

NOBIS 97-1-15  
COMBI-REMEDIATIE;  
GECOMBINEERDE  
SANERINGSAAK VAN CKW  
EN BTEX;  
HAALBAARHEIDSFASE

dr. ir. P. Doelman (IWACO)  
ir. S.T. Hofstra (IWACO)  
ir. H.C. van Liere (TNO-MEP)  
ing. J. Smittenberg (IWACO)  
ir. J.B.M. van Bommel (BIOCLEAR)  
dr. ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

Juli 1999

Gouda, CUR/NOBIS

Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering

### **Auteursrechten**

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave 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 enig 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. '©' Intrinsieke biodegradatie en bioreactieve schermen bij bodemverontreiniging bij textielreinigingsbedrijven – Fase 1: Probleemdefinitie en inventarisatie, juli 1999, CUR/NOBIS, Gouda.

### **Aansprakelijkheid**

CUR/NOBIS en degenene 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 van 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. '©' Intrinsic biodegradation and bioscreens for remediation of soil at laundry sites – Phase 1: Problem definition and inventory, July 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** CUR/NOBIS  
**Combi-remediatie; Gecombineerde saneringsaanpak van CKW en BTEX; Haalbaarheidsfase**

**Project rapportnummer** 97-1-15  
**NOBIS project**

---

**Auteur(s)**

dr. ir. P. Doelman (IWACO)  
ir. S.T. Hofstra (IWACO)  
ir. H.C. van Liere (TNO-MEP)  
ing. J. Smittenberg (IWACO)  
ir. J.B.M. van Bommel (BIOCLEAR)  
dr. ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

**Aantal bladzijden**

**Rapport:**  
**Bijlagen**

---

**Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)**

- SbNS Stichting Bodemsanering NS,  
(drs. C.J. van de Meene, Postbus 2809, 3500 GM Utrecht; tel. 030-2988310)
- IWACO B.V.  
(ir. S.T. Hofstra, Postbus 525, 5201 AM 's-Hertogenbosch; tel. 073-6874122)
- TNO-MEP  
(dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, Postbus 342, 7300 AH, Apeldoorn; (tel. 055-5493380)
- Bioclear BV Milieubiotechnologie  
(ir. J.B.M. van Bommel, Postbus 2262, 9704 CG Groningen; tel. 050-5717920)

---

**Uitgever**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Samenvatting**

Op veel industriële locaties is sprake van verontreiniging in het grondwater van zowel aromatische koolstofwaterstoffen (zoals BTEX) als gechlloreerde koolwaterstoffen (CKW). Het idee van combi-remediatie is dat BTEX als brandstof zou kunnen dienen voor de afbraak van gechlloreerde koolwaterstoffen zoals PER & TRI. Op het NS-Revisieterrein te Tilburg van de SbNS komen beide verontreinigingen naast elkaar voor en zijn gedeeltelijk reeds gemengd. In de haalbaarheidsfase van het project is door literatuur-, veld- en laboratoriumonderzoek gekeken of combi-remediatie een haalbaar saneringsconcept is. Onderzoek is verricht naar het mechanisme van de biologische afbraak en de haalbaarheid van het mengen van grondwaterpluimen.

---

**Trefwoorden**

**Gecontroleerde termen:**

Trichlooretheen, Tetrachlooretheen, Benzeen, Toluene,  
Ethyl-benzeen, Xylenen, Minerale olie, Biologische afbraak,  
Modellen, In-situ bodemsanering, Mengen

**Vrije trefwoorden:**

Gecombineerde afbraak

---

**Titel project**

Combi-remediatiefase 1

**Projectleiding**

IWACO B.V.

---

**Dit rapport is verkrijgbaar bij:**  
**CUR/NOBIS, Gouda**

**Report title**  
**Combi-remediation; Combined biodegradation of chlorinated solvents and BTEX by engineered mixing of groundwaterplumes; Phase 1.**

**CUR/NOBIS**

**NOBIS Report**

**97-1-15**

---

**Author(s)**

dr. ir. P. Doelman (IWACO)  
ir. S.T. Hofstra (IWACO)  
ir. H.C. van Liere (TNO-MEP)  
ing. J. Smittenberg (IWACO)  
ir. J.B.M. van Bommel (BIOCLEAR)  
dr. ir. H.H.M. Rijnaarts (TNO-MEP)

---

**Number of pages**

**Report:**  
**Appendices**

---

**Executive organisation(s) (Consortium)**

- SbNS Stichting Bodemsanering NS,  
(drs. C.J. van de Meene, Postbus 2809, 3500 GM Utrecht; tel. 030-2988310)
- IWACO B.V. Consultants for water and environment  
(ir. S.T. Hofstra, Postbus 525, 5201 AM 's-Hertogenbosch; tel. 073-6874122)
- TNO-Mileu, Energie en Procesinnovatie  
(dr.ir. H.H.M. Rijnaarts, Postbus 342, 7300 AH, Apeldoorn; (tel. 055-5493380)
- Bioclear BV Milieubiotechnologie  
(ir. J.B.M. van Bommel, Postbus 2262, 9704 CG Groningen; tel. 050-5717920)

---

**Publisher**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Abstract**

Solvents, like chloroethylenes (PCE/TCE), chloroalkanes, and BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes) are ubiquitous groundwater pollutants. Such groundwater plumes are often found close to each other or are sometimes even mixed. The proces "combi-remediation" is based on the idea that the anaerobic biodegradation of BTEX and the anaerobic dechlorination of chlorinated solvents can be stimulated by engineered mixing of a BTEX plume and a chloroethylene plume at a contaminated (SbNS) site in the city of Tilburg, the Netherlands. The technology is based on the observation that *in situ* reductive dechlorination of chlorinated solvents appears to be enhanced in the presence of easily degradable organic matter or aromatic compounds as BTEX.

---

**Keywords**

**Controlled terms:**

Trichloorethene, Tetrachloorethene, Benzene, Toluene,  
Ethyl-benzene, Xylenes, Biodegradation, Modelling,  
In situ soil remediation, Mixing

---

**Uncontrolled terms:**

Combined degradation

---

**Titel project**

Combi-remediation Phase 1  
water

---

**Projectmanagment**

IWACO B.V. Consultants for  
and environment

---

This report can be obtained by:  
CUR/NOBIS, Gouda

## Voorwoord

De voor U liggende rapportage, een samenvatting van zes deelrapporten, is de gepolijste resultante van een plezierige en leerzame samenwerking tussen IWACO, Bioclear, TNO, de SbNS en NOBIS. Het geheel opschrijven, zoals beloofd voordat er begonnen was, heeft nogal wat hoofdbrekens gekost omdat de resultaten wel eens anders waren dan verwacht. Er ligt een wereld van verschil tussen "het bedenken van een concept" (een idee hebben) en het waarmaken ervan (het aantonen).

Het concept van "combi-remediatie" komt neer op het door-elkaar mengen van twee verschillende soorten verontreinigingen, waardoor de ene verontreiniging kan dienen als brandstof voor de microbiologische afbraak van de andere verontreiniging. Dan heeft een bacterie beide soorten vervuilingen binnen handbereik, en zou de afbraak van beide stoffen gestimuleerd kunnen worden; een soort synergie in de sanering. Dit concept is gebaseerd op het principe dat voor de afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen vaak ander organisch materiaal nodig is. Uit microbiologisch onderzoek is bekend dat vetzuren, alcoholen e.d. geschikt organisch materiaal zijn om dechlorering te stimuleren. Het idee van de initiatiefnemers was dat de afbraak van PER & TRI en BTEX, bij gelijktijdige beschikbaarheid, elkaar gunstig zouden kunnen beïnvloeden met betrekking tot hun microbiologische afbraak.

Op het NS-Revisieterrein in Tilburg werden deze verontreinigingen naast elkaar aangetroffen. De SbNS vond het een interessant plan en NOBIS waardeerde het idee want dergelijke verontreinigingen worden vaak in combinatie aangetroffen.

De uitwerking van het idee en onderzoek in veld en laboratorium heeft geleid tot deze rapportage.



# INHOUD

## SAMENVATTING

### Hoofdstuk 1 INLEIDING

### Hoofdstuk 2 HET CONCEPT

- 2.1. Het microbiologisch concept
- 2.2. Het hydrologisch concept

### Hoofdstuk 3 HET PROCES VAN COMBI-REMIEDIATIE

- 3.1. Het microbiologische proces
- 3.2. Anaërobe afbraak van BTEX, PET/TRI en een mogelijke koppeling
  - 3.2.1. Afbraak BTEX
  - 3.2.2. Afbraak CKW
  - 3.2.3. Gekoppelde afbraak van BTEX en CKW
- 3.3. State of the Art van mengen van pluimen
- 3.4. State of the Art van Mesocosms

### Hoofdstuk 4 DE ONDERZOEKSLOCATIE EN VERONTREINIGINGSSITUATIE

- 4.1. Locatie beschrijving
- 4.2. Bodemopbouw
- 4.3. Verontreinigingssituatie
- 4.4. Werkzaamheden nadere veldkarakterisatie

### Hoofdstuk 5 RESULTATEN NADERE VELDKARAKTERISATIE EN LABORATORIUM-EXPERIMENTEN

- 5.1. Nadere Veldkarakterisatie
- 5.2. Concentratie- en redox-profielanalyses
  - 5.2.1. Organische verontreinigingen en afbraakproducten
  - 5.2.2. Redoxparameters
  - 5.2.3. Overall redoxkarakterisatie
  - 5.2.4. Conclusies
- 5.3. Laboratoriumexperimenten
  - 5.3.1. Batchexperimenten
  - 5.3.2. Kolomproeven
- 5.4. Het mengen van grondwaterpluimen: hydrogeologische modellering en strategie bepaling
- 5.5. Mesocosms

### Hoofdstuk 6 EVALUATIE

### Hoofdstuk 7 LITERATUUR

#### BIJLAGEN

- A. Toepassingsmogelijkheden van diverse mesocosm technieken
- B. Redox classificatie van Chapelle
- C. Opbouw kolomproeven (incl. foto van de laboratorium opstelling)
- D. Figuren D1 en D2: Uitwerking saneringsontwerp

## SAMENVATTING

Dit is het samenvattende eindrapport van de haalbaarheidsfase van het implementatieproject Combi-remediatie, NOBIS-project 97-1-15.

Op de SbNS locatie NS-Revisieterrein te Tilburg is er sprake van grondwater verontreiniging met enkelvoudig aromaten (benzeen, toluen, ethylbenzeen en xylenen: BTEX) en gechloreerde ethenen (tetrachlooretheen en trichlooretheen: PER&TRI). Het basis idee van de saneringsaanpak van deze locatie is dat BTEX als brandstof zou kunnen dienen voor de afbraak van PER&TRI. Dus het principe van het opruimen van “vuil met vuil”: “CKW” met “BTEX” of “BTEX” met “CKW”. Er zou sprake moeten zijn van een “gecombineerde” in situ afbraak van twee of meer verontreinigingen: “combi-remediatie”.

Indicaties dat dit proces plaatsvindt zijn reeds op andere locaties waargenomen, zoals Rademarkt. Tevens is in fundamenteel onderzoek aangetoond dat PER voor bepaalde micro-organismen als elektronen-acceptor kan dienen en daardoor gereduceerd wordt tot CIS of zelfs etheen en ethaan. Dit is het proces van halo-respiratie, waarbij organische stoffen worden “verademd” met chloorkoolwaterstoffen. De halo-respiratie van benzeen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) door middel van PER (C<sub>2</sub>CL<sub>4</sub>) zou dan volgens de volgende reactie verlopen:



Om vijftien moleculen PER totaal te dechloreren zouden dus maar vier moleculen benzeen nodig zijn. Voor gedeeltelijk dechlorering is minder benzeen nodig.

Doel:

Het doel van de hier gepresenteerde studie is om aan te tonen dat door het mengen van twee verschillende vervuilingen er gecombineerde, gekoppelde microbiologisch afbraak kan worden bereikt.

Knelpunten zijn:

- Het effect van het mengen van verontreinigingen op de biologische afbraak is kwalitatief en kwantitatief onbekend;
- In hoeverre kan menging van verontreinigingspluimen tot stand worden gebracht;
- Met welk instrumentarium kan het effect van menging en afbraak worden gemeten.





#### Probleemdefinitie:

- In hoeverre is er nu al sprake van verhoogde biologische activiteit als gevolg van het deels reeds vermengd voorkomen van verontreinigingen ? Een en ander ter verdere onderbouwing van de reeds bekende gegevens;
- Kan middels modellering een conceptueel model worden opgezet, waarmee het verloop van menging en afbraak kan worden voorspeld ?
- In hoeverre kunnen “simpele” meso-cosms worden ingezet om een beeld te verkrijgen van veranderingen in concentraties van verontreiniging, redoxparameters en biologische activiteit in grond én grondwater?

#### Uitwerking en onderzoek:

De “*state of the art*” is beschouwd van de anoxische afbraak van BTEX en PER&TRI, van mesocosms en het mengen van pluimen. De locatie is nader gekarakteriseerd, en via laboratorium experimenten is de haalbaarheid van gekoppelde afbraak onderzocht. De integrale beschouwing vond plaats aan de hand van de geformuleerde knelpunten, probleemdefinities en doelstellingen van onderzoek.

#### “State of the Art”:

Het idee van de mogelijkheid van gecombineerde afbraak van CKW’s en BTEX werd bevestigd door experts (i), door thermodynamische berekeningen (ii) en door veldwaarnemingen (iii). Maar kon in het haalbaarheidsonderzoek niet onomstotelijk aangetoond worden.

#### Veldkarakterisatie en laboratoriumproeven:

De uitgebreide veldkarakterisatie maakt duidelijk dat in de CKW & BTEX-mengzone sterkere afbraak plaatsvindt van beide componenten, dan waar ze apart voorkomen. De mening overheerst dat het concept praktisch klopt. Een complicerende factor is dat in de BTEX pluim ook minerale olie aanwezig is. De CKW afbraak kan daarom ook gestimuleerd zijn door minerale olie (afbraak) componenten. In batchproeven met grond uit de mengzone is anoxische biologische afbraak van zowel BTEX als CKW vastgesteld, waarbij dechlorering van PER tot en met etheen is aangetoond. Ook in de kolomproeven stimuleert het grondwater met BTEX, minerale olie en DOC de anaërobe afbraak van CKW. Met name in de bovenste 10 cm van de 42 cm lange kolom is dat zeer duidelijk, met gelijktijdig een lichte daling van de BTEX. Omdat in een dieper gedeelte van de kolom dit “gekoppelde” fenomeen niet meer werd waargenomen is er veel voorzichtigheid met de conclusies. Aanbevolen wordt in de implementatiefase ook aanvullend onderzoek te doen naar de rol van Fe (III) en BTEX bij menging. Mogelijk is naast CKW ook ijzer nodig voor de BTEX afbraak.

Via de “black-box” beschouwing van de nadere veldkarakterisatie wordt de wederzijdse stimulering waargenomen. De verhouding PER: BTEX is gunstig voor halo-respiratie en er is zelfs veel extra organisch materiaal (DOC: 100 mg/l). Echter dit gezamenlijk aanwezig zijn en het hoge DOC gehalte, in relatie tot BTEX, hindert wellicht de ontrafelende analyse van het combi-remediatieproces in het laboratorium. Omdat tijdens de experimenten wellicht eerst het DOC gebruikt wordt en later pas de BTEX. De berekende afbraaksnelheden van CKW uit de batch-experimenten komen overeen met die van de veld- en laboratoriumwaarnemingen zoals in de literatuur vermeld. De in de kolom-experimenten behaalde snelheden liggen veel hoger. In deze dynamische, goed doorstroomde systemen, zijn een aantal limitaties kennelijk opgeheven. Welke snelheden bij menging in het veld kunnen worden gerealiseerd moet uit veldonderzoek blijken.

Uit de veldkarakterisatie en het laboratoriumonderzoek blijkt dat naast BTEX ook met minerale olie componenten (die een groot deel van de hoge DOC gehalten veroorzaken) rekening moet worden gehouden. Het onderscheid tussen combi-remediatie waarbij BTEX dechlorering stimuleert en combi-remediatie waarbij de olie-component dechlorering ondersteunt kan moeilijk gemaakt worden. Ondanks deze complicatie, is deze bevinding van grote betekenis voor de praktijk: BTEX en minerale olie komen heel vaak samen voor. Nader onderzoek is nodig om dit te ontrafelen.

Geohydrologische berekeningen:

De oplossing van één van de hoofdknelpunten (het creëren van een situatie middels menging zodat gecombineerde afbraak plaats kan vinden) is “conceptueel” geslaagd door via een bovengrondse omleiding te onttrekken en te infiltreren. Via een modelleringstudie is aangetoond dat het ondergronds mengen van de CKW- en BTEX-pluimen in de praktijk niet haalbaar is, omdat het transport van de BTEX verontreiniging door de bodemmatrix naar de CKW-kern meer dan 15 à 20 jaar in beslag zal nemen. Daarom is een mengconcept ontwikkeld waarbij BTEX-houdend grondwater wordt opgepompt bovengronds omgeleid en geïnfiltrerd in een CKW kern.

Het werken via zo'n omleidingsstelsel heeft als voordeel dat er zelfs wat extra's toegevoegd kan worden om de afbraak te bevorderen. Dit kunnen zowel extra elektronen-donoren zijn, als extra elektronenacceptoren, als extra spore-elementen.

Toepassing mesocosms:

Bestaande mesocosms lijken vooralsnog niet eenvoudig te gebruiken voor het monitoren van concentraties in de vaste bodemfase, vandaar dat een eigen mesocosm-systeem ontwikkeld is: de Mesocosm Filterbuis Techniek.

Conclusie:

Aanvullend onderzoek is gewenst voor het beter begrijpen van de fenomenen en het toepassen op andere locaties. De beste toets ter bepaling van de haalbaarheid van het concept is de uitvoering van een proefsanering. Ervaring op doen met het concept van “combiremediatie” is van vitaal belang voor de integrale aanpak van grondwatersanering. Want het vlak bij elkaar voorkomen van diverse soorten vervuiling is regel in industriële gebieden.