal	Volume KMnO4	Volume water
			kg	m3	m3	m3
KP3-ondiep	8-5-2007, 22-5-2007	KMnO4	99	3,7	2,0	1,7
KP3-midden	10-5-2007, 23-5-2007	KMnO4	99	3,7	2,0	1,7
KP3-diep	7-5-2007, 21-5-2007	KMnO4	99	3,3	2,0	1,3
Totaal KP3				297	11	4,7
KP4-ondiep	7-5-2007	KMnO4	25	0,6	0,5	0,1
KP4-midden	10-5-2007	KMnO4	25	1,0	0,5	0,5
KP4-diep	8-5-2007	KMnO4	25	1,0	0,5	0,5
Totaal KP4				74	2,6	1,1
Totaal injectiefilter KP3+KP4				371	13	5,8

C Resultaten veldparameters

Tabel C1: zuurgraad grondwater (pH)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-o	4,76	4,61	4,61	4,57	4,66
MF1-m	4,60	4,62	4,18	3,60	3,40
MF1-d	4,50	4,45	4,48	4,35	4,46
MF2-o	4,79	4,37	4,90	4,82	4,86
MF2-m	4,28	4,65	4,32	4,24	4,38
MF2-d	4,47	4,83	4,48	4,44	4,25
MF3-o	5,01	4,97	4,90	4,88	4,94
MF3-m	5,07	5,10	5,07	4,97	5,00
MF3-d	4,59	4,58	4,60	4,49	4,53
G101-m	4,37	4,24	4,40	4,31	4,30
G105-d	4,22	4,11	4,26	4,26	4,25
G106-d	5,55	4,30	5,39	5,24	5,34
G116-d	5,26	5,24	5,25	5,04	5,09
11523-o	5,04	5,57	5,61	5,54	5,57

Tabel C2: redoxpotentiaal Eh grondwater (mV)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-o	234	254	278	323	371
MF1-m	259	254	268	330	376
MF1-d	274	267	320	319	364
MF2-o	227	278	275	301	299
MF2-m	303	255	309	340	349
MF2-d	298	254	321	345	347
MF3-o	258	234	272	270	294
MF3-m	228	169	208	227	232
MF3-d	278	243	295	305	341
G101-m	303	280	327	362	368
G105-d	349	248	353	367	384
G106-d	211	226	194	266	228
G116-d	173	205	207	272	247
11523-o	244	200	275	287	278

Vervolg bijlage C: Resultaten veldparameters

Tabel C3: temperatuur grondwater (°C)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-o	12,2	13,1	12,6	12,7	13,5
MF1-m	12,8	12,2	12,2	12,6	12,7
MF1-d	12,5	12,4	12,4	12,7	12,7
MF2-o	13,1	13,1	12,8	13,2	13,2
MF2-m	14,2	12,2	12,8	13,8	15,3
MF2-d	13,6	12,2	12,5	13,7	14,2
MF3-o	13,2	12,3	12,2	13,1	12,8
MF3-m	13,2	12,8	12,4	13,2	13,4
MF3-d	13,4	12,2	12,7	13,6	13,0
G101-m	14,0	12,4	12,7	13,4	14,0
G105-d	13,5	12,8	12,9	13,6	13,3
G106-d	13,9	13,1	12,9	13,2	13,6
G116-d	13,0	12,8	13,0	12,9	13,8
11523-o	13,6	12,7	12,3	13,8	14,2

Tabel C4: elektrische geleidbaarheid EC (mS/cm)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-o	158	160	169	133	115
MF1-m	193	186	625	920	1110
MF1-d	195	194	197	220	242
MF2-o	114	225	105	79	68
MF2-m	210	304	214	196	224
MF2-d	297	117	297	267	172
MF3-o	198	203	196	173	150
MF3-m	176	225	228	210	179
MF3-d	234	240	238	209	173
G101-m	144	142	144	111	103
G105-d	205	209	197	172	143
G106-d	195	203	204	188	166
G116-d	221	182	182	157	127
11523-o	157	204	205	192	151

D Monitoring VOCl in grond en grondwater

Grond

Tabel D1: gehalte PER in grond ter plaatse van het pilotgebied (nulsituatie 23 april 2007)

monster	boring	traject (m – mv)	grondsoort	PER (mg/kg ds)	DNAPL ^① ja/nee
..TNO.3	FR1	7,5-8,0	zand	<0,10	-
..TNO.4		14,5-15,0	zand	<0,10	-
..TNO.5	KP3	7,5-8,0	zand	0,39	nee
..TNO.6		14,5-15,0	zand	<0,10	-
..TNO.8	KP4	14,5-15,0	zand	<0,10	-
..TNO.9		8,6-9,0	klei	0,20	nee
..TNO.10	FR2	7,5-8,0	zand	<0,10	-
..TNO.11 ^②		14,5-15,0	klei	<0,10	-
..TNO.12 ^③		14,5-15,0	klei	0,31	nee

① Dense Non-aqueous Phase Liquid

② onderste gedeelte steekbusmonster

③ bovenste gedeelte steekbusmonster

Grondwater

Tabel D1: concentratie Per in grondwater (µg/l)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-O	532	861	571	550	207
MF1-M	129	102	119	94	99
MF1-D	428	422	316	336	351
MF2-O	347	428	254	65	90
MF2-M	26	23	26	24	215
MF2-D	843	1135	1404	2700	3302
MF3-O	2950	2261	2615	4008	2701
MF3-M	604	647	680	607	532
MF3-D	12	15	12	14	13
G101-M	55	46	28	21	6
G105-D	35	23	13	13	26
G106-D	382	608	752	752	735
G116-D	68	74	79	74	71
11523-O	67	89	88	74	104

<<: lager dan detectielimiet

Vervolg bijlage D: Monitoring VOCl in grond en grondwater

Tabel D3: concentratie TRi in grondwater (µg/l)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-O	594	710	514	480	164
MF1-M	8	6	8	6	10
MF1-D	<<	<<	5	7	10
MF2-O	<<	<<	<<	<<	<<
MF2-M	<<	<<	<<	<<	20
MF2-D	71	105	139	245	335
MF3-O	337	323	337	344	357
MF3-M	18	14	16	12	9
MF3-D	<<	<<	<<	<<	<<
G101-M	15	13	9	<<	<<
G105-D	13	7	<<	<<	<<
G106-D	42	64	77	82	94
G116-D	97	111	116	106	114
11523-O	93	74	77	67	93

<<: lager dan detectielimiet

Tabel D4: concentratie CIS in grondwater (µg/l)

peilbuis	23-4-2007	3-5-2007	9-5-2007	24-5-2007	1-6-2007
MF1-O	<<	<<	<<	<<	<<
MF1-M	<<	<<	<<	<<	<<
MF1-D	<<	<<	<<	<<	<<
MF2-O	<<	<<	<<	<<	<<
MF2-M	<<	<<	<<	<<	<<
MF2-D	<<	<<	<<	<<	<<
MF3-O	258	281	289	264	296
MF3-M	<<	<<	<<	<<	<<
MF3-D	<<	<<	<<	<<	<<
G101-M	<<	<<	<<	<<	<<
G105-D	<<	<<	<<	<<	<<
G106-D	22	30	35	39	46
G116-D	<<	<<	<<	<<	<<
11523-O	<<	<<	<<	<<	<<

<<: lager dan detectielimiet

E Matrixbehoefte grond en oxidantbehoefte grondwater

Grond

Tabel E1: resultaten 8 dagen test met KMnO_4

monster	boring	traject (m –mv)	verbruik KMnO_4 (10 gram/l)		verbruik KMnO_4 (20 gram/l)	
			mg/kg grond	meq/kg	mg/kg grond	meq/kg
..TNO.3	FR1	7,5-8,0	2848	54	2628	50
..TNO.4		14,5-15,0	3519	67	5098	97
..TNO.5	KP3	7,5-8,0	3676	70	3589	68
..TNO.6		14,5-15,0	3069	58	3009	57
..TNO.8	KP4	14,5-15,0	3305	63	3538	67
..TNO.9		8,6-9,0	3918	74	3977	76
..TNO.10	FR2	7,5-8,0	3370	64	3426	65
..TNO.11 ①		14,5-15,0	3698	70	3914	74
..TNO.12 ②		14,5-15,0	3926	75	5009	95

① onderste gedeelte steekbusmonster

② bovenste gedeelte steekbusmonster

Tabel E2: resultaten dichromaattest

monster	boring	traject (m –mv)	CZV	
			mg/kg grond	meq/kg
..TNO.3	FR1	7,5-8,0	1548	194
..TNO.4		14,5-15,0	1227	153
..TNO.5	KP3	7,5-8,0	1279	160
..TNO.6		14,5-15,0	1319	165
..TNO.8	KP4	14,5-15,0	1475	184
..TNO.9		8,6-9,0	2558	320
..TNO.10	FR2	7,5-8,0	566	71
..TNO.11 ①		14,5-15,0	1647	206
..TNO.12 ②		14,5-15,0	1885	236

① onderste gedeelte steekbusmonster

② bovenste gedeelte steekbusmonster

Vervolg bijlage E: Matrixbehoefte en oxidantbehoefte grondwater

Tabel E3: matrixbehoefte o.b.v. TOC en S

<i>monster</i>	<i>boring</i>	<i>traject</i> (<i>m –mv</i>)	<i>TOC</i> (%)	<i>S</i> (%)	<i>TRC</i> (<i>meq/kg</i>)
..TNO.3	FR1	7,5-8,0	0,125	0,006	429,493
..TNO.4		14,5-15,0	0,103	0,002	345,916
..TNO.5	KP3	7,5-8,0	0,116	0,026	444,299
..TNO.6		14,5-15,0	0,130	<DL	434,967
..TNO.8	KP4	14,5-15,0	0,074	<DL	246,427
..TNO.9		8,6-9,0	0,040	<DL	133,800
..TNO.10	FR2	7,5-8,0	0,064	0,005	223,246
..TNO.11 ^①		14,5-15,0	<DL	0,041	90,293
..TNO.12 ^②		14,5-15,0	0,092	0,004	314,835

① onderste gedeelte steekbusmonster

② bovenste gedeelte steekbusmonster

Tabel E4: oxidantbehoefte van grondwater

<i>peilbuis</i>	<i>CZV (mg/l)</i>	<i>KMnO4 (mg/l)</i>
11523-o	61,6	4,36
G101-m	24,3	1,91
G105-d	27,9	1,91
G106-d	25,8	1,81
G116-d	39,0	2,58
MF1-d	22,6	1,72
MF1-m	24,2	2,07
MF1-o	36,4	2,52
MF2-d	23,3	2,07
MF2-m	38,2	2,23
MF2-o	32,9	2,04
MF3-d	31,7	1,59
MF3-m	37,8	1,88
MF3-o	92,2	7,38

Tabel E5: Dissolved Organic Carbon in groundwater

<i>peilbuis</i>	<i>DOC (mg/l)</i>
11523-o	14,8
G101-m	1,7
G105-d	1,3
G106-d	1,7
G116-d	6,8
MF1-d	1,5
MF1-m	1,3
MF1-o	5,3
MF2-d	1,5
MF2-m	1,2
MF2-o	1,5
MF3-d	1,3
MF3-m	1,9
MF3-o	20,2

F Resultaten Isotopenbepaling

