

NOBIS 95-1-41
AFBRAAK VAN PER- EN
TRICHOORETHEEN ONDER SEQUENTIËLE
REDOXOMSTANDIGHEDEN

Fase 2: Aanvullende kolomexperimenten en
aërobe pilotproef

drs. A.A.M. Nipshagen (IWACO B.V.)
dr. J. Krooneman (Bioclear B.V.)
ing. A. Tuinstra (Oosterhof Holman Milieutechniek B.V.)
dr.ir. A.A.M. Langenhoff (TNO-MEP)

december 1999

Gouda, CUR/NOBIS

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van CUR/NOBIS.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Afbraak van per- en trichloor-etheen onder sequentiële redoxomstandigheden - Fase 2: Aanvullende kolomexperimenten en aërobe pilotproef", december 1999, CUR/NOBIS, Gouda."

Aansprakelijkheid

CUR/NOBIS en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en CUR/NOBIS sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens CUR/NOBIS en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of CUR/NOBIS.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Biodegradation of per- en trichloroethylene under influence of sequential reduction/oxidation conditions - Phase 2: Additional column experiments and aerobic pilot test", December 1999, CUR/NOBIS, Gouda, The Netherlands."

Liability

CUR/NOBIS and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and CUR/NOBIS hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of CUR/NOBIS and/or the contributors.

Titel rapport

Afbraak van per- en trichlooretheen
onder sequentiële redoxomstandigheden
Fase 2: Aanvullende kolomexperimenten
en aërobe pilotproef

CUR/NOBIS rapportnummer

95-1-41

Project rapportnummer

95-1-41 fase 2

Auteur(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
dr. J. Krooneman
ing. A. Tuinstra
dr.ir. A.A.M. Langenhoff

Aantal bladzijden

Rapport: 36
Bijlagen: 32

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Provincie Groningen (ing. G. Visscher, 050-3164042)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
Bioclear B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
Oosterhof Holman Milieutechniek B.V. (ing. T.J.M. Noordstrand, 0549-280123)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

In opdracht van NOBIS wordt een implementatieproject uitgevoerd inzake de afbraak van perchlooretheen (PER) en trichlooretheen (TRI) onder sequentiële redoxomstandigheden op de locatie Rademarkt te Groningen.

Dit rapport geeft een beschrijving van aanvullende kolomexperimenten en de resultaten van de pilotproef. De kolomexperimenten hebben aangetoond dat, door toevoeging van complexe elektronendonoren (compostextract of gistextract) en methanol, PER volledige is afgebroken. De omzetting met complexe elektronendonor en methanol is perspectiefvol. Nader optimalisatieonderzoek is nodig om een gecontroleerde/beheersbare omzetting van PER naar onschadelijke producten te bewerkstelligen.

Bij de pilotproef is Oxygen Release Compound (ORC) gebruikt als zuurstofbron voor de afbraak van VC. Het verwachte zuurstoffront en de afbraak van VC in de stromingsrichting van het pilotproefgebied is niet waargenomen. De zuurstofafgifte van ORC in de tijd is daarvoor te gering, in combinatie met een hoge reductiecapaciteit van grond en grondwater. De toepasbaarheid van ORC lijkt in de gegeven omstandigheden gering te zijn, tenzij grote hoeveelheden ORC (slurry) worden toegepast.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

aëroob, anaëroob, biologische afbraak,
bodemsanering, chloorethenen

Vrije trefwoorden:

complexe elektronendonor, kolom-
experimenten, pilotproef

Titel project

Afbraak van per- en trichlooretheen
onder sequentiële redoxomstandigheden
(050-5214247)

Projectleiding

IWACO B.V.
(drs. A.A.M. Nipshagen, 050-

Dit rapport is verkrijgbaar bij:
CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title

Biodegradation of per- en trichloroethylene under influence of sequential reduction/oxidation conditions
Phase 2: Additional column experiments and aerobic pilot test

CUR/NOBIS report number

95-1-41

Project report number

95-1-41 phase 2

Author(s)

drs. A.A.M. Nipshagen
dr. J. Krooneman
ing. A. Tuinstra
dr.ir. A.A.M. Langenhoff

Number of pages

Report: 36

Appendices: 32

Executive organisation(s) (Consortium)

Provincie Groningen (ing. G. Visscher, 050-3164042)
IWACO B.V. (drs. A.A.M. Nipshagen, 050-5214247)
TNO-MEP (dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, 055-5493380)
Bioclear B.V. (drs. S. Keuning, 050-5718455)
Oosterhof Holman Milieutechniek B.V. (ing. T.J.M. Noordstrand, 0549-280123)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

An implementation project is being carried out by order of NOBIS with regard to the decomposition of perchloroethylene (PER) and trichloroethylene (TRI) under sequential redox conditions on the Rademarkt in Groningen.

This report describes additional column experiments and the results of the pilot test.

The column experiments have shown that by adding complex electron donors (compost extract or yeast extract) and methanol PER is completely decomposed. The conversion using complex electron donors and methanol offers perspective. Further optimisation research is required to bring about a controlled/manageable conversion of PER into harmless products.

Oxygen Release Compound (ORC) was used in the pilot test as a source of oxygen for the VC decomposition. The expected oxygen front and VC decomposition in the direction of flow of the pilot test was not observed. The oxygen release of ORC over time was too small for that in combination with a high reduction capacity of ground and groundwater. The applicability of ORC seems to be limited in the conditions given unless large quantities of ORC(slurry) are applied.

Keywords**Controlled terms:**

aerobic, anaerobic, biodegradation, chloroethylenes, soil remediation

Uncontrolled terms:

column experiments, complex electron donor, pilot test

Project title

Biodegradation of per- en trichloroethylene under influence of sequential reduction/oxidation conditions (5214247)

Projectmanagement

IWACO B.V.
(drs. A.A.M. Nipshagen, 050-

This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)

VOORWOORD

De Rademarkt is een voorbeeldlocatie voor veel chloorkoolwaterstofverontreinigingen, ontstaan op terreinen van chemische wasserijen en metaalverwerkende industrieën. Het valt in de categorie 'moeilijke stof - matig-moeilijke bodem'. Deze combinatie is één van de meest voorkomende verontreinigingssituaties in Nederland en elders in Europa.

Multifunctioneel saneren is op dit soort locaties vaak slechts te realiseren door middel van een zeer kostbare ontgravingsvariant, zodat in veel gevallen wordt gekozen voor een beheersvariant, gericht op het beperken/reduceren van risico's en voorkoming van verdere verspreiding van de grondwaterverontreiniging.

In situ biorestauratie, als onderdeel van een sanerings-/beheersvariant, kan mogelijk geschikt zijn om de blootstellingsrisico's te reduceren en verdere verspreiding van verontreiniging te voorkomen. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van het aanwezige microbiologische (anaërobe en aërobe) afbraakpotentieel in de bodem, die mogelijk kan worden gestuurd en gestimuleerd (engineered variant). Er kan hierbij zo mogelijk en zo nodig gebruik worden gemaakt van sequentiële redoxcondities in zowel ruimte als tijd.

Het probleem hierbij is dat in situ biorestauratie nog geen bewezen techniek is. Het eenduidig vaststellen dat biologische afbraak verantwoordelijk is voor het verdwijnen van verontreiniging is moeilijk. Het kunnen aantonen van de relatie tussen beide heeft een grote invloed op de acceptatie van biologische in situ saneringen door zowel het bevoegd gezag als door de probleembezitter.

Hierbij bestaat de noodzaak om inzicht te krijgen in welke methoden het meest geschikt zijn ten behoeve van de selectie van het meest haalbare procesconcept, in de meeste gevallen een combinatie van intrinsieke en gestimuleerde biodegradatie. Deze methoden zijn op dit moment nog niet voldoende ontwikkeld.

Teneinde oplossingen aan te dragen omtrent deze problematiek is in 1995 een consortium gevormd, bestaande uit Provincie Groningen (Dienst Ruimte en Milieu), IWACO B.V., TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie, Bioclear B.V. en Oosterhof Holman Milieutechniek B.V.

In april 1996 is dit consortium begonnen met de uitvoering van het door de Stichting NOBIS gesubsidieerde project: "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden".

Voor u ligt de rapportage van fase 2 van dit project, waarin de resultaten van de aanvullende kolomexperimenten en de pilotproef is opgenomen.

december 1999

INHOUD

		SAMENVATTING	vi
		SUMMARY	ix
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	LOCATIESPECIFIEKE GEGEVENS	3
	2.1	Algemeen	3
	2.2	Bodemopbouw	3
	2.3	Geohydrologie	4
	2.4	Verontreinigingssituatie	4
	2.5	Redoxkarakterisatie	4
Hoofdstuk	3	OPTIMALISERING VAN DE ELEKTRONENDONOR VOOR VOLLEDIGE DECHLORERING VAN PER	7
	3.1	Inleiding	7
	3.2	Materialen en methode	7
	3.2.1	Beschrijving van de methoden per onderdeel	8
	3.2.2	Analyses	9
	3.3	Resultaten en discussie	9
	3.3.1	Multipoortkolomexperimenten met compostextract als elektronendonor	9
	3.3.2	Multipoortkolomexperimenten met gistextract als elektronendonor	12
	3.3.3	Multipoortkolomexperimenten met butyraat als elektronendonor	14
	3.3.4	Vergelijkig van de resultaten met de verschillende elektronendonoren	16
	3.4	Conclusies en aanbevelingen	18
	3.5	Literatuur	18
Hoofdstuk	4	PILOTPROEF AËROBE AFBRAAK VAN VC	19
	4.1	Algemeen	19
	4.2	Vergunningen	20
	4.3	Systeemaanleg	20
	4.4	Strategie	20
	4.5	Monitoringsparameters	21
	4.6	Werkwijze run 1	21
	4.7	Resultaten en interpretatie run 1	22
	4.7.1	Pompdebiet en stijghoogteverloop	22
	4.7.2	Concentratie aan bromide	22
	4.8	Werkwijze run 2	26
	4.9	Resultaten en interpretatie run 2	26
	4.9.1	Debieten en stijghoogteverloop	26
	4.9.2	pH, Ec, T, Eh en zuurstofgehalte	26
	4.9.3	Chloorethenen	29
	4.10	Conclusies	35

Bijlage	A	FIGUREN
Bijlage	B	OPZET VAN DE MULTIPOORTKOLOMEXPERIMENTEN
Bijlage	C	ANALYSECERTIFICATEN
Bijlage	D	FIGUREN VAN DE MEETRESULTATEN

SAMENVATTING

Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden

In het kader van NOBIS wordt een implementatieproject uitgevoerd op de locatie Rademarkt te Groningen, waarin de microbiële dechlorering van per- en trichlooretheen (PER en TRI) centraal staat. Op de locatie is sprake van een verontreiniging in het grondwater (en in mindere mate in de grond) met vooral PER, TRI, en de hiervan afgeleide chloorethenen, cis-1,2-dichlooretheen (cis-DCE), trans-1,2-dichlooretheen en vinylchloride (VC).

In fase 1 van het project is een veldkarakterisatie uitgevoerd en zijn batch- en kolomexperimenten uitgevoerd ter bepaling van de afbraakpotentie en ter kwantificering van de afbraak. De resultaten hiervan zijn gerapporteerd in CUR/NOBIS-rapport 95-1-41, 1997: "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden - Fase 1: Deelresultaat 2-6: Veldkarakterisatie en laboratoriumexperimenten".

Dit onderhavige rapport geeft een beschrijving van de aanvullende kolomexperimenten en de pilotproef (fase 2).

De doelstelling van fase 2 van het project is tweeledig:

- Met aanvullende kolomexperimenten aantonen dat met een elektronendonormengsel een volledige reductieve dechlorering van PER kan worden bewerkstelligd.
- In het veld aantonen dat stimulatie van de aërobe afbraakpotentie leidt tot daadwerkelijke afbraak van chloorethenen en dat dit concept kan worden toegepast in een full-scale bioscherm.

Stimulering van de intrinsieke dechloreringsprocessen zou zich (in de oorspronkelijke plannen) richten op zowel de anaërobe als de aërobe dechlorering (sequentieel, in ruimte en/of tijd), daar verondersteld werd dat bij anaërobe stimulering geen herhaalbare volledige dechlorering kon worden bewerkstelligd. Tijdens de voorbereidende werkzaamheden voor de pilot werd duidelijk dat op basis van de aanvullende kolomexperimenten (zie hoofdstuk 4) wel een perspectiefrijke anaërobe stimulatie mogelijk is, maar dat mogelijk nog wel een VC-accumulatieprobleem zou kunnen bestaan. Mede op basis van de resultaten van de aanvullende kolomexperimenten is bij het verschijnen van deze rapportage, in het kader van fase 3 van het project, een deelsanering op de locatie Rademarkt in uitvoer, gericht op de anaërobe stimulatie met een mengsel van elektronendonoren. Wellicht zijn de resultaten van deze deelsanering dusdanig (is de dechlorering zo volledig) dat geen, in ruimte en/of tijd, sequentiële aërobe trap meer noodzakelijk is.

Tijdens de voorbereidingen voor de uitvoer van de pilot in maart 1998 was inmiddels duidelijk geworden dat de volledige reductieve dechlorering een haalbaar concept is op de locatie, waarbij de vorming van VC mogelijk nog een knelpunt zou kunnen vormen. Op grond hiervan is besloten de pilotproef van vier runs (naast een tracerstest, zou naar de cometabole afbraak van TRI met toluen als cosubstraat en ORC dan wel perslucht als zuurstofbron worden gekeken), terug te brengen naar twee runs (een tracerstest en een run met toepassen van Oxygen Release Compound (ORC) als zuurstofbron voor afbraak van VC). Een argument dat ook heeft meegeïmponeerd in de besluitvorming is het feit dat full-scale toepassing van de cometabole variant, vanwege de toediening van grote hoeveelheden toluen, verregaande milieuhygiënische implicaties heeft. Bovendien is het een moeilijk in stand te houden proces, vanwege de vorming van peroxiden.

Er is gekozen voor ORC boven het gebruik van perslucht vanwege:

- het gemak van toediening (waarbij de hier gebruikte kousvorm kan worden toegepast in aanwezig filters);
- het feit dat het, voor zover bekend, in Nederland nog niet eerder is toegepast;
- het feit dat VC op de Rademarkt mede onder woningen aanwezig is, waardoor perslucht in combinatie zou moeten worden gebruikt met bodemluchtexttractie;
- het feit dat met ORC een hoger zuurstofgehalte (circa een factor 2 hoger) kan worden gehaald in het grondwater dan met perslucht, doordat zuurstof direct vanuit de ORC-matrix in oplossing gaat.

Aanvullende kolomexperimenten

In aanvulling op de in fase 1 uitgevoerde kolomexperimenten is de toevoeging van complexe elektronendonoren (compostextract of gistextract) en een eenvoudige elektronendonor (butyraat) op de dechloreringscapaciteit onderzocht in aanvullende kolomexperimenten.

Volledige dechlorering is daarbij vooralsnog alleen aangetoond voor de combinatie van methanol en complexe elektronendonor. De omgezette PER werd daarbij volledig gedechloreerd naar etheen. Van de PER werd echter 12 % niet omgezet, waarschijnlijk door een tekort aan reactieve elektronendonor. De volledige dechlorering kon na wel of niet toevoegen van methanol in beperkte mate worden gereproduceerd. De conclusie is dat de omzetting met complexe elektronendonor zoals compostextract en methanol perspectiefvol is, maar dat er nader optimaliseringenonderzoek nodig is voor een gecontroleerde/beheersbare omzetting van PER naar onschadelijke producten.

Pilotproef

Tijdens de uitvoer van de pilotproef is gebleken dat als gevolg van de spanningsbemaling een omkering van de stromingsrichting in het eerste watervoerende pakket is opgetreden, van oostelijk naar westelijk. Als gevolg van de geringe voeding van het hydrologische systeem wordt de oorspronkelijke situatie slechts langzaam hersteld. Hierdoor zijn de waargenomen concentraties moeilijk te interpreteren.

In de bromide-tracerrun is gebleken dat een getrapte doorbraak optreedt van filter B2 naar C2, maar niet van filter C2 naar G2. Als gevolg van heterogeniteit gedraagt de bodem zich mogelijk als een systeem met een langzame (stagnante) fase en een snelle fase. De doorlooptijd die kan worden ontleend aan de voorliggende resultaten (de doorbraak van B2 naar C2) bedraagt 0,15 - 0,5 m/dag. De resultaten van de tracertest geven aan dat geen eenduidig stromingsbeeld is vast te stellen. Er lijkt geen verband te zijn tussen de filters D2 t/m G2. Aangezien in het tracerexperiment geen relatie is aangetoond tussen de filters onderling binnen een rij, zijn de resultaten van de chlooretheenconcentraties eveneens moeilijk te relateren.

In de stimulatierun is gebleken dat de geplaatste ORC-kousen tijdens het in werking zijn van de onttrekking niet leiden tot een sterk verhoogt zuurstofgehalte. Ook wordt geen zuurstoffront opgebouwd in de stromingsrichting. Het doordringingsvermogen van zuurstof mag derhalve klein worden verondersteld in de gegeven omstandigheden. Afname van VC-concentraties treedt pas op na kortdurige pompstilstand. Het afnemen van de concentraties kan mogelijk worden veroorzaakt door de van nature westelijke stromingsrichting, waardoor het concentratieprofiel weer afvlakt. Opmerkelijk is daarbij dat zowel de PER-, TRI-, cis-DCE- als de VC-concentraties sterk afnemen in relatief korte tijd (circa 9 dagen). In sommige filters van rij 1, 2 en 3 neemt de PER-concentratie zelfs sterker af dan de VC-concentratie. Dit is niet verklaarbaar als rekening wordt gehouden met retardatieverschillen.

Na stopzetting van de onttrekking is wel een sterke toename van het zuurstofgehalte waarneembaar. In principe mag worden verondersteld dat op de plaats van zuurstoftoename ook afbraak van VC optreedt. Ook de chlooretheenconcentraties wijzen erop dat sprake is van afbraak van VC in het ORC-houdend filter. De afbraak strekt zich niet uit tot stroomafwaartse filters in de rij (die geen ORC bevatten).

In actieve omstandigheden (met onttrekking) is het niet mogelijk gebleken met behulp van ORC een zuurstoffront te creëren dat zich uitstrekt over meerdere filters in een rij. De zuurstofafgifte in de tijd is daarvoor te gering, in combinatie met een hoge reductiecapaciteit van grond en grondwater. Onder passieve (natuurlijke) omstandigheden is het mogelijk verhoogde zuurstofgehalten te realiseren, met afbraak van VC tot gevolg. Ook onder de natuurlijke stromingsomstandigheden blijkt het moeilijk een invloedsgebied met verhoogde zuurstofgehalten van een zekere omvang te realiseren, met afbraak van VC tot gevolg. De toepasbaarheid van ORC lijkt in de gegeven omstandigheden gering te zijn, tenzij grote hoeveelheden ORC (slurry) door middel van sonderingen op korte afstand worden geïnjecteerd. Vooralsnog zullen de resultaten van de deelsanering door stimulatie van het anaërobe proces, moeten uitwijzen of voor de totale sanering volstaan kan worden met alleen een anaërobe stimulatie. Zo niet, dan moet worden bezien of het VC-probleem op een klassieke wijze kan worden aangepakt.

SUMMARY

Biodegradation of per- en trichloroethylene under influence of sequential reduction/oxidation conditions

An implementation project is being carried out in the framework of NOBIS on the Rademarkt in Groningen in which the microbiological dechlorination of perchloroethene and trichloroethene (PER and TRI) plays a central role. The groundwater on the location (and to a lesser degree the ground) is contaminated with especially PER, TRI and the chloride ethenes derived from this: cis-1,2-dichloroethene (cis-DCE), trans-1,2-dichloroethene and vinyl chloride (VC).

A field characterization was carried out in phase 1 of the project and batch and column experiments have been carried out to determine the decomposition potential and to quantify the decomposition. The results of this have been reported in CUR/NOBIS report 95-1-41, 1997: "Biodegradation of per- and trichloroethylene under influence of sequential reduction/oxidation conditions - Phase 1: Part 2-6: Field characterization and laboratory experiments".

This report describes the additional column experiments and the pilot test (phase 2).

The objective of phase 2 of the project is twofold:

- to demonstrate through additional column experiments that an electron donor mixture can be used to bring about a complete reductive dechlorination of PER;
- to demonstrate in the field that stimulation of the aerobic decomposition potential leads to actual decomposition of chloride ethenes and that this concept can be applied in a full-scale bioscreen.

In the original plans stimulation of the intrinsic dechlorination processes would focus on both the anaerobic and the aerobic dechlorination (sequential, in space and/or time). This was because it was assumed that reproducible, complete dechlorination could not be realized in the case of anaerobic stimulation. However, during the preparation work for the pilot test it became clear on the basis of the additional column experiments (see chapter 4) that a perspective rich anaerobic stimulation is possible, but that a possible VC accumulation problem could still exist. Partly based on the results of the additional column experiments and in the framework of phase 3 of the project, a partial clean-up of the Rademarkt location is being executed as this report appears. This focuses on the anaerobic stimulation with a mixture of electron donors. The results of this partial clean-up may be such (the dechlorination will be so complete) that a sequential, in space and/or time, aerobic stage may no longer be necessary.

During the preparations for the execution of the pilot test in March 1998 it had become clear in the meantime that complete reductive dechlorination is a feasible concept on the location during which the formation of VC could possibly still form a bottleneck. On the grounds of this, it was decided to reduce the pilot test from four runs (besides a tracer test, the co-metabolic TRI decomposition with toluene as a co-substrate and ORC or else compressed air as an oxygen source would also be examined) to two runs (a tracer test and a run with the application of Oxygen Release Compound (ORC) as an oxygen source for VC decomposition). An argument that also played a role in the decision making is the fact that full-scale application of the co-metabolic variant, due to the use of large quantities of toluene, has far-reaching environmental hygienic implications. In addition, it is difficult to maintain the process due to the formation of peroxides.

ORC was chosen in preference to the use of compressed air due to:

- the ease of use (whereby the cylinder form used here can be applied in the filters present);
- the fact that, for as much as known, this has not been used before in The Netherlands;
- the fact that VC is partly present under houses on the Rademarkt, so compressed air would have to be used in combination with soil air extraction;
- the fact that a higher oxygen content (approximately 2 times higher) can be obtained in the groundwater using ORC rather than compressed air because oxygen goes direct from the ORC matrix in solution.

Additional column experiments

In addition to column experiments carried out in phase 1, the addition of complex electron donors (compost extract or yeast extract) and a simple electron donor (butyrate) to the dechlorination capacity was also investigated in additional column experiments.

Complete dechlorination is thereby provisionally only demonstrated for the combination of methanol and complex electron donor. The PER converted was thereby completely dechlorinated to ethene. However, 12 % of the PER was not converted, probably due to a shortage of reactive electron donor. The complete dechlorination could be reproduced to a limited extent after either adding or not adding methanol. The conclusion is that the conversion with a complex electron donor such as compost extract and methanol offers perspective. However, further optimization research is required for a controlled/manageable conversion of PER into harmless products.

Pilot test

During the pilot test it became apparent that the supply drainage caused a change in the direction of flow in the first water bearing package from east to west. As a consequence of the low supply of the hydrological system, the original situation was only restored slowly. As a result, the concentrations observed are difficult to interpret.

In the bromide tracer run it became apparent that a staged breakthrough occurs from filter B2 to C2, but not from filter C2 to G2. As a consequence of heterogeneity, the soil possibly behaves like a system with a slow (stagnant) phase and a rapid phase. The through-flow time that can be derived from the results obtained (the breakthrough from B2 to C2) amounts to 0.15 - 0.5 m/day. The results of the tracer test indicate that an unambiguous flow view cannot be determined. There does not seem to be any relationship between the filters D2 till G2. In view of the fact that in the tracer experiment no relationship has been demonstrated between the filters mutually within a row, the results of the chloride ethene concentrations are also difficult to relate.

In the stimulation run it became apparent that the ORC cylinders installed do not lead to a strong increase in the oxygen content during the extraction. Also, an oxygen front was not built up in the direction of flow. The penetrative capacity of oxygen may therefore be assumed to be small in the conditions given. A decrease in VC concentrations only occurs after a short pump stop. The decrease in the concentrations could possibly be caused by the natural westerly direction of flow, which causes the concentration profile to level off again. A remarkable feature during this is that both the PER, TRI, cis-DCE and VC concentrations decrease strongly in a relatively short time (about 9 days). In some filters of rows 1, 2 and 3 the PER concentration even decreases more than the VC concentration. This cannot be explained when retardation differences are taken into account.

However, a strong increase in the oxygen contents was observed after the extraction was stopped. In principle, it may be assumed that VC decomposition also occurs at the site of the

oxygen increase. The chloride ethene concentrations also point to the fact that there is decomposition of VC in the filter containing ORC. The decomposition does not include downstream filters in the row (which do not contain ORC).

Under active conditions (with extraction) it was not possible with the aid of ORC to create an oxygen front that included numerous filters in a row. The oxygen release over time is too low for that, in combination with a high reduction capacity of ground and groundwater. Under passive (natural) conditions it is possible to realise increased oxygen contents, with VC decomposition as a consequence. But also under the natural flow conditions it appears to be difficult to realize an area of influence with increased oxygen contents of a certain size with VC decomposition as a consequence. The applicability of ORC seems in the conditions given to be low, unless large quantities of ORC (slurry) are injected at a short distance by means of soil drilling tests. For the time being, the results of the partial clean-up through stimulation of the anaerobic process must indicate whether only an anaerobic stimulation is sufficient for the total clean-up. If not, then it must be re-examined whether the VC problem can be tackled in a classic manner.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

In het kader van NOBIS wordt een implementatieproject uitgevoerd op de locatie Rademarkt te Groningen, waarin de microbiële dechlorering van per- en trichlooretheen (PER en TRI) onder sequentiële redoxomstandigheden centraal staat. Op de locatie is sprake van een verontreiniging in het grondwater (en in mindere mate in de grond) met vooral PER, TRI, en de hiervan afgeleide chloorethenen, cis-1,2-dichlooretheen (cis-DCE), trans-1,2-dichlooretheen en vinylchloride (VC). In figuur A1 van bijlage A is een overzicht gegeven van de locatie.

De fasering van het implementatieproject Rademarkt is als volgt:

- Fase 1 Veldkarakterisatie en laboratoriumexperimenten (batch- en kolomexperimenten).
- Fase 2 Pilot-scale test en aanvullende kolomexperimenten.
- Fase 3 Full-scale implementatie.

Fase 1 "CUR/NOBIS-rapport 95-1-41: Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden" is in 1997 gerapporteerd.

Uit de veldkarakterisatie van fase 1 is gebleken dat in het veld op de locatie Rademarkt zowel een aërobe als anaërobe afbraakpotentie aanwezig is voor chloorethenen en dat afbraak zelfs al plaatsvindt en in sommige pluimdelen verdere verspreiding van verontreiniging voorkomen wordt. Het in fase 1 uitgevoerde kolomonderzoek heeft laten zien dat stimulering van de afbraak mogelijk is. Bij de anaërobe stimulering in kolomsystemen is echter gebleken dat volledige dechlorering nog niet herhaalbaar kan worden gerealiseerd. Waarschijnlijk is de soort elektronendonor hier de beperkende factor. Op grond van recente literatuur wordt aangenomen dat mengsels van elektronendonoren uitkomst bieden. De resultaten van het hieromtrent nader kolomonderzoek wordt in dit onderhavig rapport beschreven.

Uit de in fase 1 uitgevoerde aërobe kolomexperimenten is gebleken dat volledige afbraak van TRI (alsmede cis-DCE en VC) mogelijk is door toevoeging van toluen als cosubstraat. Daarnaast is aërobe metabole afbraak van VC mogelijk door toevoeging van zuurstof. Dit biedt mogelijkheden voor het gebruik van dit concept in de vorm van reactieve zones (bioschermen) in het veld ter voorkoming van verdere verspreiding van verontreiniging.

Het probleem hierbij is dat het in stelling brengen (stimuleren) van de intrinsieke afbraakpotentie een techniek is die in Nederland niet veelvuldig is toegepast en zich nog niet bewezen heeft. Het eenduidig vaststellen dat biologische afbraak verantwoordelijk is voor het verdwijnen van verontreiniging is moeilijk en wordt als knelpunt ervaren. Het kunnen aantonen van de relatie tussen beide heeft een grote invloed op de acceptatie van biologische in situ saneringen door zowel het bevoegd gezag als door de probleembezitter. Met de hiervoor noodzakelijke veldtests op pilotschaal is nog weinig ervaring opgedaan.

De doelstelling van fase 2 van het project is tweeledig:

1. Met aanvullende kolomexperimenten aantonen dat met een elektronendonormengsel een volledige reductieve dechlorering kan worden bewerkstelligd.
2. In het veld aantonen dat stimulatie van de aërobe afbraakpotentie leidt tot daadwerkelijke afbraak van chloorethenen en dat dit concept kan worden toegepast in een full-scale bioscherm.

Op de locatie zal een saneringsvariant worden uitgevoerd gericht op het opheffen van de niet-acceptabele verspreiding. Uit het tot nu toe uitgevoerde binnenluchtonderzoek (in woon- en kruipruimten) is gebleken dat feitelijk geen sprake is van een blootstellingsrisico. In een sanerings- dan wel beheersconcept kan gebruik worden gemaakt van stimulering van de intrinsieke dechloreringsprocessen teneinde het aanwezige risico op te heffen. Uitgangspunt hierbij is dat dit in het eerste watervoerende pakket zal worden toegepast. Het vooronderzoek heeft zich ook alleen gericht op het eerste watervoerende pakket. In het tweede watervoerende pakket zal vooralsnog worden uitgegaan van conventionele middelen ter beheersing van de verontreiniging (pump and treat).

Stimulering van de intrinsieke dechloreringsprocessen zou zich (in de oorspronkelijke plannen) richten op zowel de anaërobe als de aërobe dechlorering (sequentieel, in ruimte en/of tijd), daar verondersteld werd dat bij anaërobe stimulering geen herhaalbare volledige dechlorering kon worden bewerkstelligd. Tijdens de voorbereidende werkzaamheden voor de pilot werd duidelijk dat op basis van de aanvullende kolomexperimenten (zie hoofdstuk 4) wel een perspectiefrijke anaërobe stimulatie mogelijk is, maar dat mogelijk nog wel een VC-accumulatieprobleem zou kunnen bestaan.

Op grond hiervan is besloten de pilotproef van vier runs (naast een tracertest, zou naar de cometafbraak van TRI met toluen als cosubstraat en ORC dan wel perslucht als zuurstofbron worden gekeken), terug te brengen naar twee runs (een tracertest en een run met toepassen van Oxygen Release Compound (ORC) als zuurstofbron voor afbraak van VC).

Inmiddels is in het kader van fase 3 van het project een deelsanering op de locatie Rademarkt in uitvoer, gericht op de anaërobe stimulatie met een mengsel van elektronendonoren. Wellicht zijn de resultaten van deze deelsanering dusdanig (is de dechlorering zo volledig) dat geen, in ruimte en/of tijd, sequentiële aërobe trap meer noodzakelijk is.

Dit onderhavige rapport geeft een beschrijving van de aanvullende kolomexperimenten en de pilotproef (fase 2).

HOOFDSTUK 2

LOCATIESPECIFIEKE GEGEVENS

2.1 Algemeen

In een pand ter plaatse van de Rademarkt was vanaf 1955 tot 1969 een garage gesitueerd. Naast onderhoudswerkzaamheden heeft ook verkoop van brandstofproducten plaatsgevonden. Vanaf 1969 tot 1990 was er in het betreffende pand een wasserij gevestigd.

Ter plaatse van de Rademarkt zijn in de bodem chloorethenen en (in mindere mate) aromaten aangetroffen. Chloorethenen zijn bij de bedrijfsvoering van de wasserij gebruikt en door lozingen via het lekkende riool in de bodem terechtgekomen. De aromaten/brandstofproducten zijn waarschijnlijk bij de bedrijfsvoering van het brandstofverkoop punt in de bodem terechtgekomen. De hieruit resulterende BTEX-verontreiniging is zeer beperkt van omvang.

Ter plaatse van de voormalige wasserij is momenteel de ingang van een parkeergarage gevestigd. In het kader van de stadsreconstructie is in 1998 ook de Rademarkt geheel voorzien van een nieuwe klinkerbestrating.

2.2 Bodemopbouw

De lokale bodemopbouw kan als volgt worden beschreven. Tot circa 2 m-mv is de bodem vergraven en heterogeen van opbouw. Hieronder wordt keileem aangetroffen, waarbij het leemgehalte gaandeweg toeneemt met de diepte. Vanaf circa 5 m-mv tot een diepte van circa 8 m-mv worden keien en grind aangetroffen. Vanaf circa 8 m-mv tot circa 12 m-mv is een droge en zeer vaste laag keileem waargenomen. Deze kleileemlaag is bij alle diepe boringen op de locatie waargenomen en sluit aan op gegevens uit diepe boringen uit de omgeving van de locatie (archief Rijks Geologische Dienst). Onder de keileemlaag wordt fijn zand uit de Peelofformatie aangetroffen. Bij diverse, maar niet bij alle, meetpunten wordt op circa 17 m-mv potklei aangetroffen, in dikte variërend van 0,2 m tot 1 m. Het betreft hier dus een lokale potkleilaag die, ook lokaal gezien, niet als scheidende laag mag worden beschouwd. Onder de keileemformatie bevindt zich tot een diepte van circa 65 m-mv een pakket van fijn tot matig grof zand met hier en daar potklei-inschakelingen. Beneden 65 m-mv worden matig grove tot grove zanden aangetroffen. De geohydrologische basis bevindt zich op 170 m-mv. De geohydrologische schematisatie is weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Geohydrologische schematisatie.

diepte m-mv	formatie	lithologie	schematisatie	bodemconstanten
0 - 2	antropogeen	middelfijn tot grof zand met puin	onverzadigde zone	-
2 - 5 5 - 8	Drenthe	keileem, sterk zandig met keien en grind, lokaal ook klei	1 ^e watervoerende pakket, 1 ^e etage (wvp 1.1) 2 ^e etage (wvp 1.2)	$k_h = \pm 1$ m/d $k_h = 15$ m/d
8 -12	Drenthe	keileem, zeer vast, droog	1 ^e scheidende laag	$c = \pm 5.000$ d
12 - 65	Peelo	fijn tot matig grof zand, potkleilaagjes	2 ^e watervoerende pakket 1 ^e etage	$k_h = 5$ m/d $k_v = 1$ m/d
65 - 170	Urk, Harderwijk, Scheemda	matig grof tot grof zand, soms slibhoudend, kleilaagjes, grind	2 ^e watervoerende pakket 2 ^e etage	$k_h = 40$ m/d
> 170	Breda	slibhoudend fijn zand en klei	geohydrologische basis	-

Toelichting:

k_h is de horizontale doorlatendheid

k_v is de verticale doorlatendheid

c is de hydraulische weerstand

2.3 Geohydrologie

Het eerste watervoerende pakket bevindt zich van 0 tot circa 8 m-mv. De leemlaag van circa 8 tot 12 m-mv fungeert als scheidende laag. Hieronder bevindt zich het tweede watervoerende pakket (12 tot 65 m-mv).

De stromingsrichting van het eerste watervoerende pakket (freatisch grondwater) ter plaatse van de kern van de verontreiniging is normaliter oostelijk gericht. De stromingsrichting op het noordelijk deel van de locatie is meer noordoostelijk gericht en de stromingsrichting op het zuidelijk deel van de locatie meer zuidoostelijk gericht.

De stromingsrichting in het tweede watervoerende pakket is overwegend oostelijk.

Tussen het eerste en tweede watervoerende pakket is een negatief stijghoogteverschil aanwezig, dat resulteert in een infiltratiesituatie.

In 1997 is ter plaatse (en westelijk van) van de Rademarkt een spanningsbemaling in het tweede watervoerende pakket uitgevoerd ten behoeve van de aanleg van een parkeergarage.

Tijdens de uitvoer van de pilotproef is gebleken dat als gevolg van de spanningsbemaling een omkering van de stromingsrichting in het eerste watervoerende pakket is opgetreden, van oostelijk naar westelijk. Als gevolg van de geringe voeding van het hydrologische systeem wordt de oorspronkelijke situatie slechts langzaam hersteld. In figuur A2 van bijlage A zijn de stijghoogten (t.o.v. NAP) in het eerste watervoerende pakket weergegeven voor 1997 en 1998.

In de voorgaande fase 1 van het project zijn putproeven uitgevoerd ter bepaling van de doorlatendheid in het eerste watervoerende pakket. De doorlatendheid is vastgesteld op circa 15 - 20 m/dag. De resultaten van de putproeven zijn gerapporteerd in de rapportage van fase 1.

2.4 Verontreinigingssituatie

In de figuren A3, A4 en A5 van bijlage A is de verontreinigingssituatie weergegeven van de chloorethenen en BTEX in het eerste watervoerende pakket, waarbij ook de resultaten zijn weergegeven van een in 1998 uitgevoerd actualisatieonderzoek.

Ten aanzien van de verontreiniging in het eerste watervoerende pakket kan het volgende worden opgemerkt:

- de hoogst gemeten concentratie in het grondwater bedraagt 110.000 µg/l voor PER, 32.000 µg/l voor TRI, 81.000 µg/l voor cis-DCE, 580 µg/l voor trans-DCE, 540 µg/l voor VC, 220 µg/l voor benzeen en 280 µg/l voor minerale olie;
- het gebied, waar de I-waarde voor meerdere individuele chloorethenen wordt overschreden, heeft een omvang van circa 3.900 m²;
- in de grond (boven het grondwaterniveau), ter hoogte van het riool, is een sterke verontreiniging met perchlooretheen aangetroffen van 410 mg/kgds. De grondverontreiniging is beperkt tot de directe omgeving van het riooltracé. De grondverontreiniging strekt zich in de diepte uit tot maximaal 4 m-mv.

De chlooretheen- en BTEX-verontreiniging is vanuit het eerste watervoerende pakket doorgedrongen tot in het tweede watervoerende pakket.

2.5 Redoxkarakterisatie

In fase 1 van het NOBIS-project Rademarkt is reeds een redoxkarakterisatie uitgevoerd van het eerste watervoerende pakket op basis van macrochemische analyses van diverse parameters in grondwater. Op deze wijze kon een ruwe interpretatie worden gemaakt, waarbij ook overgangszones (van lage naar hoge redox) konden worden aangewezen. In de in het kader van een actualisatieonderzoek uitgevoerde karakterisatie (IWACO rapportage 2246980, d.d. 5 mei 1999) zijn de redoxcondities meer verfijnd geïdentificeerd. Hiertoe is naast de genoemde macrochemie

gebruik gemaakt van waterstofmetingen. Deze metingen werden op twee manieren geïnterpreteerd, namelijk door enerzijds de gemeten waarden te vergelijken met empirisch vastgestelde ranges en anderzijds de partiële evenwichtsbenadering toe te passen.

Op basis van de macrochemie blijkt de redoxconditie van het grondwater te variëren van sulfaat-reducerend/methanogeen in de verontreinigingspluim tot zuurstofreducerend/nitraatreducerend in de perifere pluimdelen. Op basis van de empirische interpretatie van de waterstofmetingen kan een overeenkomstig beeld worden geschetst. Er lijkt echter sprake te zijn van een smallere sulfaatreducerende band in het centrale pluimdeel, in oostelijke en westelijke richting omgeven door nitraatreducerende condities.

De partiële evenwichtsbenadering geeft aan dat de meer gereduceerde condities corresponderen met de bronzone van de verontreiniging. Buiten de pluim overheersen nitraatreducerende omstandigheden en in de perifere pluimdelen zijn overgangszones naar ijzerreducerende omstandigheden zichtbaar. De diverse methoden geven derhalve een consistent beeld van de redoxsituatie. De overgangszones zijn echter alleen met de partiële evenwichtsbenadering aantoonbaar.

Thermodynamische berekeningen laten zien dat dechlorering eerder zal optreden in zones met een hoge waterstofconcentratie, maar een feitelijke relatie is (nog) niet bewezen. Op de locatie Rademarkt is geen sterke correlatie waargenomen tussen dechlorering en redoxcondities. Ook is geen directe relatie zichtbaar tussen dechlorering en waterstofconcentraties. Er is wel een sterke relatie tussen het DOC-gehalte in het grondwater en de waterstofconcentratie.

In het punt met de laagste chlorineconcentratie (gebonden chloor) is echter de hoogste waterstofconcentratie aangetroffen onder methanogene omstandigheden. Dit suggereert dat plaatselijk wel een relatie lijkt te bestaan tussen enerzijds waterstofconcentraties en redoxconditie en anderzijds dechlorering.

OPTIMALISERING VAN DE ELEKTRONENDONOR VOOR VOLLEDIGE DECHLORERING VAN PER

3.1 Inleiding

In het kader van het NOBIS-project "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redoxomstandigheden" op de locatie Rademarkt (Groningen) zijn voor deelresultaat 5 anaërobe kolomexperimenten uitgevoerd met methanol en ethanol als elektronendonoren om de reductieve dechlorering van perchlooretheen te bestuderen. Met deze twee elektronendonoren is omzetting van perchlooretheen tot cis-dichlooretheen aangetoond (zie deelresultaat 5 [Aalst-van Leeuwen, 1997]). Volledige dechlorering tot etheen/ethaan bleek onder deze condities niet mogelijk. Twee mogelijke oorzaken hiervoor kunnen zijn:

1. De gekozen elektronendonoren (methanol en ethanol) zijn onder deze condities niet geschikt om volledige dechlorering te realiseren.

Uit recent TNO-onderzoek voor het NOBIS-project "Onderzoek naar de innovatieve in situ sanering van met gechloteerde koolwaterstoffen verontreinigde grond" zijn goede resultaten bereikt met een complexe elektronendoror [Bosma et al., 1997]. Er werd volledige dechlorering van perchlooretheen tot etheen aangetoond. Uit recente literatuurgegevens [Fennell et al., 1997] blijkt dat volledige dechlorering met gistextract of butyraat als elektronendonoren mogelijk is. Complexe elektronendonoren en vetzuren zijn elektronendonoren die bij omzetting een lage waterstofspanning genereren. De hypothese is dat de dechlorerders in competitie met de methanogenen voordeel hebben van zo'n lage waterstofspanning [Fennell et al., 1997] en dat daardoor een vollediger dechlorering kan worden bereikt.

2. Mogelijk zijn de elektronendonoren wel geschikt, maar is de microbiële populatie niet in voldoende mate geadapteerd. Wellicht is toevoegen van micro-organismen (bioaugmentatie) dan een optie.

Om uit te vinden welke van de twee factoren de onvolledige dechlorering van PER in aanwezigheid van methanol en/of ethanol in het bodemmateriaal van de locatie Rademarkt veroorzaakt, zijn extra kolomexperimenten uitgevoerd. In deze kolomexperimenten is de toevoeging van compostextract, gistextract en butyraat op de dechloreringscapaciteit onderzocht. Als deze elektronendonoren niet tot volledige dechlorering leiden, is de mogelijkheid opgehouden de invloed van ander grondwater met daarin volledig dechlorerende micro-organismen op de dechloringscapaciteit te onderzoeken (bioaugmentatie). Het grondwater, dat daarvoor in aanmerking komt, is dat van de locatie van Vecom Productie B.V. [Bosma et al., 1997; NOBIS-project "Onderzoek naar de innovatieve in situ sanering van met gechloteerde koolwaterstoffen verontreinigde grond"]. Met dit grondwater is na toevoeging van een complexe elektronendoror reeds volledige dechlorering aangetoond. Dit water bevat zeer waarschijnlijk populaties micro-organismen, waarmee een volledige dechlorering in de laboratoriumkolommen van de Rademarkt-locatie kan worden bereikt.

3.2 Materialen en methode

De methode voor de uitvoering van de experimenten met multipoortkolommen staat beschreven in bijlage B. De toen beschreven en gebruikte kolommen zijn in dit onderzoek gebruikt. Alle zes kolommen werden voortgezet met één *inlet* voor grondwater van de Rademarkt-locatie waaraan met een spuitpomp PER, de elektronendonoren en andere componenten werden toegevoegd.

De aanvullende experimenten waren opgesplitst in drie onderdelen, die in drie opeenvolgende perioden werden uitgevoerd, elk gedurende minimaal een maand:

- In deel 1 werd de invloed van toevoeging van 3 typen elektronendonoren (complexe elektronendor, gistextract en vetzuren) in combinatie met methanol (oorspronkelijke elektronendor) in duplo op de dechloreringsgraad onderzocht. De combinatie is onderzocht als overgangssituatie tussen de vorige experimenten met alleen methanol of ethanol (zie deelresultaat 5).
- In deel 2 werd in dezelfde kolom het effect van het weglaten van methanol op de dechloreringsgraad onderzocht en werd dus de dechlorering met alleen de drie elektronendonoren onderzocht.

Na dit onderdeel is ervoor gekozen het toevoegen van grondwater van de Vecom-locatie niet uit te voeren, omdat in een aantal gevallen volledige dechlorering werd gerealiseerd. In plaats daarvan is ervoor gekozen te trachten situatie 1 te reproduceren (deel 3).

- In deel 3 werd in dezelfde kolom, die in deel 1 en 2 was gebruikt, de invloed van het opnieuw toevoegen van methanol op de dechloreringsgraad onderzocht.

3.2.1 Beschrijving van de methoden per onderdeel

Deel 1

De in deelresultaat 5 gebruikte multiploortkolomexperimenten werden voortgezet zoals hieronder wordt beschreven. Er zijn twee veranderingen aangebracht in de opstellingen. Ten eerste is voor alle kolomexperimenten 6,1 mg/l methanol gebruikt als elektronendor. Ten tweede is een extra elektronendor via de spuit toegevoegd aan het influent. De drie typen extra elektronendonoren die gekozen zijn, zijn compostextract, gistextract en butyraat. De experimenten zijn in duplo uitgevoerd. De indeling van de kolomexperimenten is weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Inrichting van de kolomexperimenten van deel 1.

kolom	extra elektronendor	influentconcentratie extra elektronendor	methanolconcentratie (mg/l)
1	compostextract	800 mg TOC/l ¹	6,1
2	compostextract	800 mg TOC/l	6,1
3	gistextract	3,61 mg/l	6,1
4	gistextract	3,61 mg/l	6,1
5	butyraat	3,61 mg/l	6,1
6	butyraat	3,61 mg/l	6,1

De influentconcentratie van de complexe elektronendor is gekozen naar aanleiding van de experimenten beschreven door Bosma et al. [1997]. De gistextract- en butyraatconcentraties zijn gekozen op basis van in de literatuur gevonden elektronendor:chloorkoolwaterstof concentratieverhoudingen [Fennell et al., 1997].

Deel 2

Na deel 1 werd in het tweede deel de invloed van het weglaten van methanol als elektronendor bestudeerd. De verdere opstellingen waren gelijk aan deel 1. De indeling van de kolomexperimenten is weergegeven in tabel 3.

¹ De theoretische influentconcentratie van de complexe elektronendor is niet exact bekend. Er is een extract genomen van compost (250 gram compost/liter water). De influentconcentratie van de complexe elektronendor is ongeveer 800 mg TOC/l.

Tabel 3. Inrichting van de kolomexperimenten van deel 2.

kolom	extra elektronendonor	influentconcentratie extra elektronendonor	methanolconcentratie (mg/l)
1	compostextract	800 mg TOC/l ¹	0
2	compostextract	800 mg TOC/l	0
3	gistextract	3,61 mg/l	0
4	gistextract	3,61 mg/l	0
5	butyraat	3,61 mg/l	0
6	butyraat	3,61 mg/l	0

Deel 3

In het oorspronkelijke voorstel was het de bedoeling om in deel 3 het grondwater van het terrein van Rademarkt te vervangen door het grondwater van het terrein van Vecom Productie BV, om zo dechlorerende bacteriën te introduceren. In deel 1 werden al goede resultaten (volledige dechlorering) gerealiseerd met het grondwater van de Rademarkt-locatie. Kennelijk zijn de geschikte micro-organismen ook in het bodemmateriaal (grond en grondwater) van Rademarkt aanwezig. Er is daarom besloten om in deel 3 de resultaten van deel 1 te reproduceren en niet over te gaan op ander grondwater. In deel 3 zijn dus dezelfde instellingen gebruikt als in deel 1 (zie tabel 1).

3.2.2 Analyses

De analyses werden uitgevoerd volgens de methoden zoals beschreven in deelresultaat 5. Het in- en effluent van de kolommen werd geanalyseerd op perchlooretheen (PER), trichlooretheen (TRI), cis-dichlooretheen (CIS), vinylchloride (VC) en etheen/ethaan. Van iedere ingezette conditie werd aan het einde van ieder deel een gedetailleerd profiel gemeten. Een gedetailleerd profiel is een analyse over alle poorten van de multipoortkolom op PER, TRI en CIS. De verbindingen VC en etheen zijn alleen van het influent- en het effluentpunt bepaald, omdat het hiervoor benodigde monstervolume van minimaal 1 ml alleen op die punten kon worden verkregen.

3.3 Resultaten en discussie

3.3.1 Multipoortkolomexperimenten met compostextract als elektronendonor

Deel 1: Compostextract met methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met compostextract en methanol is weergegeven in figuur 1.

Uit figuur 1 blijkt dat 88 % van de toegevoegde PER met methanol en compostextract volledig naar etheen wordt omgezet. De afbraak van PER van de overige 12 % stagneert. Mogelijke oorzaken van deze stagnatie kunnen zijn:

1. Een tekort aan elektronendonor

Het is mogelijk dat de toegevoegde methanol en compostextract omgezet zijn en dat er onvoldoende elektronendonor over is om de dechlorering van de overgebleven 12 % PER te bewerkstelligen. Door toevoeging van extra elektronendonor zou deze mogelijke oorzaak kunnen worden weggenomen.

¹ De theoretische influentconcentratie van de complexe elektronendonor is niet exact bekend. Er is een extract genomen van compost (250 gram compost/liter water). De influentconcentratie van de complexe elektronendonor is ongeveer 800 mg TOC/l.

2. Een remming van de microbiologie in de kolom

Het is mogelijk dat één of meerdere onbekende componenten in de kolom een remmende werking hebben op de omzetting van PER.

Het is onze inschatting dat oorzaak 1 goed mogelijk is: de methanol wordt snel geconsumeerd en van het aanwezige TOC is mogelijk slechts een bepaalde fractie reactief.

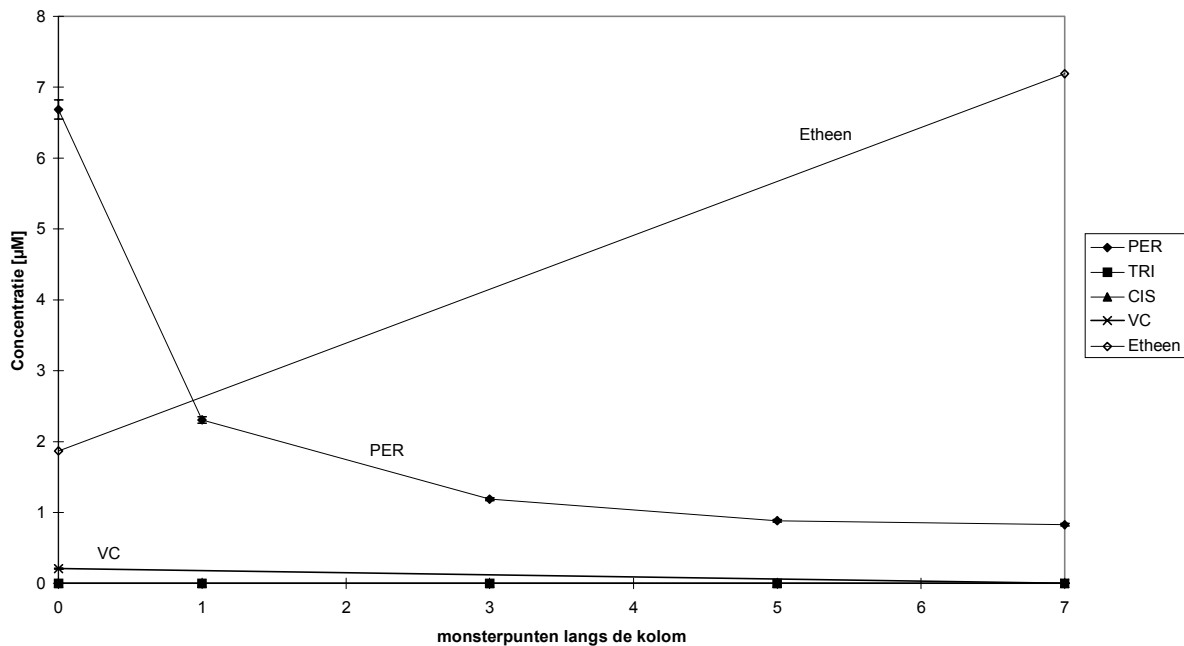


Fig. 1. Concentratieprofiel langs de Rademarkt-multipoortkolom met compostextract en methanol als elektronendonoren, deel 1 (07-08-1997).

Deel 2: Compostextract zonder methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met compostextract is weergegeven in figuur 2.

De kolommen voorzien van compostextract zonder methanol geven een PER-omzetting van 68 % (zie fig. 2). Dit is een daling ten opzichte van de multipoortkolommen met methanol (deel 1)

van 20 %. De intermediären van de dechloreringsreactie, trichlooretheen en cis-dichlooretheen zijn niet waargenomen. De effluentmeting (monsterpunt 7) geeft wel aan dat er etheen (2,5 µM) en een kleine hoeveelheid VC (0,5 µM) zijn gevormd en nog 2,1 µM PER aanwezig is. Omdat de PER-concentratie in het influent 6,50 µM was, is er een gat in de massabalans van 1,4 µM (22 %). Mogelijke verklaringen voor deze onvolledige massabalans van de afbraak van PER zijn:

1. Analytische of experimentele verliezen

Het is mogelijk dat door analytische (bijvoorbeeld bij monsternamen) en/of niet-voorzien verliezen (diffusie, vervluchtiging) er een incomplete massabalans ontstaat.

Eén van de mogelijke niet-voorzien verliezen is de absorptie en diffusie van vinylchloride over de gebruikte slangen. Nadat de chloorkoolwaterstoffen zijn toegevoegd aan het grondwater en worden gemengd in het mengstukje (monsterpunt 0) wordt de vloeistof via een viton slangverbinding naar de kolom geleid en treedt daar de kolom binnen (monsterpunt 1). Het is mogelijk

dat VC en/of etheen tussen het mengstukje (monsterpunt 0) en de eerste kolompoort (monsterpunt 1) worden gevormd bij dechlorering van PER en tijdens transport in die viton slang naar de omgevingslucht diffunderen. De diffusie van VC over een viton slangwand is apart getest door een VC-oplossing (200 µg/l) via een mengstukje door een viton slang te leiden (5 ml/uur) en de ingaande en uitgaande VC-concentratie te meten. Het blijkt dat met de in dit experiment gebruikte viton slang 34 ± 9 % van de ingaande vinylchlorideconcentratie van circa 200 µg/l (= 3,2 µM) over de viton slang verloren gaat. Waarschijnlijk geldt hetzelfde voor etheen. Diffusie van VC en/of etheen over de hier gebruikte viton slang kan het gat in de massabalans gedeeltelijk verklaren. In een nieuwe experimentele opzet voor de uitvoering van kolomexperimenten moet ervoor worden gezorgd dat de verblijftijd vóór de kolom zo klein mogelijk is om omzetting voor de kolom te vermijden en dat er geen viton slang, maar bijvoorbeeld een metaalverbinding wordt gebruikt om diffusie over de slang te vermijden. Uit ervaringen in andere experimenten is het verschijnsel van verlies van VC en etheen over viton slangen echter nooit eerder aangetoond. Waarschijnlijk zijn in deze experimenten slechte slangen gebruikt.

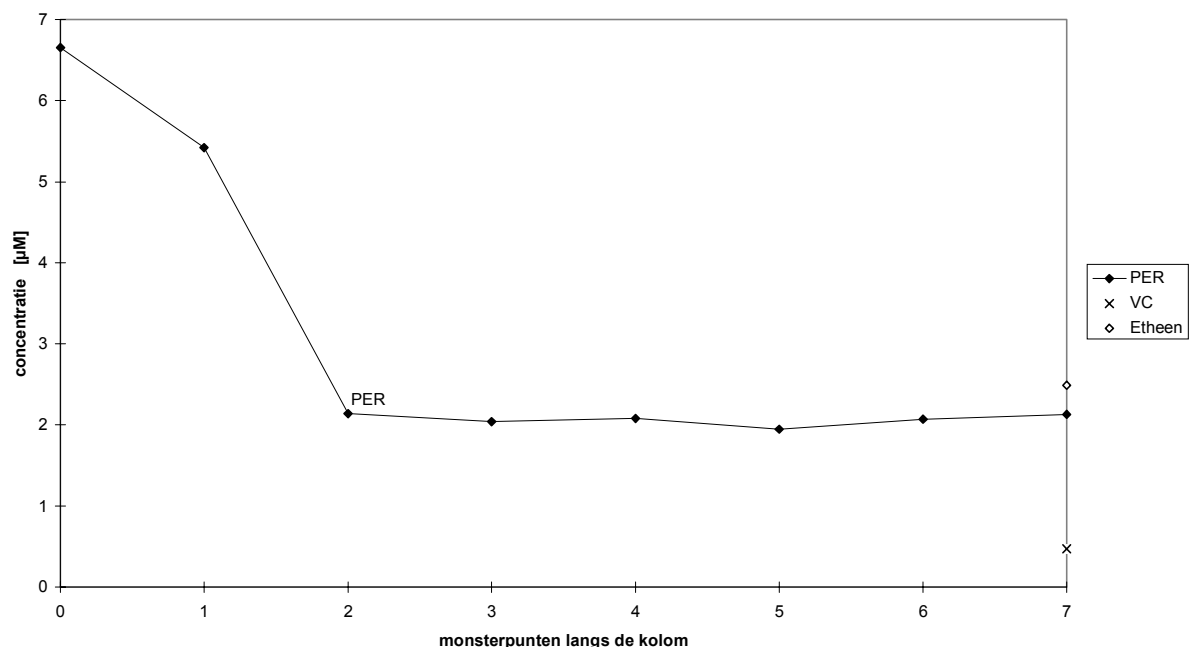


Fig. 2. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met compostextract als elektronendonor, deel 2 (09-09-1997).

2. Verdere omzetting van intermediären naar niet-meetbare componenten

Vinylchloride en etheen kunnen verder worden omgezet naar kooldioxide. Dit is in de huidige opzet niet te meten, omdat het grondwater continu wordt gestript met stikstof/kooldioxide en de toename van kooldioxide ten opzichte van de achtergrondwaarde niet te meten is. Om dit uit te zoeken zouden batchexperimenten met gelabelde PER moeten worden uitgevoerd.

Na het eerste monsterpunt van de kolom (monsterpunt 1) treedt er nog afbraak op van PER van circa 5,5 µM naar 2 µM (zie fig. 2). Deze omzetting wordt niet geheel teruggevonden in intermediären. Deze verliezen treden op nadat de viton slang gepasseerd is. De verklaring hiervoor zou de verdere omzetting naar niet-meetbare componenten kunnen zijn.

Voor de incomplete massabalansen, die worden beschreven in de volgende paragrafen, gelden dezelfde mogelijke verklaringen.

Deel 3: Compostextract, wederom met methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met compostextract en methanol is weergegeven in figuur 3.

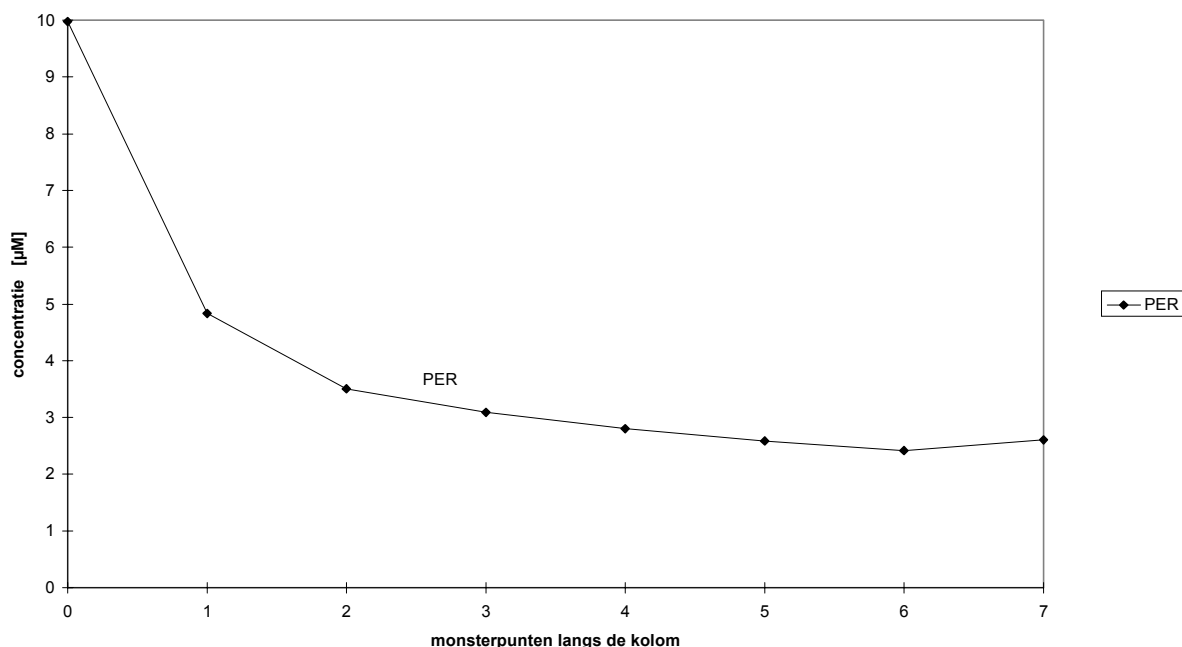


Fig. 3. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met compostextract en methanol als elektronendonoren, deel 3 (13-11-1997).

Nadat er weer methanol aan het influent is toegevoegd (zie fig. 3), bleek volledige verdwijning van PER. De omzetting van PER was 74 %, maar er zijn geen omzettingsproducten waargenomen. Mogelijke oorzaken van het gat in de massabalans van 26 % zijn dezelfde als reeds in deel 2 is behandeld.

Daarnaast is er het opvallende verschijnsel, dat de PER-concentratie tussen poort 1 en poort 4,5 afneemt met circa 2,5 µM, terwijl geen gechloreerde afbraakproducten worden gevonden. Dit is een sterke aanwijzing dat PER wordt omgezet naar niet-detecteerbare producten, bijvoorbeeld CO₂. Andere processen kunnen echter op voorhand niet worden uitgesloten.

3.3.2 Multipoortkolomexperimenten met gistextract als elektronendor

Deel 1: Gistextract en methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met gistextract en methanol is weergegeven in figuur 4.

Met methanol en gistextract bleek een volledige omzetting van PER mogelijk (zie fig. 4). De intermediären TRI, CIS, VC en etheen worden gevormd en weer afgebroken. In het effluent is slechts nog een kleine hoeveelheid VC (0,3 µM) waarneembaar. Er is dus aan het einde van de kolom een gat in de massabalans van bijna 100 % en dat kan slechts gedeeltelijk worden verklaard door verlies van etheen en/of vinylchloride over de viton slang. In poort 3 is nog CIS aangetoond, waarvan na verdwijning geen gechloreerde producten meer worden waargenomen. Mogelijk is er sprake van (een gedeeltelijke) dechlorering naar CO₂

Deel 2: Gistextract zonder methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment, waaraan alleen gistextract is toegevoegd, is weergegeven in figuur 5.

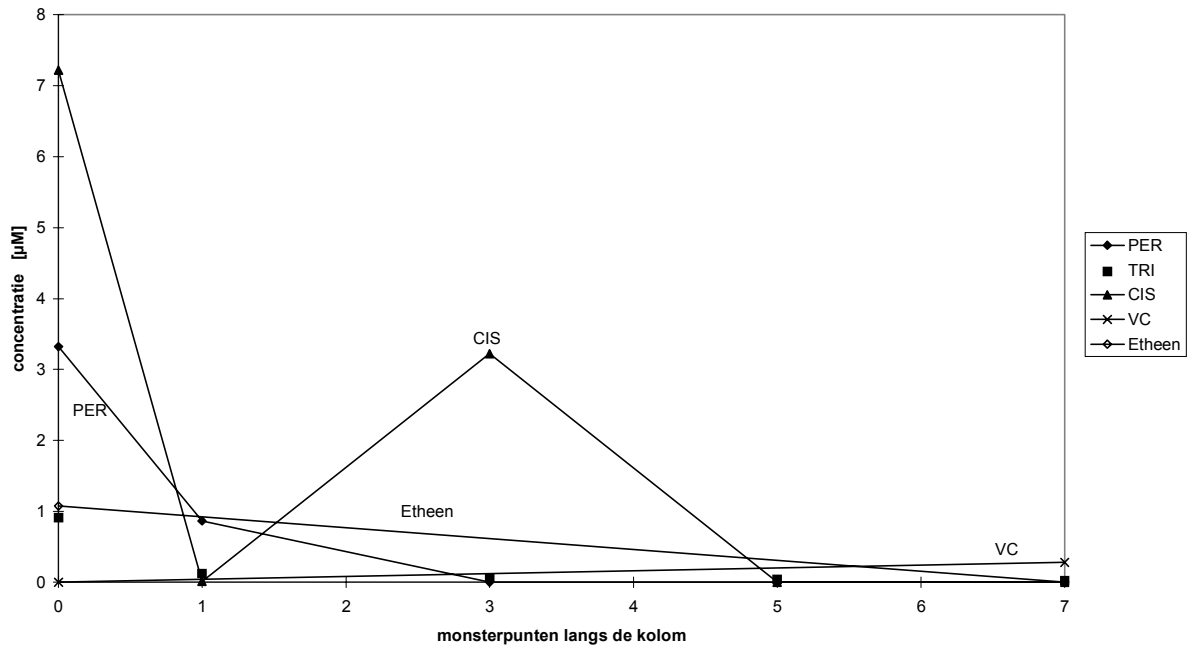


Fig. 4. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met gistextract en methanol als elektronendonoren, deel 1 (07-08-1997).

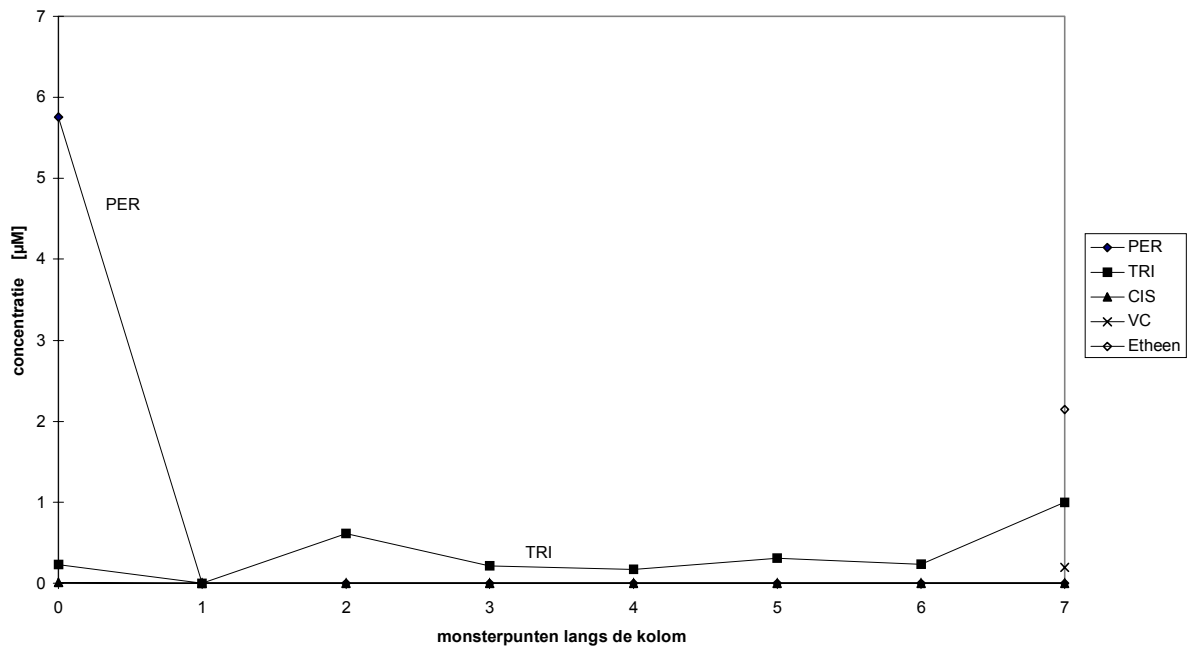


Fig. 5. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met gistextract als elektronendonor, deel 2 (09-09-1997).

Na het weglaten van de methanol bleek alle PER nog steeds te worden omgezet (zie fig. 5), maar niet meer volledig te worden gedechloriseerd. In dit geval accumuleerden de intermediären TRI, VC en etheen. Van de ingaande PER-concentratie van 5,8 µM werd 1,0 µM TRI, 0,2 µM VC en 2,1 µM etheen gevormd. Het gat in de massabalans is 2,5 µM (43 %).

Deel 3: Gistextract, wederom met methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met gistextract en methanol is weergegeven in figuur 6.

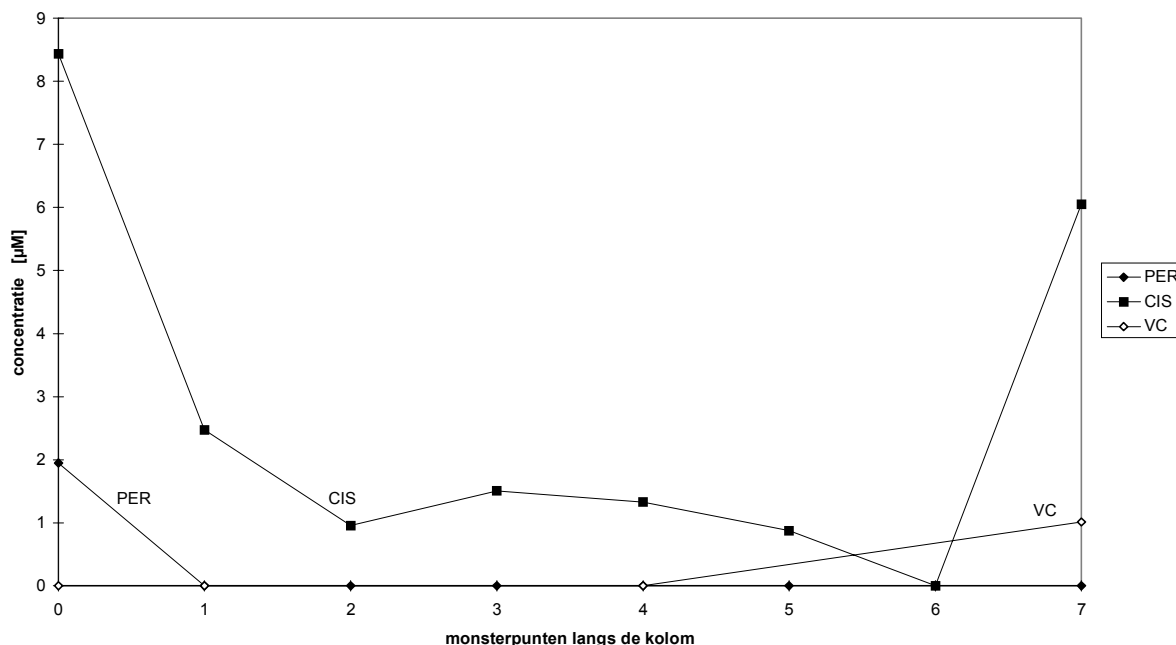


Fig. 6. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met methanol en gistextract als elektronendonoren, deel 3 (13-11-1997).

Nadat weer methanol was toegevoegd aan het influent bleek de omzetting van PER nog steeds volledig en de dechlorering nog steeds onvolledig. Er wordt CIS gevormd en weer afgebroken. Het laatste meetpunt heeft een hoge CIS-concentratie. Dit is vermoedelijk een meetfout. In het effluent is verder alleen VC (1,0 µM) waargenomen.

3.3.3 Multipoortkolomexperimenten met butyraat als elektronendonor

Deel 1: Butyraat en methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met butyraat en methanol is weergegeven in figuur 7.

Met butyraat en methanol werd alle PER omgezet (zie fig. 7). CIS werd opgehoopt. De massabalans klopt goed. De ingaande en uitgaande vinylchloride- en etheenconcentratie is gelijk. Blijkbaar verloopt de omzetting met butyraat onder deze condities niet verder dan CIS.

Deel 2: Butyraat zonder methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met butyraat is weergegeven in figuur 8.

Na weglaten van de methanol werd 78 % van de ingaande PER omgezet. Waarschijnlijk was de elektronendonorconcentratie limiterend voor volledige omzetting van PER. Deze resultaten zijn vergelijkbaar met die van de compostextract. TRI, VC en etheen waren in het effluent aanwezig. Het gat in de massabalans was 52 %.

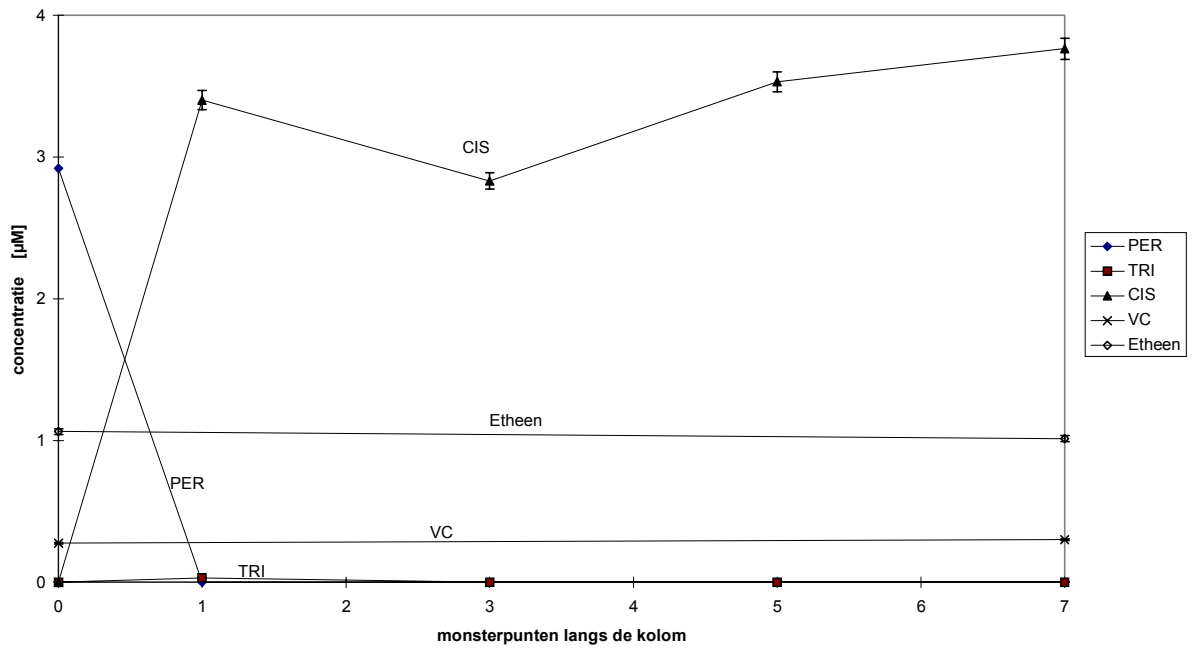


Fig. 7. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met butyraat en methanol als elektronendonoren, deel 1 (07-08-1997).

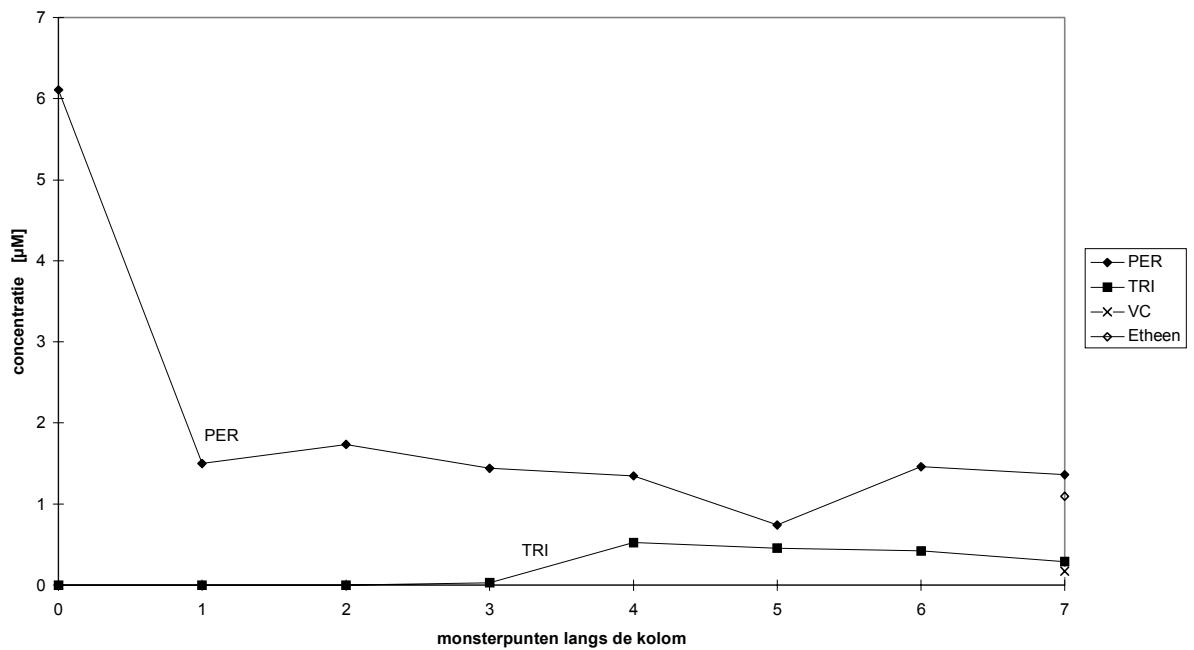


Fig. 8. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met butyraat als elektronendonor, deel 2 (09-09-1997).

Deel 3: Butyraat, wederom met methanol

Het gedetailleerde profiel van een multipoortkolomexperiment met butyraat en methanol is weer-gegeven in figuur 9.

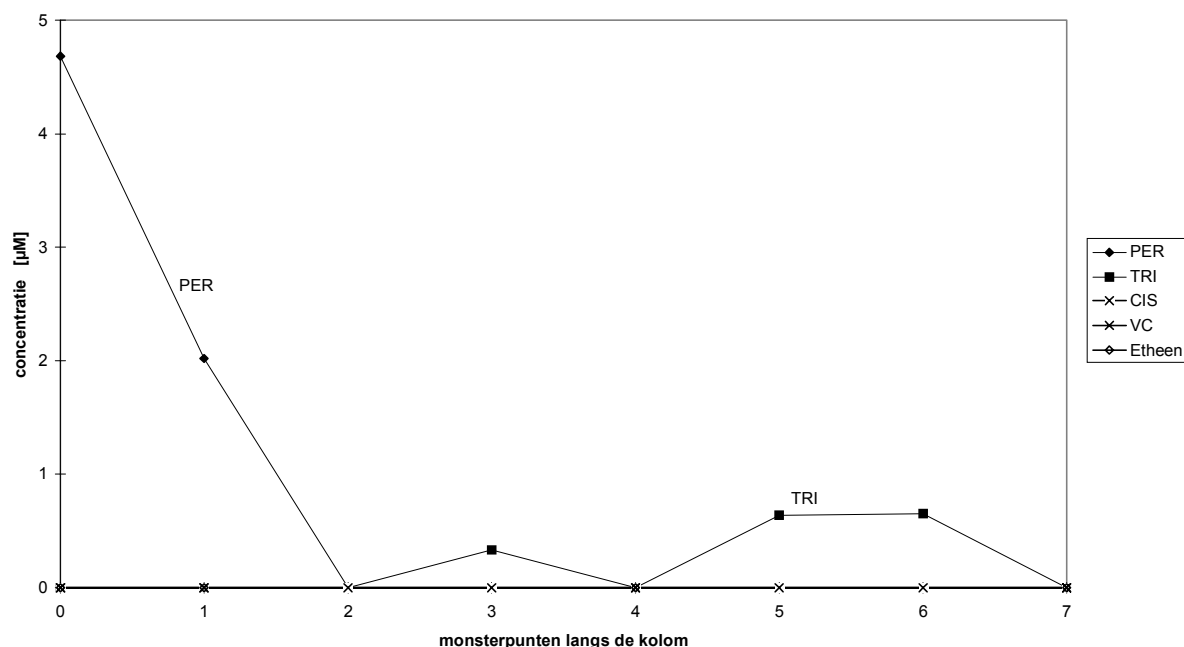


Fig. 9. Concentratieprofiel langs de multipoortkolom met butyraat en methanol als elektronendonoren, deel 3 (13-11-1997).

Nadat weer methanol was toegevoegd aan het influent werd weer alle PER omgezet, maar de dechlorering bleef onvolledig. TRI werd als intermediair in de kolom aangetoond, maar in het effluent waren PER en de intermediairen afwezig, hetgeen een gat in de massabalans betekent van 100 %.

3.3.4 Vergelijking van de resultaten met de verschillende elektronendonoren

Een samenvatting van de resultaten is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Samenvatting van de resultaten.

onderdeel	verwijdering PER (%)	gat massabalans (% van influent)	eindproducten	figuurnummer
<i>complexe donor</i>				
met methanol (deel 1)	88	9	PER, etheen	1
zonder methanol (deel 2)	68	22	PER, VC, etheen	2
met methanol (deel 3)	74	26	PER	3
<i>gistextract</i>				
met methanol (deel 1)	100	90	VC	4
zonder methanol (deel 2)	100	43	TRI, VC, etheen	5
met methanol (deel 3)	100	21	CIS, VC	6
<i>butyraat</i>				
met methanol (deel 1)	100	0	CIS, VC, etheen	7
zonder methanol (deel 2)	78	52	PER, TRI, VC, etheen	8
met methanol (deel 3)	100	100	TRI	9

Bij combinatie van methanol met compostextract treedt een snelle omzetting van PER op (zie ook deelresultaat 5 [Aalst-van Leeuwen, 1997]). Waarschijnlijk loopt die omzetting met behulp van methanol snel via CIS en vervolgens vindt verdere omzetting naar etheen plaats. Weglaten van de methanol verslechtert dan ook het omzettingsrendement (deel 2). Weer toevoegen van methanol leidt tot gedeeltelijke reproductie van het oorspronkelijke resultaat: de verwijdering van PER is minder efficiënt en etheen wordt niet meer aantoonbaar gevormd. In zowel het eerste als het derde deel van de proef bleek de mogelijkheid van onbekende omzetting van VC en etheen (naar mogelijk CO₂) uit het gat in de massabalans. Dit behoeft nader onderzoek. Toen er weer methanol werd toegevoegd (deel 3), bleek het verwijderingsresultaat van deel 1 niet meer volledig te reproduceren.

De conclusie is dat volledige omzetting van PER met compostextract en methanol mogelijk is en ook perspectiefvol is. Echter, de condities waaronder deze omzetting gecontroleerd kan worden uitgevoerd zijn nog niet duidelijk en een verder optimalisatie van de complexe donor/methanol verhouding is nodig.

Voor de combinatie van gistextract met methanol geldt dat met en zonder methanol een volledige verwijdering van PER wordt gerealiseerd. Er worden echter gechloroerde intermediären gevonden in het effluent, wat in feite niet gewenst is. Dit staat in contrast met de combinatie compostextract/methanol, waar volledige dechlorering tot etheen tot stand kwam. Bovendien is het gat in de massabalans groot en worden er gechloroerde intermediären gevonden in het effluent.

Voor de combinatie butyraat/methanol geldt hetzelfde als voor gistextract. Volledige verwijdering van PER wordt gerealiseerd, maar ook hier worden gechloroerde intermediären gemeten in het effluent.

Resumerend kan worden gesteld dat de combinatie methanol/compostextract het beste perspectief biedt voor volledige reductieve dechlorering van PER naar niet-gechloroerde producten.

De werkelijke effectiviteit van deze combinatie is nog onduidelijk vanwege:

- de incomplete massabalans;
- de stagnatie van de PER-omzetting op 10 % - 30 % bij de gebruikte elektronendonorcconcentratie.

Ten aanzien van de incomplete massabalans zijn twee mogelijke oorzaken aan te wijzen:

- niet-voorzien experimentele verliezen;
- afbraak van PER via CIS, VC, etheen naar CO₂ (CO₂ is niet meetbaar in deze opzet).

De eerste oorzaak is onderzocht door een experiment uit te voeren waarin werd bestudeerd of VC over de wand van een viton slang (= slang tussen mengstuk en eerste kolompoort, zie deelresultaat 5) kan diffunderen. Uit de experimenten blijkt dat onder de geteste condities 34 ± 9 % van de ingaande VC over de slang verdwijnt. Waarschijnlijk geldt voor etheen hetzelfde, aangezien dit net als VC een zeer vluchtige verbinding is. Indien er dus voor de kolom VC of etheen wordt gevormd uit PER, kan diffusie over de slang grote gaten in de massabalans veroorzaken. Aanpassen van de experimentele opstelling (zoals reeds eerder is aangegeven) is daarom aan te bevelen. Uit ervaringen in andere experimenten is het verschijnsel van verlies van VC en etheen over viton slangen echter nooit eerder aangetoond. Waarschijnlijk zijn in deze experimenten slechte slangen gebruikt. De tweede oorzaak kan worden bestudeerd door batchexperimenten uit te voeren met radioactief gelabelde PER en daarbij de vorming van ¹⁴CO₂ aan te tonen.

3.4 Conclusies en aanbevelingen

Het doel van deze experimenten was om volledige dechlorering van PER te realiseren met een complexe elektronendonor, al dan niet in combinatie met methanol. Dit is gelukt voor de combinatie van methanol en compostextract. De omgezette PER werd hierbij volledig gedechloriseerd naar etheen. 12 % van de PER werd echter niet omgezet, waarschijnlijk door een tekort aan reactieve elektronendonoren. De volledige dechlorering kon na wel of niet toevoegen van methanol in beperkte mate worden gereproduceerd. De conclusie is dat de omzetting met een complexe donor zoals compostextract, in combinatie met methanol derhalve perspectiefvol is, maar dat er nader optimaliseringsonderzoek nodig is voor een gecontroleerde/beheersbare omzetting van PER naar onschadelijke producten.

3.5 Literatuur

Aalst-van Leeuwen, M.A. van, 1997.

NOBIS-rapport van het project "Afbraak van per- en trichlooretheen onder sequentiële redox-omstandigheden": Deelresultaat 5 "Anaërobe en sequentiële afbraak van per- en trichlooretheen in kolomsystemen".

Bosma, T.N.P., M.A. van Aalst-van Leeuwen en H.J.J. van Buysen, 1997.

NOBIS-rapport van het project: "Onderzoek naar de innovatieve in situ sanering van met gechlorideerde koolwaterstoffen verontreinigde grond": Deelresultaat 2 "Toetsing van de - aan de verontreinigingssituatie inherente - afbraakcapaciteit en -snelheid".

Fennell, D.E., J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1997.

Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene.
Environ. Sci. Technol. 31: 918-926.

PILOTPROEF AËROBE AFBRAAK VAN VC

4.1 Algemeen

Op grond van de in fase 1 uitgevoerde verontreinigingscontour- en concentratieprofiel-analyse van de aangetroffen chloorethenen en etheen is geconcludeerd dat in de sulfaatreducerende/methanogene kern van de pluim in principe volledige reductieve dechlorering is opgetreden, mede als gevolg van de toevoer van elektronendonoren uit een lekkend riool. Op een aantal plaatsen in de verontreinigingspluim zijn overgangszones aanwijsbaar naar hogere redoxzones, waar de gevormde VC en etheen mogelijk relatief snel worden geoxideerd. De langzame reductieve dechlorering van vinylchloride lijkt in de noordelijke kop van de pluim te leiden tot een accumulatie van vinylchloride. Bovendien is hier geen overgang naar een (sub)oxische zone, zodat oxidatieve omzetting ook niet plaatsvindt. De intrinsieke afbraak verloopt derhalve niet overall efficiënt genoeg om een voldoende reductie van verspreiding te bewerkstelligen. Bovendien is in 1998 inmiddels een rioolrenovatie ter plaatse van de Rademarkt uitgevoerd, zodat de toevoer van niet-natuurlijk elektronendonor is stopgezet. Ten aanzien van het te kiezen technische procesconcept voor stimulering van de afbraak betekent dit dat er in principe twee mogelijkheden zijn:

1. realisering van een volledige dechloreringstrap;
2. realisering van een sequentie in tijd en/of ruimte van een anaërobe trap met onvolledige dechlorering, gevolgd door een aërobe cometabole trap waarbij de in de anaërobe trap gevormde TRI, cis-DCE en VC wordt afgebroken.

Aanvankelijk bestond er voor de volledige anaërobe dechlorering voornamelijk onvoldoende aanwijzingen voor de haalbaarheid van dit principe. De pilotproef richtte zich in planfase dan ook op de aërobe cometabole afbraak van TRI (en cis-DCE en VC). Uit de resultaten van de aërobe kolomexperimenten, die in fase 1 zijn uitgevoerd met sedimentmateriaal van de locatie, blijkt dat zowel in de kern als in de periferie gestimuleerde cometabole afbraak van TRI mogelijk is met toluen als koolstof- en energiebron. In de kern (ter plaatse van K1, zie bijlage A, figuur A1) is de afbraaksnelheid van TRI hoger (0,5 mg TRI/kgds/dag), maar onvolledig (70 % rendement) en de zuurstofconcentratie is kritisch. In de periferie (ter plaatse van K2, zie bijlage A, figuur A1) is sprake van een langzamere afbraak (0,1 mg TRI/kgds/dag), maar hier is de afbraak volledig en is de zuurstofconcentratie minder kritisch. In beide gevallen werd toluen volledig afgebroken.

Tijdens de voorbereidingen voor de uitvoer van de pilot in maart 1998 was inmiddels duidelijk geworden dat de volledige reductieve dechlorering een haalbaar concept is op de locatie, waarbij de vorming van VC mogelijk nog een knelpunt zou kunnen vormen.

Daarop is in het consortium besloten de pilotproef te richten op de stimulatie van de aërobe metabole afbraak van VC met ORC. De full-scale toepassing van de cometabole variant heeft vanwege de toediening van toluen verregaande milieuhygiënische implicaties. Bovendien is het een moeilijk in stand te houden proces, vanwege de vorming van peroxiden.

Er is gekozen voor ORC boven het gebruik van perslucht vanwege:

- het gemak van toediening (waarbij de hier gebruikte kousvorm kan worden toegepast in aanwezige filters);
- het feit dat het, voor zover bekend, in Nederland nog niet eerder is toegepast;

- het feit dat VC op de Rademarkt mede onder woningen aanwezig is, waardoor perslucht in combinatie zou moeten worden gebruikt met bodemluchtextractie;
- het feit dat met ORC een hoger zuurstofgehalte (circa een factor 2 hoger) kan worden gehaald in het grondwater dan met perslucht, doordat zuurstof direct vanuit de ORC-matrix in oplossing gaat.

De aërobe zone (bioscherm) zou kunnen worden aangelegd in de perifere pluimdelen, waar eventueel in de anaërobe dechlorering gevormd VC kan worden afgevangen.

Vanaf het moment van opdrachtverlening is overleg gevoerd met de Dienst RO van de gemeente Groningen over uitvoer van de pilotproef in het noordelijk pluimdeel, in de Steentilstraat (zie bijlage A, figuur A1). In verband met een op handen zijnde renovatie/herinrichting van de Steentilstraat, alsmede de problemen met plaatsing van de zuiveringsinstallatie, heeft het consortium besloten de pilotproef uit te voeren aan de oostzijde van de Rademarkt, waar sprake is van een redoxovergang. Dit is ook de plaats vanwaar het sedimentmateriaal afkomstig is waar de laboratoriumexperimenten mee zijn uitgevoerd (zie bijlage A, figuur A1 voor de situering van de pilot).

De pilotproef is uitgevoerd in de periode van maart 1998 t/m augustus 1998.

4.2 Vergunningen

- Dienst RO Gemeente Groningen: Er is toestemming verleend voor plaatsing van de bovengrondse installatie.
- Wm-vergunning: Gezien de verwachte duur van de proef van minder dan 1 jaar kon worden volstaan met een melding.
- Lozingbesluit WVO: Met de vergunningverlener is overeengekomen dat een melding kon worden uitgevoerd in het kader van het Lozingbesluit. Het te lozen grondwater is met een actief koolfilter gezuiverd alvorens lozing op het riool plaatsvond.
- Grondwaterwet: Op basis van de te onttrekken hoeveelheden grondwater was geen vergunning noodzakelijk.
- Wbb-procedure: De pilot werd gezien als onderdeel van een saneringsonderzoek en derhalve was volgen van de Wbb-procedure niet noodzakelijk.

4.3 Systemaanleg

Het systeem van de pilot is gebaseerd op het genereren van een opgelegde grondwaterstroming in het pilotgebied waarbij, onder toevoeging van zuurstof, in monitoringsfilters het verloop van de concentraties aan zuurstof en chloorethenen wordt gevolgd.

De installatiewerkzaamheden hebben plaatsgevonden in de periode februari en maart 1998.

In totaal zijn 26 monitoringsfilters (HDPE, filterstelling circa 5 - 6 m-mv, diameter 45 mm) en 1 onttrekkingsput (HDPE, filterstelling circa 5 - 7 m-mv, diameter 175 mm) geplaatst. De filters zijn geplaatst door middel van avegaar/pulsboringen door de firma Wiertsema & Partners.

Tevens zijn 4 luchtinjectiefilters (filterstelling 5 - 7 m-mv, diameter 75 mm) in de bodem geplaatst, die zijn aangesloten op een persluchtpomp.

Het onttrekkingsfilter is voorzien van een Grunfossonderwaterpomp met een capaciteit van maximaal 1 m³ per uur en aangesloten op een zuiveringsinstallatie, bestaande uit een nat actief koolfilter. De zuivering was aangesloten op het riool.

De configuratie van de diverse filters en de onttrekkingsput is weergegeven in bijlage A, figuur A6. De ontwerptekening is opgenomen als bijlage A, figuur A7.

4.4 Strategie

De pilottest is in een twee runs verdeeld, die aaneengesloten zijn uitgevoerd.

1. Bepalen van de doorbraaktijd van het conservatief transport in het grondwater, alsmede het stromingsbeeld in het pilotgebied ten behoeve van de interpretatie van gemeten chlooretheenconcentraties door toediening van bromide als tracer.
2. Stimulering van de aërobe metabole afbraak van VC door plaatsing van Oxygen Release Compound (ORC) in kousvorm in een aantal filters.

Op 1 april 1998 is in filter B2 ORC toegevoegd. Tevens is op 1 mei 1998 in de filters B1 en B3 ORC toegevoegd. Op 12 juni 1998 is de grondwateronttrekking stopgezet. Gedurende de periode 1 april 1998 tot en met 28 augustus 1998 zijn metingen verricht om inzicht te verkrijgen in de aërobe afbraak van VC

In tabel 5 zijn chronologisch de hoofdactiviteiten weergegeven.

Tabel 5. Hoofdactiviteiten.

datum	activiteit
23 maart 1998	start grondwateronttrekking
23 maart 1998	toevoegen bromide in filter B2
23 maart 1998	start monitoring
1 april 1998	installeren van ORC in filter B2
1 mei 1998	installeren van ORC in filter B1 en B3
12 juni 1998	stop grondwateronttrekking
28 augustus	stop monitoring

4.5 Monitoringsparameters

Gedurende de uitvoering van de pilottest zijn de onderstaande parameters frequent gemeten.

Run 1: Bepalen van de verblijftijd en stromingsbeeld van het grondwater in het pilottestgebied:

- pompdebiet;
- stijghoogten;
- concentratie aan bromide;
- concentraties aan chloorethenen.

Run 2: Stimulering van de aërobe metabole afbraak van VC:

- pompdebiet;
- stijghoogten;
- concentraties aan chloorethenen;
- zuurstofgehalten;
- redoxpotentialen;
- temperatuur.

4.6 Werkwijze run 1

Op 23 maart 1998 (9.00 uur) is gestart met een onttrekking van grondwater uit de deepwell. Na 4 uur is in filter B2 10 liter bromideoplossing (200 mg Br/l, 2 g Br absoluut) toegevoegd. De traceroplossing is in circa 45 minuten toegevoegd met behulp van een slangenpomp, waarbij de uitstroomopening van de PE-slang bij de start op circa 6,45 m-mv hing en iedere 6 minuten 10 cm werd opgetrokken. In de navolgende dagen tot en met 15 april 1998 is periodiek de con-

concentratie aan bromide en chloorethenen in het grondwater ter plaatse van de diverse filters bepaald.

4.7 Resultaten en interpretatie run 1

4.7.1 Pompdebit en stijghoogteverloop

In de periode van 23 maart tot 1 april is sprake geweest van een storing in de niveauschakeling. In deze periode is een vast debiet ingesteld van circa 310 l/h. Vanaf 1 april tot 15 april is een vast niveau ingesteld (0,2 m-NAP aan, 0,7 m-NAP uit) en is sprake geweest van een stationaire stromingssituatie, waarbij nauwelijks stijghoogteverloop optrad. In deze periode bedroeg het debiet gemiddeld 130 l/h. In totaal is over de gehele onttrekkingsperiode van het tracerexperiment tot en met 15 april 105 m³ grondwater onttrokken. In figuur 10 zijn de stijghoogten in de monitoringsfilters van rij 2 weergegeven. Over de gehele linie treedt wel verlaging op ten opzichte van de omgeving, maar er is nauwelijks sprake van een verhang. Uit de nulmeting op 11 maart blijkt dat sprake is van een omkering van de stromingsrichting in de natuurlijke situatie met een verhang in westelijke richting van circa 0,017 m/m. Deze situatie kan in principe geen invloed hebben bij voldoende onttrekking.

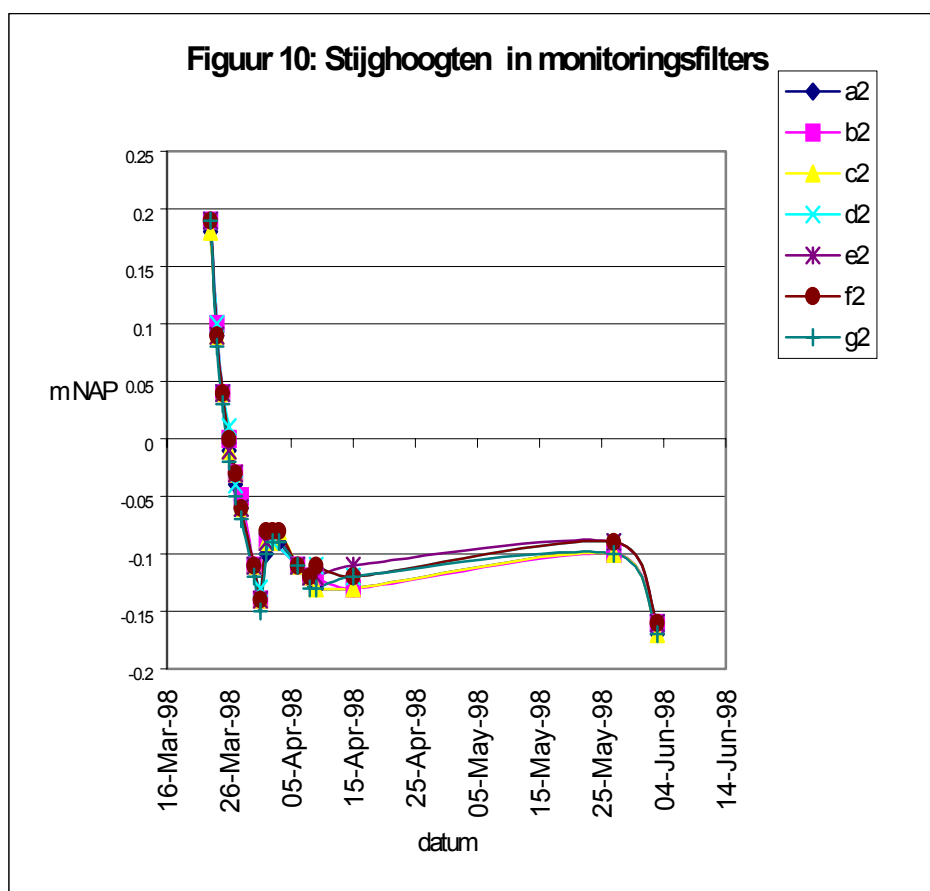


Fig. 10. Stijghoogten in de monitoringsfilters.

4.7.2 Concentratie aan bromide

De concentratie aan bromide in het grondwater ter plaatse van de diverse filters is periodiek bepaald. De analysecertificaten zijn opgenomen in bijlage C.

In figuur 11 is het verwachte verloop van het concentratieprofiel van bromide weergegeven. In figuur 12 is de gemeten concentratie aan bromide als functie van de afstand ten opzichte van het injectiefilter (B2) weergegeven. Op 2 maart is de achtergrondwaarde in B2 bepaald op 0,15 mg Br/l.

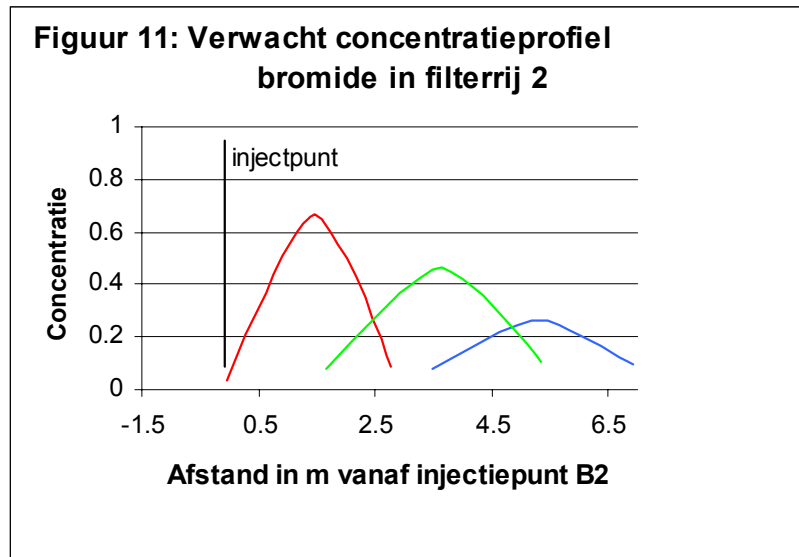


Fig. 11. Verwacht concentratieprofiel van bromide in filterrij 2.

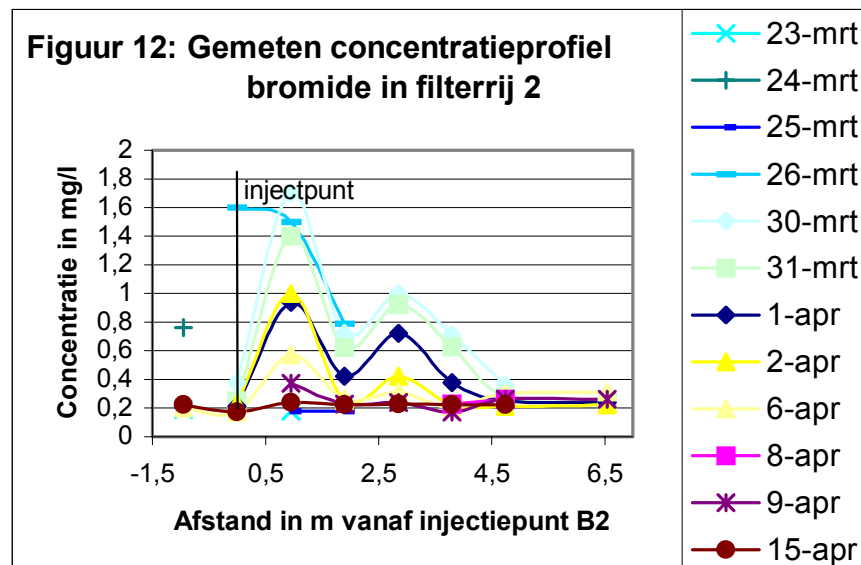


Fig. 12. Gemeten concentratieprofiel van bromide in filterrij 2.

Uit het conservatief transport van de tracer is af te leiden dat in de eerste week een doorbraak zichtbaar is van B2 naar C2 gaande, maar in het traject van C naar E/F treedt een merkwaardig fenomeen op. In plaats van het zich verplaatsen van de ontstane doorbraakcurve, lijkt de bodem als gevolg van heterogeniteit te reageren als een systeem waarbij de bromide in een stagnante zone is terechtgekomen, waaruit het langzaam 'verdwijnt'. De oppervlakte onder de pieken neemt af maar de vorm alsmede de plaats blijft min of meer hetzelfde, in tegenstelling tot wat zou mogen worden verwacht. Uiteindelijk is op 15 april de bromideconcentratie in alle filters in rij 2 weer uitgekomen op het achtergrondniveau van circa 0,2 mg/l. Op grond van de situatie op 30 maart is geschat dat op dat moment 1 gram bromide in de bodem aanwezig was, uitgaande van een dikte en breedte van de stroombaan van 1 m (volume water 1,5 m³, bij $\rho = 0,3$ en een gemiddelde concentratie van 0,7 mg/l). Dit is 50 % van het totaal geïnjecteerde bromide. Rede-

nerend vanuit een tweefasensysteem in de bodem is de resterende 50 % mogelijk in een snelle mobiele fase reeds gepasseerd. De nu waargenomen bromide diffundeert vanuit de stagnante fase naar de (snelle) mobiele fase. De doorlooptijd, die kan worden ontleend aan de voorliggende resultaten, bedraagt 0,15 - 0,5 m/dag.

In filterrij 1 (zie fig. 13) is geen verhoging ten opzichte van de achtergrondconcentratie zichtbaar in de filters A1, B1 en D1 (C1 is niet bemonsterbaar). In de filters E1, F1 en G1 is wel een verhoging zichtbaar, mogelijk veroorzaakt door stroombanen vanaf D2/E2. Bovendien doet zich hier een duidelijk tijdsverschil in oplopen van de bromideconcentraties voor. Dit effect is echter ook zichtbaar in filterrij 2 (zie fig. 14), maar hier blijkt, zoals reeds zichtbaar was in figuur 12, geen faseverschuiving in de doorbraakcurven. Uit de gegevens van rij 1 zijn geen pieken af te leiden. Ook filterrij 3 (zie fig. 15) geeft een soortgelijk beeld te zien als in rij 1, daarbij mogelijk gevoed door middel van stroombanen vanuit E2/F2.

In de periode 4 - 7 april is een piek van tweemaal de achtergrondwaarde waargenomen in de diepwell. Als in deze periode van drie dagen de totale hoeveelheid stagnante bromide in de diepwell zou zijn onttrokken, zou met een totaal hoeveelheid onttrokken water van 9400 l een concentratietoename van circa 0,1 mg/l waarneembaar zijn ten opzichte van de achtergrondwaarde. Dit komt overeen met de waargenomen waarde. Hieruit kan een doorstromingsnelheid van circa 0,4 tot 0,5 m/dag worden afgeleid.

Vanwege de moeilijk interpreteerbare resultaten van het tracerexperiment is het ook moeilijk een eenduidig stromingsbeeld te bepalen.

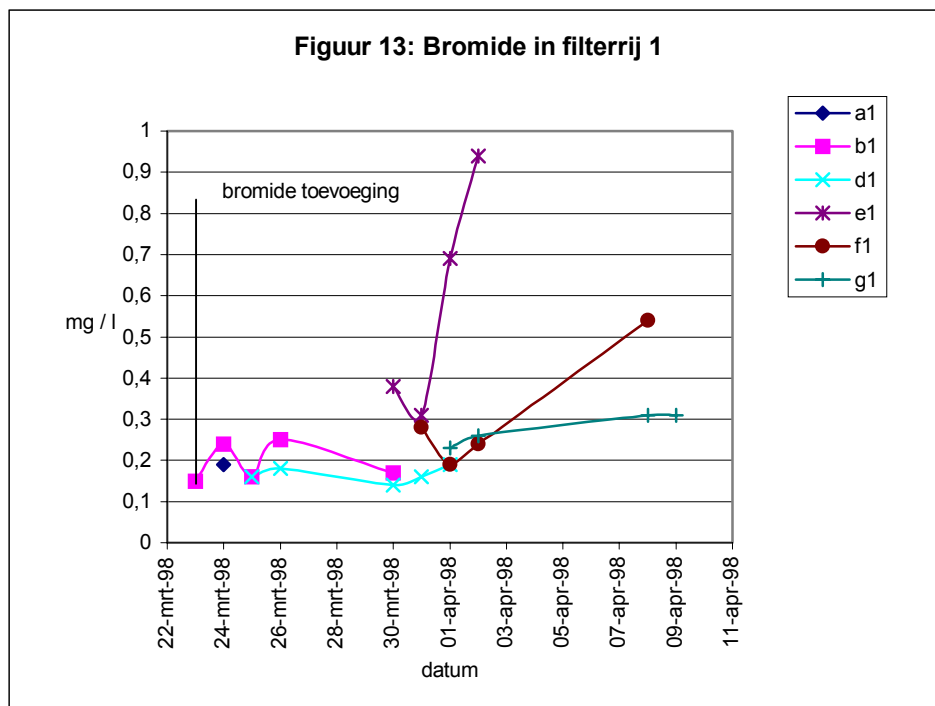


Fig. 13. Bromide in filterrij 1.

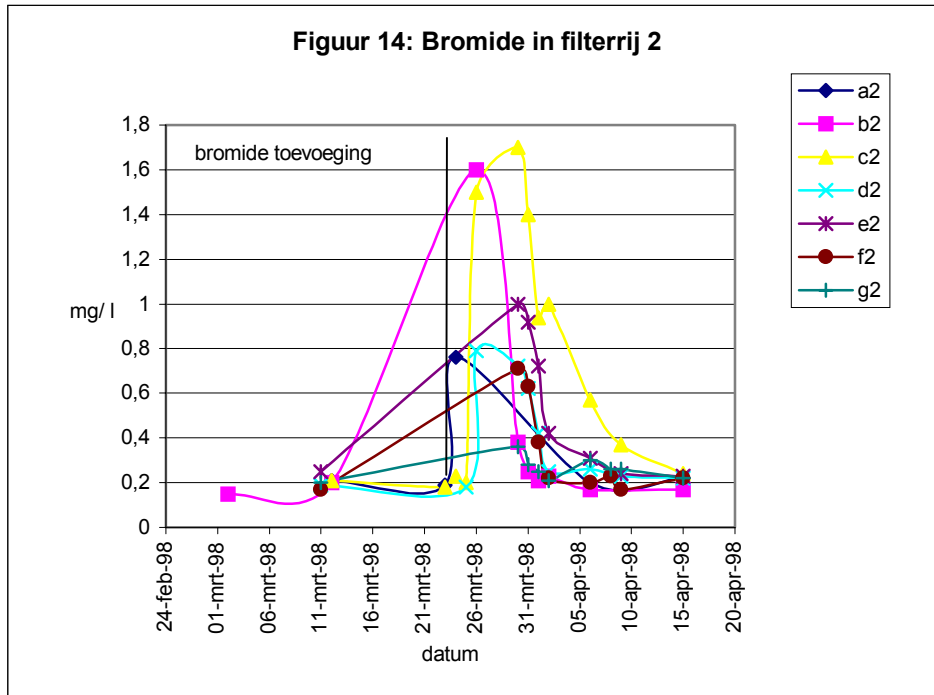


Fig. 14. Bromide in filterrij 2.

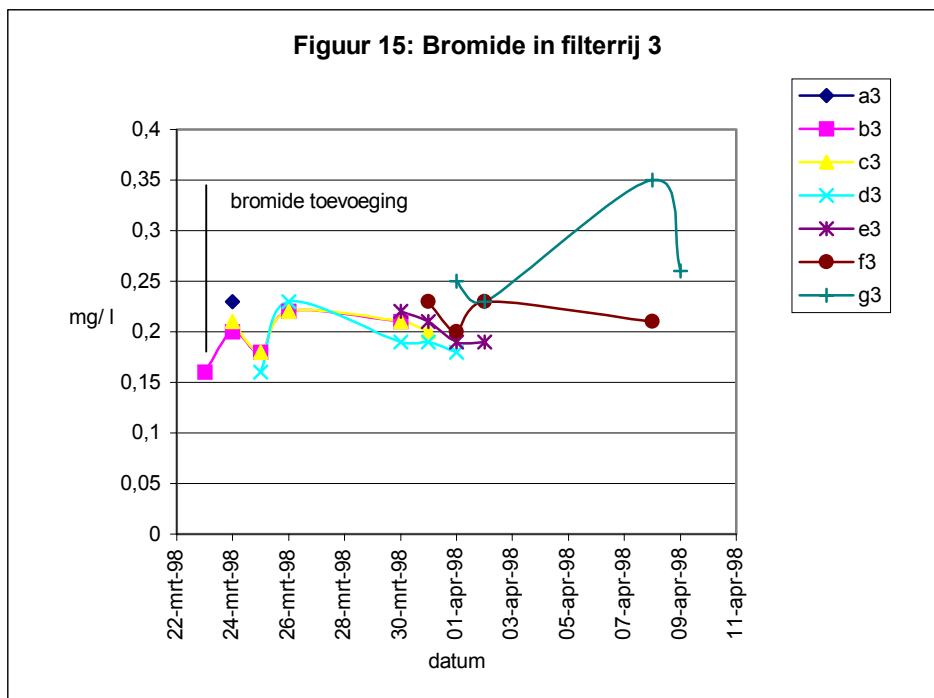


Fig. 15. Bromide in filterrij 3.

4.8 Werkwijze run 2

Ter stimulering van de metabole afbraak van VC zijn op 1 april in filter B2 twee ORC-kousen (® Regenesis, Oxygen Release Compound) geïnstalleerd. Een kous bevat gestabiliseerd magnesiumperoxide dat in water langzaam wordt omgezet in magnesiumhydroxide dat als neerslag achterblijft in de kous. Tijdens de hydroxidevorming wordt direct vanuit de ORC-matrix zuurstof afgegeven aan de waterfase. Volgens opgaaf van de producent (Regenesis) geeft een 2" kous circa 70 g zuurstof in een periode van 100 - 200 dagen. In totaal is 140 g zuurstof in B2 geïnstalleerd. In het ongunstigste geval betekent dit dat per dag 700 mg zuurstof wordt afgegeven. Uitgaande van een stroomsnelheid van 0,3 m/dag en een doorstroomd oppervlak van 1 m² bij filter B2 en een porositeit van 0,3 is de waterflux 0,1 m³/dag. Uitgaande van een gemiddelde concentratie van 40 µg/l aan VC, is de VC-flux 4 mg/dag. Voor metabole afbraak van 1 g VC is 1,4 g zuurstof nodig. Uitgaande van deze stoichiometrie en een factor tien 'overmaat' in verband met de reductiecapaciteit van grond en grondwater, dient voor de VC-omzetting per dag 4·1,4·10 = 56 mg zuurstof vrij te komen. Hieraan kan ruimschoots worden voldaan.

In principe kan ervan worden uitgegaan dat als verhoogde zuurstofgehalten worden waargenomen in de filters in het pilotgebied, ook afbraak van VC zal optreden.

De beide ORC-kousen zijn in de onderste 60 cm van het filter aangebracht, zodat voor bemonstering boven in het filter een onderwaterpomp kon worden gehangen.

In eerste instantie zijn in B1 en B3 geen ORC-kousen aangebracht. Filterrij 1 en 3 dienden als referenties. Op 1 mei zijn ook in deze beide filters twee ORC-kousen geïnstalleerd.

In diverse filters zijn regelmatig bemonsteringen uitgevoerd. De bemonsteringen zijn uitgevoerd met (via omvormers) instelbare onderwaterpompjes waarbij, voorafgaand aan bemonstering, 15 l water werd afgepompt (3x filterinhoud). Vanaf 11 maart 1998 zijn met behulp van een doorstroomcel de zuurgraad (pH), temperatuur (T), geleidbaarheid (Ec), redoxpotentiaal (Eh) en het zuurstofgehalte bepaald. Daarnaast zijn met behulp van een draagbare gaschromatograaf (Photovac) de gehalten aan chloorethenen bepaald. De analysecertificaten van de chlooretheenanalyses zijn opgenomen als bijlage C.

4.9 Resultaten en interpretatie run 2

4.9.1 *Debieten en stijghoogteverloop*

In de periode vanaf 15 tot 24 april was een storing aanwezig in de niveauschakeling. Dit heeft geleid tot een pompstilstand. Vanaf 24 april is de oude situatie weer hersteld met een debiet van circa 130 l/h. Op 11 mei bleek dat zich weer problemen voordeden met de niveauregeling. Op 13 mei is een nieuwe niveauregeling ingesteld. De onttrekking is nog tot 12 juni instandgehouden en toen stopgezet mede op basis van de monitoringsresultaten. In deze periode is gemiddeld met een debiet van 170 l/h onttrokken. In de periode vanaf 15 april tot 12 juni is in totaal 146,3 m³ water onttrokken.

4.9.2 *pH, Ec, T, Eh en zuurstofgehalte*

De waargenomen pH-waarden liggen in de range van 6,5 tot 7,5. Na plaatsing van de ORC-kous in de filters B1, B2 en B3 heeft dit niet geleid tot een duidelijke pH-verhoging. Dit betekent dat het grondwater ter plaatse een groot zuurbufferend vermogen heeft. De vorming van magnesiumhydroxide kan namelijk in ongebufferde omstandigheden leiden tot een pH van 10.

De waargenomen Ec-waarden liggen in de range van 1600 tot 2100 en er is geen sprake van extreme verschillen. Chloridevorming bij eventueel optredende dechlorering zal niet tot een merkbare verandering leiden van de Ec gezien de relatief lage concentraties aan VC.

De resultaten van de temperatuurmeting in filterrij 2 zijn weergegeven in figuur 16. De resultaten van filterrij 1 en 3 zijn opgenomen in bijlage D als figuur D1 en D2. De resultaten laten een seizoensinvloed zien met een stijging van de temperatuur in de maanden mei, juni en augustus. Opgemerkt moet worden dat de temperatuurbepaling kan zijn beïnvloed door directe opwarming van het grondwater in de slangen en de doorstroomcel.

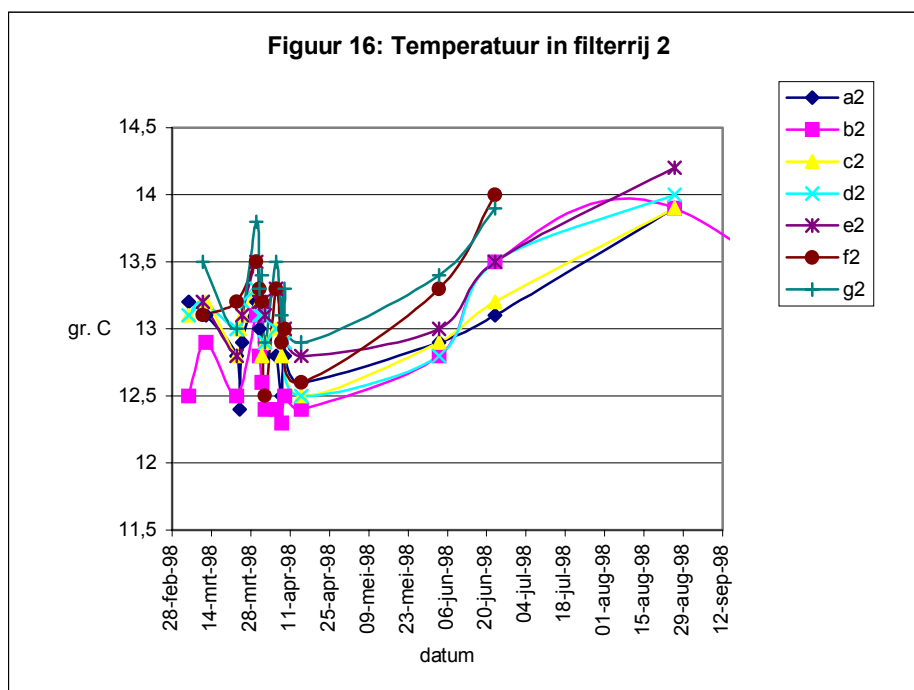


Fig. 16. Temperatuur in filterrij 2.

In figuur 17 is het verloop van het zuurstofgehalte weergegeven in filterrij 2. De resultaten van filterrij 1 en 3 zijn weergegeven in bijlage D als figuur D3 en D4.

In figuur 17 is af te leiden dat op de dag van plaatsing op 1 april een tijdelijke verhoging van het zuurstofgehalte waarneembaar is boven de 1 mg/l, welke waarde als grens wordt beschouwd tussen aëroob en anaëroob. Dit effect kan bij plaatsing van ORC-kousen optreden als gevolg van een kortdurend 'bruis'effect. Hierna treedt een periode in, tot in ieder geval 6 juni, waarin geen sterke verhoging boven de achtergrondwaarde van het zuurstofgehalte is waargenomen. Ook ontwikkelt zich geen verhoogde waarde in de filters stroomafwaarts van B2. Mogelijk is de stroomsnelheid in verhouding tot de zuurstofflux te groot om een zuurstoffront met meetbaar verhoogde waarden te kunnen vormen in filter C2. Pas als de onttrekking is stopgezet op 12 juni resulteert dit in filter B2 tot een verhoging van het zuurstofgehalte tot 8 mg/l. Dit effect lijkt ook op te treden bij filterrij 1 en 3, waarbij de piek in het zuurstofgehalte zich mogelijk heeft voorgedaan rond begin tot half augustus. De verhoogde waarde in het filter E1 op 15 april past niet in het beeld en is mogelijk een meetfout.

De toename in filter A2 tot boven 1 mg/l op 21 juni is waarschijnlijk een gevolg van het feit dat de natuurlijke stromingsrichting van B naar A gericht is. In filterrij 1 en 3 is dit effect niet zichtbaar. Duidelijk is in ieder geval dat zowel in een geforceerde stromingssituatie als bij een natuurlijke stromingssituatie het doordringingsvermogen van de zuurstof op deze locatie niet groot is. De oorzaak hiervan is mogelijk gelegen in een hoge reductiecapaciteit van de grond en het grondwater.

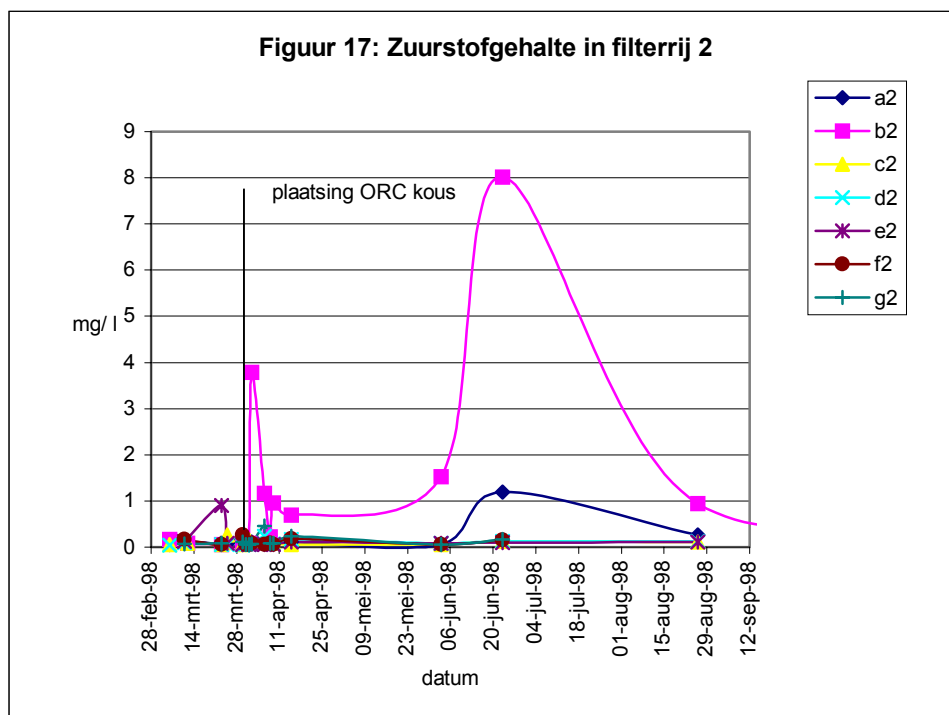


Fig. 17. Zuurstofgehalte in filterrij 2.

In figuur 18 is het verloop van de redoxpotentiaal weergegeven in filterrij 2. De resultaten voor filterrij 1 en 3 zijn opgenomen in bijlage D als figuur D5 en D6.

Opvallend in figuur 18 is dat in de tijd een daling van de redoxpotentiaal optreedt. Dit wordt mogelijk veroorzaakt doordat een verstoord en subtoxisch milieu (als gevolg van plaatsing van de filters), mede door de aantrekking van anaëroob grondwater uit de kern, weer langzaam terugkeert tot de oorspronkelijke anoxische status. Dit effect is ook zichtbaar in filterrij 1 en 3. Hier lijkt dus een relatie aanwezig tussen de filters binnen een rij, terwijl juist uit het tracer-experiment volgde dat geen duidelijk verband aanwezig is.

De redoxpotentiaal in filter B2 blijft op een stabiel niveau als gevolg van de aanwezigheid van ORC, maar loopt evenwel niet op naar meer oxidische redox. Ook in filter B3 is duidelijk sprake van een stabilisering van de redoxpotentiaal, als mogelijk gevolg van de aanwezigheid van ORC in dit filter.

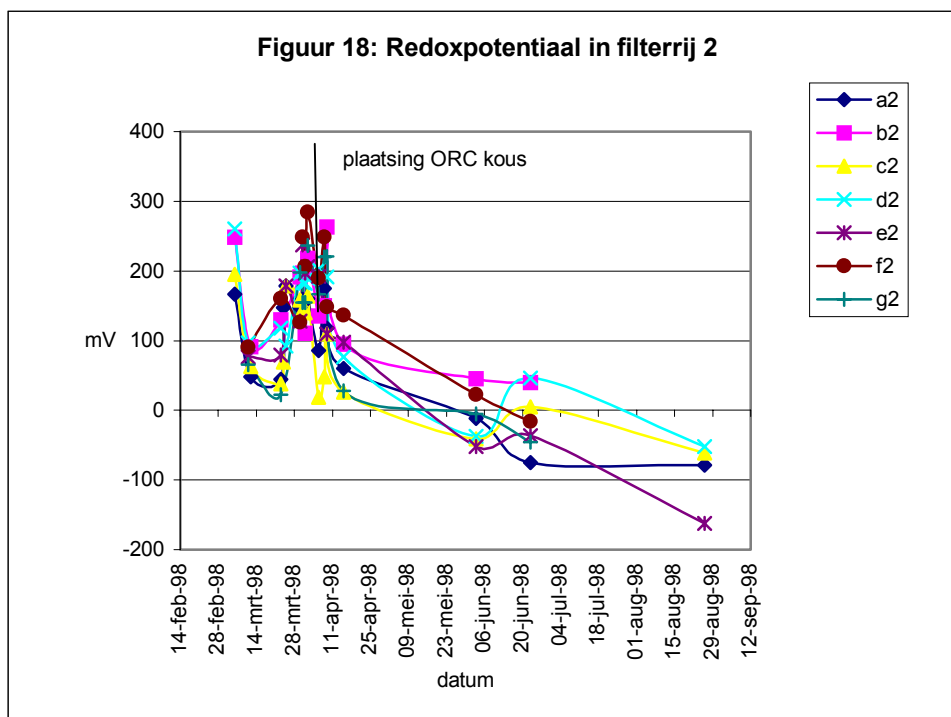


Fig. 18. Redoxpotential in filterrij 2.

4.9.3 Chloorethenen

Aangezien in het tracerexperiment geen relatie is aangetoond tussen de filters onderling binnen een rij, zijn de resultaten van de chlooretheenconcentraties eveneens moeilijk te relateren. Aan de hand van de metingen zal worden getracht toch enige uitspraken te doen. In figuur 19 en 20 is de concentratie van respectievelijk PER en VC in filterrij 2 weergegeven als functie van de tijd. In alle filters nemen de concentraties toe vanaf het moment van start van onttrekking tot in ieder geval 6 april. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat verontreiniging wordt aangetrokken vanuit de kern. Dit doet zich in principe ook voor in rij 1 en 3 en geldt ook voor TRI en cis-DCE (zie bijlage D, figuur D7 t/m D16). Er is in de toename van de concentraties geen duidelijke getrapte doorbraak zichtbaar van A naar G gaande, omdat hiervoor te weinig meetpunten aanwezig zijn. Wel duidelijk is dat een concentratieprofiel wordt opgebouwd in de tijd, zoals zichtbaar is bij vergelijking van de profielen in figuur 21, 22 en 23 op 11 maart ('nulmeting') en 6 april. Hier lijkt derhalve weer wel een relatie zichtbaar te zijn.

Op 15 april is in met name de filters A, B en C van rij 1, 2 en 3 een lagere concentratie waargenomen van de chloorethenen in vergelijking met 6 april. De concentraties in de filters D, E en F nemen toe of blijven min of meer gelijk. Representatief voor deze situatie is figuur 19 en figuur D8 en D12 (zie bijlage D). Op 14 april is de onttrekking stil komen te staan wegens een storing. Het afnemen van de concentraties kan mogelijk worden veroorzaakt door de van nature westelijke stromingsrichting, waardoor het concentratieprofiel, ter hoogte van A, B en C weer afvlakt. Opmerkelijk is daarbij dat zowel de PER-, TRI-, cis-DCE- als VC-concentraties sterk afnemen in relatief korte tijd (circa 9 dagen). In de filters A en B (en C) van rij 1, 2 en 3 neemt de concentratie PER zelfs sterker af dan de VC-concentratie (in $\mu\text{mol/l}$), gezien het feit dat de molverhouding VC/PER toeneemt in deze periode (zie fig. 24, 25 en 26). Dit is niet verklaarbaar als rekening wordt gehouden met retardatieverschillen ($R_{\text{PER}} : R_{\text{VC}} = 5$, bij 1% organisch stofgehalte). Daarentegen neemt de molverhouding VC/PER in de filters D en E toe.

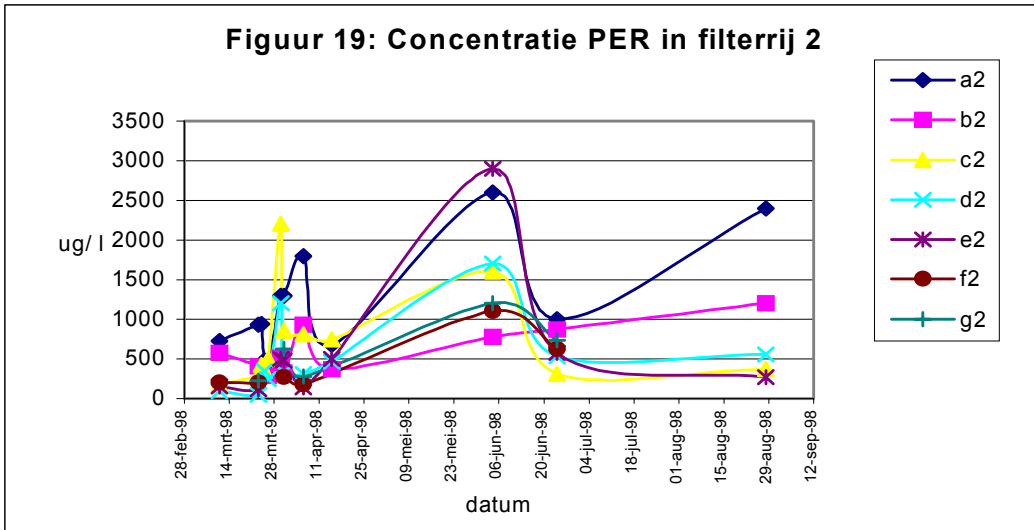


Fig. 19. Concentratie PER in filterrij 2.

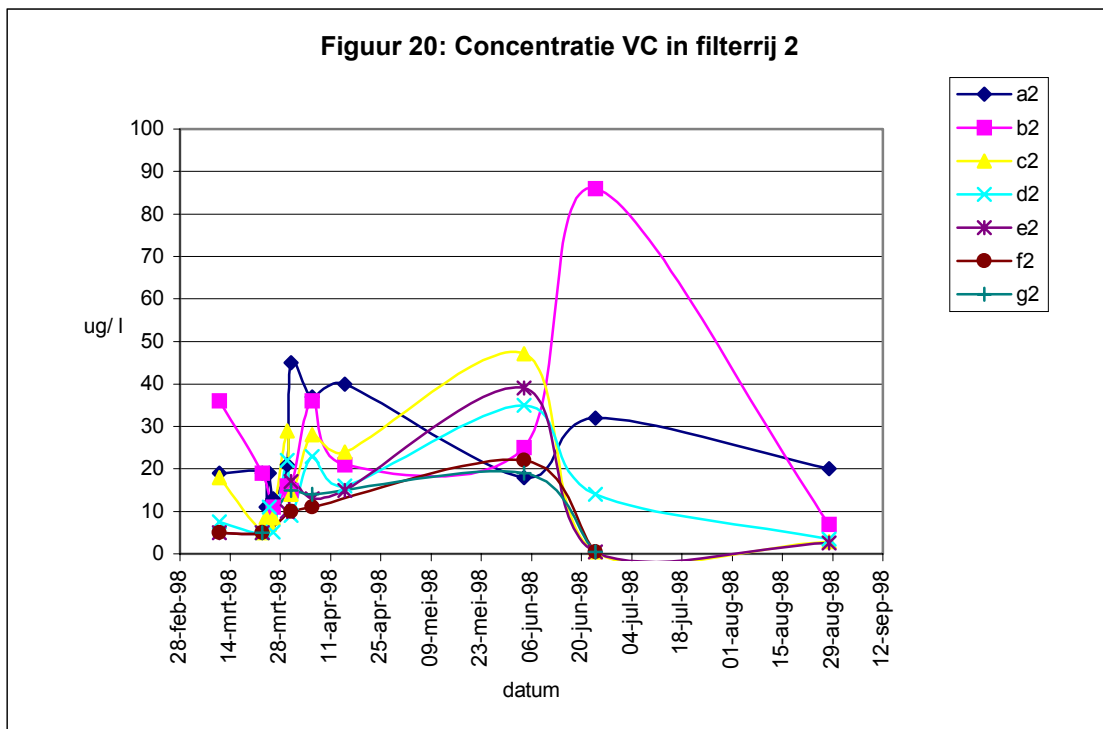


Fig. 20. Concentratie VC in filterrij 2.

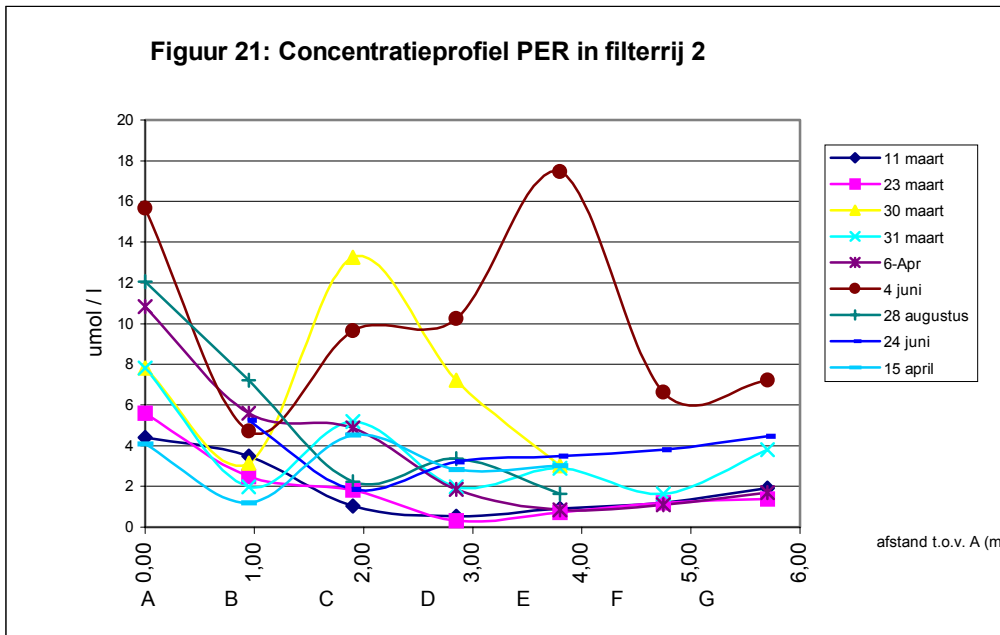


Fig. 21. Concentratieprofiel PER in filterrij 2.

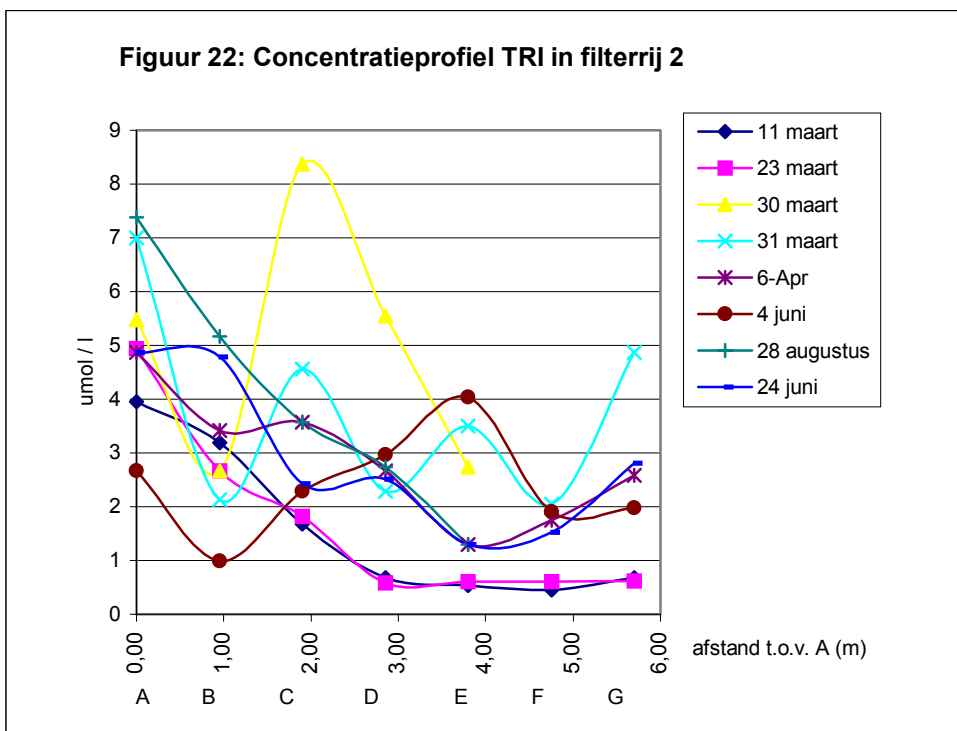


Fig. 22. Concentratieprofiel TRI in filterrij 2.

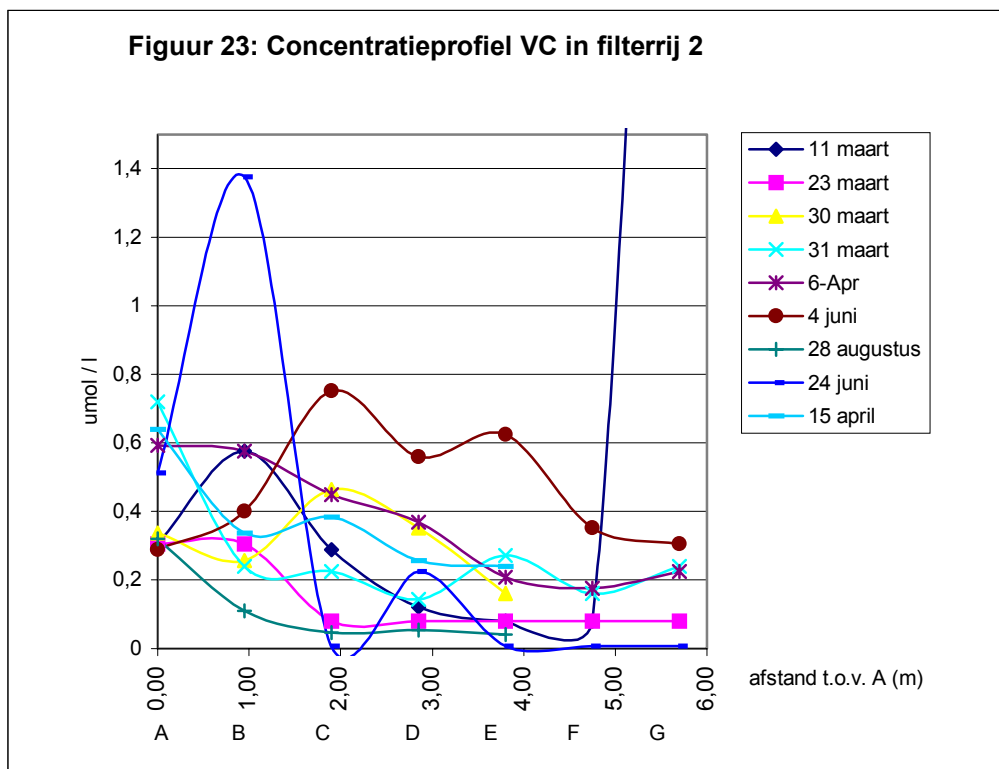


Fig. 23. Concentratieprofiel VC in filterrij 2.

In de periode van 15 april tot en met 4 juni heeft weer onttrekking van grondwater plaatsgevonden. In deze periode is op basis van de VC-concentraties geen aanwijzing voor het optreden van afbraak van VC in rij 2 als gevolg van de aanwezigheid (vanaf 1 april) van een zuurstofdrager in filter B2. De VC-concentratie op 15 april en 4 juni is bij rij 2 gelijk aan rij 1 dan wel groter dan bij rij 3 (zie fig. 20 en fig. D15 en D16). Pas vanaf 1 juni is aan B1 en B3 ook ORC toegevoegd. Ook hier is opmerkelijk dat de molverhouding VC/PER nu afneemt (zie fig. 24, 25 en 26), terwijl de verwachting is dat relatief meer VC wordt aangetrokken dan PER.

Duidelijk is dat onder omstandigheden van geforceerde grondwaterstroming de geïnstalleerde ORC-kousen niet in staat zijn voldoende zuurstof af te geven, zodat een zuurstoffront ontstaat (zie fig. 17) met als gevolg afbraak van VC. In deze situatie kunnen de filters met ORC niet als scherm tegen verspreiding van VC fungeren.

Op 12 juni is de onttrekking stopgezet. Zoals zichtbaar is in figuur 17, is in de periode daarna op 24 juni een sterk verhoogde zuurstofconcentratie in filter B2 waargenomen, hetgeen in principe impliceert dat hier afbraak van VC optreedt. Bij filter B1 en B3 is in de periode tot 29 augustus geen sterk verhoogde zuurstofconcentratie waargenomen.

Op 24 juni is de VC-concentratie in filter B1 en B2 (sterk) toegenomen ten opzichte van de concentratie op 4 juni (zie fig. 20 en fig. D15). Uit de figuren 24 en 25 blijkt dat de VC-concentratie relatief sterker is gestegen dan de PER-concentratie. Op 28 augustus is de VC-concentratie in filter B2 met een factor 10 afgenomen (zie fig. 20 en 23). In de molverhouding VC/PER is ook duidelijk bij filter B2 de sterkste daling te zien (zie fig. 27). De PER-concentratie is daarentegen toegenomen en in filter A2 is de VC-concentratie een factor 2 afgenomen. Dit geeft aan dat de sterke concentratiedaling in B2 niet alleen toe is te schrijven aan verdunning. De concentratiegegevens wijzen erop dat sprake is van afbraak van VC in filter B2 onder invloed van de aanwezigheid van ORC. De afbraak strekt zich niet uit tot stroomafwaartse filters in de rij.

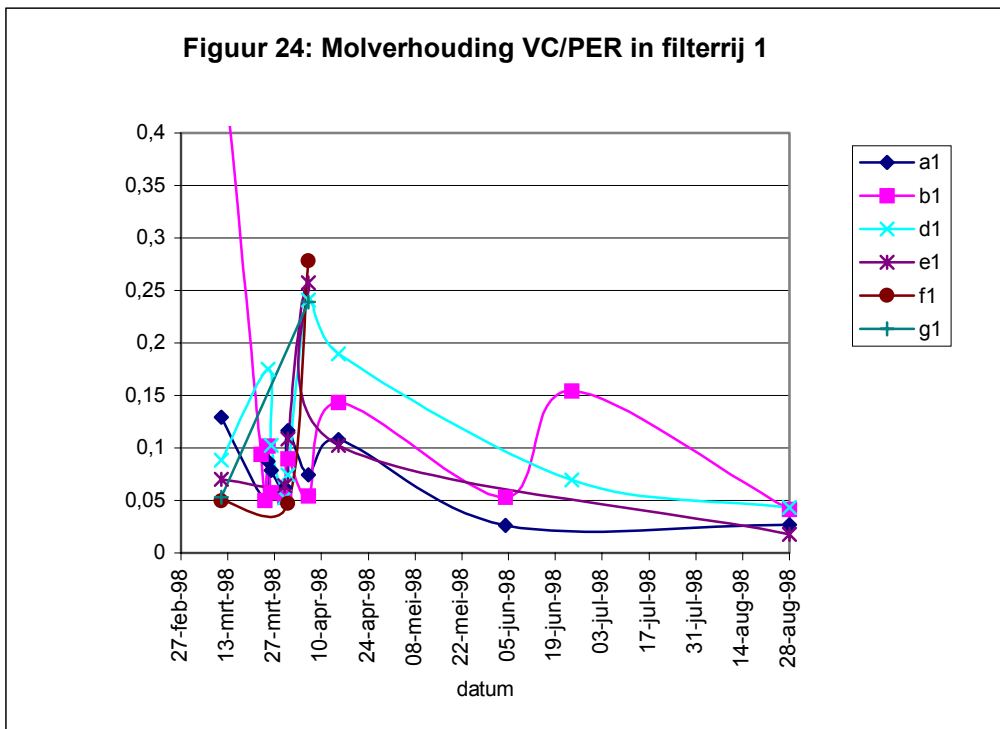


Fig. 24. Molverhouding VC/PER in filterrij 1.

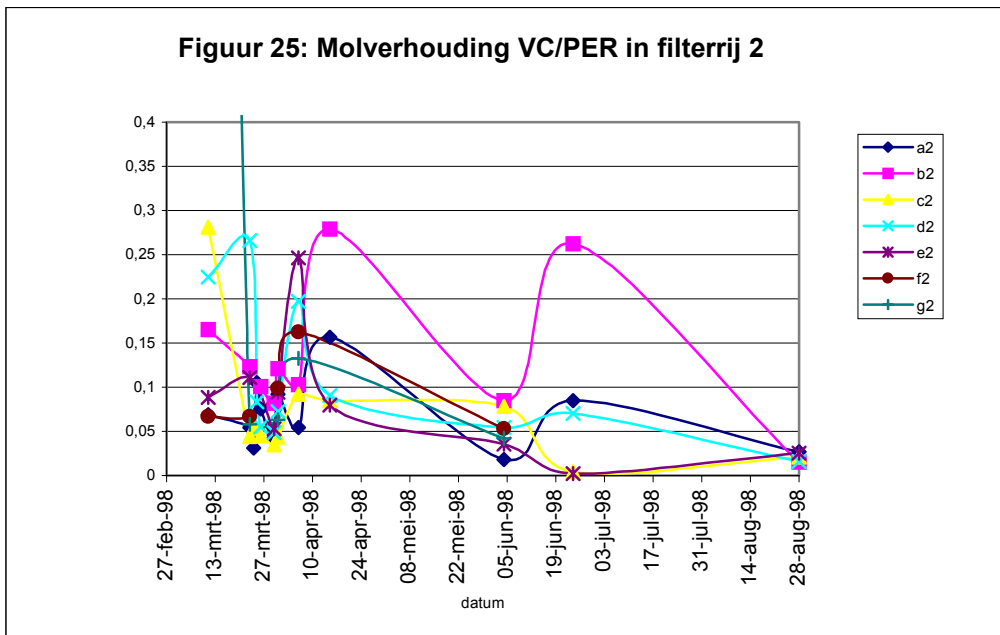


Fig. 25. Molverhouding VC/PER in filterrij 2.

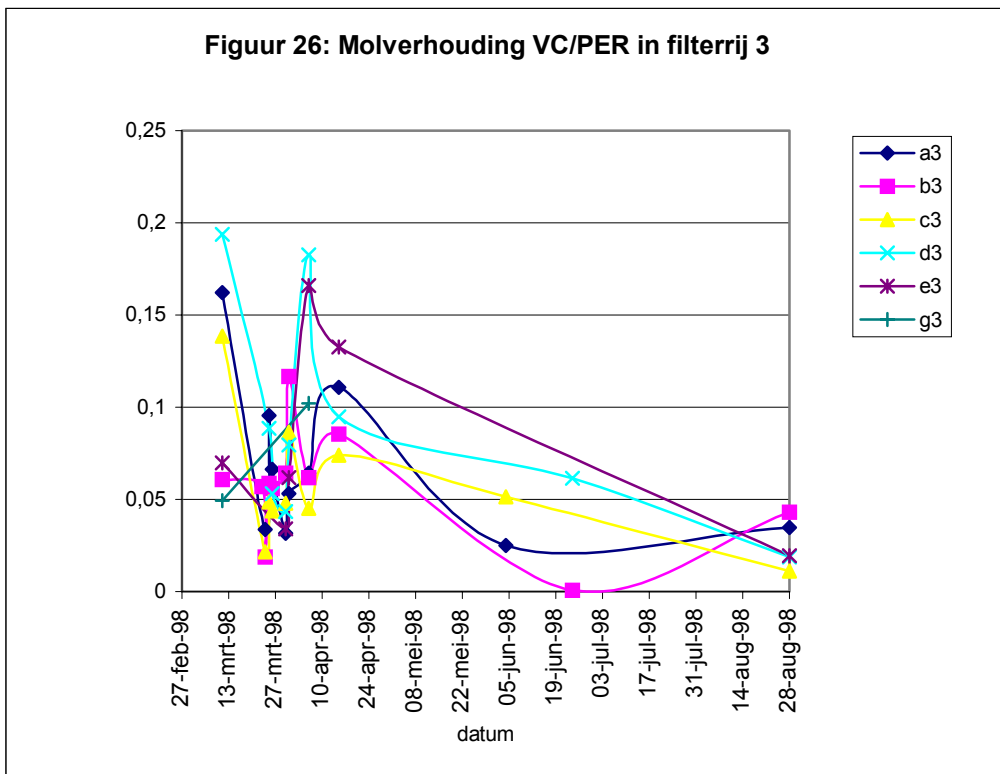


Fig. 26. Molverhouding VC/PER in filterrij 3.

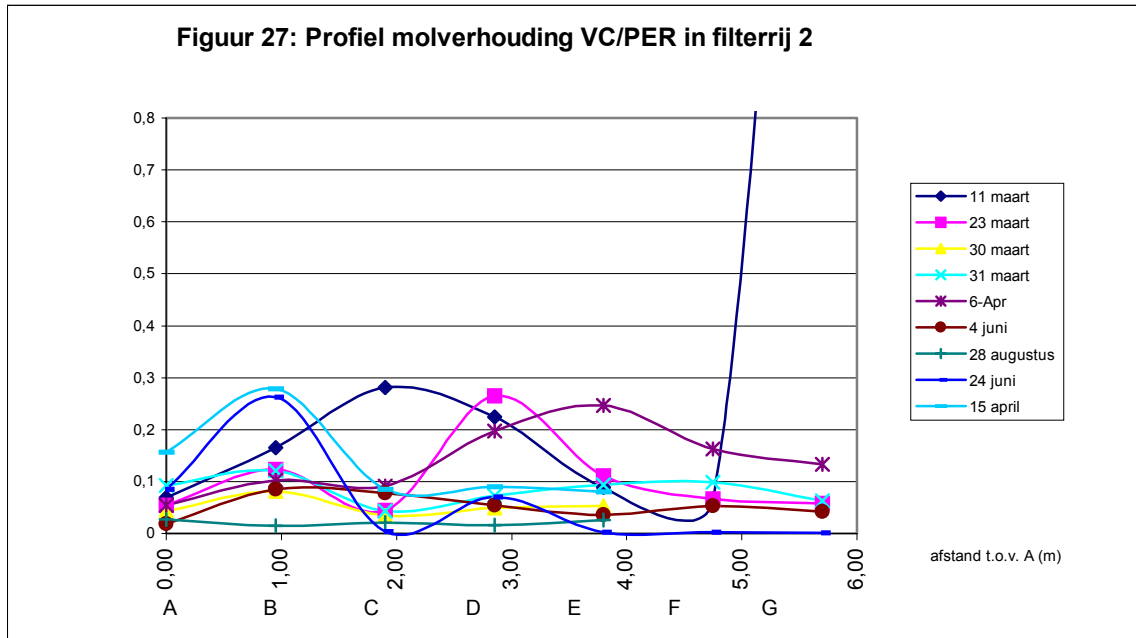


Fig. 27. Profiel molverhouding VC/PER in filterrij 2.

4.10 Conclusies

De conclusie van het aanvullende kolomonderzoek is dat bij een combinatie van methanol en complexe elektronendonor (compostextract) 88 % PER volledige naar etheen wordt gedechloreerd. Van de PER wordt 12 % niet omgezet, waarschijnlijk is dit veroorzaakt door een tekort aan reactieve elektronendonoren.

De omzetting van PER naar etheen door middel van toevoegen van een combinatie van methanol en complexe elektrondonor is perspectiefvol. Nader optimalisatieonderzoek is nodig voor een gecontroleerde/beheersbare omzetting van PER naar onschadelijke producten.

Tijdens de uitvoer van de pilotproef is gebleken dat als gevolg van de spanningsbemaling een omkering van de stromingsrichting in het eerste watervoerende pakket is opgetreden, van oostelijk naar westelijk. Als gevolg van de geringe voeding van het hydrologische systeem, wordt de oorspronkelijke situatie slechts langzaam hersteld. Hierdoor zijn de waargenomen concentraties moeilijk te interpreteren.

In de bromide-tracerrun is gebleken dat een getrapte doorbraak optreedt van filter B2 naar C2, maar niet van filter C2 naar G2. De bodem gedraagt zich mogelijk als een systeem met een langzame (stagnante) fase van waaruit de bromide naar de snelle fase diffundeert. De snelle mobiele fase is reeds gepasseerd. De doorlooptijd die kan worden ontleend aan de voorliggende resultaten (de doorbraak van B2 naar C2) bedraagt 0,15 - 0,5 m/dag. De resultaten van de tracertest geven aan dat geen eenduidig stromingsbeeld is vast te stellen. Er lijkt geen verband te zijn tussen de filters D2 t/m G2. Aangezien in het tracerexperiment geen relatie is aangetoond tussen de filters onderling binnen een rij, zijn de resultaten van de chlooretheenconcentraties eveneens moeilijk te relateren.

In de stimulatierun is gebleken dat de geplaatste ORC-kousen tijdens het in werking zijn van de onttrekking niet leiden tot een sterk verhoogd zuurstofgehalte. Ook wordt geen zuurstoffront opgebouwd in de stromingsrichting. Het doordringingsvermogen van zuurstof mag derhalve klein worden verondersteld in de gegeven omstandigheden. Afname van VC-concentraties treedt pas op na kortdurige pompstilstand. Het afnemen van de concentraties kan mogelijk worden veroorzaakt door de van nature westelijke stromingsrichting, waardoor het concentratieprofiel weer afvlakt. Opmerkelijk is daarbij dat zowel de PER-, TRI-, cis-DCE- als VC-concentraties sterk afnemen in relatief korte tijd (circa 9 dagen). In sommige filters van rij 1, 2 en 3 neemt de concentratie PER zelfs sterker af dan de VC-concentratie. Dit is niet verklaarbaar als rekening wordt gehouden met retardatieverschillen.

Na stopzetting van de onttrekking is wel een sterke toename van het zuurstofgehalte waarneembaar. In principe mag worden verondersteld dat op de plaats van zuurstoftoename ook afbraak van VC optreedt. De stopzetting van de onttrekking gaat in eerste instantie gepaard met een sterke toename van VC, waarbij de VC-concentratie relatief sterker is gestegen dan de PER-concentratie. Circa 2,5 maanden na stopzetting van de onttrekking is de VC-concentratie in het ORC-houdend filter van rij 2 met een factor 10 afgenomen. De PER-concentratie is daarentegen toegenomen en in het benedenstroomse filter is de VC-concentratie een factor 2 afgenomen. Dit geeft aan dat de sterke concentratiedaling in het betreffende filter niet alleen toe is te schrijven aan verdunning. De gegevens wijzen erop dat deels sprake is van afbraak van VC onder invloed van de aanwezigheid van ORC. De afbraak strekt zich niet uit tot stroomafwaartse filters in de rij.

In actieve omstandigheden (met onttrekking) is het niet mogelijk gebleken met behulp van ORC een zuurstoffront te creëren dat zich uitstrekt over meerdere filters in een rij. De zuurstofafgifte in de tijd is daarvoor te gering, in combinatie met een hoge reductiecapaciteit van grond en grondwater. Onder passieve (natuurlijke) omstandigheden is het mogelijk verhoogde zuurstof-

gehalten te realiseren, met afbraak van VC tot gevolg. Ook onder de natuurlijke stromingsomstandigheden blijkt het moeilijk een invloedsgebied met verhoogde zuurstofgehalten van een zekere omvang te realiseren, met afbraak van VC tot gevolg. De toepasbaarheid van ORC lijkt in de gegeven omstandigheden gering te zijn, tenzij grote hoeveelheden ORC (slurry) door middel van sonderingen op korte afstand worden geïnjecteerd. Vooralsnog zullen de resultaten van de deelsanering door stimulatie van het anaërobe proces moeten uitwijzen of voor de totale sanering volstaan kan worden met alleen een anaërobe stimulatie. Zo niet, dan moet worden bezien of het VC-probleem op een klassieke wijze kan worden aangepakt.

BIJLAGE A

FIGUREN

- Figuur A1: Overzicht van de locatie
- Figuur A2: Stijghoogten in het eerste watervoerende pakket, opname 1997 en 1998
- Figuur A3: Tetrachlooretheen en trichlooretheen in het eerste watervoerende pakket
- Figuur A4: Cis-dichlooretheen en vinylchloride in het eerste watervoerende pakket
- Figuur A5: Benzeen en BTEX in het eerste watervoerende pakket
- Figuur A6: Overzicht van de pilotproef
- Figuur A7: Ontwerptekening van de installatie

BIJLAGE B

OPZET VAN DE MULTIPOORTKOLOMEXPERIMENTEN

In figuur B1 wordt de opstelling van een multipoortkolomexperiment schematisch weergegeven.

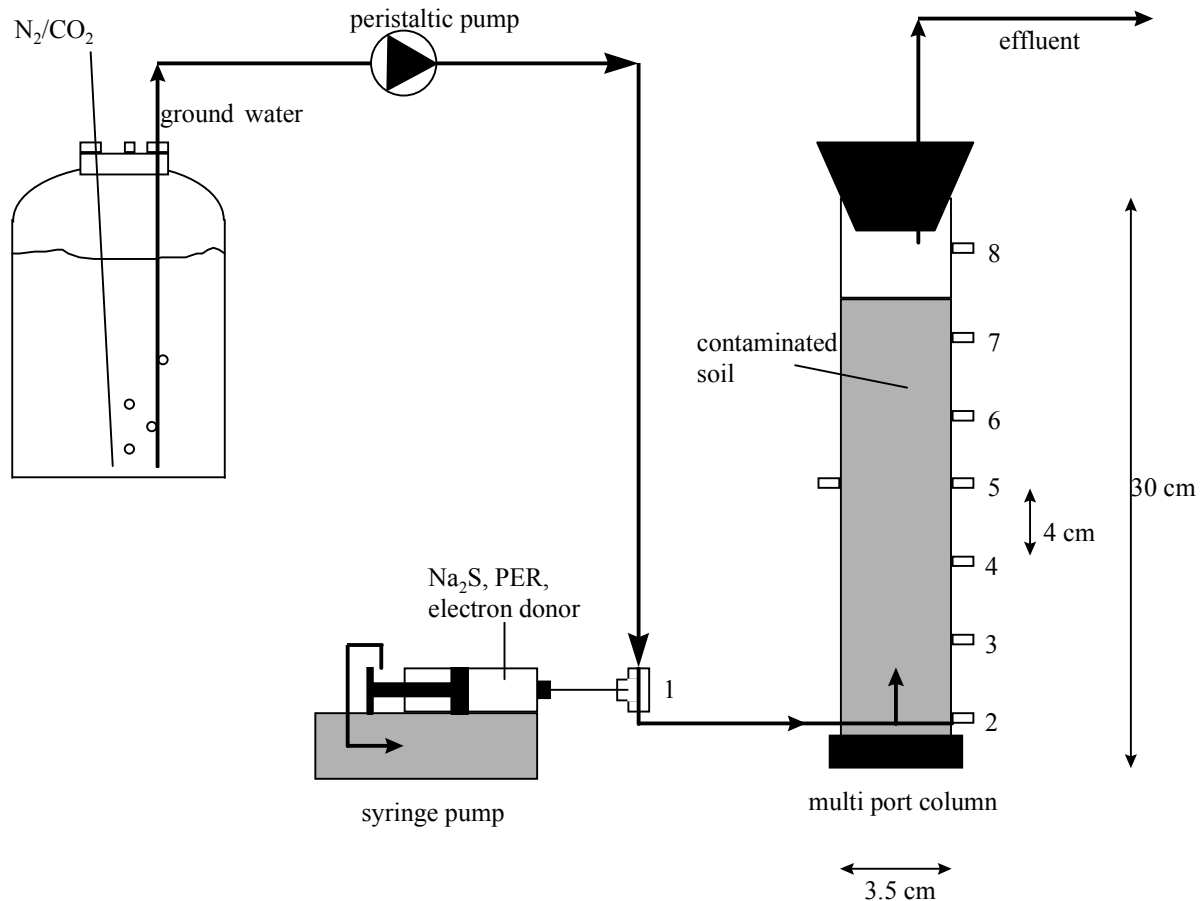


Fig. B1. Schematische weergave van een multipoortkolom.

Als influent van de kolommen wordt grondwater van de locatie gebruikt, dat koud en anaëroob is vervoerd. Het grondwater wordt tijdens het vullen en een kwartier na het vullen op de locatie geflushed met stikstofgas. Dit heeft tot doel om enerzijds het grondwater anaëroob te houden tijdens het vullen en anderzijds de vluchtige chloorkoolwaterstoffen (PER, TRI, CIS en VC) te verwijderen. Het grondwater voor de steriele kolomexperimenten wordt gedurende 1 uur gesteriliseerd bij 120 °C. In de opstelling wordt het grondwater continu geflushed met een N_2/CO_2 -mengsel om het anaëroob te houden tijdens het pompen. De CO_2 fungeert als buffer en voorkomt dat de CO_2 uit het grondwater geflushed wordt.

Het grondwater wordt via een cassettepomp door viton leidingen naar de kolom gepompt. Vlak voor de kolom wordt een concentreerde chloorkoolwaterstofoplossing - met indien van toepassing elektronendonor - toegevoegd door middel van een spuitpomp. Deze spuitoplossing wordt anaëroob gehouden door er Na_2S aan toe te voegen. Het influent wordt via een teflon geperforeerd buisje in de kolom gebracht ter hoogte van de eerste monsterpoort (meetpunt 2 in fig. B1) van de kolom

De concentratie van de chloorkoowaterstof in het influent van de multipoortkolom kan worden berekend uit de debieten van de spuitenpomp en de peristaltische pomp en concentratie van de component in de spuitvloeistof met de volgende formule:

$$C^{\text{infl}} = \frac{\phi^{\text{spuit}} \cdot C^{\text{spuit}}}{\phi^{\text{infl}} (= \phi^{\text{spuit}} + \phi^{\text{perist}})}$$

waarin:

- C^{infl} is de influentconcentratie van de reactant (CKW of elektronendonor) in $\mu\text{g/l}$;
- C^{spuit} is de concentratie van de reactant in de spuitvloeistof in $\mu\text{g/l}$;
- ϕ^{spuit} is het debiet van de spuitenpomp in ml/h ;
- ϕ^{infl} is het debiet van het influent van de kolom in ml/h ;
- ϕ^{perist} is het debiet van het grondwater, veroorzaakt door de peristaltische pomp in ml/h .

De verblijftijd van de vloeistoffase in de grondkolom is te berekenen met de volgende formule:

$$\tau = \frac{0.25 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot L \cdot \theta}{\phi^{\text{infl}}}$$

waarin:

- τ is de vloeistofverblijftijd in de kolom in h ;
- d is de diameter van de grondkolom in cm ;
- L is de lengte van de grondkolom in cm ;
- θ is de porositeit van de grondkolom in $\%$.

De glazen multipoortkolommen zijn zo ongestoord mogelijk gevuld met grond van de locatie. De grond, waarmee deze kolommen zijn gevuld, is gestoken door middel van Mostap-sonderingen. Dit is een techniek waarbij de grond in een plastic buis, met dezelfde diameter als de glazen kolommen, wordt gedrukt en er tegelijkertijd een nylon kous om de grond wordt gespannen. Deze grondkolommen kunnen dan in de glazen multipoortkolommen worden overgebracht door aan de kous te trekken. Het overbrengen van de verontreinigde grond in de glazen multipoortkolommen is in de anaërobe kast uitgevoerd.

Langs de kolom zijn om de 4 cm in totaal 7 monsterpoorten aangebracht om vloeistofmonsters te nemen.

Nadelen van de beschreven methode

- De methode is bewerklijker dan het geroerd volscheppen van de kolommen en vereist enige handigheid in de anaërobe kast.
- De methode is alleen geschikt voor plaatsen waar Mostap-sonderingen kunnen worden uitgevoerd. Of een Mostap-sondering kan worden uitgevoerd, hangt af van de diepte en het sedimenttype. Er moet worden opgelet dat de Mostap-buizen geheel met sediment zijn gevuld.
- Doordat er een lichtbruine nylon kous om de grond zit, is het niet mogelijk om alle veranderingen in de kolommen waar te nemen, zoals bijvoorbeeld gasvorming, kanaalvorming, neerslagreacties en de gepaktheid van de kolom.

Voordeel van de beschreven methode

Op een redelijk eenvoudige en goedkope manier worden anaërobe ongestoorde sedimentkolommen verkregen, waarlangs een profiel kan worden gemeten.

Mogelijke verbeteringen van de methode

1. Verkorten van de vloeistofverblijftijd voor de grondkolom door de chloorkoolwaterstoffen en elektronendonor direct in de kolom te injecteren. Deze maatregel dient om de omzetting voor de kolom zoveel mogelijk te verkleinen en zo een beter profiel van uitgangstoffen, intermediären en eindproducten te kunnen bepalen over de lengte van de kolom. Bij opstellingen met meerdere kolommen stuit dit echter op het praktische bezwaar, dat voor iedere opstelling van 4 kolommen een aparte pomp nodig is, wat de kosten van de experimenten een stuk kan opvoeren. Afgevraagd moet worden of omzetting voor de kolom in alle gevallen een probleem is. Als de kolomexperimenten tot doel hebben om afbraak aan te tonen, doet omzetting voor de kolom geen afbraak aan het resultaat.
2. Waarschijnlijk is het beter om in plaats van steriele kolomexperimenten in het vervolg steriele batchexperimenten uit te voeren. Batchexperimenten zijn namelijk, doordat ze niet continu worden doorstroomd, makkelijker steriel te houden.

BIJLAGE C

ANLYSECERTIFICATEN

BIJLAGE D

FIGUREN VAN DE MEETRESULTATEN

- Figuur D1: Temperatuur in filterrij 1
- Figuur D2: Temperatuur in filterrij 3
- Figuur D3: Zuurstofgehalte in filterrij 1
- Figuur D4: Zuurstofgehalte in filterrij 3
- Figuur D5: Redoxpotentiaal in filterrij 1
- Figuur D6: Redoxpotentiaal in filterrij 3
- Figuur D7: Concentratie PER in filterrij 1
- Figuur D8: Concentratie PER in filterrij 3
- Figuur D9: Concentratie TRI in filterrij 1
- Figuur D10: Concentratie TRI in filterrij 2
- Figuur D11: Concentratie TRI in filterrij 3
- Figuur D12: Concentratie cis-DCE in filterrij 1
- Figuur D13: Concentratie cis-DCE in filterrij 2
- Figuur D14: Concentratie cis-DCE in filterrij 3
- Figuur D15: Concentratie VC in filterrij 1
- Figuur D16: Concentratie VC in filterrij 3

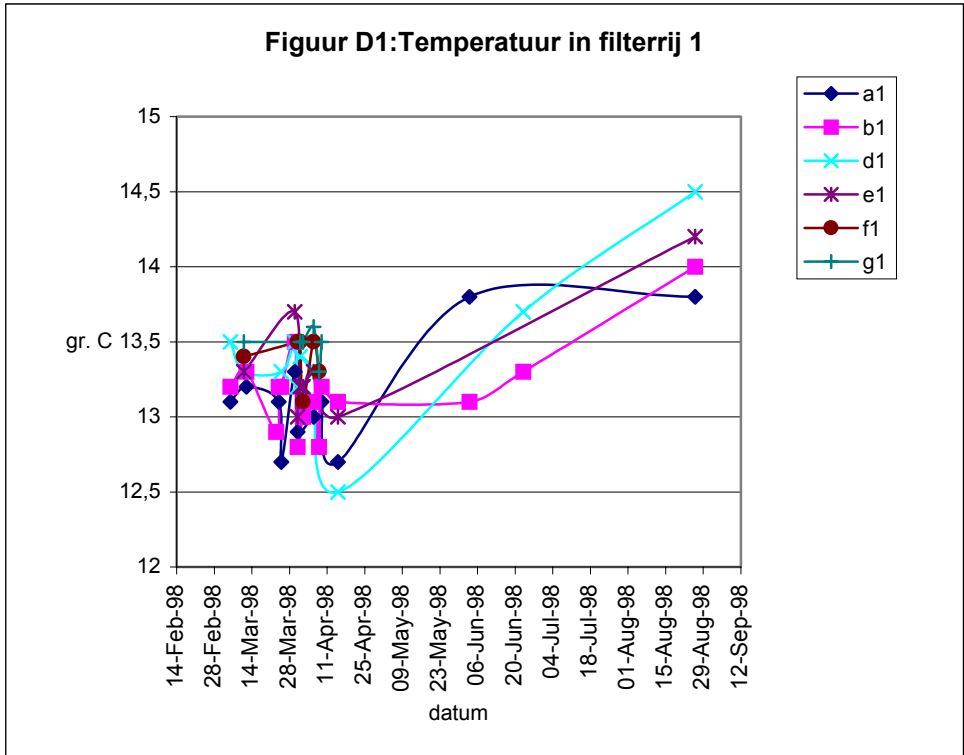


Fig. D1. Temperatuur in filterrij 1.

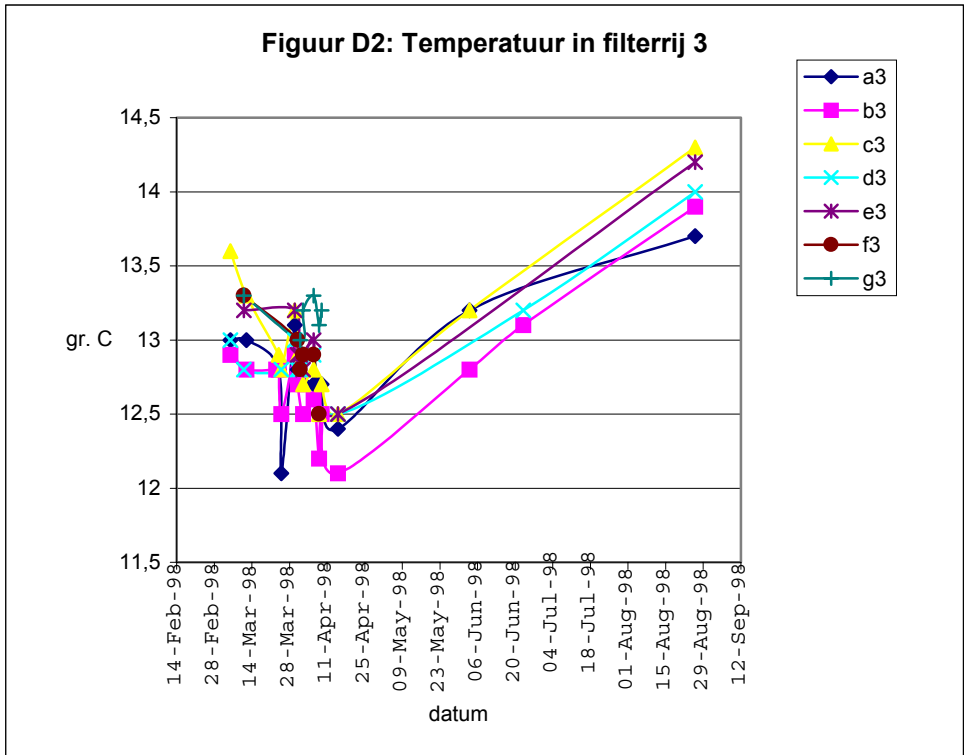


Fig. D2. Temperatuur in filterrij 3.

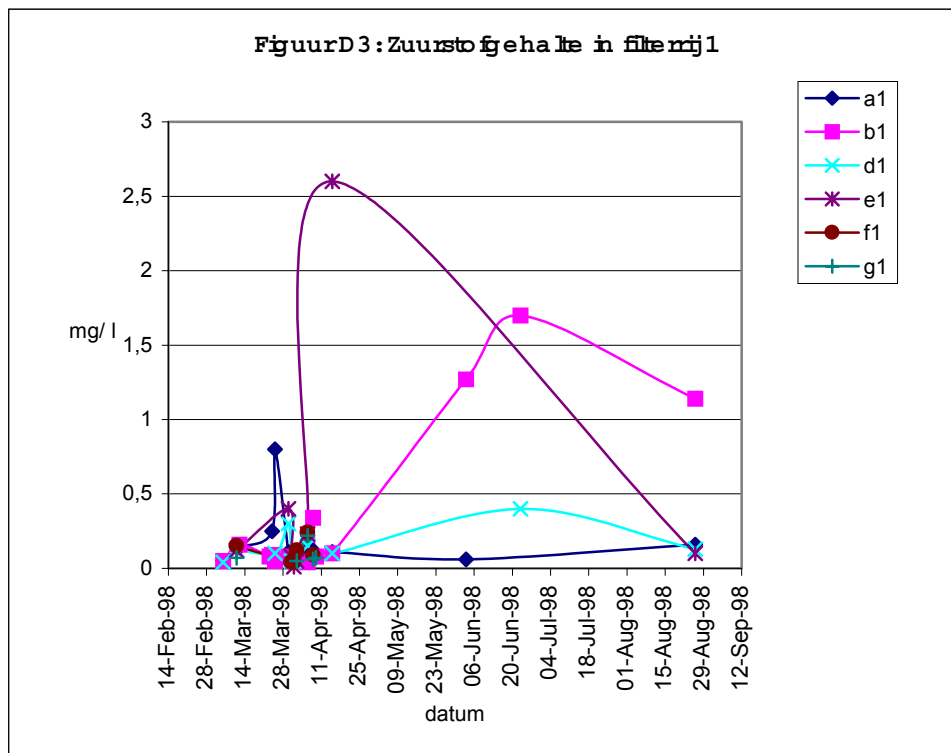


Fig. D3. Zuurstofgehalte in filterrij 1.

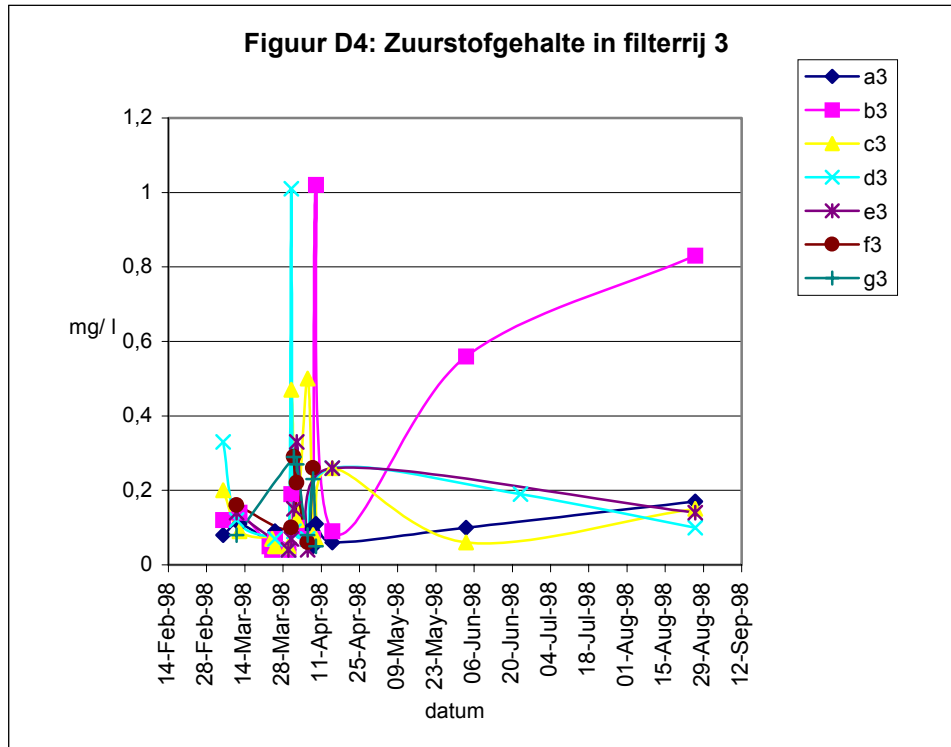


Fig. D4. Zuurstofgehalte in filterrij 3.

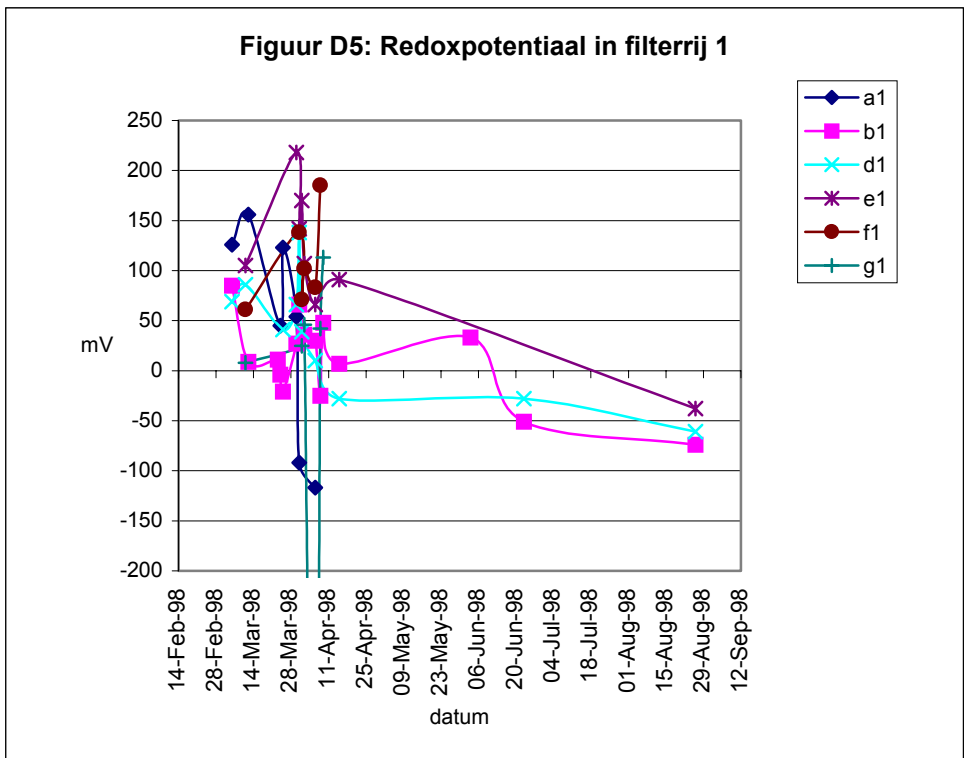


Fig. D5. Redoxpotentiaal in filterrij 1.

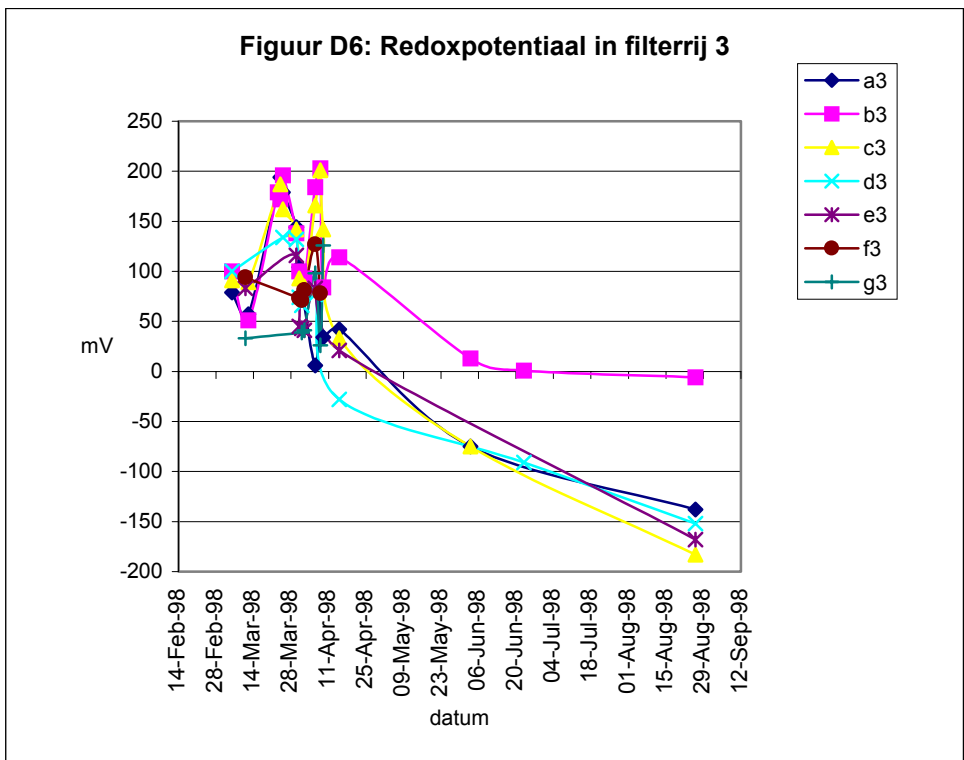


Fig. D6. Redoxpotentiaal in filterrij 3.

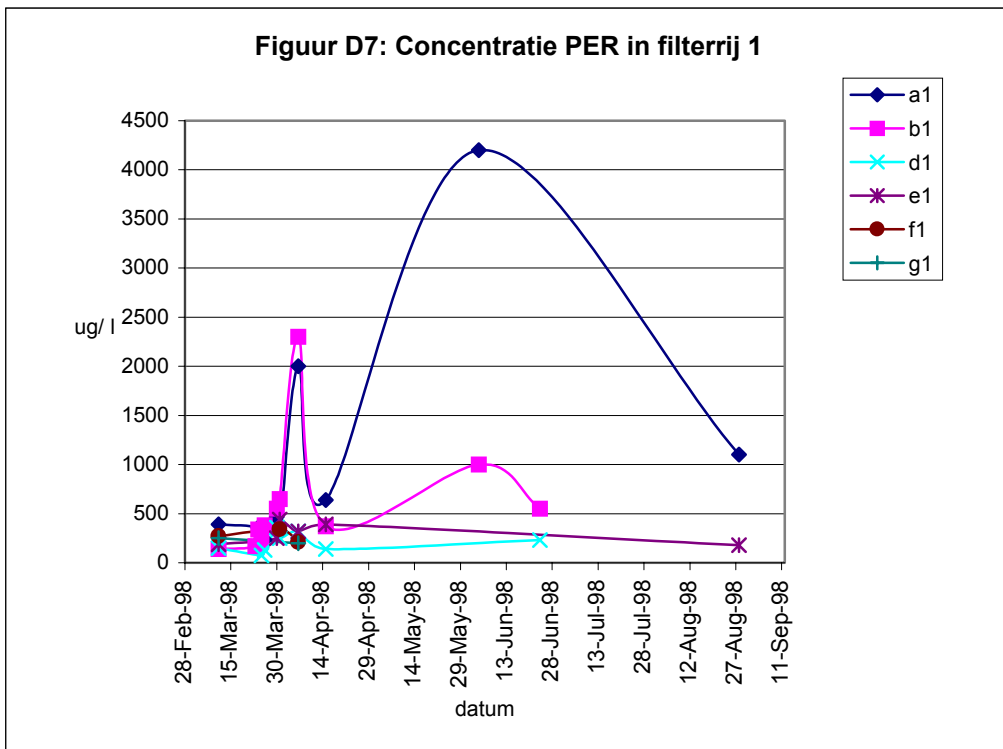


Fig. D7. Concentratie PER in filterrij 1.

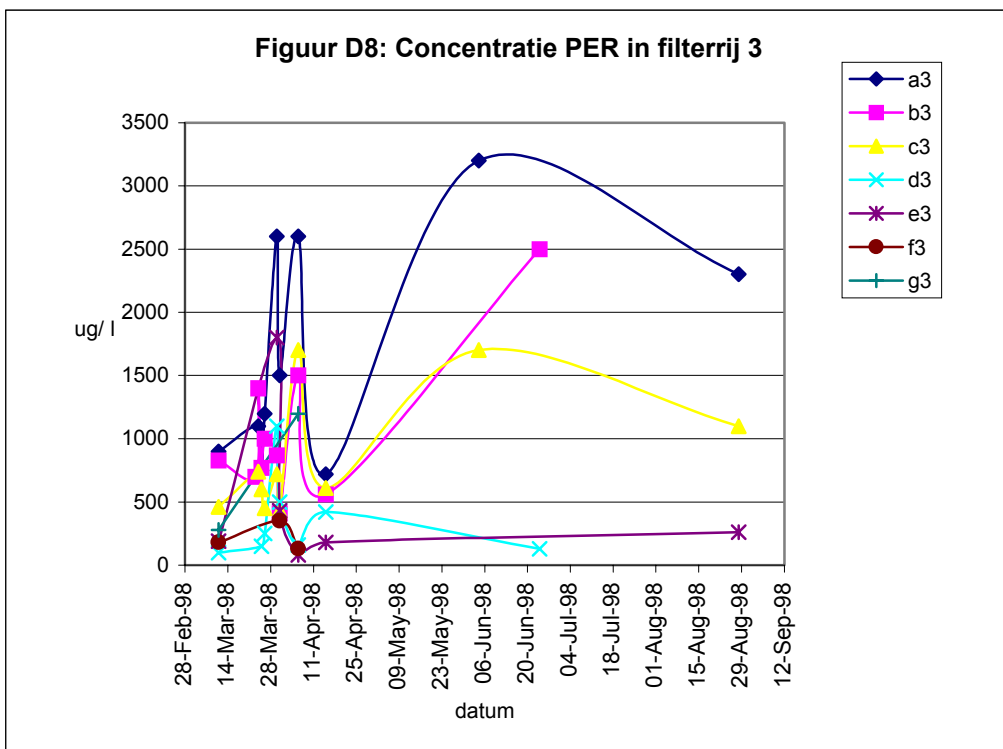


Fig. D8. Concentratie PER in filterrij 3.

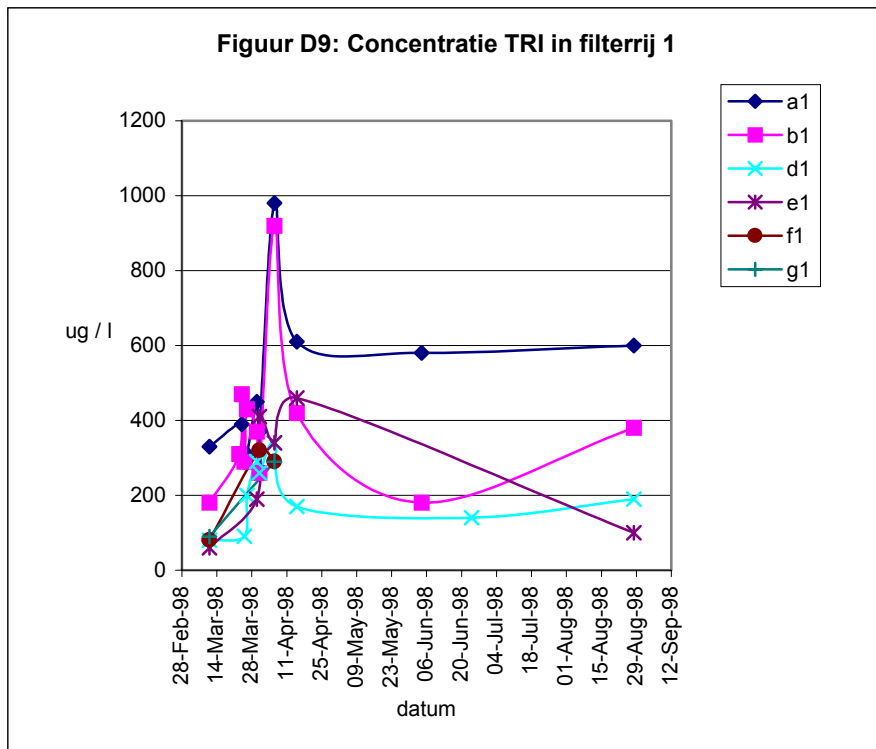


Fig. D9. Concentratie TRI in filterrij 1.

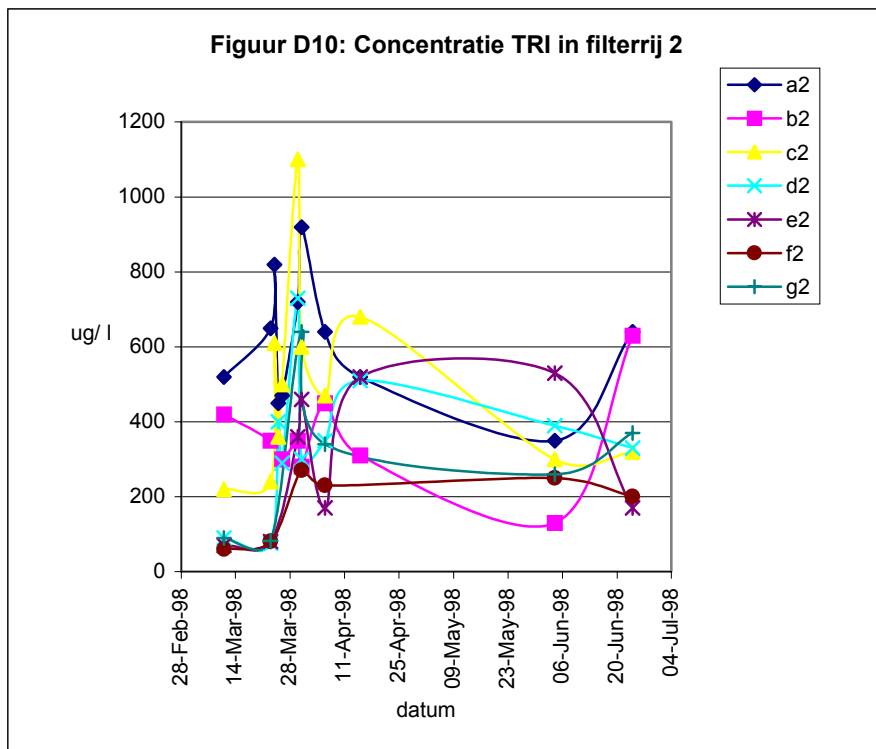


Fig. D10. Concentratie TRI in filterrij 2.

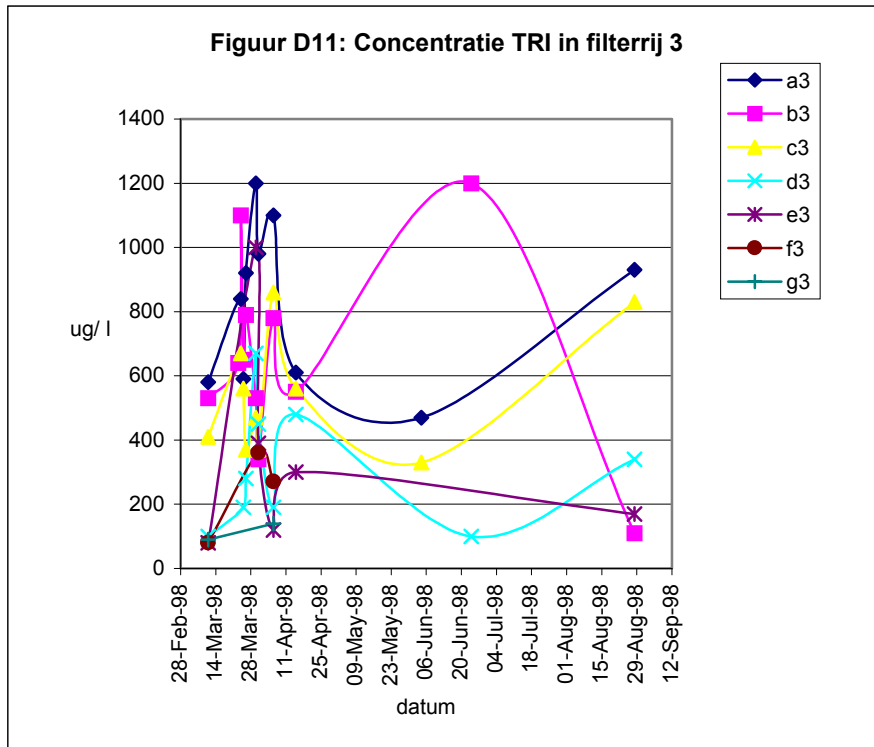


Fig. D11. Concentratie TRI in filterrij 3.

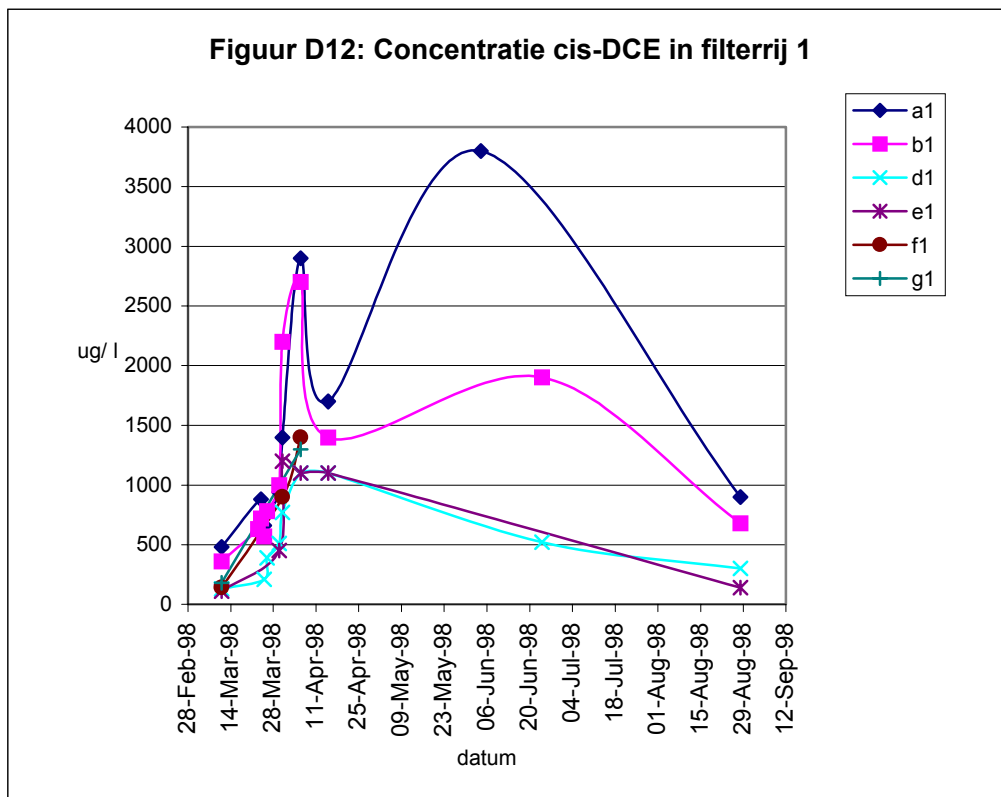


Fig. D12. Concentratie cis-DCE in filterrij 1.

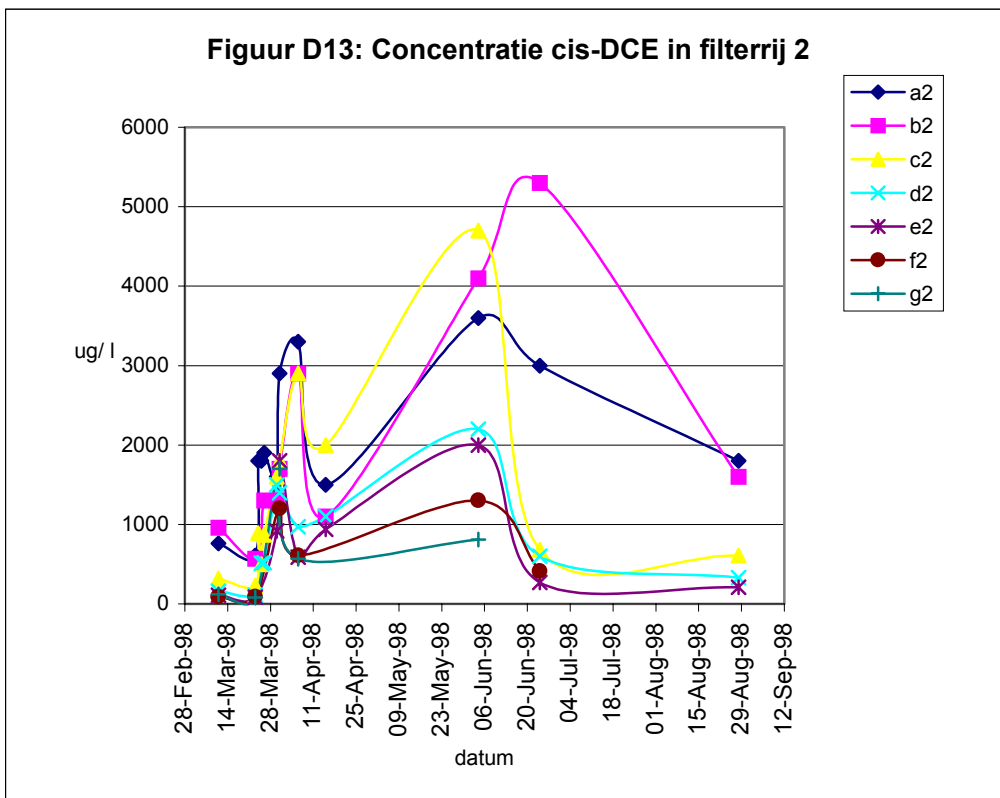


Fig. D13. Concentratie cis-DCE in filterrij 2.

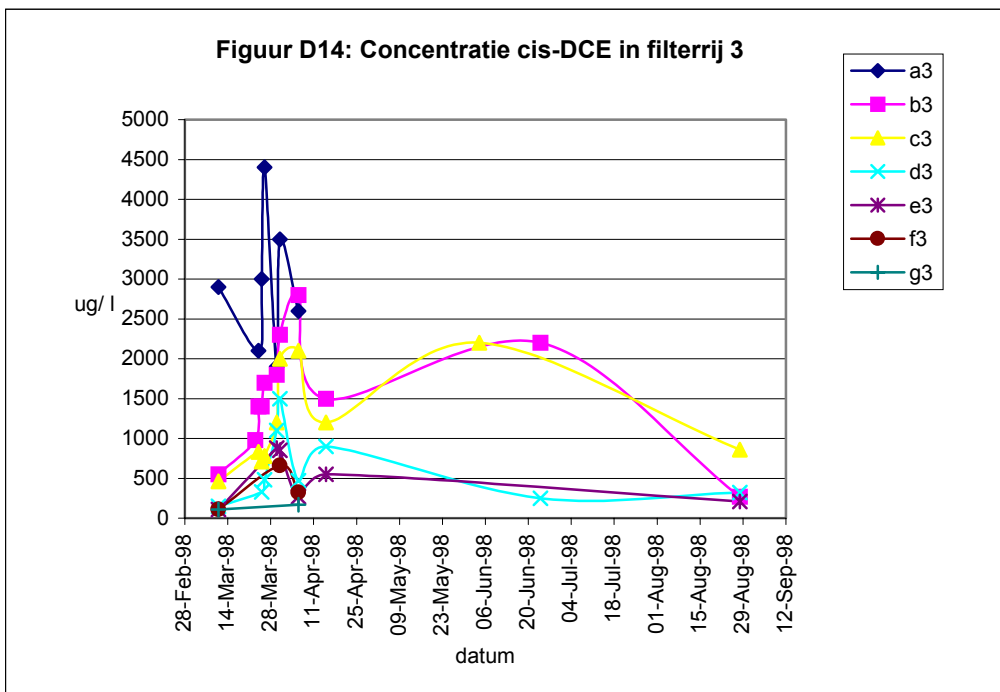


Fig. D14. Concentratie cis-DCE in filterrij 3.

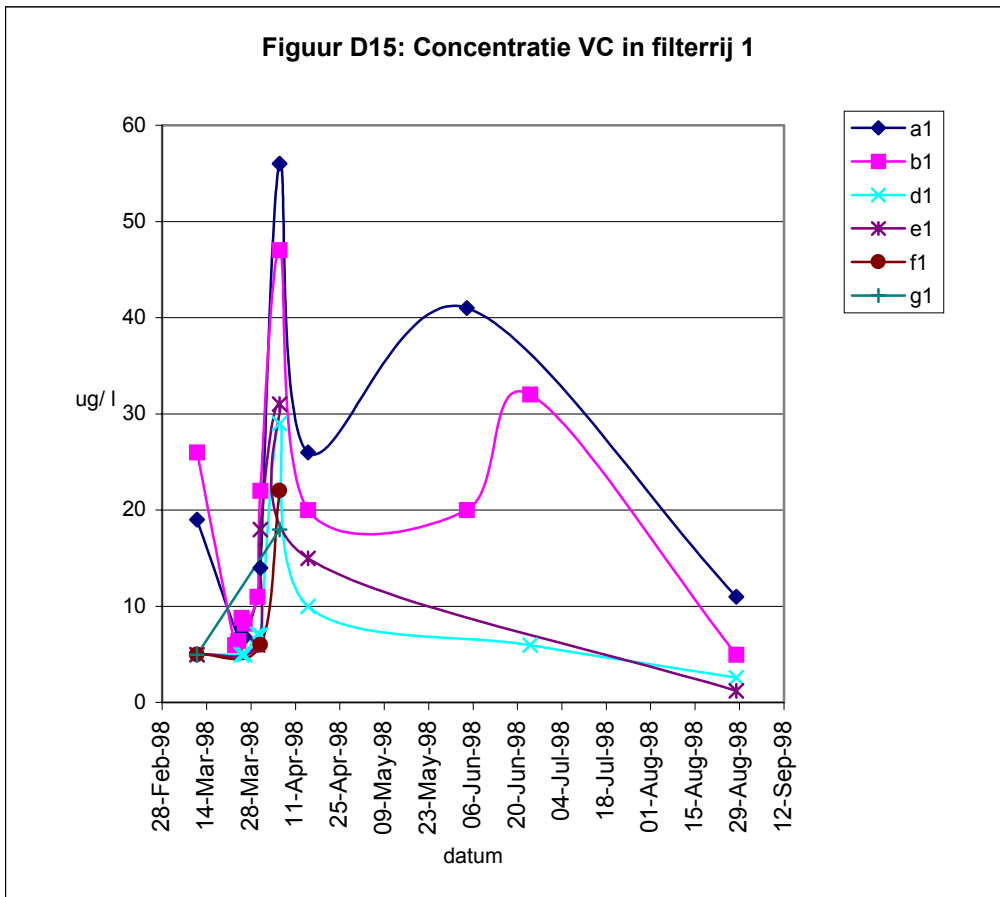


Fig. D15. Concentratie VC in filterrij 1.

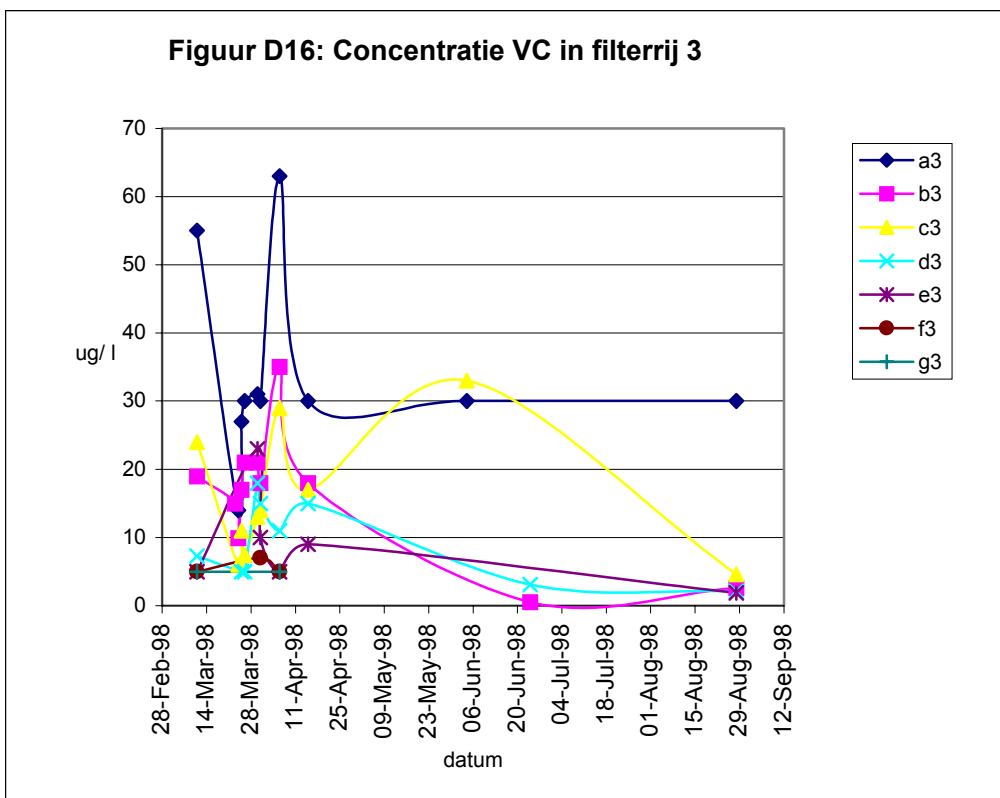


Fig. D16. Concentratie VC in filterrij 3.