

NOBIS 95-1-06
RISICOBEBEERSING OP EEN INDUSTRIËLE
LOCATIE DOOR BIOTECHNOLOGISCHE IN
SITU MAATREGELEN

Eindrapport

ir. J.F. van Bijnen (Arcadis Heidemij Realisatie)
ir. M.F. Pruijn (Arcadis Heidemij Realisatie)
ir. S.C. van Winden (Arcadis Heidemij Realisatie)
ir. D. Voss (GeoDelft)
ir. J. Taat (GeoDelft)
drs. C.C.D.F. van Ree (GeoDelft)
dr. J. Gerritse (TNO-MEP)
W.N.M. van Heiningen (TNO-MEP)
ir. R.E. Meulenberg (Akzo Nobel Chemicals)

oktober 2001

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, "©"Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen - Eindrapport", oktober 2001, 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, "©"Risk control at an industrial site with biotechnical in situ measures - Final report", October 2001, 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

Risicobeheersing op een industriële locatie
door biotechnologische in situ maatregelen
Eindrapport

CUR/NOBIS rapportnummer

95-1-06

Project rapportnummer

95-1-06

Auteur(s)

ir. J.F. van Bijnen
ir. M.F. Pruijn
ir. S.C. van Winden
ir. D. Voss
ir. J. Taat
drs. C.C.D.F. van Ree
dr. J. Gerritse
W.N.M. van Heiningen
ir. R.E. Meulenberg

Aantal bladzijden

Rapport: 52
Bijlagen: 20

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

Akzo Nobel Chemicals (ir. R.E. Meulenberg, 074-2444034)
TNO-MEP (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Arcadis Heidemij Realisatie (ir. M.F. Pruijn, 0416-344044)
GeoDelft (ir. J. Taat, 015-2693703)
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)

Uitgever

CUR/NOBIS, Gouda

Samenvatting

De probleemeigenaar heeft een industriële locatie waar grote hoeveelheden verontreiniging voorkomen, die beheerst worden met een 'pump & treat' systeem. Het doel van dit project is om te onderzoeken wat de haalbaarheid is om door middel van biologische in situ maatregelen het verspreidingsrisico van een EDC- (ethaandichloride)verontreiniging in het eerste watervoerende pakket (WVP) te reduceren. Het bestaande 'pump & treat' systeem zou door dit in situ systeem vervangen kunnen worden.

Na de beschrijving van een stukje achtergrondinformatie gaat dit rapport in op de resultaten van het laboratoriumonderzoek. Daaruit is gebleken dat biologische afbraak van EDC voldoende te stimuleren is. Door middel van batch- en kolomproeven is vastgesteld dat dosering van onder andere formiaat, acetaat, lactaat, pyruvaat, melasse en methanol resulteert in een volledige dechlorering van EDC in etheen en chloride. Na afweging van de argumenten heeft het consortium besloten om op veldniveau een proef te starten met methanol als elektronendonator.

Voorafgaande aan de start van de veldproef zijn modelberekeningen uitgevoerd, waarmee het proefveld en de veldproefprocedure zijn gedimensioneerd.

Aanvankelijk is ter bepaling van de intrinsieke biodegradatie een **veldproef 0** gestart. Verstoppingsproblemen en neerslagen in de infiltratieapparatuur hebben echter geleid tot een vroegtijdig einde van deze veldproef. Om de problemen het hoofd te bieden zijn de oorzaken geanalyseerd, waarna de uitvoering is verbeterd. Het gevolg was een periode van 120 dagen lang probleemloos infiltreren en onttrekken tijdens **veldproef 1**, die als doel had om gestimuleerde biodegradatie te verkrijgen. Gedurende deze periode is er geen significante daling van de EDC-concentraties gemeten. Er is dus geen gestimuleerde afbraak van EDC aangetoond. Een lagere dispersie dan vooraf was ingeschat was de meest waarschijnlijke verklaring. Een voorstel om een betere menging van het infiltratiewater met het verontreinigd grondwater te bewerkstelligen is uitgewerkt in een **veldproef 2**.

Door onvoorziene omstandigheden heeft de probleemeigenaar besloten het ontwikkeltraject voor 'in situ gestimuleerde biodegradatie van EDC' niet verder voort te zetten. Hierdoor is het project beëindigd en zet de probleemeigenaar het bestaande 'P&T' systeem voor de beheersing van de EDC-verontreiniging voort.

Ondanks het feit dat het project, vanwege deze voortijdige beëindiging, niet aan de doelstelling heeft voldaan, heeft het project zowel op het theoretische als op het praktische vlak veel nieuwe inzichten gegeven. Zo hebben de laboratoriumexperimenten duidelijk gemaakt welke (bio)degradatieroutes van EDC kunnen optreden, wat daarbij de mogelijkheden zijn van stimulering van de reactiekinetiek van deze degradatie-

routes en welke recepturen daarvoor het meest geschikt zijn. Op praktijkniveau is de kennis inzake het infiltreren van voedingsoplossingen aanzienlijk toegenomen. Na vele inspanningen is duidelijk geworden welke voorzorgsmaatregelen er genomen dienen te worden om neerslagen en verstoppingsproblemen in de infiltratieapparatuur te voorkomen.

Dit project heeft dan ook een positieve bijdrage geleverd aan de ontwikkeling van de (bio) in situ technieken.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen:**

biologische in situ sanering, EDC, reductieve dechlorering, veldproef, verstoppingen

Vrije trefwoorden:

Titel project

Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen

Projectleiding

Akzo Nobel Chemicals
(ir. R.E. Meulenberg, 074-2444034)

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

Report title

Risk control at an industrial site with
biotechnical in situ measures
Final report

CUR/NOBIS report number

95-1-06

Project report number

95-1-06

Author(s)

ir. J.F. van Bijnen
ir. M.F. Pruijn
ir. S.C. van Winden
ir. D. Voss
ir. J. Taat
drs. C.C.D.F. van Ree
dr. J. Gerritse
W.N.M. van Heiningen
ir. R.E. Meulenberg

Number of pages

Report: 52

Appendices: 20

Executive organisation(s) (Consortium)

Akzo Nobel Chemicals (ir. R.E. Meulenberg, 074-2444034)
TNO-MEP (dr. J. Gerritse, 055-5493176)
Arcadis Heidemij Realisatie (ir. M.F. Pruijn, 0416-344044)
Delft Geotechnics (ir. J. Taat, 015-2693703)
Port of Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)

Publisher

CUR/NOBIS, Gouda

Abstract

At an industrial site a groundwater contamination is being controlled by a 'pump & treat' system. The objective of this research was to investigate the feasibility of reduction of the risk of spreading of the dichloroethane (DCE) contamination in the first aquifer by means of biological in situ measures.

After a description of some background information this report discusses the results of performed laboratory research. This research made clear that biological degradation of DCE could be stimulated sufficiently. By means of batch and column tests it is determined that dosing of formate, acetate, lactate, pyruvate, molasses and methanol results into a complete reductive dechlorination of DCE into ethene and chloride. A weigh out of arguments made the consortium decide to start a field test with methanol as electron donor. Preceding the start of the field test modelling was performed, which made it possible to design the test site and to set up a field test procedure.

To monitor the intrinsic biodegradation **field test 0** was started. However, clogging of and precipitation in the infiltration system resulted in an early ending of this field test. To cope with these problems the set-up of the field test was improved. This resulted in an undisturbed infiltration and extraction period, **field test 1**, for at least 120 days. Goal of this field test was to obtain stimulation of the biodegradation. Within this period no significant drop of the DCE concentration has been measured. Consequently no stimulated degradation of DCE could be determined. One of the main reasons was probably the much lower actual dispersion rate than previously was calculated. A proposal for **field test 2** was written, in order to obtain a better mixing of the infiltrate with the groundwater.

Unexpected circumstances decided the owner of the groundwater contamination not to proceed the development of a system for 'in situ stimulated biodegradation of DCE'. The project was ended and in order to prevent spreading of the DCE contamination the owner had decided to continue the operation of the present 'P&T' system.

Despite an early ending (external factors) of the project, which made it impossible to meet the major goals, the project has led from theoretical and practical point of view to many new insights. Laboratory tests have made clear, which (bio)degradation routes can occur, the possibilities of stimulating the reaction kinetics of these degradation routes and which recipes are recommended. From practical point of view the knowledge of infiltration of nutrient mixtures is increased. After many efforts it is clear, which precautions have to be taken in order to overcome clogging of and precipitation in the infiltration system.

The consortium has the opinion that the project will have a positive result in the development of biological in situ measures.

Keywords

Controlled terms:

biological in situ remediation, clogging, DCE,
field test, reductive dechlorination

Uncontrolled terms:

Project title

Risk control at an industrial site with
biotechnical in situ measures

Projectmanagement

Akzo Nobel Chemicals
(ir. R.E. Meulenberg, 074-2444034)

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

INHOUD

		SAMENVATTING	vii
		SUMMARY	xi
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
Hoofdstuk	2	ACHTERGROND EN DOELSTELLINGEN VAN HET ONDERZOEK	3
	2.1	Locatiegegevens	3
	2.2	Verontreinigingssituatie	3
	2.3	Doelstelling van het onderzoek	4
	2.4	Situatieschets	4
	2.4.1	Macrochemische samenstelling van het grondwater	5
	2.4.2	Koolwaterstoffen	6
	2.4.3	Samenstelling van de bodem	6
	2.4.4	Schatting van de natuurlijke afbraaksnelheid	7
Hoofdstuk	3	AFBRAAK VAN EDC	9
	3.1	Inleiding	9
	3.2	(Bio)degradatieroutes van EDC	9
	3.2.1	Chemische afbraak van EDC	9
	3.2.2	Biologische afbraak van EDC	9
	3.3	Intrinsieke biodegradatie van EDC	11
	3.4	Gestimuleerde biodegradatie van EDC	13
	3.4.1	Stimulering van EDC-reductie	13
	3.4.2	Stimulering van EDC-oxidatie	17
	3.5	Conclusies	19
Hoofdstuk	4	VELDPROEF	21
	4.1	Inleiding	21
	4.2	Ontwerp van het meetsysteem in het proefveld	21
	4.3	Oorspronkelijke opzet van de veldproeven	23
	4.3.1	Ontwerpcriteria	23
	4.3.2	Stuurparameters	23
	4.3.3	Proefveldafmetingen en veldproefprotocol	23
	4.3.4	Doelstelling van veldproef 0.0	24
	4.3.5	Uitvoering en resultaten van veldproef 0.0	24
	4.3.6	Doelstelling van veldproef 0.1	24
	4.3.7	Uitvoering en resultaten van veldproef 0.1	25
	4.4	Herziene opzet van de veldproef	25
	4.4.1	Meetsysteem in het proefveld	25
	4.4.2	Modellering	25
	4.4.3	Aanpassing van de infiltratiereceptuur	30
	4.5	Herzien ontwerp van het grondwateronttrekkings-systeem en het condensaatwaterinfiltratiesysteem	32
	4.5.1	Ontwerpprotocol en algemene ontwerpcriteria	32
	4.5.2	Beschrijving van de herziene installatie	32
	4.5.3	Aanmaken van de infiltratievloeistof	32

	4.5.4	Infiltratie	34
	4.5.5	Onttrekking	34
	4.5.6	Bedrijfsvoering	34
	4.5.7	Waarnemingen	34
	4.6	Analyses van de watermonsters	35
	4.6.1	Werkwijze en meetstrategie	35
	4.6.2	Resultaten	35
	4.7	Vergelijking van de metingen en de berekeningen	39
	4.8	Modelmatige interpretatie	41
Hoofdstuk	5	CONCLUSIES	47
		LITERATUUR	51
Bijlage	A	OVERZICHT VAN DE ANC-BOTLEK-LOCATIE	
Bijlage	B	COMBINATIES VAN ELEKTRONENDONOR EN ELEKTRO- NENACCEPTOR	
Bijlage	C	ANALYSERESULTATEN	
Bijlage	D	ONTTREKKINGSSYSTEEM EN INFILTRATIESYSTEEM	
Bijlage	E	GEMETEN LITHIUMCONCENTRATIES EN METHANOL- CONCENTRATIES	
Bijlage	F	CONCEPTEN VOOR BEHEERSING VAN DE EDC-BODEM- VERONTREINIGING IN HET EERSTE WATERVOERENDE PAKKET ONDER HET ANC-TERREIN	

SAMENVATTING

Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen

Doel van het project

- Het ontwikkelen van biologische in situ maatregelen voor de reductie van het verspreidingsrisico van de EDC-(ethaandichloride)verontreiniging in het eerste watervoerende pakket (WVP) in de bodem van de ANC-(Akzo Nobel Chemicals) Botlek-locatie.
- Om te voorkomen dat de vanuit DNAPL's in het grondwater opgeloste EDC via de grondwaterstroom buiten de terreingrenzen van de Botlek-locatie komt, wordt al enige jaren een 'pump & treat' systeem toegepast. Hierbij wordt verontreinigd grondwater opgepompt, van EDC gezuiverd, en naar het havenwater afgevoerd.
- De te ontwikkelen biologische in situ maatregelen zouden mogelijk het bestaande 'pump & treat' systeem kunnen vervangen.

Intrinsieke biodegradatie van EDC in het grondwater

- Laboratoriumproeven met grondwater en grondmonsters van de Botlek-locatie in combinatie met de analyse van condities en afbraakproducten in de locatiebodem wijzen uit dat een natuurlijke bacteriologische afbraak van EDC in de bodem plaatsvindt.
- Deze natuurlijke biodegradatie is naar alle waarschijnlijkheid het resultaat van een fermentatieproces, dit wil zeggen van gelijktijdig optredende reductieve (EDC → etheen) en oxidatieve (EDC → CO₂) processen.
- De laboratorium- en veldgegevens hebben echter tot de conclusie geleid, dat natuurlijke biodegradatie van EDC in de locatiebodem onvoldoende snel verloopt om de EDC-verspreiding te beheersen.

Laboratoriumproeven ter ontwikkeling van gestimuleerde biodegradatie van EDC

De belangrijkste conclusies uit de batch- en kolomproeven met grondmonsters en grondwater van de Botlek-locatie zijn:

EDC-reductie

- Dosering van elektronendonoren, zoals methanol, formiaat, acetaat, lactaat, pyruvaat en melasse, resulteren in een volledige reductieve dechlorering van EDC in etheen en chloride.
- Additionele dosering van nutriënten, zoals medium mineralen en compostextract, is niet noodzakelijk, maar veroorzaakt wel een extra stimulans van de bovengenoemde reductieve dechlorering van EDC.
- Additionele dosering van elektronenacceptoren, zoals ijzer(III)hydroxide, mangaan(IV)oxide, nitraat en zuurstof, onderdrukken de reductieve dechlorering van EDC. Sulfaat heeft daarentegen geen waarneembare invloed op deze EDC-reductie.

EDC-oxidatie

- Alleen dosering van elektronenacceptoren heeft oxidatieve afbraak van EDC in CO₂ en chloride tot gevolg met omzetsnelheden variërend van zeer laag tot hoog.
- Vooral de nitraatgekoppelde anaërobe oxidatie van EDC is veelbelovend, omdat de afbraak snel gaat, nitraat goed in water oplost en geen neerslagen in het grondwater veroorzaakt. Additioneel onderzoek is echter nog nodig, omdat het afbraakproces niet reproduceerbaar 'aanspringt' in verschillende bodemmonsters.

Aanbeveling voor de veldproef

Met de volgende argumenten is voorgesteld om in eerste instantie de stimulering van de afbraak van EDC met methanol te testen:

- reproduceerbare hoge afbraaksnelheid bij de uitgevoerde kolomexperimenten;
- geen verstoring van het bodempakket door gasvorming en/of pH-daling;
- hoge methanolconcentraties zijn toxisch, hetgeen nuttig is om bacteriegroei in infiltratiefilters te voorkomen;
- methanol heeft een groot bereik in de bodem, omdat het een klein hydrofiel molecuul heeft en niet buitensporig snel biologisch wordt afgebroken.

Veldproeven

Rekenmodellen

Rekenmodellen van grondwaterstroming en stoftransport voor het ontwerp van het proefveld en de interpretatie van veldproefmetingen zijn ontwikkeld op basis van:

- **een regionaal grondwatermodel**
 - zich uitstrekkend over een groot gedeelte van het Botlek-havengebied met belangrijke waterlopen en polders;
 - groot genoeg om de geohydrologische gevolgen van eventuele ingrepen (groot bioscherm) op het ANC-Botlek-terrein en het transport van de EDC-verontreiniging richting polders te beschrijven;
 - waarin opgenomen de verschillende waterdoorlaatvermogens en weerstandsfactoren van respectievelijk watervoerende en slecht waterdoorlatende grondlagen tussen het maaiveld en 75 m diepte.
- **een lokaal grondwater- en stoftransportmodel**
 - zich uitstrekkend over de ANC-Botlek-locatie;
 - gebaseerd op de randvoorwaarden geleverd door het regionale model op de ter beschikking zijnde grondwatermetingen (van 'pump & treat' systeem) en op de waterdoorlaatvermogens van het eerste watervoerende pakket afgeleid uit de gemeten grondkorrelgrootteverdelingen;
 - waarin opgenomen de aangenomen lengten voor de longitudinale en transversale dispersies in de grondwaterstromen van het eerste watervoerende pakket;
 - waarin opgenomen twee biologische reacties, te weten:
 - de autonome afbraak van methanol in acetaat en waterstof;
 - de afbraak van EDC met behulp van methanol in etheen en chloride.

Ontwerp van het proefveld

Modelberekeningen hebben geresulteerd in:

- *een proefveld bestaande uit:*
 - 2 infiltratieputten;
 - stroomafwaarts in de grondwaterstromingsrichting gevolgd door 2 waarnemingsputten;
 - en nog verder stroomafwaarts gevolgd door 4 onttrekkingsputten.

Elke put is uitgevoerd met 3 filters in het eerste watervoerende pakket op 23 - 24 m, 27 - 28 m en 31- 32 m diepte.

- *een veldproefprocedure als volgt:*
 - onttrekkingsdebiet van 300 l/uur grondwater verdeeld over 12 filters en tot stand gebracht door 3 bovengrondse zuigerpompen (1 pomp per filterdiepte!);
 - van het onttrokken grondwater 100 l/uur infiltreren, verdeeld over 6 filters (restant van 200 l/uur grondwater af te voeren naar het riool);

- pomp P2507B (van 'pump & treat' systeem), stroomafwaarts gelegen van het proefveld, vollast ($\approx 66 \text{ m}^3/\text{dag}$) in bedrijf om de grondwaterstromingsrichting in het proefveld constant te houden;
- continue in-line dosering aan het infiltraat van 100 mg/l jodide als tracer en 0,2 vol.% methanol;
- duur van een veldproef circa 90 dagen.

Veldproef 0

Om allereerst de intrinsieke biodegradatie te monitoren is een veldproef 0 opgestart, waarbij:

- gedurende 8 weken alleen grondwater is bemonsterd, zonder gebruik te maken van het onttrekkings- en infiltratiesysteem;
- waarna volgens de veldproefprocedure alleen jodide als tracer, en dus zonder methanol, is gedoseerd aan het infiltraat.

Problemen

Spoedig na de start zijn neerslagen en verstoppingen ontstaan in het bovengronds pomp- en distributiesysteem alsook in de infiltratiefilters ten gevolge van:

- lucht(zuurstof)inlek in het onttrekkingsstelsel, waardoor ijzeroxide neerslaat;
- ontgassing van het opgepompte grondwater, waardoor de pH stijgt en carbonaten neerslaan.

Herziene veldproef 1

Om de problemen het hoofd te bieden is met de handhaving van het proefveld de infiltratie-apparatuur gewijzigd en de volgende herziene procedure uitgevoerd:

- batchgewijze dosering van totaal 10 l/uur (zuurstofvrij!) stoomcondensaat met toegevoegd:
 - 5 vol.% methanol (de methanolconcentratie is met meer dan een factor 10 verhoogd om de toxiciteit te waarborgen in de infiltratiefilters gedurende de onderbreking van de dosering voor de batchaanmaak en voor het zuurstofvrij strippen van de batch met stikstof);
 - NH_4Cl (stikstofbron ter stimulatie van de bacteriegroei en als pH-buffer voor het oplossen van carbonaten);
 - LiCl (als tracer);
 - NaCl (ter balanceren van het soortelijk gewicht van het infiltraat);
- totaal 300 l/uur continue grondwateronttrekking;
- pomp P2507B in bedrijf met een debiet van $55 \text{ m}^3/\text{dag}$;
- verwachte duur van de veldproef circa 90 dagen.

Opmerking

In de oorspronkelijke veldproefprocedure wordt EDC-bevattend grondwater bovengronds opgemengd met de tracer en methanol. Bij deze herziene procedure moet deze menging plaatsvinden in het proefveld en is daarmee sterk afhankelijk van de dispersie van de infiltraatpluimen in de grondwaterstroom!

Conclusies met betrekking tot de uitgevoerde herziene veldproef 1

- Infiltratie, onttrekking en bemonstering zijn gedurende 120 dagen probleemloos uitgevoerd.
- Lithium
Uit de Li-tracerconcentraties blijkt dat de dispersie geringer is dan in het rekenmodel van de herziene veldproef is ingevoerd.
- Methanol/LiCl-verhouding
Uit de dalende verhouding van methanol/LiCl-concentraties blijkt dat de 'autonome afbraak van methanol' plaatsvindt met een snelheid en een adaptietijd vergelijkbaar met die geconstateerd in het laboratorium.

- EDC
Een significante daling van de EDC-concentraties (en dus van de afbraak van EDC) in correlatie met de methanolinfiltratie is niet gemeten. Indien de methanolgestimuleerde afbraak van EDC wel volgens de verwachting heeft plaatsgevonden, zou deze afbraak door de lagere dispersie (en dientengevolge in de onttrekkingsfilters aanzuigen van meer niet door het infiltraat beïnvloed maar wel EDC-bevattend grondwater) toch niet hebben kunnen worden geconstateerd!

Veldproef 2

- De menging van het infiltraat in de grondwaterstroom is bij de herziene veldproef 1 onvoldoende om duidelijkheid te verschaffen over het al of niet optreden van methanolgestimuleerde afbraak van EDC.
- Een voorstel is uitgewerkt om toch weer grondwater bovengronds voor te mengen met methanol, tracer, nutriënten, enzovoorts. Hierbij wordt dan grondwater uit pomp P2507B voor de bereiding van het infiltraat toegepast, omdat dit grondwater onder druk en zuurstofvrij ter beschikking komt.

Nawoord

- ANC heeft de vinylchloridefabriek verkocht aan Shin-Etsu. ANC blijft echter verantwoordelijk voor het beheersen en saneren van de bestaande EDC-bodemverontreiniging. Tevens moet ANC de EDC-verwijdering uit het opgepompte grondwater van het 'pump & treat' (P&T) systeem op korte termijn in een zelfstandige 'procesunit' en niet meer in de vinylchloridefabriek laten plaatsvinden.
- Het 'P&T' systeem is niet in staat om de resterende EDC-bodemverontreiniging in het eerste watervoerende pakket binnen afzienbare tijd volledig te saneren en zal daarom nog zeer lang (orde van grootte van 100 jaar) in bedrijf moeten worden gehouden. Dit om te voorkomen dat grondwater, verontreinigd met EDC met een concentratie boven de interventiewaarde (0,4 mg/l), naar een gebied buiten de terreingrens van ANC stroomt. Alleen met een in situ gestimuleerd biodegradatiesysteem zal de EDC-verontreiniging binnen afzienbare tijd (orde van grootte van 10 jaar) volledig kunnen worden gesaneerd.
- Bij de evaluatie van de completering van het bestaande 'P&T' systeem met een zelfstandige procesunit voor de verwijdering van EDC uit het grondwater versus de implementatie van een nog niet uitontwikkeld systeem voor 'in situ gestimuleerde biodegradatie van EDC' heeft ANC moeten kiezen voor het completeren van het 'P&T' systeem. Dit omdat ANC hiermee voor lage kosten, op korte termijn en op basis van 'proven technology' aan zijn verplichtingen kan voldoen.
- Na de bovenstaande beslissing heeft ANC tevens besloten om het ontwikkelingsproject niet verder voort te zetten. Dit ondanks het hierboven genoemde feit, dat een uitontwikkeld biodegradatiesysteem de optie zou verschaffen voor een volledige sanering van de EDC-bodemverontreiniging binnen afzienbare tijd.

SUMMARY

Risk control at an industrial site with biotechnical in situ measures

Purpose of the project

- The development of biological in situ measures for the reduction of the risk of spreading of the dichloro-ethane (DCE) contamination in the first aquifer in the subsurface of the Akzo Nobel Chemicals (ANC) Botlek site.
- To prevent the spreading of the DCE, as solved in the groundwater from DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) pockets, to areas outside the ANC Botlek site fence, a 'pump & treat' system has already been applied for some years. Herewith the groundwater is pumped from the ground, purified from DCE and discharged to the harbour.
- The in situ biological measures to be developed could be an option to replace the existing 'pump & treat' system.

Intrinsic biodegradation of DCE in groundwater

- Laboratory tests with groundwater and soil samples of the ANC Botlek site, in combination with analyses of conditions and degradation products in the soil of the site, demonstrate that a natural bacterial destruction of DCE occurs in the subsurface.
- This natural biodegradation is in all probability the result of a fermentation process, i.e. of simultaneously occurring reductive ($\text{DCE} \rightarrow \text{ethylene}$) and oxidative ($\text{DCE} \rightarrow \text{CO}_2$) processes.
- However, the laboratory and field data have resulted in the conclusion that spontaneous in situ biodegradation of DCE proceeds too slowly to avoid the spreading of DCE to the outside site fence areas.

Laboratory tests for development of stimulated biodegradation of DCE

The most important conclusions of the batch and column tests with soil samples and groundwater ex ANC Botlek site are:

DCE reduction

- Dosing of electron donors, like methanol, formiate, acetate, lactate, pyruvate and molasses result in a complete reductive dechlorination of DCE into ethene and chloride.
- Additional dosing of nutrients, as medium minerals and compost extract, is not required but stimulates the reductive DCE dechlorination mentioned above.
- Additional dosing of electron acceptors, like iron(III) hydroxide, manganese(IV) oxide, nitrate and oxygen suppresses the reductive dechlorination of DCE. Sulphate on the other hand does not influence this DCE reduction.

DCE oxidation

- Dosing of only electron acceptors results in the oxidative degradation of DCE into CO_2 and chloride with conversion rates varying from very low to very high.
- Especially the nitrate connected anaerobic oxidation of DCE is encouraging because this degradation proceeds rapidly, nitrate dissolves well in water and does not cause precipitations in groundwater. However, additional research is still required, because the degradation process does not start reproducibly in various samples.

Recommendation for field tests

With the following argumentation it is proposed to start with the testing of stimulation of DCE biodegradation with methanol:

- reproducible and high conversion rates during the column experiments performed;
- no disturbance of the subsurface due to gasformation and/or pH drop;
- high methanol concentrations are toxic, by which growth of bacteria in the infiltration filters will be avoided;
- methanol travels fast in the groundwater because it has a small hydrophilic molecule and will not biologically be degraded with an extreme high rate.

Field tests

Calculation models

Calculation models of groundwater flow and material transport for design of the test site and for interpretation of field test data have been developed on the basis of:

- ***a regional groundwater model:***
 - covering a major part of the Botlek harbour region with its important surface water areas and polders;
 - sufficiently in extent to describe the geohydrological consequences of possible measurements (large biofilter at the Botlek site) and of the transport of DCE contamination in the direction of the polders;
 - in which are incorporated the various water permeabilities and flow resistance factors of the aquifer respectively soil layers with a poor water permeability all between ground surface and 75 m depth.
- ***a local groundwater and material transport model:***
 - covering the ANC Botlek site;
 - based on the boundary conditions supplied by the regional model, on the available groundwater flow data (ex 'pump & treat' system) and on the water permeabilities of the first aquifer resulting from measured sizes and size distributions of the subsurface material;
 - in which are incorporated assumed lengths for longitudinal and transversal dispersions in the first aquifer;
 - in which are included two biological reactions, i.e.:
 - the autonomous conversion of methanol into acetate and hydrogen;
 - the conversion of DCE by means of methanol into ethene and chloride.

Design of test site

Model calculations have resulted in:

- *a test site comprising of:*
 - 2 infiltration wells;
 - followed by 2 monitoring wells downstream in the groundwater flow;
 - followed by 4 groundwater extraction wells further downstream.

Each well is provided with 3 filters in the first aquifer at 23 to 24 m, 27 to 28 m and 31 to 32 m depth.

- *a field test procedure as follows:*
 - extraction capacity of total 300 liter/hour groundwater, withdrawn equally from the 12 filters and provided by 3 aboveground piston pumps (1 pump per filter depth!);
 - of the groundwater withdrawn a total of 100 liter/hour is infiltrated and distributed equally to the 6 infiltration filters (the residu of 200 liter/hour withdrawn groundwater is discharged to sewer system!);

- deepwell pump P2507B (of 'pump & treat' system), situated downstream of the test site, to be operated at full load capacity (= 55 m³/day) in order to keep the direction of the groundwater flow in the test area as constant as possible;
- continuous in-line dosing to the infiltrate of 100 mg/liter iodide as tracer and of 0.2 vol.% methanol;
- duration of a field test about 90 days.

Field test nr. 0

To monitor the intrinsic biodegradation in the first place a field test nr. 0 has been initiated:

- in which during 8 weeks only groundwater has been sampled without operation of the extraction pumps and infiltration system;
- in which hereafter and with the field test procedure only iodide as tracer and no methanol has been dosed to the infiltrate.

Problems

Shortly after start-up precipitations and clogging have developed in the above pump and distribution system as well as in the infiltration filters due to:

- air (oxygen) intrusion in the groundwater extraction system, by which iron oxide precipitated;
- degassing of the withdrawn groundwater, by which the pH increased and carbonates precipitated.

Reviewed field test nr. 1

To solve the above mentioned problems and with maintaining of the layout of groundwater wells and filters, the infiltration equipment has been modified and the following procedure has been performed:

- batchwise infiltration of total 10 liter/hour (oxygen free!) steam condensate with addition of:
 - 5 vol.% methanol (the methanol concentration has been raised with more than a factor 10 to maintain the toxicity in the infiltration filters also during interruption of the infiltration for batch preparation respectively for stripping of the prepared batch with nitrogen in order to warrant an oxygen free infiltrate batch);
 - NH₄Cl (source of nitrogen for stimulation of bacteria growth and as pH buffer for dissolving any carbonates);
 - LiCl (as tracer);
 - NaCl (to balance the specific weight of the total infiltrate).
- total 300 liter/hour continuous groundwater withdrawal;
- deepwell pump P2507B in operation at 55 m³/day capacity;
- expected duration of field test nr. 1 about 90 days.

Remark

In the original set-up of the field tests, DCE containing groundwater is mixed aboveground with the tracer and methanol. With this reviewed procedure this mixing has to occur in the ground between the infiltration and withdrawal wells of the test site. Herewith this mixing has become very dependant on the dispersion of the infiltrate plumes into the groundwater flow!

Conclusions with respect to the reviewed field test nr. 1 performed

- Infiltration, withdrawal and sampling have been performed successfully during 120 days.
- Lithium

From the Li tracer concentrations it appears that the dispersion of infiltrate into the groundwater stream is considerably lower than in the calculation model of the reviewed field test.

- Methanol/LiCl ratio
From the diminishing ratio of methanol/LiCl concentrations it appears that the autonomous methanol destruction occurs with a rate and adaptation period comparable with those as obtained in the laboratory.
- DCE
A significant drop of the DCE concentrations (and so of any DCE degradation) in correlation with infiltration of methanol has not been measured. In case the methanol stimulated degradation of DCE should have proceeded according to the expectations, the low dispersion rate would have caused a non-detectable DCE degradation anyway. This because of a too high volume of DCE containing groundwater, not being influenced by any infiltrate at all, will end up in the withdrawal filters and will mask so any drop of DCE concentration by stimulated degradation.

Field test nr. 2

- During the reviewed field test nr. 1 the mixing of infiltrate in the groundwater flow has been insufficient to detect any methanol stimulated biodegradation of DCE.
- A proposal has been elaborated to mix again above surface level the groundwater with methanol, tracer nutrients, et cetera. Groundwater ex deepwell pump P2507B is herewith applied for the preparation of infiltrate because this groundwater is available under pressure and free of oxygen.

Epilogue

- Akzo Nobel Chemicals (ANC) has sold the vinyl chloride plant to Shin-Etsu. However, ANC remains responsible for the control and/or removal of the existing DCE subsurface pollution. ANC has further a contractual commitment to stop in due time the DCE removal from the groundwater ex 'pump & treat' (P&T) system as until now performed in the vinyl chloride plant.
- The 'P&T' system is not capable to remove completely in the near future the residual DCE pollution in the first aquifer. This system has to be kept in operation for a very long time (order of magnitude of 100 years) to prevent that groundwater, polluted with DCE to a concentration over the 'intervention value' (0.4 mg/l), spreads to areas outside the ANC Botlek site fence. Only an 'in situ stimulated biodegradation' system should provide the option to remove completely and within the foreseeable future (order of magnitude of 10 years) this DCE pollution.
- Addition of an independent process unit for removal of DCE from groundwater to the existing 'P&T' system has been evaluated against the implementation of a system for 'in situ stimulated biodegradation of DCE' as still to be developed. ANC had to decide for continuation of operation of the 'P&T' system, because herewith ANC is able to meet its obligations at low costs, in due time, and on basis of 'proven technology'.
- After above decision ANC has further decided not to proceed with the development project. This in spite of the fact that a developed biodegradation system should provide an option for a complete removal of the DCE subsurface pollution within a foreseeable future.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

Om te voorkomen dat de vanuit DNAPL's in het grondwater opgeloste EDC (ethaandichloride) via het grondwater buiten de terreingrenzen van de ANC-(Akzo Nobel Chemicals) Botlek-locatie stroomt, wordt al enige jaren een 'pump & treat' systeem toegepast. Hierbij wordt verontreinigd grondwater opgepompt, van EDC gezuiverd en geloosd op het oppervlaktewater.

Het doel van dit project is om te onderzoeken of het mogelijk is een EDC-verontreiniging op een industriële locatie te beheersen door middel van toepassing van biologische en chemische afbraakprocessen in reactieve zones.

Om dit doel te realiseren zijn in de periode 1995 tot maart 2000 in hoofdlijnen de volgende activiteiten uitgevoerd:

- karakterisering van de locatie;
- onderzoek naar de mogelijke afbraakprocessen van EDC;
- onderzoek naar de stimulering van biologische afbraak van EDC;
- modellering van de onderzoekslocatie (grondwaterstroming en stoftransport);
- uitvoering van veldproeven om het concept van gestimuleerde biologische afbraak in het veld te testen.

Technische problemen tijdens de uitvoering van de eerste veldproef noopten tot een herziening van de inrichting en uitvoering van de veldproeven. De herziene veldproef 1 is met succes uitgevoerd.

Door een wijziging in de eigendomsverhouding van de proeflocatie is tot een voortijdige beëindiging van het project besloten. Er is geen tweede veldproef met het te beproeven concept van gestimuleerde biologische afbraak van EDC uitgevoerd.

In dit rapport worden de resultaten van de uitgevoerde onderzoeken geïntegreerd beschreven. In hoofdstuk 2 wordt de ANC-Botlek-locatie beschreven aan de hand van de uitgevoerde karakterisering. In hoofdstuk 3 worden de resultaten en conclusies van het laboratoriumonderzoek naar de mogelijkheden voor intrinsieke en gestimuleerde afbraak behandeld en vertaald naar een mogelijk concept voor toepassing in de veldproeven. Vervolgens worden in hoofdstuk 4 het rekenmodel van grondwaterstroming en stoftransport, de selectie en inrichting van de proeflocatie en de resultaten van de veldproeven besproken. Tenslotte worden in hoofdstuk 5 de conclusies en aanbevelingen, volgend uit de resultaten, geformuleerd.

In dit rapport wordt voor gedetailleerde informatie en basisgegevens verwezen naar de onderliggende deelrapporten:

1. Deelrapport fase 1.1: Ontwikkeling van biotechnologische in situ maatregelen.
2. Deelrapport 1, fase 1.2: Pilotproef, 19/05/1998.
3. Deelrapport 2, fase 1.2: Pilotproef, 25/05/1998.
4. Deelrapport 3, fase 1.2: Pilotproef, 09/08/1999.
5. Deelrapport 4, fase 1.2: Protocollen veldproef, 14/09/1999.

Deze deelrapporten zijn opvraagbaar bij NOBIS/SKB te Gouda.

ACHTERGROND EN DOELSTELLINGEN VAN HET ONDERZOEK

2.1 Locatiegegevens

Sinds enkele tientallen jaren is aan de Chemiehaven in Rotterdam het complex van Akzo Nobel Chemicals (zie fig. 2) gevestigd, waar zout in een membraanelektrolyse wordt omgezet in chloor (300.000 ton/jaar). Vervolgens wordt het chloor geleverd aan klanten of in de vinylchloridefabriek omgezet tot 1,2-dichloorethaan (EDC), dat daarna wordt gekraakt tot vinylchloride (VC, 500.000 ton/jaar). Daarnaast wordt een klein gedeelte van het chloor gebruikt bij de productie van gewasbeschermingsmiddelen. Hoog gechlorideerde bijproducten worden ter plaatse verwerkt, waarna het chloor wordt hergebruikt.

2.2 Verontreinigingssituatie

In het verleden is door de diverse lekkages van onder andere riolen en tanks een bodemverontreiniging met EDC ontstaan. Figuur 1 geeft een indruk van de bodemopbouw. Tevens is in deze figuur de verontreinigingspluim schematisch weergegeven. Figuur 1 maakt duidelijk dat bij de verspreiding van de EDC-verontreiniging de zandpalen, die gebruikt zijn om een snelle zetting van de ophooglaag te bewerkstelligen, een grote rol spelen.

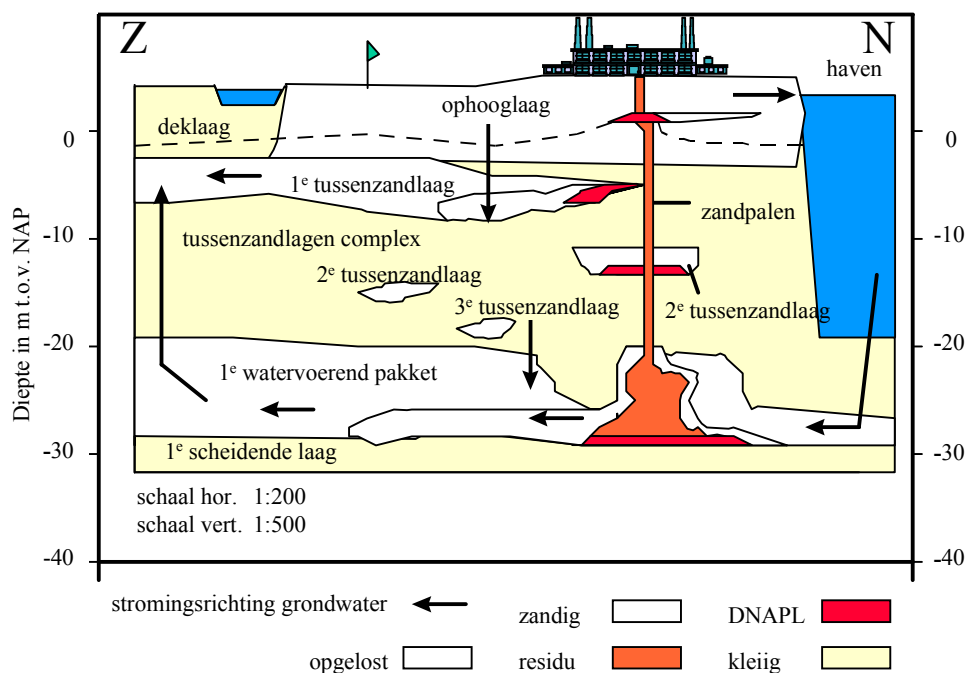
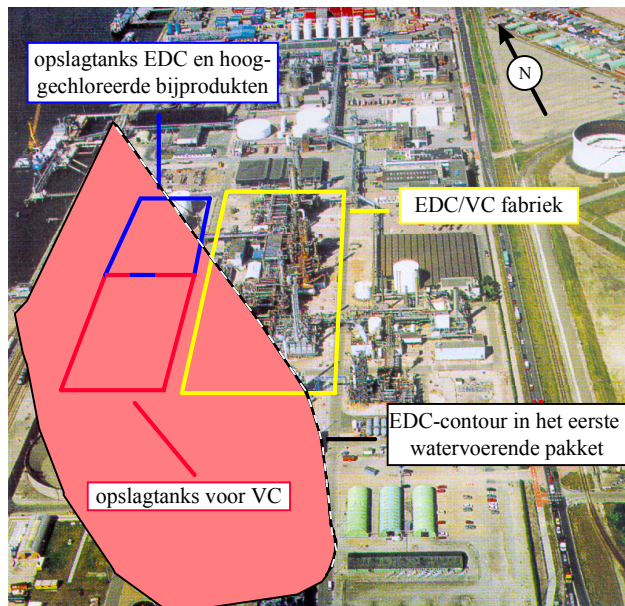


Fig. 1. Bodemopbouw en verontreinigingsverspreiding.

De EDC-verontreiniging bevindt zich in het grondwater van de ophooglaag (4 à 4,5 m dikte), die bestaat uit opgespoten zand en klei, in de tussenzandlagen en in het eerste watervoerende pakket (NAP -20 m tot -30 m). In figuur 2 is naast enige karakteristieke procesonderdelen van de Akzo-fabriek tevens de concentratiecontour van EDC weergegeven.



Naast EDC zijn de volgende chloorkoolwaterstoffen (CKW's) gevonden:

1. vinylchloride (VC)
2. tetrachlooretheen (Per)
3. tetrachloormethaan (Tetra)
4. trichloormethaan (Chloroform)
5. trichlooretheen (Tri)
6. dichloormethaan
7. 1,1-dichloorethaan
8. 1,1,1-trichloorethaan
9. 1,1,2-trichloorethaan
10. 1,2,3-trichloorpropan
11. 1,2-dichlooretheen (Cis)

Fig. 2. Akzo Nobel Chemicals, Botlek; met een weergave van de concentratiecontour van EDC in het eerste watervoerende pakket (gemiddeld gemeten boven de tussenwaarde (200 µg/l), 1996/1997).

2.3 Doelstelling van het onderzoek

Het hoofddoel van dit NOBIS-project is biotechnologische in situ maatregelen te selecteren en te ontwikkelen voor de reductie van het verspreidingsrisico van de in de bodem en in het eerste watervoerende pakket aanwezige chloorkoolwaterstoffen (CKW's). De in de bodem aanwezige EDC en andere CKW's dreigen de zuidelijke terreingrens te overschrijden en het oppervlaktewater in de achterliggende polder via het eerste watervoerende pakket te bereiken. Dit risico wordt nu door middel van 'pump & treat' beheerst.

De neven doelstellingen zijn aldus geformuleerd:

1. Inschatting van de mogelijke bijdrage en beperkingen van intrinsieke biodegradatie aan de verwijdering van CKW's in het eerste watervoerende pakket.
2. Selectie en ontwikkeling van biologische en chemische processen en technieken om in diepe geologische formaties (zoals bijvoorbeeld het eerste watervoerende pakket) geactiveerde zones te creëren. Deze geactiveerde zones moeten het grondwater tijdens de passage reinigen en aldus het risico op een kosteneffectieve manier reduceren.

Dit eindrapport is een samenvatting van een uitgebreid project. Het project is opgestart in 1996 en bestond uit een aantal deelprojecten, te weten:

1. laboratoriumonderzoeken naar natuurlijke en gestimuleerde afbraak (uitgevoerd door TNO-MEP);
2. grondwatermodellering (uitgevoerd door GeoDelft);
3. pilotproef op de Akzo-locatie (uitgevoerd door Arcadis Heidemij Realisatie).

2.4 Situatieschets

In fase 1.1 van het project (zie deelrapport fase 1.1) is onderzocht of natuurlijke afbraak een belangrijke bijdrage kan leveren aan de vermindering van EDC-verontreinigingen in het eerste watervoerende pakket onder het Akzo-terrein in de Botlek.

Om de mogelijkheid van natuurlijke afbraak te bepalen, zijn de volgende stappen ondernomen:

1. De macrochemische samenstelling van het grondwater is bepaald. Deze samenstelling geeft informatie over de verwachte afbraak.
2. De verdeling van de opgeloste gechloroerde koolwaterstoffen over het terrein is bepaald. Onder goede omstandigheden kunnen uit deze verdeling, in combinatie met de grondwaterstroming, de afbraakpaden en -snelheden worden berekend.
3. De samenstelling van het bodemmateriaal is bepaald. Deze samenstelling is van belang vanwege het zuurbufferende vermogen, de adsorptie en de levering van nutriënten uit de bodem.

2.4.1 Macrochemische samenstelling van het grondwater

In tabel 1 is een selectie van de gemeten macrochemische parameters gegeven. De locaties zijn te vinden op de locatiekaart (zie bijlage A).

Tabel 1. Selectie van de macrochemische samenstelling van het grondwater (monsternamediepte in m-mv).

	eenheid	locatie						
		GWMS2	GWMS4	MF-11	MF-12	P2507A	P2507B	P2507C
diepte		28,2	28,0	27,5	26,5	mengmonster over de gehele diepte van het watervoerende pakket		
stof:								
Cl	mg/l	780	1.200	2.000	950	2.000	1.600	2.100
HCO ₃	mg/l	1.100	1.800	1.300	1.500	1.100	1.100	1.200
SO ₄	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	7,8	< 0,2	< 0,2	< 0,2
NH ₄ ⁺	mg/l	30	36	32	39	36	34	31
Fe	mg/l	3	3,8	0,93	0,74	5,5	13	11
Eh veld	mV			-153	-143	-195	-183	-208
pH veld	-			7,0	7,0	6,9	6,9	7,0
pH lab	-	7,4	7,3	7,3	7,2	7,2	7,2	7,4
EC veld	mS/m			680	390	630	570	680
EC lab	mS/m	350	500	700	400	650	580	690

Uit tabel 1 blijkt dat het grondwater brak en anaëroob is. De sulfaatconcentraties zijn, mogelijk door sulfaatreductie, laag. Stikstof komt alleen in gereduceerde vorm voor (ammonium). Ook de hoge ijzerconcentraties wijzen op een gereduceerd milieu. De omstandigheden voor een reductieve afbraak van EDC zijn gunstig. Een oxidatieve afbraak is onder natuurlijke omstandigheden minder waarschijnlijk en bij toevoeging van oxidatoren zal ook het ijzer en ammonium worden geoxideerd (lager rendement en kans op verstopping).

Uit chemische evenwichtsberekeningen blijkt dat het water oververzadigd is aan kooldioxide (0,1 atm.). Deze overspanning, alsook de ontgassing, hebben een pH-verhoging van het water tijdens het transport van het veld naar het laboratorium tot gevolg. Behalve kooldioxide bevat het water andere gassen (etheen, methaan) met een totale gasdruk boven de 1 atmosfeer. Aan het maaiveld bevatten de watermonsters tot ongeveer 10 vol.% gas.

Uit de berekeningen en metingen blijkt tevens dat het water is verzadigd met calcium- en magnesiumcarbonaat. Hierdoor ontstaat een buffer tegen verzuring. De ruimtelijke variatie van de gemeten concentraties van deze carbonaten is beperkt.

2.4.2 Koolwaterstoffen

In tabel 2 is de concentratie van koolwaterstoffen weergegeven. De locaties zijn te vinden op de locatiekaart (zie bijlage A).

Tabel 2. Concentratie van koolwaterstoffen in de waarnemingspunten waar ook de macrochemie is bepaald (monsternamediepte in m-mv).

	eenheid	locatie						
		GWMS2	GWMS4	MF-11	MF-12	P2507A	P2507B	P2507C
diepte		28,2	28,0	27,5	26,5	mengmonster over de gehele diepte van het watervoerende pakket		
stof:								
EDC	mg/l	0,35	10	150	94	410	172	36
vinylchloride	mg/l	< 1	0,27	1,6	3	3,2	2,1	0,54
ethaan/etheen	mg/l	0,21	0,67		13,3	16,6	8,6	3,1

Uit tabel 2 blijkt dat de koolwaterstofconcentraties hoog zijn en ruimtelijk sterk variëren. Deze variatie heeft geen zichtbare invloed op de macrochemie (zie 2.4.1). De concentratiegradiënten zijn soms zeer steil (grote concentratieverschillen over korte afstand). De concentratiegradiënten van noord naar zuid in de richting van de pompputten P2507B en P2507C zijn niet te herkennen. Dit maakt een analyse van de omzettingssnelheid op basis van de concentratiegradiënten in de stromingsrichting onmogelijk. Wel zijn de EDC-, vinylchloride- en etheenconcentraties gecorreleerd, hetgeen een aanwijzing is dat EDC wordt afgebroken tot etheen.

2.4.3 Samenstelling van de bodem

Op 3 locaties (B1, B2 en B3; zie bijlage A) zijn bodemmonsters genomen uit het eerste watervoerende pakket. De locatie van de monsters is gekozen op basis van de EDC-concentraties: B1 (0,1 - 1 mg/l), B2 (10 - 100 mg/l) en B3 (meer dan 500 mg/l). Deze verdeling is van belang voor de kolomexperimenten (zie deelrapport fase 1.1). De eigenschappen van het bodemmateriaal worden weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Eigenschappen van het bodemmateriaal (monsternamediepte in m-mv).

	locatie		
	B1	B2	B3
diepte	26,0 - 27,0	24,5 - 26,7	25,5 - 27,5
eigenschappen:			
organische stof (% van de ds)	1,5	0,5	< 0,5
calciet (% van de ds)	9,1	4,4	2,3
pH (KCl)	8,5	8,8	8,9
Fe(totaal) (mg/kg ds)	7.200	2.600	2.600
fosfaat(totaal) (mgP/kg ds)	290	120	72
N kj (mgN/kg ds)	390	< 100	< 100
CEC (meq/100 g ds)	11	4,9	5,0
M50 (µm) (mediaan korrelverdeling)	206	216	439

De monsters zijn genomen uit het bovenste gedeelte van het eerste watervoerende pakket. Het materiaal bestaat uit humusarm matig fijn tot matig grof zand (B3: grof zand). Zowel het organisch stofgehalte als de adsorptiecapaciteit voor kationen (CEC) is laag. Het transport van opgeloste stoffen in deze laag zal slechts gering worden vertraagd door adsorptie. De lage CEC draagt in beperkte mate bij aan de buffering (<< 20 meq/l) tegen de pH-verhoging. De bicarbo-

naat-(HCO₃⁻)buffer kan een belangrijkere bijdrage leveren. Het calciëgehalte is aanzienlijk, hetgeen een goede buffering oplevert tegen verzuring.

Uit de analyses blijkt tevens dat er voldoende fosfaat en stikstof aanwezig zijn voor natuurlijke afbraak.

2.4.4 Schatting van de natuurlijke afbraaksnelheid

Omdat het niet mogelijk is gebleken in de richting van een stroombaan uit de concentratiegradient de natuurlijke afbraaksnelheid te bepalen, is voor een andere aanpak gekozen. Uit de molaire verhoudingen EDC en EDC + afbraakproducten en een geschatte verblijfstijd tussen de verontreinigingsbron (puur EDC) en het waarnemingspunt zijn halfwaardetijden afgeleid voor de afbraak van EDC.

Hierbij wordt een best-case en een worst-case scenario berekend op basis van de volgende aannamen:

1. dat de verontreiniging dertig jaar oud is (worst-case);
2. dat de verblijfstijd tussen de verontreinigingsbron en elk van de monsterpunten bij de huidige pump & treat behandeling vermoedelijk circa 2 jaar (best-case) bedraagt;
3. dat de concentratievermindering door fysisch-chemische transportprocessen (verdunding, sorptie e.a.) voor EDC en de afbraakproducten (VC, etheen en ethaan) ongeveer gelijk moet zijn, waardoor een onder- en bovengrens voor de eerste-orde afbraakconstante van EDC kan worden geschat. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het feit dat de eerste-orde afbraakconstante onafhankelijk is van de beginconcentratie.

Voorts wordt ervan uitgegaan dat het afbraakproces in hoofdzaak verloopt volgens een eerste-orde proces, met een afbraakconstante gedefinieerd als:

$$k = - \frac{\ln(C) - \ln(C_0)}{t} = - \frac{\ln \frac{C}{C_0}}{t}$$

waarin:

- k is de eerste-orde afbraakconstante (jaar⁻¹);
- C is de concentratie EDC (mM);
- C_0 is de beginconcentratie (mM);
- t is de tijd (jaar).

Uit de formule is reeds te zien dat de verkregen waarde van k onafhankelijk is van de beginconcentratie. Ter illustratie wordt een rekenvoorbeeld gegeven. Stel, de oplosbaarheid van EDC bedraagt 40 mM (4.000 mg/l). Dit is de concentratie in het grondwater op het moment van verontreiniging met puur EDC. Nu - 30 jaar later en na verdunding en afbraak - wordt er 1 µM ethaan, 1 µM etheen, 2 µM VC en 36 µM EDC gevonden. Samen is dit 40 µM, met andere woorden 1 ‰ van de oorspronkelijke hoeveelheid EDC. Op grond van de aannamen 1 en 3 kan k nu, uitgaande van de huidige concentraties, als volgt worden berekend:

$$k = - \ln \frac{36}{40} = 0,0035 \text{ jaar}^{-1}$$

Of, op grond van de initiële concentraties, als:

$$k = -\ln \frac{36.000}{\frac{40.000}{30}} = 0,0035 \text{ jaar}^{-1}$$

Indien wordt aangenomen dat de transporttijd van de - nog altijd aanwezige - verontreiniging tot aan de grondwaterfilters in de orde van grootte van 2 jaar ligt (combinatie van de aannamen 2 en 3), bedraagt de schatting $0,053 \text{ jaar}^{-1}$:

$$k = -\ln \frac{36}{\frac{40}{2}} = 0,0053 \text{ jaar}^{-1}$$

Tabel 4 geeft een overzicht van de berekende waarden van de afbraakconstante k en de halfwaardetijd $t_{1/2}$ op basis van de gemeten stofconcentraties en voor de worst-case en best-case scenario's.

Tabel 4. Afbraakconstanten voor EDC op basis van de veldgegevens (monsternamediepte in m-mv).

	locatie					
	MF-12	P2507A	P2507B	P2507C	GWMS2	GWMS4
diepte	26,5	mengmonster over de gehele diepte van het watervoerende pakket			28,2	28,0
stof:						
EDC (μM)	566,8	2472,4	1037,2	217,1	2,1	60,3
VC (μM)	48,2	51,2	33,6	8,6	0	4,2
etheen (μM)	458,6 ^{a)}	572,4 ^{a)}	296,6 ^{a)}	106,9 ^{a)}	3,5	2,9
ethaan (μM)					3,8	20,7
som (CO, μM)	1073,6	3096,0	1367,4	332,6	9,4	88,1
omzetting EDC (%)	47	20	24	35	78	32
worst-case:						
k (jaar^{-1})	0,021	0,0075	0,0092	0,014	0,050	0,013
$t_{1/2}$ (jaar)	32	92	75	49	14	55
best-case:						
k (jaar^{-1})	0,32	0,11	0,14	0,21	0,75	0,20
$t_{1/2}$ (jaar)	2,2	6,2	5,0	3,2	0,92	3,7

^{a)} ethaan + etheen

De in tabel 4 berekende waarden voor het worst-case scenario stemmen redelijk overeen met uit de literatuur bekende waarden [11]. De best-case schattingen lijken aan de optimistische kant. De berekening gaat ervan uit dat er geen mineralisatie tot CO₂ is opgetreden en dat er geen verlies van etheen of ethaan door vervluchtiging voor of tijdens de bemonstering heeft plaatsgevonden. Indien dit wel het geval zou zijn, zou de werkelijke waarde van de afbraakconstante groter en de halfwaardetijd lager zijn dan in deze schattingen.

HOOFDSTUK 3

AFBRAAK VAN EDC

3.1 Inleiding

De mogelijkheden voor afbraak van EDC op de locatie van Akzo Nobel zijn op laboratoriumschaal onderzocht met grondmonsters afkomstig van de locatie. Dit onderzoek had twee doelstellingen:

- achterhalen hoe de afbraak van EDC onder 'natuurlijke' omstandigheden verloopt;
- identificeren van de afbraakpotentie, die kan worden benut.

De in dit eindrapport gepresenteerde resultaten zijn een samenvatting van eerder over dit NOBIS-project gerapporteerd werk [3, 4, 8, 9, 15 en 16].

Zowel de analyseresultaten van afbraakproducten in het grondwater op de locatie als de anaërobe omstandigheden in de bodem leiden tot de conclusie dat EDC in het veld reductief wordt afgebroken tot vinylchloride en etheen/ethaan.

Uit de proeven in het laboratorium is gebleken dat deze afbraakroute inderdaad optreedt, maar dat daarnaast eveneens een oxidatieve omzetting van EDC in CO₂ kan plaatsvinden (zie 3.2 en 3.3). Een risicoanalyse op basis van de schatting van de afbraaksnelheid uit de veldgegevens heeft tot de conclusie geleid dat de EDC- en VC-verontreiniging zich tot voorbij de terreingrens zou verspreiden bij toepassing van een sanerings- of risicobeheersingsvariant, die zich alleen baseert op het natuurlijk afbraakproces (zie 3.3). Daarom heeft het laboratoriumonderzoek zich verder gericht op het ontwikkelen van recepturen voor gestimuleerde afbraak van EDC in een biologisch geactiveerde zone (BAZ) op de locatie (zie 3.4).

3.2 (Bio)degradatieroutes van EDC

3.2.1 *Chemische afbraak van EDC*

EDC kan chemisch worden omgezet tot VC en ethyleenglycol. De halfwaardetijden, gepubliceerd voor chemische EDC-transformatie, lopen uiteen van 30 tot 300 jaar [2 en 11]. Verondersteld kan worden dat de chemische omzetting van EDC kan bijdragen tot de vorming van VC op de locatie, maar dat etheen en ethaan worden gevormd via biologische afbraakmechanismen [3].

Een additionele bron van VC vormen gechlorideerde ethenen (tetrachlooretheen, trichlooretheen en cis-1,2-dichlooretheen), die als co-verontreiniging van EDC op de locatie zijn aangetroffen in soortgelijke concentraties als VC [3, 8 en 9].

3.2.2 *Biologische afbraak van EDC*

Biodegradatie van EDC wordt in sterke mate bepaald door de heersende redoxcondities (zie fig. 3). De biodegradatiemechanismen, bekend uit de wetenschappelijke literatuur en uit onderzoek dat is uitgevoerd binnen dit NOBIS-project, kunnen worden opgedeeld in EDC-reductie, EDC-oxidatie en EDC-fermentatie [1, 2, 3, 4, 8, 9, 12, 13, 14, 17 en 18].

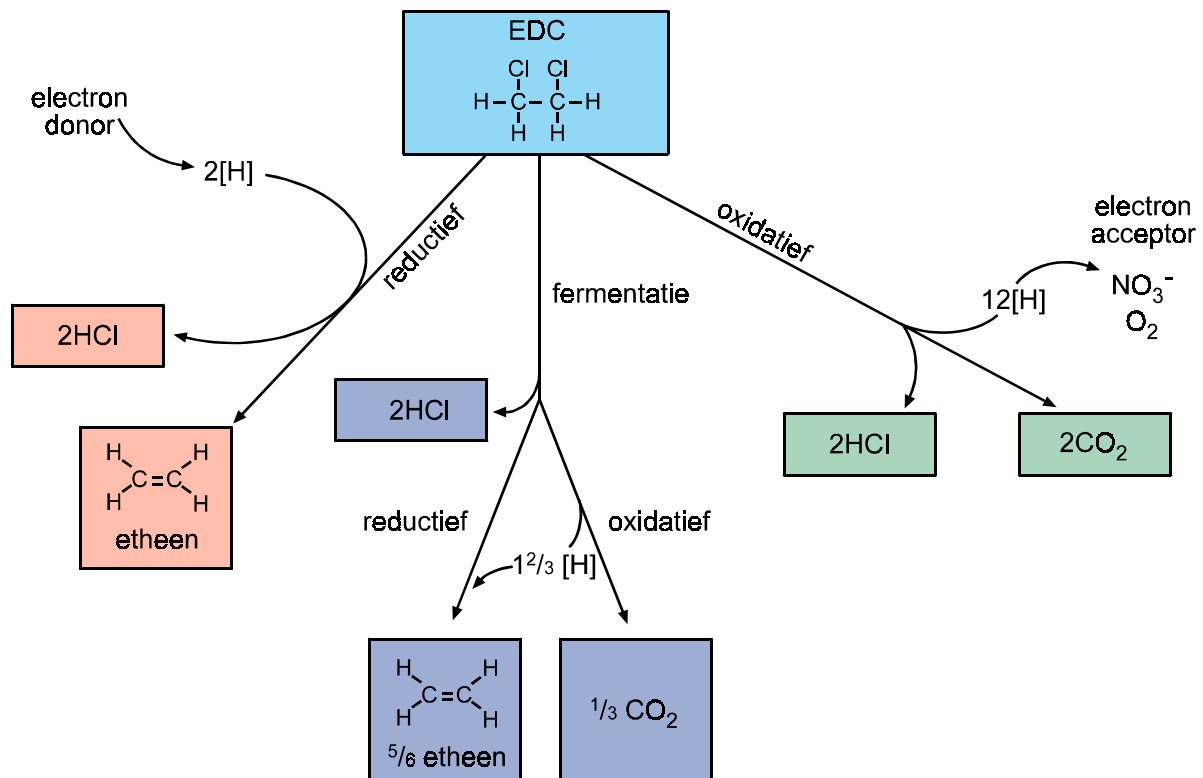


Fig. 3. Afbraakmechanismen van EDC die optreden onder verschillende redoxomstandigheden.

EDC-reductie

Reductieve dechlorering van EDC treedt op onder methanogene en sulfaatreducerende condities. Voor dit proces gebruiken bacteriën een elektronendondersubstraat, bijvoorbeeld een organische stof of waterstof. Etheen en chloride zijn de belangrijkste eindproducten. Daarnaast kunnen door EDC-reductie lage concentraties VC, chloorethaan (tussenproducten) en ethaan (eindproduct) worden waargenomen.

- Reactievergelijking EDC-reductie: $\text{EDC} + 2\text{H}^+ + 2 \text{elektronen}^- \rightarrow \text{etheen} + 2 \text{HCl}$.
- Mogelijke stimulatie EDC-reductie: doseren elektronendondersubstraat + nutriënten.

EDC-oxidatie

Oxidatieve afbraak van EDC is beschreven voor aëroob groeiende bacteriën. Deze micro-organismen kunnen EDC volledig onschadelijk maken en mineraliseren tot CO_2 , water en chloride. Tijdens het huidige project is ontdekt dat onder nitraatreducerende condities eveneens EDC-oxidatie kan optreden.

- Reactievergelijking anaërobe EDC-oxidatie: $\text{EDC} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{HCl} + \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
- Perspectief stimulatie EDC-oxidatie: doseren elektronenacceptor (zuurstof of nitraat) + nutriënten.

EDC-fermentatie

EDC-fermentatie is een combinatie van oxidatieve en reductieve omzettingen, waarbij EDC deels wordt geoxideerd tot CO_2 en deels gereduceerd tot etheen. Via deze afbraakweg (die voor de start van dit NOBIS project nog niet bekend was) kan EDC in afwezigheid van additionele elektronendondersubstraten of elektronenacceptoren worden omgezet.

- Reactievergelijking EDC-fermentatie: $6 \text{EDC} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{etheen} + 2 \text{CO}_2 + 12 \text{HCl}$.
- Perspectief stimulatie EDC-fermentatie: doseren van nutriënten.

De in het eerste watervoerende pakket heersende condities (pH, temperatuur, methanogeen tot ijzerreducerende omstandigheden) vormen geen beperking voor het optreden en stimuleren van de verschillende anaërobe EDC-afbraakmechanismen. Het stimuleren van aërobe afbraak van EDC (bijvoorbeeld persluchtinjectie) is geen logisch alternatief, omdat:

- de natuurlijke redoxcondities in de bodem in zeer sterke mate verstoord zouden moeten worden;
- persluchtinjectie tot op 30 meter diepte in deze bodem met complexe opbouw zeer moeilijk uitvoerbaar is;
- door het beperkte bereik van persluchtinjectie (5 - 10 m) op veel plaatsen geïnjecteerd zou moeten worden, hetgeen niet mogelijk is vanwege de bebouwing op deze locatie;
- geïnjecteerd zuurstof snel zal reageren met de hoge concentraties ijzer die in het grondwater en in de bodem op deze locatie aanwezig zijn, want door de gevormde ijzeroxiden zou de bodem snel verstopt raken.

3.3 Intrinsieke biodegradatie van EDC

Onderzoeksvragen voor het vaststellen van intrinsieke afbraak van EDC luiden:

- Welke afbraakmechanismen van EDC (microbiologische en chemische) treden op onder natuurlijke omstandigheden?
- Worden tijdens de natuurlijke afbraak van EDC toxische tussen- en/of eindproducten gevormd?
- Wat is het potentieel van de natuurlijke afbraak van EDC en haar producten voor de beheersing van de verontreiniging op de locatie?

In batchculturen en in kolommen met grondwater en bodemmateriaal, afkomstig uit het proefveld, waaraan alleen EDC (dus geen nutriënten, elektronendonorsubstraat en/of elektronenacceptoren) is gedoseerd, heeft omzetting van EDC plaatsgevonden (zie fig. 4). De EDC-halfwaardetijd in de batches heeft gevarieerd van 45 tot 70 dagen. In een tiental afzonderlijke kolomexperimenten, uitgevoerd met grond afkomstig uit verschillende boringen, zijn halfwaardetijden voor intrinsieke afbraak van EDC vastgesteld, uiteenlopend van één dag tot 4 weken. In één kolomexperiment kon binnen 7 weken na het opstarten nog nauwelijks intrinsieke afbraak van EDC worden waargenomen (halfwaardetijd > 2 jaar), mogelijk als gevolg van een te korte adaptatieperiode.

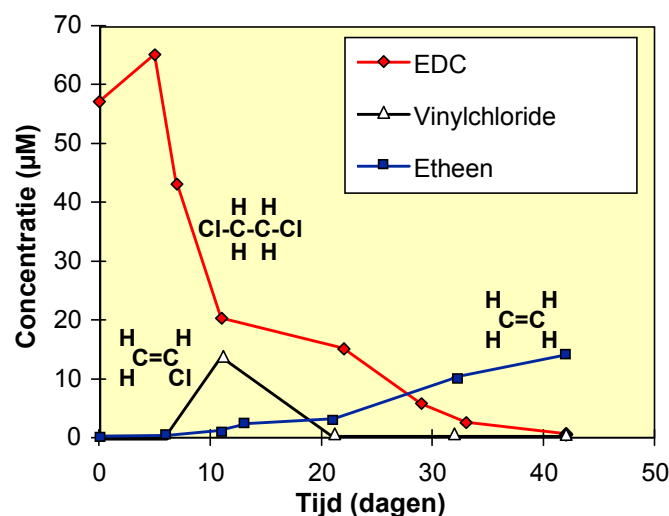


Fig. 4. Afbraak van EDC in een batch met grond en grondwater afkomstig uit het proefveld, zonder dosering van nutriënten, elektronendonorsubstraten en elektronenacceptoren.

De EDC-omzetting heeft een maximale snelheid bij 20 °C en heeft niet plaatsgevonden in steriele controles. Deze resultaten tonen aan dat omzetting van EDC wordt gestuurd door microbiële processen en niet door abiotische reacties. Bij 10 °C verloopt de EDC-omzetting ongeveer 4 maal trager dan bij 20 °C, terwijl bij temperaturen boven 30 °C nog nauwelijks omzetting is waargenomen. Na herhaald doseren van EDC aan batches zijn de halfwaardetijden afgenomen tot < 10 dagen, vermoedelijk door ophoping van actieve EDC-afbrekende microbiële populaties.

De EDC-halfwaardetijden, die zijn vastgesteld in batches en kolommen waaraan naast EDC ook minerale nutriënten zijn gedoseerd, lopen uiteen van 25 tot 45 dagen. Deze omzettingssnelheden zijn vergelijkbaar met omzettingssnelheden die zijn vastgesteld in grondwater en bodem-materiaal zonder nutriënten, waaruit blijkt dat dosering van nutriënten niet strikt noodzakelijk is om de afbraak van EDC te stimuleren.

De hoeveelheid etheen, die uit EDC is gevormd in de verschillende intrinsieke batch- en kolomproeven, loopt sterk uiteen. In batches is 1 % tot 90 % van het gedoseerd EDC omgezet tot etheen, terwijl in kolommen omzettingpercentages van 20 % tot 80 % zijn vastgesteld. Naast etheen is veelvuldig een tijdelijke ophoping van VC gedetecteerd (in batches maximaal 20 % en in kolommen maximaal 1 % van het gedoseerde EDC), hetgeen vervolgens volledig is omgezet tot etheen.

Omdat de samenstelling van de verschillende gebruikte grondwater- en grondmonsters heeft gevarieerd, hetgeen blijkbaar grote invloed heeft op de intrinsieke EDC-omzetting, zijn additionele batchproeven uitgevoerd in kweekmedia zonder grond en grondwater. De vorming van etheen en CO₂, vastgesteld in deze batches, benadert de theoretische stoichiometrie van fermentatieve EDC-omzetting:



Deze laboratoriumexperimenten, in combinatie met een analyse van de afbraakproducten en condities in het veld, suggereren dat de afbraak van EDC op de locatie het resultaat is van gelijktijdig optredende reductieve (EDC → etheen) en oxidatieve (EDC → CO₂) mechanismen (zie ook deelrapport fase 1.1).

Vergelijking van de afbraakroutes en afbraakkinetiek in batches en kolommen, met de omzettingpercentages en geschatte verblijfstijden van de verontreinigingen in het eerste watervoevende pakket, wijst uit dat de omzettingssnelheden van EDC in het veld lager zijn dan met laboratoriumproeven is gedetecteerd. Schattingen van de halfwaardetijden van EDC op de locatie variëren tussen 1 en 100 jaar [3 en 4]. Belangrijke oorzaken voor dit verschil zijn vermoedelijk:

- een hogere temperatuur in het laboratorium (veld 10 - 15 °C, laboratorium 20 - 25 °C);
- de aanwezigheid van preferente stroombanen in het veld;
- het voorkomen van gebieden in de locatie waar afbraak niet kan optreden als gevolg van gebrek aan minerale nutriënten en/of voldoende koolstofbronnen.

Consequenties op veldschaal

Een risicoanalyse heeft uitgewezen dat EDC op een afstand van 6 meter van de bron volledig verwijderd zou moeten zijn en dat geen van de afbraakproducten de interventiewaarden overschrijdt, indien de in de laboratoriumexperimenten verkregen afbraaksnelheden daadwerkelijk in het veld zouden optreden. Een evaluatie van de laboratorium- en veldgegevens heeft tot de conclusie geleid, dat intrinsieke omzetting van EDC op de locatie moeilijk voorspelbaar is en onvoldoende snel verloopt om de EDC- en VC-verspreiding te beheersen (zie fig. 5 en 6) (zie ook

deelrapport fase 1.1). Geconcludeerd wordt daarom dat de meest haalbare oplossing voor het probleem van de locatie het aanbrengen van een biologisch geactiveerde zone (BAZ) in de kern van de verontreiniging lijkt te zijn, op een zodanige wijze dat de verontreiniging door de combinatie van fixatie van de kern en natuurlijke afbraak in de pluim binnen de terreingrenzen wordt gefixeerd.

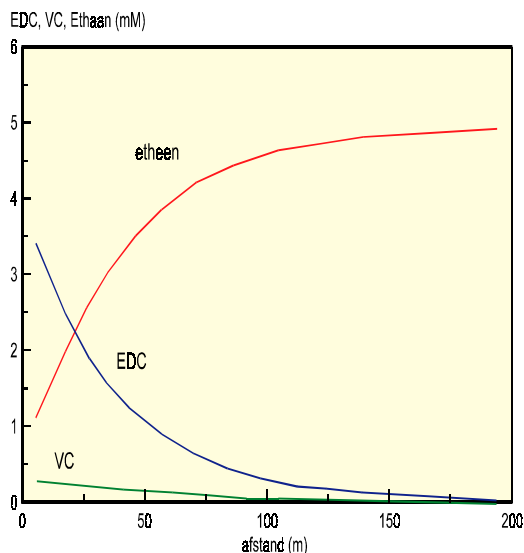


Fig. 5. Afbraak van EDC op veldschaal, hoge schatting van omzettingssnelheden.

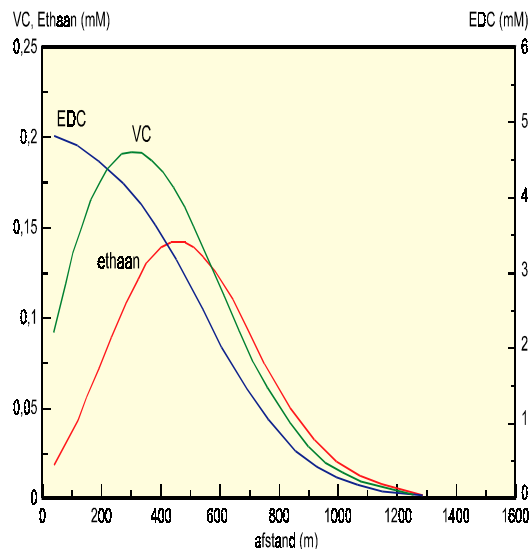


Fig. 6. Afbraak van EDC op veldschaal, lage schatting van omzettingssnelheden.

3.4 Gestimuleerde biodegradatie van EDC

Om te onderzoeken welke bacteriepopulaties in een BAZ-proefveld het beste kunnen worden gestimuleerd om EDC snel en volledig af te breken, is de EDC-omzetting bestudeerd in laboratoriumculturen met diverse combinaties van elektronendonor en elektronenacceptor (zie tabel B1 in bijlage B). Optimale recepturen (elektronendonorsubstraten, elektronenacceptoren en/of nutriënten) voor de EDC-omzetting zijn geïdentificeerd door de kinetiek van de afbraak van EDC in batches en chemostaten te bepalen onder verschillende gestimuleerde condities. De afbraak-efficiënties, verkregen met de verschillende recepturen, zijn zowel onderling als met de intrinsieke EDC-omzetting vergeleken. De bruikbaarheid en effectiviteit van enkele geselecteerde recepturen voor stimulering van de afbraak van EDC in het veld zijn vervolgens verder ingeschat door middel van grondkolomexperimenten. De laboratoriumproeven zijn uitgevoerd bij 20 - 25 °C.

3.4.1 Stimulering van EDC-reductie

De dosering van organische elektronendonorsubstraten heeft de reductieve dechlorering van EDC in sterke mate gestimuleerd. Bij dit afbraakmechanisme wordt EDC volledig omgezet tot etheen en chloride (zie fig. 3). Elektronendonorsubstraten, waarmee in batches of chemostaten een snelle en efficiënte reductieve dechlorering van EDC is verkregen (halfwaardetijd < 1 tot 10 dagen), zijn: methanol, formiaat, acetaat, lactaat, pyruvaat en melasse. Een minder snelle EDC-omzetting (halfwaardetijd 15 tot 40 dagen) is gevonden met ethanol, glucose of complexe stimulantia als gistextract en humuszuren. In batches, waarin de reductieve dechlorering van EDC is gestimuleerd, is soms enig VC en/of chloorethaan gedetecteerd. De vastgestelde hoeveelheden hebben echter altijd minder dan 1 % van het gedoseerde EDC bedragen en zijn volledig verdwenen gedurende de incubaties.

In batches met methanol, gedoseerd in concentraties in de range van 0,2 mM tot 60 mM (ongeveer 0,001 % tot 0,25 % v/v), is EDC omgezet met een gemiddelde halfwaardetijd van 4,1 dagen (standaarddeviatie 1,3 dagen, zie fig. 7). De EDC-dechlorering is goed verlopen bij concentraties oplopend tot respectievelijk 13 mM EDC ($\pm 1,3$ g/l) en 100 mM methanol ($\pm 0,4$ % v/v of 3,2 g/l). Bij hogere concentraties is de EDC-dechlorering geremd en incompleet (halfwaardetijd > 90 dagen). Tijdens de dosering van methanol is geen beïnvloeding van de pH-waarde waargenomen.

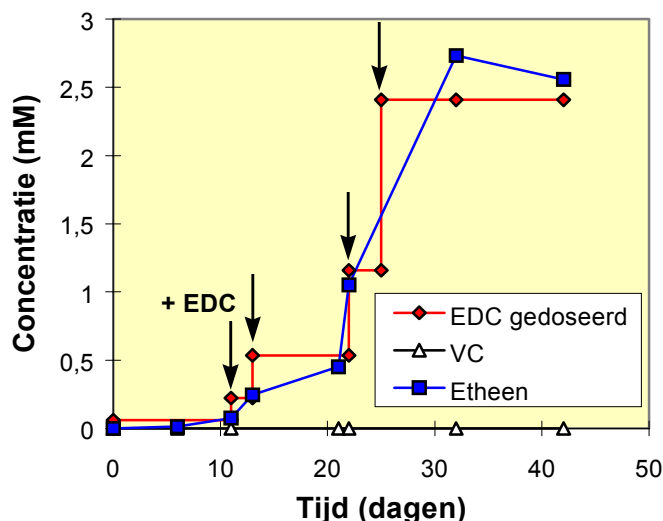


Fig. 7. Reductieve dechlorering van EDC met 30 mM methanol als elektronendondersubstraat. EDC is stapsgewijs gedoseerd (\downarrow) in concentraties oplopend van 60 μ M tot 1,2 mM. Zichtbaar is dat totaal 2,5 mM EDC is gedoseerd, wat volledig is omgezet tot etheen. VC-accumulatie is hierbij niet opgetreden.

Een efficiënte reductieve dechlorering van EDC is ook gevonden met formiaat (mierenzuur) als elektronendonor (zie fig. 8). In een chemostaat is met 25 mM formiaat 12,7 mM EDC omgezet bij een halfwaardetijd van 15 uur. Meer dan 50 % van het formiaat is gebruikt voor de EDC-dechlorering. Culturen met formiaat als substraat moeten echter worden gebufferd om de pH-stijging tot boven pH 8 te vermijden.

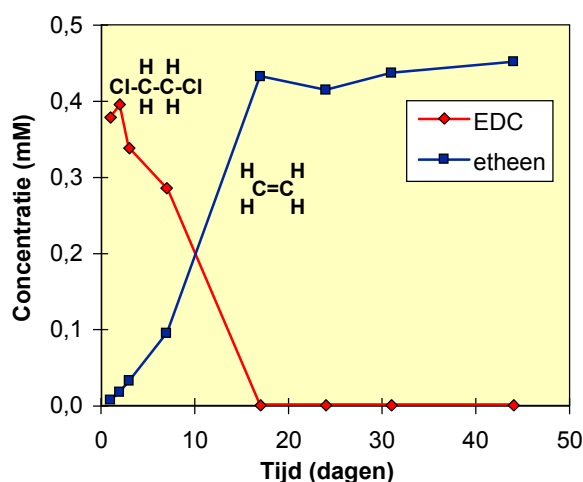


Fig. 8. Reductieve dechlorering van EDC met 20 mM formiaat als elektronendondersubstraat.

In een chemostaatcultuur met 500 mg/l melasse is 12,7 mM EDC met een halfwaardetijd van 2,5 uur volledig omgezet tot etheen. Hieruit blijkt dat melasse voor een groot deel (± 40 %) is be-

nut voor de EDC-dechlorering. Melasse leidt wel tot verzuring, hetgeen moet worden gecompenseerd door natronloog (NaOH) te doseren.

In anaërobe grondkolommen zijn methanol en melasse op hun bruikbaarheid getest voor stimulatie van EDC-reductie in het veld. Kolomtests met methanol zijn uitgevoerd met respectievelijk kweekmedium of compostextract als nutriëntenbron [9]. In controlekolommen, zonder methanol of melasse, is minder dan 25 % van het gedoseerde EDC afgebroken na 50 dagen. Dit bevestigt de waarneming dat intrinsieke afbraak van EDC moeilijk voorspelbaar is, omdat in eerdere experimenten [3] en tijdens tracertests [9] wel volledige EDC-verwijdering is waargenomen in kolommen zonder nutriënten en elektronendonorsubstraten. Dosering van methanol met een spuitpomp aan kolominfluenten leidt reproduceerbaar binnen 50 dagen tot 97 - 100 % EDC-verwijdering. De efficiëntie van methanolgestimuleerde EDC-reductie kan als volgt worden berekend:

$$\text{efficiëntie (\%)} = (\% \text{ EDC verwijderd} \times \text{EDC gedoseerd}) / (\text{methanol gedoseerd})$$

De efficiëntie van methanolverbruik in een kolom, waaraan 1.000 μM methanol en 315 μM EDC is gedoseerd, bedraagt bij 97 % EDC-verwijdering: $97 \times 315 / 1.000 = 31 \%$. Dit betekent dus dat met 3 mol methanol 1 mol EDC is gereduceerd, hetgeen op gewichtsbasis overeenkomt met 1 gram methanol benodigd voor de reductie van 1 gram EDC.

De halfwaardetijden voor EDC-verwijdering lopen uiteen van 2,8 tot 7 dagen, hetgeen vergelijkbaar snel is als vastgesteld in de batch- en chemostaatproeven. Uit een concentratieprofielanalyse is gebleken dat de EDC-omzetting verloopt naar etheen (zie fig. 9). Kleine hoeveelheden vinylchloride (< 0,5 % van het influent EDC) zijn gedetecteerd in de eerste monsterpoorten, maar blijken te zijn verwijderd in het kolomeffluent. Zowel medium nutriënten als compostextract blijken geschikt als nutriëntenbron.

Deze kolomexperimenten tonen de effectiviteit van methanol als substraat voor gestimuleerde EDC-omzetting aan.

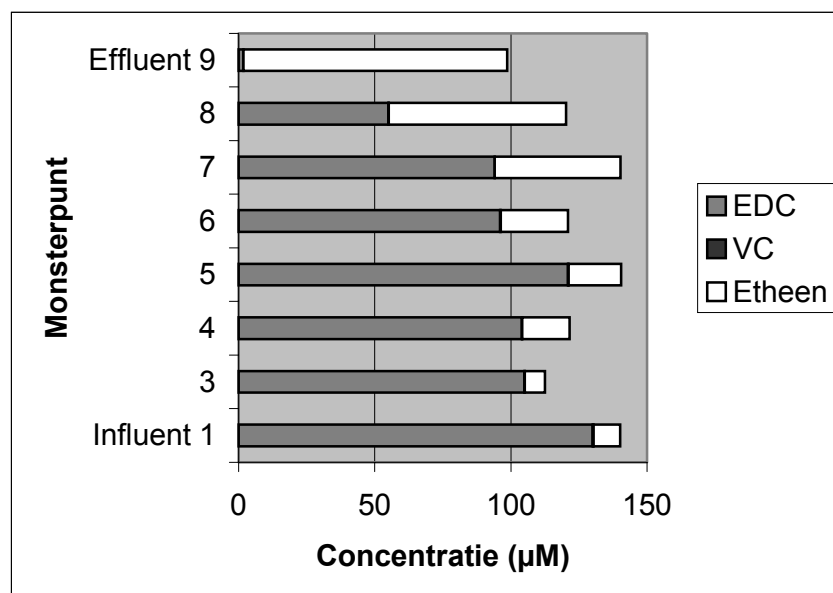


Fig. 9. Concentratieprofielmeting van EDC en producten (etheen en VC) langs een grondkolom met methanol als elektronendoror op dag 50 na het starten van methanol en nutriëntendosering.

Melasse is in het eerste monsterpunt van een grondkolom in pure vorm geïnjecteerd in hoeveelheden van 5 ml per dosis. Dit is gedaan om een vergelijkbare situatie te creëren zoals in een denkbare veldtoepassing. De geconcentreerde melasse lost langzaam op, waarbij het voor de micro-organismen beschikbaar komt als elektronendonor voor de dechlorering van EDC. Na de eerste twee toevoegingen van melasse is geen significante afname van EDC waarneembaar. Na de derde toevoeging is een afname van EDC van ongeveer 40 % waarneembaar en een volledige verdwijning van EDC vindt plaats na 5 injecties. De snelheid van de EDC-verwijdering correspondeert met een halfwaardetijd van 10 dagen. Slechts 0,1 - 0,2 % van het geïnjecteerde melasse is gebruikt voor de EDC-dechlorering. Dit percentage ligt in dezelfde orde van grootte als is gevonden bij het gebruik van melasse als elektronendonor voor de dechlorering van perchloorethyleen en trichloorethyleen in batchculturen, waarbij slechts 0,5 % van de elektronen uit de melasse is gebruikt voor de dechlorering en de overige 99,5% voor methanogenese [19]. De chemostaatexperimenten, uitgevoerd met melasse als elektronendonorsubstraat voor de EDC-dechlorering, tonen echter aan dat, indien limiterende hoeveelheden melasse worden gedoseerd, de elektronenoverdracht veel efficiënter is dan tijdens een pulsdosering van hoge concentraties, zoals in de batchproeven van Wu et al. [19] en tijdens de huidige kolomexperimenten het geval is geweest.

Afbraakroutes van methanol en melasse

Belangrijke afbraakroutes van methanol, die vermoedelijk een rol spelen in anaërobe bodemsystemen met lage sulfaat- en nitraatconcentraties (zoals het Akzo-Botlek-terrein), zijn weergegeven in figuur 10 ([5] en TNO-MEP, 1999, ongepubliceerde resultaten).

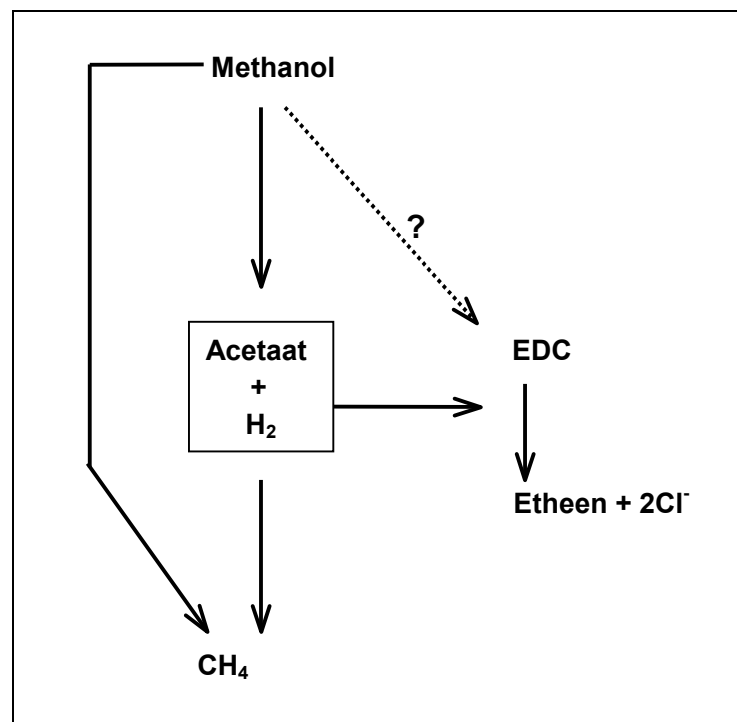


Fig. 10. Mogelijke afbraakmechanismen van methanol en EDC in anaërobe bodemsystemen met lage sulfaat- en nitraatconcentraties.

Door acetogene bacteriën wordt methanol omgezet tot acetaat en waterstof. Deze producten (en mogelijk ook het methanol zelf) fungeren als elektronendonorsubstraten voor EDC-reducerende bacteriën. De EDC-dechlorerders concurreren vooral met methaanvormende bacteriën om het waterstof en de acetaat. Daarnaast kan methanol ook direct door deze methanogenen als

substraat worden gebruikt. Een deel van het in een BAZ geïnfiltreerde methanol zal dus worden verbruikt door andere microbiologische omzettingen dan EDC-reductie.

Uit TNO-onderzoek (TNO-MEP, 1999, ongepubliceerd) blijkt verder dat melasse in grond wordt gefermenteerd, waarbij organische zuren (met name azijnzuur, propionzuur en boterzuur), waterstof, CO₂ en methaan worden gevormd. Door de relatief grote hoeveelheid melasse, die in de kolommen is toegediend, is de grondwaterpercolatie geblokkeerd door gasvorming.

Deze gasvorming kan een reden zijn om geen melasse in het veld te gebruiken, omdat hierdoor blokkades kunnen optreden bij de infiltratieputten waardoor infiltratieproblemen en voorkeurskanalen kunnen ontstaan. Tevens veroorzaakt zuurvorming uit melasse binnen enkele dagen een sterke pH-daling van 7,3 naar 5,8. Omdat voor de meeste bodembacteriën de optimum pH tussen de 6 en 8 ligt, kan een dergelijke pH-daling de dechlorering van EDC remmen.

3.4.2 Stimulering van EDC-oxidatie

Om te onderzoeken of alternatieve elektronenacceptoren de afbraak van EDC kunnen remmen of juist stimuleren, zijn batchexperimenten uitgevoerd waarbij respectievelijk sulfaat, ijzer(III)hydroxide, mangaan(IV)oxide, nitraat of zuurstof zijn gedoseerd. Uit de experimenten blijkt dat ijzer(III)hydroxide, mangaan(IV)oxide, nitraat en zuurstof de reductieve dechlorering van EDC onderdrukken. Dosering van sulfaat heeft geen waarneembare invloed op de afbraak van EDC. Dosering van nitraat of zuurstof stimuleert daarentegen de oxidatieve omzetting van EDC. Hierbij zijn kooldioxide en chloride als eindproducten aangetoond. In aanwezigheid van nitraat is in diverse (maar niet in alle) batches EDC na een adaptatiefase van enkele weken zeer snel afgebroken. In enkele gevallen heeft de EDC-halfwaardetijd zelfs minder dan 1 dag bedragen. Een vergelijkbare snelle oxidatie van EDC is opgetreden in batches met zuurstof in de gasfase.

Blijkbaar zijn in het proefveld dus zowel denitrificerende als aërobe bacteriepopulaties aanwezig, die EDC snel kunnen oxideren. Accumulatie van VC, chloorethaan of etheen is onder denitrificerende en aërobe omstandigheden niet waargenomen. Herhaald doseren van EDC aan nitraat-reducerende batches heeft geresulteerd in toenemende afbraaksnelheden. Dit wijst op selectieve groei van een microbiële populatie, die in staat is tot nitraatgekoppelde afbraak van EDC (zie fig. 11).

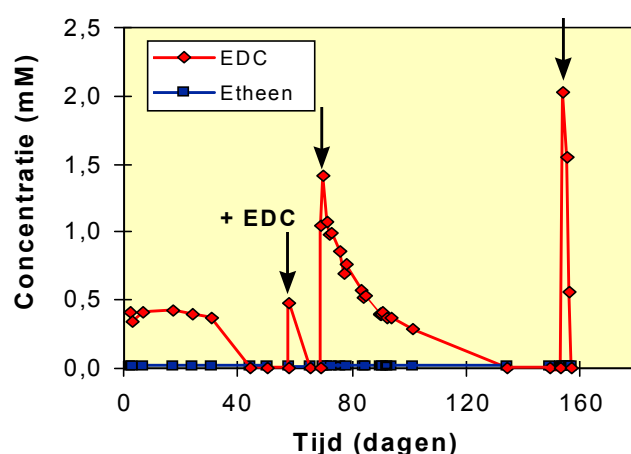


Fig. 11. Afbraak van EDC in een nitraatreducerende batch met grond en grondwater van het proefveld. Na volledige afbraak is opnieuw EDC gedoseerd (↓).

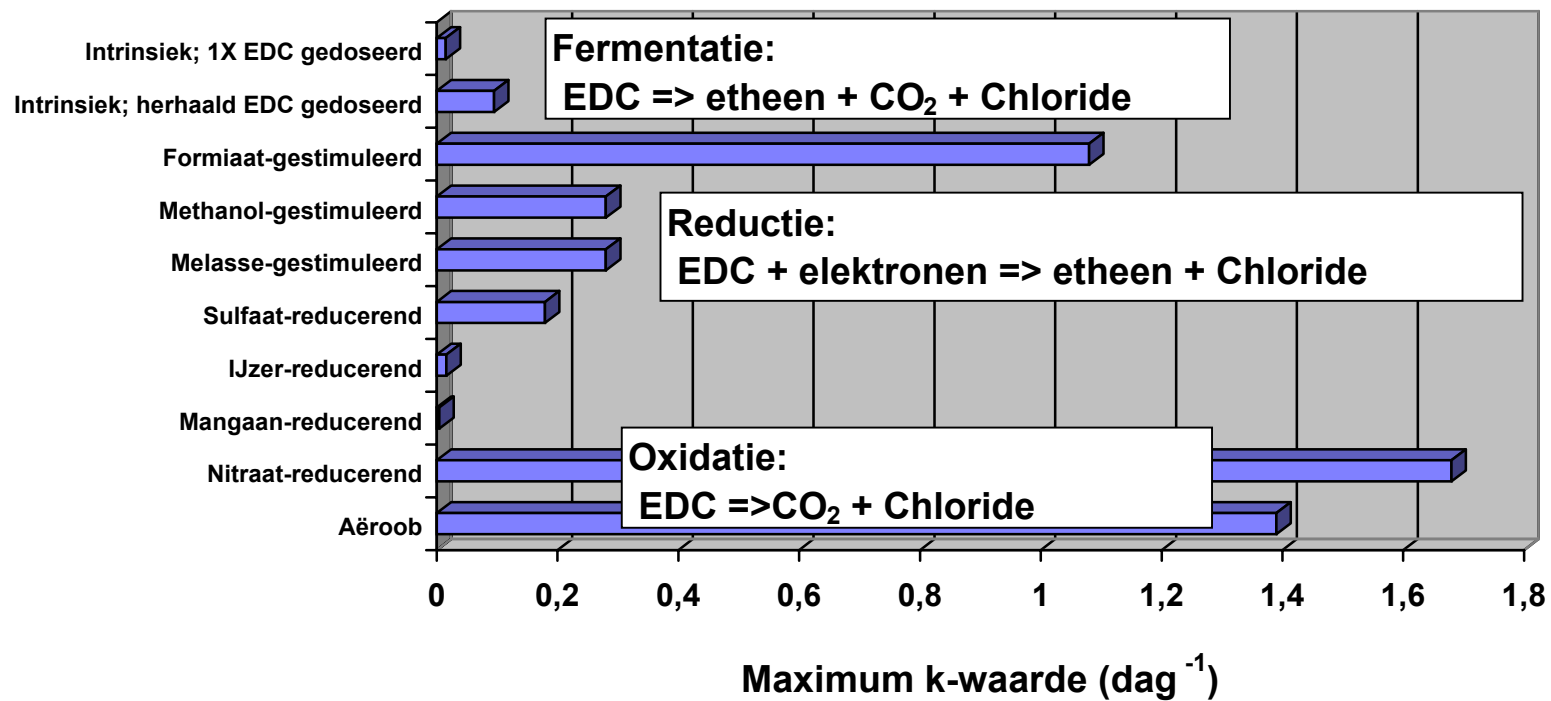


Fig. 12. Maximale EDC-omzettingssnelheden (k -waarden) verkregen in het laboratorium onder verschillende redoxomstandigheden. Indien slechts EDC is gedoseerd (intrinsieke niet-gestimuleerde afbraak), is fermentatie het dominante afbraakmechanisme. Toevoegen van elektronendonorsubstraten stimuleert de reductieve dechlorering van EDC en in aanwezigheid van nitraat of zuurstof is EDC oxidatief omgezet.

Nitrat is, in tegenstelling tot zuurstof, goed in water oplosbaar, vormt geen neerslagen en is daarom relatief eenvoudig en in hoge concentraties aan een grondwaterpakket te doseren. Bovendien is nitrat goedkoop en algemeen verkrijgbaar. Om deze redenen is gestimuleerde afbraak van EDC door middel van nitratdosering erg veelbelovend voor toepassing in het veld. Additionele kolomtests zijn echter noodzakelijk om aan te tonen dat EDC en VC onder nitrat-reducerende condities in een bodempakket daadwerkelijk kunnen worden verwijderd door nitraatinfiltratie.

3.5 Conclusies

Intrinsieke (bio)degradatie van EDC

- Drie alternatieve EDC-afbraakmechanismen zijn geïdentificeerd in bodemonsters, afkomstig van de locatie: EDC-fermentatie, EDC-reductie en EDC-oxidatie.
- Intrinsieke omzetting van EDC in het veld verloopt via reductieve omzetting, waarbij met name etheen en enig VC en ethaan als bijproducten worden gevormd. Vermoedelijk wordt EDC daarnaast deels geoxideerd tot CO₂ via fermentatieve mechanismen.
- EDC-omzetting op de locatie wordt gestuurd door microbiologische processen en heeft een optimum rond de 20 °C. VC-vorming verloopt mogelijk (deels) via een abiotische reactie.
- Intrinsieke afbraak van EDC is moeilijk voorspelbaar en verloopt te traag om EDC- en VC-verspreiding tot buiten de terreingrenzen te voorkomen.

Gestimuleerde biodegradatie van EDC

- Dosering van organische verbindingen als elektronendonorsubstraat, bijvoorbeeld methanol, formiaat, pyruvaat, lactaat, of melasse, stimuleert de reductieve dechlorering van EDC in sterke mate. Bij dit afbraakmechanisme wordt EDC volledig omgezet tot etheen en chloride. Vooral stimulantia, gebaseerd op methanol, formiaat en melasse, zijn uit een eerste screening als potentieel toepasbaar naar voren gekomen.
- Tijdens dosering van methanol is geen beïnvloeding van de pH waargenomen. Formiaat leidt tot een pH-verhoging (pH > 8), terwijl melasse leidt tot excessieve gasproductie, zuurvorming en een verlaging van de pH tot < 6.
- Dosering van nutriënten is niet strikt noodzakelijk voor het verkrijgen van afbraak van EDC. Toevoeging van nutriënten in de vorm van medium mineralen of compostextract stimuleert echter de EDC-dechlorering.
- De alternatieve elektronenacceptoren ijzer(III)hydroxide, mangaan(IV)oxide, nitrat en zuurstof onderdrukken de reductieve dechlorering van EDC. Dosering van sulfaat heeft geen waarneembare invloed op de afbraak van EDC.
- Dosering van nitrat of zuurstof stimuleert de oxidatieve omzetting van EDC, waarbij kool-dioxide en chloride als eindproducten worden gevormd. Additioneel kolom- en pilotonderzoek naar nitratgekoppelde afbraak van EDC en VC is noodzakelijk om praktische toepasbaarheid in het veld aan te tonen.
- De snelheid van EDC-omzetting, gevonden in de laboratoriumproeven, is afgenomen in de volgorde: EDC-oxidatie > EDC-reductie > EDC-fermentatie (zie fig. 12).

Pilotproef biologisch geactiveerde zone in het veld

- Beheersing van de verontreiniging in een gestimuleerde zone (BAZ) in de kern, in combinatie met natuurlijke afbraak, lijkt de beste optie om EDC en VC binnen de terreingrenzen te beheersen.
- Het bevorderen van de reductieve omzetting van EDC in etheen lijkt een goede optie voor stimulering van het afbraakproces in het veld.

Redenen hiervoor zijn:

- de hoge snelheid van dit proces;
 - de reproduceerbaarheid in verschillende bodemmonsters, onder diverse redoxcondities en met verschillende elektronendonorsubstraten;
 - de mogelijkheid om de eventuele vorming van VC te voorkomen.
- De kolomproeven zijn gebruikt om een selectie te maken tussen melasse en methanol. In eerste instantie lijkt methanol het meest geschikt, want:
- het geeft de hoogste afbraaksnelheden in kolomtests;
 - het veroorzaakt geen verstoring van het bodempakket door gasvorming en/of pH-daling;
 - een relatief grote fractie van de methanol wordt benut voor EDC-dechlorering, hetgeen substraatverbruik en excessieve groei van niet-dechlorerende populaties beperkt.

Andere argumenten om methanol te gebruiken bij de veldproeven zijn:

- methanol heeft een groot bereik in de bodem, omdat het een klein, hydrofiel molecuul is dat niet buitensporig snel biologisch wordt afgebroken;
 - hoge concentraties methanol zijn toxisch, hetgeen benut kan worden om groei en verstopping in infiltratiefilters te vermijden;
 - methanol is eenvoudig verkrijgbaar;
 - methanol is in Nederland succesvol toegepast voor anaërobe dechlorering van chloorethenen op veldschaal (PER, TRI, CIS, VC) [7].
- Nitraatgekoppelde anaërobe oxidatie van EDC en VC is een veel belovende alternatieve optie voor het stimuleren van afbraak in een (volgende) BAZ-pilottest:
- bij dit afbraakproces wordt EDC volledig omgezet tot CO₂ en chloride;
 - EDC-oxidatie verloopt in batchculturen sneller dan EDC-reductie;
 - nitraat is relatief goedkoop en eenvoudig verkrijgbaar;
 - nitraat lost goed op in water, vormt geen neerslagen en is daarom eenvoudig aan het bodempakket te doseren.

Opmerking

Oxidatieve afbraak van EDC met nitraat blijkt echter minder voorspelbaar te zijn dan EDC-reductie, omdat het niet in alle bodemmonsters kan worden geactiveerd. Bovendien is dit afbraakmechanisme pas kort voor de aanvang van de pilotexperimenten ontdekt, waardoor het aantal laboratoriumexperimenten met nitraat beperkt is gebleven. Om deze redenen is ervoor gekozen de veldexperimenten in eerste instantie te richten op de stimulatie van reductieve EDC-dechlorering.

HOOFDSTUK 4

VELDPROEF

4.1 Inleiding

In de oorspronkelijke opzet van de veldproeven zijn deze gedefinieerd zoals in tabel 5 is weergegeven.

Tabel 5. Oorspronkelijke opzet van de veldproeven.

veldproef	concept	doel
0.0	monitoring	<ul style="list-style-type: none">• onderzoeken of intrinsieke afbraak optreedt• vaststelling van natuurlijke variaties
0.1	infiltratie van opgepompt grondwater met daaraan toegevoegd een tracer 1	<ul style="list-style-type: none">• bepaling van het stromingsregime• testen of het infiltratiesysteem de grondwaterkwaliteit beïnvloedt
1	infiltratie van opgepompt grondwater met daaraan toegevoegd een tracer 2, substraat en nutriënten volgens receptuur 1	<ul style="list-style-type: none">• onderzoeken naar mogelijkheden van gestimuleerde biologische afbraak van EDC
2	infiltratie van opgepompt grondwater met daaraan toegevoegd een tracer 3, substraat en nutriënten volgens receptuur 2	<ul style="list-style-type: none">• onderzoeken naar mogelijkheden van gestimuleerde biologische afbraak van EDC

Veldproef 0.0 is met succes uitgevoerd. Bij veldproef 0.1 is verstopping opgetreden, waardoor het veldproefprogramma moest worden aangepast. Tabel 6 geeft een overzicht van de daadwerkelijke uitvoering van de veldexperimenten.

Tabel 6. Overzicht van de daadwerkelijke uitvoering van de veldproeven.

veldproef	concept	uitvoering
0.0	monitoring	<ul style="list-style-type: none">• geslaagd
0.1	infiltratie van opgepompt grondwater met daaraan toegevoegd een tracer 1 (jodide)	<ul style="list-style-type: none">• mislukt vanwege verstopping
1	infiltratie van schoon condensaatwater met daaraan toegevoegd een tracer 2, (lithium), receptuur 1: 5 % methanol en ammonium	<ul style="list-style-type: none">• geslaagd
2	infiltratie van opgepompt grondwater met daaraan toegevoegd een tracer 3, substraat en nutriënten volgens receptuur 2	<ul style="list-style-type: none">• niet uitgevoerd

4.2 Ontwerp van het meetsysteem in het proefveld

Rekenmodellen vormen in dit project een kader om de voorspellingen en metingen op verschillende schaalgrootten (laboratorium-, pilot- en veldschaal) met elkaar te verbinden. Wat betreft de veldproef zijn rekenmodellen ingezet ten behoeve van het ontwerp en de interpretatie van de veldproefmetingen.

De maximale grootte van het proefveld is sterk bepaald door de beschikbare ruimte op het ANC-Botlek-terrein.

Randvoorwaarden bij de keuze van het terrein zijn geweest:

- de afwezigheid van obstakels (vloeren, leidingen en apparatuur);
- de aanwezigheid van verontreinigingen in het eerste watervoerende pakket;
- de afwezigheid van puur EDC in de afdekkende holocene lagen (gevaar voor verontreiniging tijdens het boren en door lekkage tijdens de uitvoering van de proef).

Als locatie voor de veldproef is een braakliggend veld stroomafwaarts van de vinylchloride-fabriek gekozen.

In figuur 13 zijn de, met behulp van het MSLAEM-programma (berekening EDC - 170 m, 25-08-1998), berekende grondwaterstroombanen weergegeven, met als uitgangspunten:

- pomp P2507B in bedrijf met een debiet van $55,5 \text{ m}^3/\text{dag}$;
- geen infiltratie in de proefveldputten A en B;
- geen onttrekking uit de proefveldputten E, F, G en H.

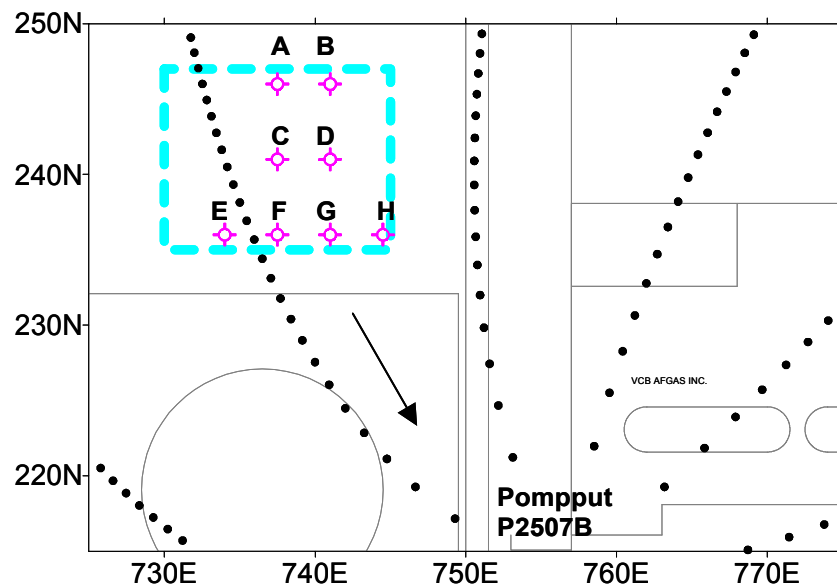


Fig. 13. Bovenaanzicht van het proefveld (blauw gemarkeerd) met de berekende grondwaterstroombanen in de richting van pompput P2507B (Akzo-coördinaten in meters).

Opmerkingen

- Pomp P2507B is één van de grondwaterpompen van het bestaande en in bedrijf zijnde 'pump & treat' systeem.
- De afstand tussen 2 stroombaanmarkers geeft de verplaatsing van het grondwater gedurende 2 weken weer.

In figuur 14 is een schematische weergave van het meetsysteem gegeven, waarin tevens de richting van de natuurlijke grondwaterstroming is aangegeven. Het proefveld bestaat uit 2 infiltratieputten (A en B), 2 waarnemingsputten (C en D) en 4 onttrekkingsputten (E, F, G en H). Elke put is uitgevoerd met 3 filters: boven, midden en onder in het eerste watervoerende pakket.

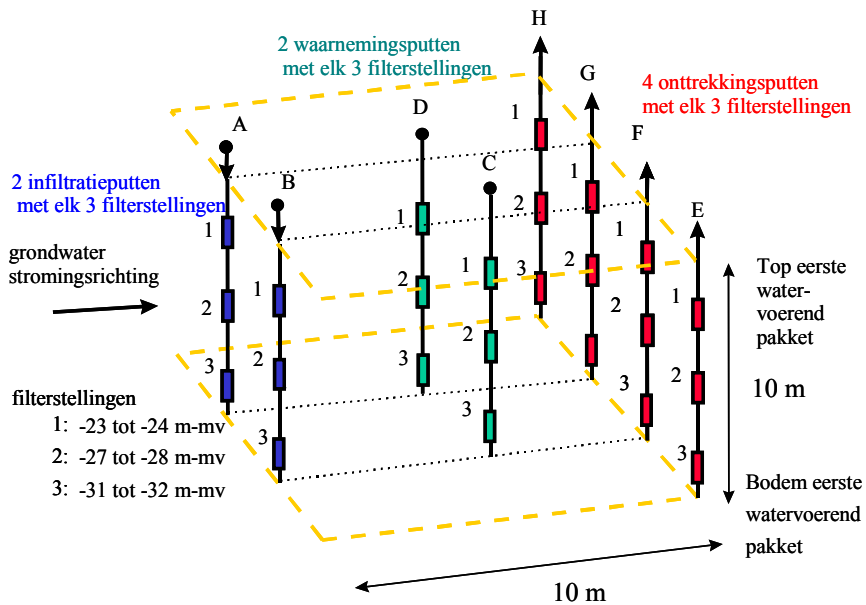


Fig. 14. Schematische weergave van het meetsysteem.

4.3 Oorspronkelijke opzet van de veldproeven

4.3.1 Ontwerpcriteria

Criteria voor het ontwerp van het proefveld zijn geweest:

- een voor de afbraak van EDC voldoende maar niet te lange verblijfstijd (gewenste proefduur ongeveer 90 dagen);
- een maximale verdunning tussen infiltratie en onttrekking met een factor 10 à 30, omdat anders het toestromende omgevingswater de proef te sterk beïnvloedt;
- een minimale verdunning tussen infiltratie en onttrekking met een factor 3 à 10, omdat een dergelijke factor bij een praktische toepassing van een bioscherm of BAZ ook zal worden gebruikt.

4.3.2 Stuurparameters

Stuurparameters voor de uitvoering van de veldproeven zijn de debieten van de onttrekking uit het proefveld en van de infiltratie in het proefveld, alsook de concentraties van de tracer en het substraat in het infiltraat.

4.3.3 Proefveldafmetingen en veldproefprotocol

Modelberekeningen (zie deelrapport 1, fase 1.2) hebben op basis van het bovenstaande geresulteerd in de afmetingen en layout van het proefveld, zoals weergegeven in figuur 14, alsook in het volgende protocol voor de uitvoering van de veldproeven:

- onttrekkingsdebiet van 300 l/uur (totaal);
- het onttrokken grondwater met een debiet van 100 l/uur (totaal) infiltreren (restant van 200 l/uur grondwater afvoeren naar riool);
- debiet van pomp P2507B instellen op 66 m³/dag;
- aan het infiltratiewater 100 mg/l jodide als tracer toevoegen;
- eventuele substraten, nutriënten, hulpstoffen bovengronds aan het infiltratiewater toevoegen door middel van continue (in-line) dosering.

4.3.4 Doelstelling van veldproef 0.0

Het vaststellen van:

- de natuurlijke variaties in de EDC-concentraties in het grondwater per meetpunt over de tijd;
- een eventuele afname van de EDC-concentraties in de grondwaterstromingsrichting (zie fig. 13).

(Uit een eventuele afname van EDC-concentraties zou dan een intrinsieke afbraaksnelheid en een beeld van de EDC-verspreiding in het grondwater vanaf de bron(nen) kunnen worden afgeleid. Bij een voldoende snelle intrinsieke afbraak zou deze in combinatie met monitoring een alternatief voor het momenteel toegepaste 'pump & treat' systeem kunnen zijn).

4.3.5 Uitvoering en resultaten van veldproef 0.0

Gedurende 1998 zijn zonder infiltratie en onttrekking van grondwater regelmatig watermonsters uit de putten van het proefveld genomen. De details van de monsternamen zijn beschreven in de 'Protocollen veldproef' (zie deelrapport 4, fase 1.2). In bijlage C (zie tabel C1) zijn de gemeten EDC-concentraties tijdens proef 0.0 weergegeven (7 april 1998 t/m 17 juni 1998). Tabel 7 geeft een overzicht op basis van de metingen van februari t/m juni.

Tabel 7. Gemiddelde en standaardafwijking van de concentraties EDC (μM) in de putten AB (bovenstrooms), CD (midden) en EFGH (benedenstroomse rand van het proefveld).

peilbuizen	gemiddelde	standaardafwijking
AB-1 (mv-23 m)	1.000	660
CD-1	1.300	490
EFGH-1	1.900	800
AB-2 (mv-26 m)	1.200	450
CD-2	1.300	460
EFGH-2	700	380
AB-3 (mv-29 m)	2.200	1.100
CD-3	2.200	900
EFGH-3	1.500	1.200

Uit tabel C1 (zie bijlage C) en tabel 7 blijkt dat de EDC-concentraties een aanzienlijke variatie vertonen in de tijd. Afbraak kan niet worden aangetoond, terwijl de gemiddelde verblijftijd tussen AB en EFGH ongeveer 3 maanden is.

De absolute waarden zijn hoog: 1.000 μM is ongeveer 100 mg/l, terwijl de interventiewaarde 0,4 mg/l is. Het proefveld is daarom geschikt om de biologische stimulering van de afbraak te testen.

4.3.6 Doelstelling van veldproef 0.1

Door middel van infiltratie van grondwater met alleen jodidetracer en onttrekking van grondwater volgens het veldproefprotocol (zie 4.3.3) het vaststellen van:

- de grondwaterstroming in het proefveld ten behoeve van de volgende veldproeven 1 en 2;
- mogelijke effecten van dit infiltreren en onttrekken op de EDC-concentraties (later zou dan in de veldproeven 1 en 2 de bijdrage van de gestimuleerde afbraak in het totale EDC-afbraakproces kunnen worden bepaald!)

4.3.7 *Uitvoering en resultaten van veldproef 0.1*

Problemen

Spoedig na de start van veldproef 0.1 zijn er problemen ontstaan in het bovengrondse grondwaterinfiltratiesysteem, alsook in de ondergrondse infiltratiefilters. De oorzaken van deze verstoppingsproblemen kunnen in het kort als volgt worden samengevat:

- luchtinlek (en zuurstofinlek) in het grondwateronttrekkingsysteem, ten gevolge van de onderdruk in dit systeem veroorzaakt door de bovengronds opgestelde onttrekkingspompen; de zuurstof in het grondwater veroorzaakt een neerslag van ijzeroxide;
- ontgassing ten gevolge van het aanzuigen door de bovengrondse onttrekkingspompen; door deze ontgassing stijgt de pH, waardoor de carbonaten in het grondwater neerslaan.

Oplossing

De oplossing voor de verstoppingsproblemen is:

- voor de infiltratie geen grondwater gebruiken, maar schoon en anaëroob stoomcondensaatwater (geleverd door de vinylfabriek van ANC);
- het infiltratiesysteem onder stikstofoverdruk houden om lucht(zuurstof)inlek te voorkomen;
- voorzieningen aanbrengen om zuurstof uit het infiltraat te kunnen strippen;
- de methanolconcentratie in het infiltratiewater verhogen tot boven de toxische concentratie (geen bacteriegroei in het infiltratiesysteem);
- het infiltratiedebiet te verlagen.

Opmerking

Het infiltratiedebiet is verlaagd om de gedoseerde methanolvracht bij de hogere concentratie gelijk te houden. Het lagere debiet en de toxische concentratie zijn gunstig om verstopping te voorkomen, maar vereisen een goede menging in de bodem om EDC en methanol met elkaar in contact te brengen.

4.4 **Herziene opzet van de veldproef**

4.4.1 *Meetsysteem in het proefveld*

Voor veldproef 1 is hetzelfde meetsysteem gebruikt als bij veldproef 0.0 en 0.1 (zie fig. 14).

4.4.2 *Modellering*

Omdat er bij de herziene opzet van veldproef 1 nieuwe debietinstellingen zouden worden gebruikt, was een nieuwe modellering noodzakelijk. Ten opzichte van de eerdere berekeningen (zie deelrapport 1, fase 1.2) is gebruik gemaakt van een nieuw grondwaterstromingsmodel, dat ook geschikt is voor de latere opschaling van het systeem (van pilot- naar locatieschaal).

De doelstelling van de hier gerapporteerde berekeningen is om op basis van de gekozen uitgangspunten aannemelijk te maken dat de afbraak van EDC en methanol tijdens de proef waarneembaar zullen zijn. In deze paragraaf wordt kort ingegaan op het gehanteerde model.

Regionaal grondwatermodel

Figuur 15 geeft de omvang van het regionale grondwatermodel weer.

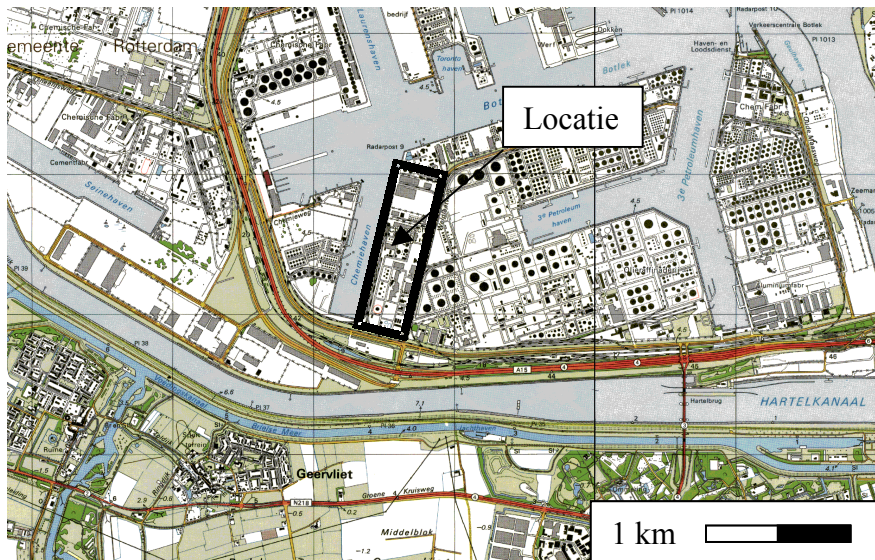


Fig. 15. Omvang van het regionaal model en de ligging van de ANC-Botlek-locatie.

Belangrijke waterlopen en polders zijn in het model opgenomen. Het model is voldoende groot om de geohydrologische gevolgen van de ingrepen op het ANC-Botlek-terrein, zoals bijvoorbeeld de installatie van een BAZ, te beschrijven. Tevens is het model groot genoeg om het transport van de verontreinigingen richting de polders te volgen.

In de verticaal is het model opgebouwd uit een afwisseling van weerstands biedende en watervoerende lagen.

De bodemopbouw en de geohydrologische parameters in het regionale model zijn weergegeven in tabel 8.

Tabel 8. Bodemopbouw en geohydrologische parameters in het regionale model.

hoogte ten opzichte van NAP	laag	doorlaatvermogen (m ² /d)	weerstand (d)
+5 tot 0	ophooglaag bestaande uit zandige lagen	3,5	
0 tot -2	polderkleilaag		1.250 - 2.500
-2 tot -8	eerste tussenzandlaag	12	
-8 tot -10	scheidende laag 1		500 - 1.000
-10 tot -18	tweede tussenzandlaag	16	
-18 tot -20	scheidende laag 2		1.250 - 4.000
-20 tot -35	eerste watervoerende pakket	260 - 560	
-35 tot -40	scheidende laag 3		250 - 2.000
-40 tot -75	tweede watervoerende pakket	1.500	
na -75	ondoorlatende basis		

Het model is zowel regionaal als lokaal (zie fig. 16) gekalibreerd. Het regionale geohydrologische model is een goede basis voor de ontwikkeling van een stoftransportmodel.

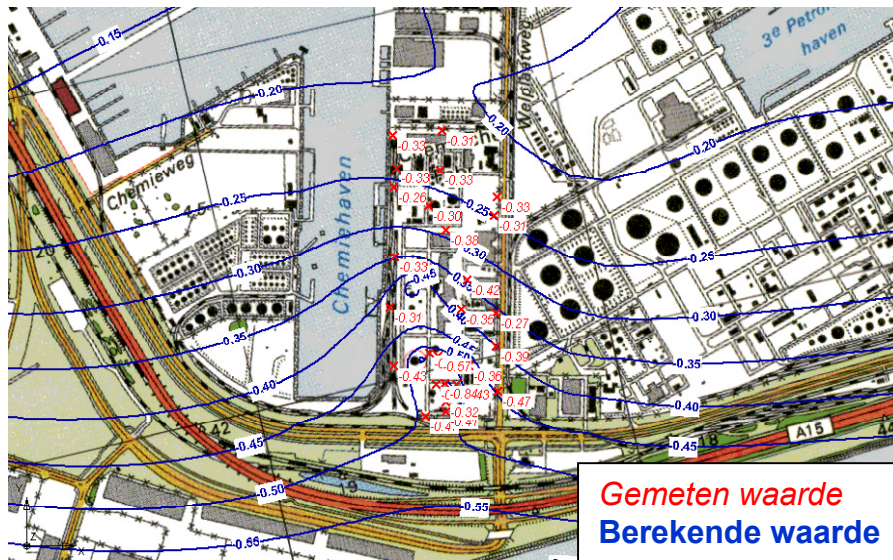


Fig. 16. Gemeten en berekende stijghoogten op het terrein.

Lokaal grondwater- en transportmodel

Voor de berekeningen op schaal van het proefveld is het regionale model te grofmazig. Hiervoor wordt ingezoomd op het terrein (zie fig. 17). Het regionale model levert de randvoorwaarden voor het lokale model. Het stoftransportmodel vormt weer een gedeelte van het lokale stromingsmodel.

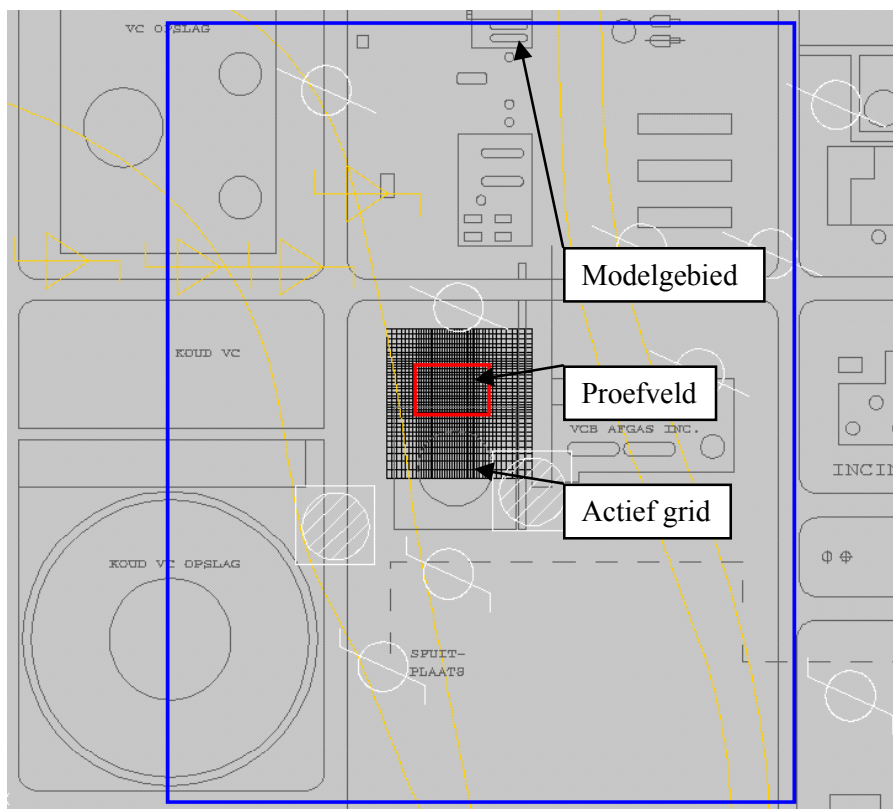


Fig. 17. Omvang van het stoftransportmodel.

Invoerparameters

Ter plekke van het ANC-Botlek-terrein heeft het watervoerende pakket een dikte van ongeveer 10 m en een doorlaatvermogen van 260 m²/d. Op grond van een beperkt aantal gemeten korrelverdelingen is aangenomen dat de doorlaatfactor lineair in de diepte toeneemt van 8 tot 52 m/d. De scheidende laag 3 heeft een weerstand van 2.000 dagen. Op het proefveld is een longitudinale dispersielengte van 0,25 m (menging in de stromingsrichting) aangenomen, terwijl de transversale dispersielengte 0,0125 m bedraagt. Deze laatste parameter, die de menging loodrecht op de stromingsrichting beschrijft, is van groot belang voor de reactie tussen het EDC-rijk omgevingswater en het methanolhoudende infiltratiewater. De concentraties in het infiltratiewater en het grondwaterpakket zijn weergegeven in tabel 9.

In het model treden 2 biologische reacties op:

1. afbraak van EDC met behulp van methanol;
2. autonome afbraak van methanol.

In het model is aangenomen dat EDC wordt omgezet in etheen en chloride en methanol in acetaat en waterstof. Beide reacties worden geremd bij hoge methanolconcentraties.

Tabel 9. Concentraties in het infiltratiewater en het grondwaterpakket.

stof	infiltratiewater	achtergrondconcentratie van het watervoerende pakket	eenheid
EDC	0	100	mg/l
methanol	40000	0	mg/l
etheen	0	30	mg/l
acetaat	0	0	mg/l
lithium	200	0	mg/l

Resultaten

Figuur 18 geeft de berekende stroombanen weer vanuit de infiltratieputten A en B. Naar verwachting vangt put G, en in mindere mate put F, het grootste gedeelte van het geïnfiltreerde water op. De verblijftijd varieert tussen 4 en 8 weken.

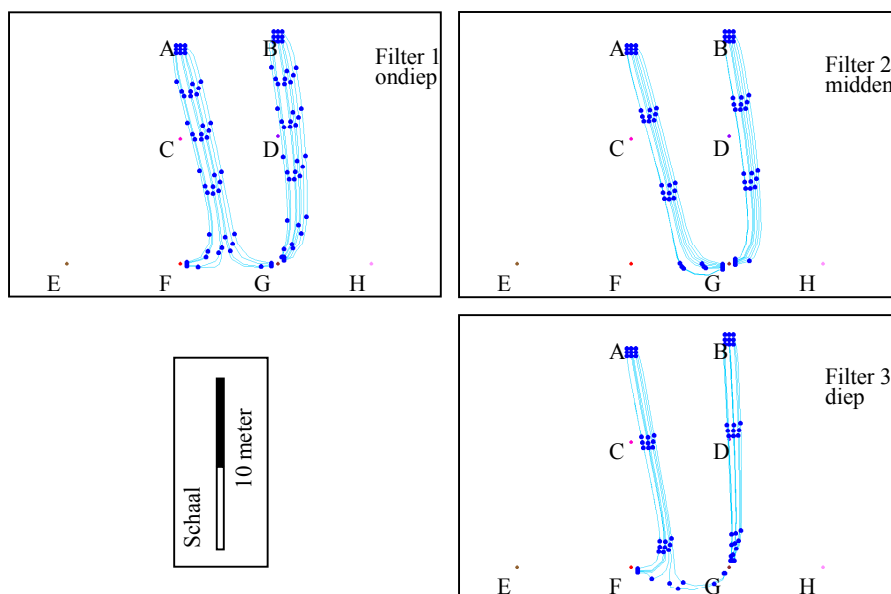


Fig. 18. Berekende stroombanen vanuit de infiltratiefilters, markers om de 14 dagen.

De berekende concentraties op de diepte van het middelste filter zijn weergegeven in figuur 19. Door menging nemen de tracerconcentraties af richting pompput G. In een aanzienlijk gebied zijn de EDC-concentraties sterk verminderd. Bij de gehanteerde reactiesnelheden wordt de methanol over de gehele lengte van de pluim afgebroken. De etheenconcentraties laten zien dat aan de randen van de pluim de reactie tussen EDC en methanol het sterkst is. Aan de randen van de pluim is immers zowel EDC als methanol aanwezig, zodat alleen daar etheen wordt gevormd.

Fig. 19. Berekende concentratie (g/l) na 56 dagen infiltreren in de filters 27 - 28 m.

De figuren 20 en 21 geven weer in welke filters veranderingen waarneembaar zijn als gevolg van het infiltratiewater.

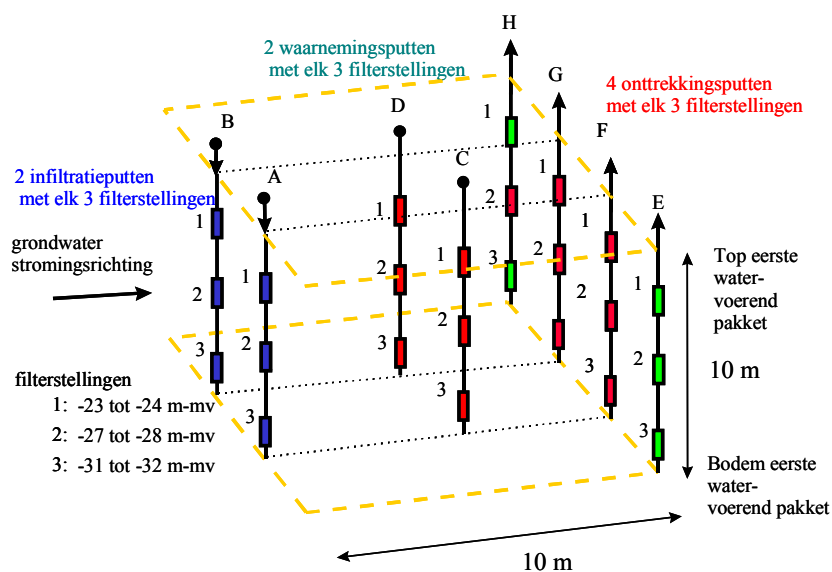


Fig. 20. Berekende tracerconcentratie. Rode filters: > 0,2 mg/l; groene filters: < 0,2 mg/l; blauw: infiltratiefilters.

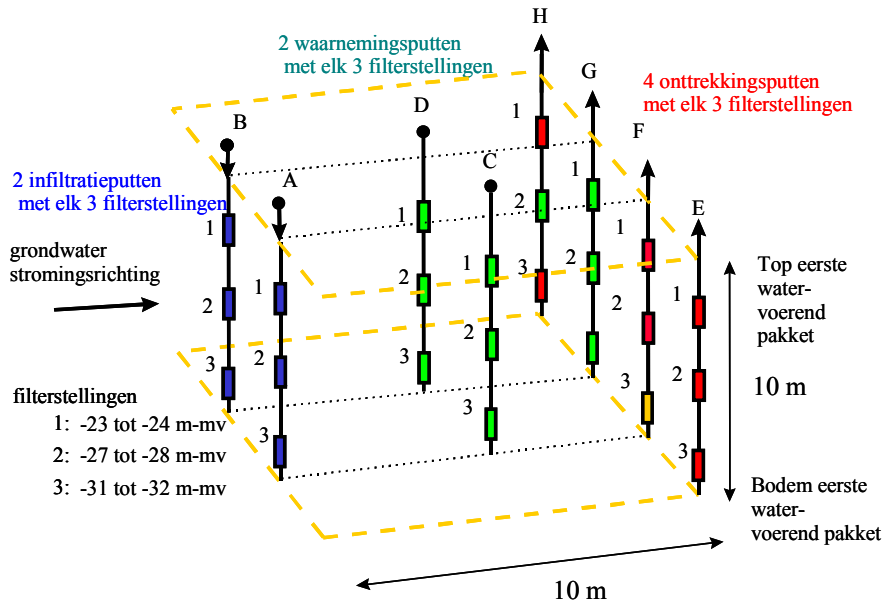


Fig. 21. Berekende EDC-concentraties. Groene filters: < 10 mg/l; gele filters: < 50 mg/l; rode filters: > 50 mg/l; blauw: infiltratiefilters.

Conclusie

Verwacht mag worden dat in een groot aantal filters een verhoging van de lithiumconcentratie kan worden gemeten. Uit de verhouding EDC/tracer kan worden afgeleid of afbraak van EDC optreedt. Hetzelfde geldt voor methanol. De verwachte concentratieveranderingen van het afbraakproduct van EDC (etheen) zijn vermoedelijk te gering om kwantitatief de EDC-omzetting te bepalen.

Beperking

Door de dosering van methanol wordt in de berekeningen een duidelijk meetbare hoeveelheid EDC omgezet. Hierbij is de dispersie (menging) van EDC-houdend grondwater en methanolhoudend infiltratiewater doorslaggevend. Het meetnet is echter te grof om de dispersie als apart fenomeen uit de tracerproeven te kwantificeren. Literatuurwaarden zijn op de schaal van het proefveld onbetrouwbaar. Indien geen afbraak van EDC wordt waargenomen, kan dit het gevolg zijn van een te geringe menging óf van een gebrek aan biologische activiteit.

4.4.3 Aanpassing van de infiltratiereceptuur

Op basis van de infiltratie- en verstoppingsproblemen in veldproef 0.1 is de infiltratiereceptuur aangepast. Het infiltraat, dat wil zeggen het te infiltreren mengsel, moet:

1. een koolstofbron bevatten voor de bacteriële groei;
2. een stikstofbron bevatten voor de bacteriële groei;
3. toxisch zijn om bacteriegroei in de filters te voorkomen;
4. pH-neutraal reageren met calcium/magnesiumcarbonaat;
5. een tracer bevatten;
6. een soortelijk gewicht hebben dat vergelijkbaar is met het grondwater in het eerste watervoerende pakket;
7. zuurstofloos zijn (er mag dus geen luchtinlek (zuurstof) in het systeem zijn);
8. gebaseerd zijn op een van oorsprong, dat wil zeggen vóór de toevoeging van substraten en hulpstoffen, zo schoon mogelijk water.

Koolstofbron methanol

Methanol is gekozen als koolstofbron, omdat het als meest geschikte substraat uit laboratoriumtests naar voren is gekomen (zie hoofdstuk 3).

Stikstofbron ammoniumchloride (NH₄Cl)

In laboratoriumproeven is vastgesteld dat dosering van extra nutriënten niet strikt noodzakelijk is voor de stimulatie van EDC-reductie (zie hoofdstuk 3). Uit de macrochemische analyses is gebleken dat de meest belangrijke nutriënten voor bacteriegroei (C, O, N, H, P, S, Na, K, Mg en Fe) in principe in voldoende mate in de grond en in het grondwater van de locatie aanwezig zijn. Voor de consumptie van 5 % methanol (C, O, H-bron) is echter een relatief grote hoeveelheid stikstof (ongeveer 3 g N/l) essentieel. Deze wordt als ammoniumchloride (11,46 g/l) aan het infiltratiewater toegevoegd. De overige nutriënten worden vanwege mogelijke verstoppingsproblemen niet aan het infiltratiewater toegevoegd.

Toxische methanolconcentratie

De concentratie van methanol is vastgesteld op 5 vol.%. Deze concentratie is toxisch, hetgeen verstopping van de infiltratiefilters door bacteriegroei beperkt. Berekeningen met VERA voorspellen dat bij een concentratie van 5 vol.% in het infiltratiewater, als gevolg van verdunning door het toestromende grondwater, niet-toxische methanolconcentraties in de infiltratiefilters pas vanaf 10 uur na een denkbeeldige uitval van het systeem kunnen optreden.

Hierdoor wordt de kans op verstopping door bacteriegroei in de filters geminimaliseerd en kan een storing in het infiltratiesysteem tijdig worden verholpen.

pH neutraal

Het stoomcondensaat (basis voor de aanmaak van infiltratiewater) zal nauwelijks calcium- of magnesiumcarbonaat bevatten. Bij infiltratie zal vast calcium- en magnesiumcarbonaat uit het watervoerende pakket oplossen. Door deze oplosreactie neemt de pH toe, hetgeen zou kunnen leiden tot niet-representatieve situaties. In dit geval wordt de pH-verhoging tegengegaan door het zuurreagerende ammoniumchloride. Bij een toevoeging van 11,4 g NH₄Cl/l (3 gN/l) is de berekende pH 7,5 en daarmee in evenwicht met calciumcarbonaat. De pH 7,5 is vrijwel gelijk aan de huidige waarde in het pakket.

Tracer lithium

Lithium is geselecteerd als tracer. Het is goed meetbaar ten opzichte van de natuurlijke achtergrond, stabiel in de bodem en na de monsternamen. Lithium vertoont geen retentie in grondkolomproeven, beïnvloedt de pH niet, veroorzaakt geen verstoppingen en vertoont geen inhibitie van EDC-reductie. Op grond van berekeningen is de verwachting dat een lithiumconcentratie van 0,2 g/l (1,2 g LiCl/l) in het infiltratiewater voldoende zal zijn om in de onttrekkingsputten de verandering van de lithiumconcentratie te kunnen waarnemen.

Soortelijk gewicht

Het soortelijke gewicht van het infiltraat mag niet te sterk afwijken van het grondwater, omdat anders drijf- of zinklagen ontstaan. In het infiltratiewater is natriumchloride gebruikt om het soortelijke gewicht aan te passen. Het grondwater bevat ongeveer 1.000 mg Cl/l. De exacte samenstelling en het soortelijke gewicht van het infiltratiewater zijn weergegeven in tabel 10.

Tabel 10. Samenstelling en het soortelijke gewicht van het infiltratiewater [10].

grondwater	g/l	D20/20 * (-)
NaCl	1,65	1,0012
infiltratiewater		
MeOH	40,00	0,9929
NH ₄ Cl	11,46	1,0036
LiCl	1,22	1,0007
NaCl	5,60	1,0040
totaal		1,0012

* D20/20 is het relatieve soortelijke gewicht ten opzichte van water van 20 °C bij 20 °C.

Zuurstoffloos (anaëroob)

Om te voorkomen dat na de infiltratie in de filters neerslagen ontstaan bij menging met het grondwater, mag het infiltratiewater geen zuurstof bevatten. Hiertoe wordt tijdens de bereiding in een gasdichte voorraadtank de infiltratiemix gestript met stikstofgas tot het zuurstofgehalte lager is dan 0,1 mg/l. Tijdens het gebruik wordt de infiltratiemix in de voorraadtank opgeslagen onder een stikstofoverdruk.

Schoon infiltratiewater

Het infiltratiewater moet zo min mogelijk stoffen bevatten, die neerslagen kunnen veroorzaken. Extra aandacht gaat hierbij uit naar de ijzerionen.

4.5 **Herzien ontwerp van het grondwateronttrekkingssysteem en het condensaatwaterinfiltratiesysteem**

4.5.1 *Ontwerpprotocol en algemene ontwerpcriteria*

Het volgende ontwerpprotocol heeft aan veldproef 1 ten grondslag gelegen:

1. een onttrekkingsdebiet van 300 l/uur te hanteren;
2. het onttrokken grondwater direct af te voeren via het riool;
3. de infiltratievloei stof batchgewijs aan te maken en met een debiet van 10 l/uur te infiltreren;
4. het debiet van pomp 2507B in te stellen op 55 m³/dag.

Voor de installatie zijn tevens de volgende algemene ontwerpcriteria gehanteerd:

- Het leidingwerk, de pompen en de tanks mogen niet zuurstofpermeabel zijn.
- De doseertank moet tegen intensieve menging en lichte overdruk bestand zijn. Uit veiligheidsoverweging is gesteld dat de methanolconcentratie niet boven de 10 % v/v mag uitkomen. Daar blijft het ontwerp met 5 % v/v onder. Methanol heeft onder de heersende omstandigheden een theoretische explosiegrens (LEL) bij ongeveer 30 % v/v.

4.5.2 *Beschrijving van de herziene installatie*

De installatie bestaat uit een onttrekkingsstelsel en een infiltratiesysteem. Deze systemen zijn procesmatig van elkaar gescheiden. Het gehele bovengrondse systeem is in drie containers ingebouwd. In figuur 22 is een compilatie van de installatieonderdelen weergegeven. Voor een technische weergave van de installatie wordt verwezen naar figuur D1 en D2 in bijlage D.

4.5.3 *Aanmaken van de infiltratievloei stof*

In verband met de eis om schoon en anaëroob water te infiltreren is gekozen om gebruik te maken van condensaatwater uit de Akzo-fabriek, omdat deze gecondenseerde stoom volstrekt geen verontreinigingen en geen zuurstof bevat. Tijdens de veldproef is met het condensaatwater

elke week een nieuwe batchinfiltratievloeistof aangemaakt. Met één batch van 2.000 liter kan telkens een volle week worden geïnfiltreerd (10 liter/uur x 24 uur x 7 dagen = 1.680 liter).

Fig. 22. Overzicht van de pilotinstallatie met een globaal stromingsprofiel van infiltratie tot en met onttrekking.

Het aanmaken van de infiltraatvloeistof is uitgevoerd volgens de volgende procedure:

1. Het condensaatwater is via een warmtewisselaar naar de installatie gevoerd (zie fig. 22, nr. 1). In de warmtewisselaar is het water afgekoeld tot minder dan 30 °C. Deze koeling is nodig om schade aan met name de kunststofonderdelen van de installatie te voorkomen.
2. De doseertank (zie fig. 22, nr. 3) is voor het grootste gedeelte met condensaatwater gevuld. Deze doseertank is continu onder een lichte stikstofoverdruk gehouden om op deze wijze ongewenste zuurstofintreding onmogelijk te maken.
3. In het aanmaakvat (zie fig. 22, nr. 2) is in het condensaatwater de gewenste oplossing aangemaakt van zouten, nutriënten en tracer. Wanneer de gewenste oplossing is gevormd, is de oplossing gestript met stikstof, om zo de eventueel binnengelekte zuurstof te verwijderen. Vervolgens is de oplossing naar het doseervat geleid.

4. Als laatste stap is de gewenste hoeveelheid methanol (koolstofbron) in het aanmaakvat afgemeten en vervolgens in het doseervat geleid.

4.5.4 Infiltratie

De infiltratie heeft plaatsgevonden met behulp van één pomp, die de infiltratievloeistof vanuit de doseertank continu met een debiet van 10 liter per uur naar de zes infiltratiefilters pompt. Om er zeker van te zijn dat alle filters een gelijke hoeveelheid vloeistof ontvangen, is ervoor gekozen om met behulp van een elektrisch gestuurd systeem intermitterend telkens op één filter tegelijk te infiltreren. Ter voorkoming van ongewenste zuurstofintreding is het gehele infiltratiesysteem met behulp van drukventielen en terugslagkleppen op een constante overdruk gehouden. Daarnaast is het complete infiltratiesysteem (pompen, leidingwerk, kleppen enz.) ondergebracht in een afgesloten bekisting (zie fig. 22, nr. 4), die continu onder een lichte stikstofoverdruk is gehouden.

4.5.5 Onttrekking

Het onttrekkingssysteem bestaat uit drie zuigerpompen, voor iedere diepte een pomp. De onttrekkingpompen zijn ingesteld op een debiet van 100 l/uur per pomp. Om de 15 minuten is er uit één van de 4 onttrekkingputten uit alle diepten grondwater onttrokken. Dit is geregeld via een automatische kleppenregeling. Het onttrokken grondwater is ontgast door middel van ontgassers en vervolgens geloosd op het riool.

4.5.6 Bedrijfsvoering

Het infiltratiewater is iedere week opnieuw aangemaakt, waarbij de infiltratie voor maximaal 3 uur is stilgelegd. De voornaamste zorg tijdens de aanmaak heeft bestaan uit het zuurstofvrij houden dan wel maken van de te doseren vloeistoffen. De toe te voegen stoffen zijn vooraf afgewogen. Het zuurstofgehalte is telkens na afloop van de aanmaak gecontroleerd. Verder heeft er iedere week een algehele controle plaatsgevonden van de installatie. Gedurende de veldproef zijn, 3 maal per dag en 7 dagen in de week, debietgegevens verzameld door het Akzo-personeel, dat tegelijk ook een check heeft uitgevoerd op mogelijke storingen.

4.5.7 Waarnemingen

Een constant stromingsprofiel is voor de veldproef cruciaal. In figuur 23 is het gemiddelde onttrekkingsdebiet per diepte, alsmede het onttrekkingsdebiet van pompput P2507B weergegeven. Figuur 24 geeft het gemiddelde infiltratiedebiet weer.

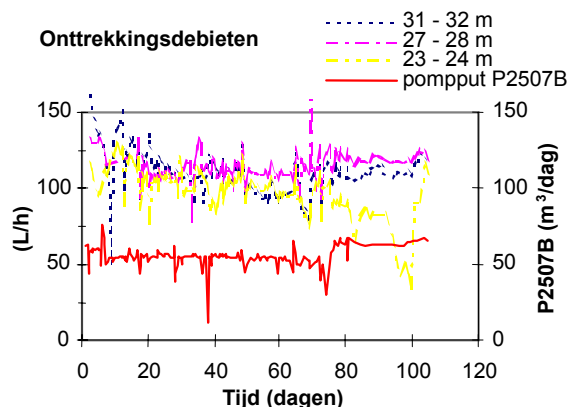


Fig. 23. Gemiddelde onttrekkingsdebieten per diepte en debiet van pompput P2507B.

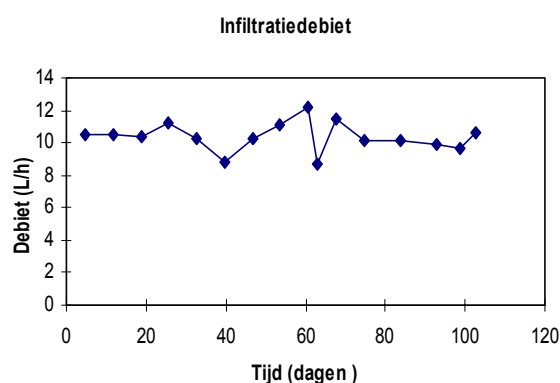


Fig. 24. Gemiddeld infiltratiedebiet.

Er hebben zich geen problemen voorgedaan met betrekking tot de infiltratie en de onttrekking. De lijnen laten dan ook een constant beeld zien. Ter voorkoming van storingen heeft de drie-daagse controle van debieten een belangrijke rol gespeeld. De zuurstofconcentratie van het infiltratiewater is gedurende de veldproef nooit boven de 0,1 mg/l geweest.

4.6 Analyses van de watermonsters

4.6.1 Werkwijze en meetstrategie

De eerste monsternamen hebben plaatsgevonden twee dagen na de start van de veldproef. Vervolgens is de volgende meetstrategie gehanteerd:

- monsternamen uit de filters hebben eens in de twee weken plaatsgevonden; de monsters zijn geanalyseerd op EDC, VC, etheen, ethaan, methaan, methanol, 1,1,1-trichloorethaan, dichloormethaan, Tetra, Tri, Cis en lithium;
- daarnaast is tijdens de monsternamen de redoxpotentiaal, pH en de geleidbaarheid van het grondwater gemeten.

Voor de monsternamen is uit de putten C, D, E, F, G en H van alle diepten grondwater voorgepompt, voordat de monsternamen plaatsvindt. Door middel van berekeningen is vastgesteld dat bij 10 liter voerpompen per filter alleen grondwater uit de directe omgeving van de filters is opgepompt. De monsters zijn gekoeld opgeslagen en geanalyseerd op de relevante stoffen. De monsternamen uit de doseertank is wekelijks uitgevoerd, steeds na het aanmaken van de infiltratievloeistof. De analysesresultaten van EDC, VC, etheen, ethaan en methaan zijn weergegeven in bijlage C (zie tabel C1 tot en met C5).

4.6.2 Resultaten

Ter illustratie is put G gekozen om nader te bekijken. Deze keuze is tot stand gekomen op basis van figuur 18. Deze figuur geeft namelijk de verwachting aan dat put G de grootste hoeveelheid infiltratiewater zal opvangen. In figuur 25, 26 en 27 is voor de filters in put G het verloop van de EDC-, VC-, etheen-, ethaan- en methaanconcentratie weergegeven.

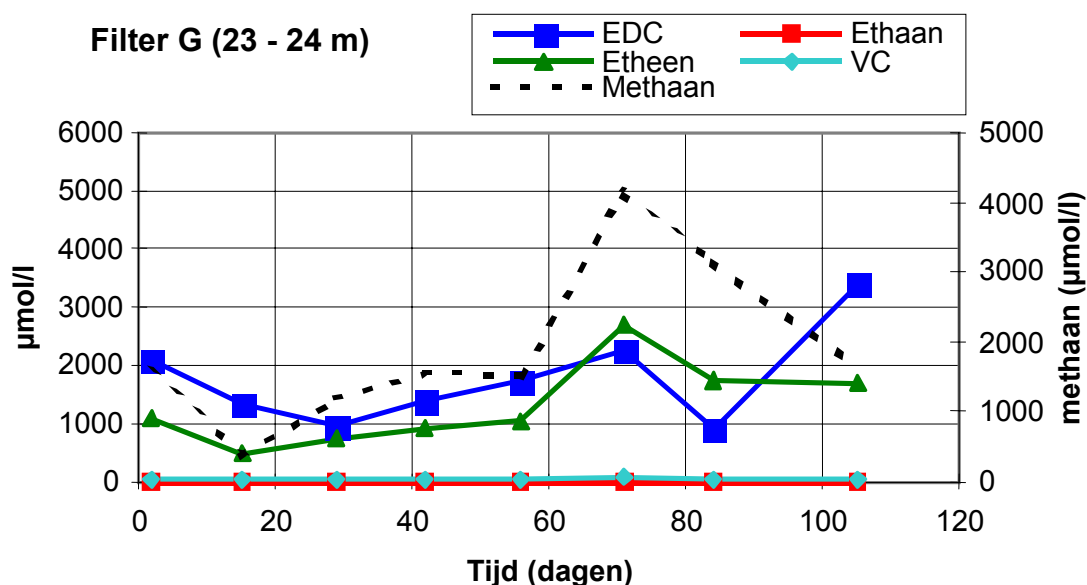


Fig. 25. Analysegegevens van filter G, 23 - 24 m.

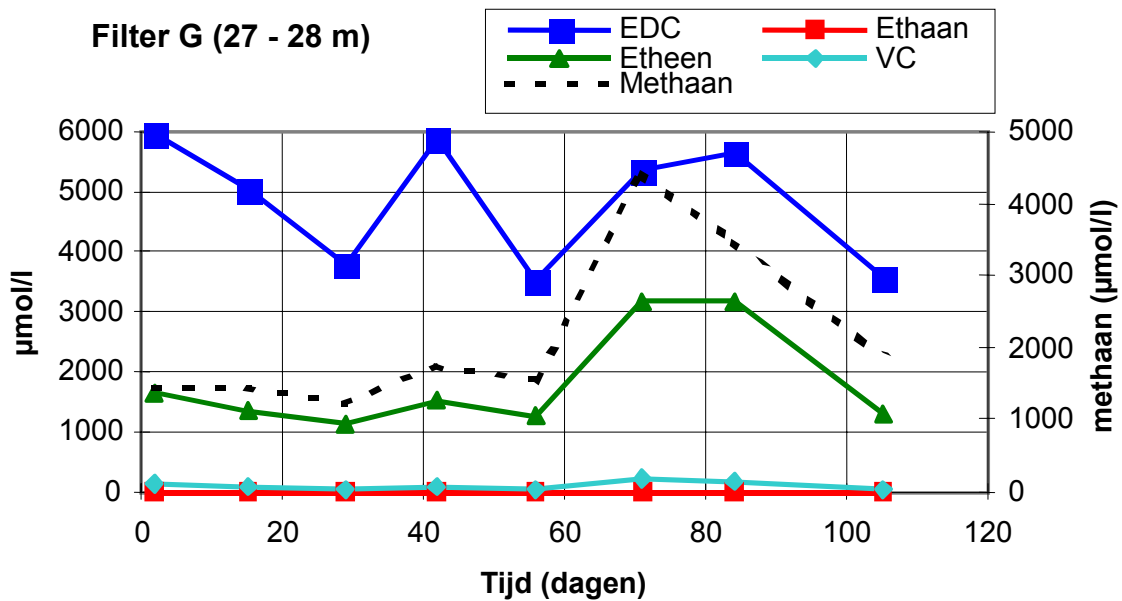


Fig. 26. Analysegegevens van filter G, 27-28 m.

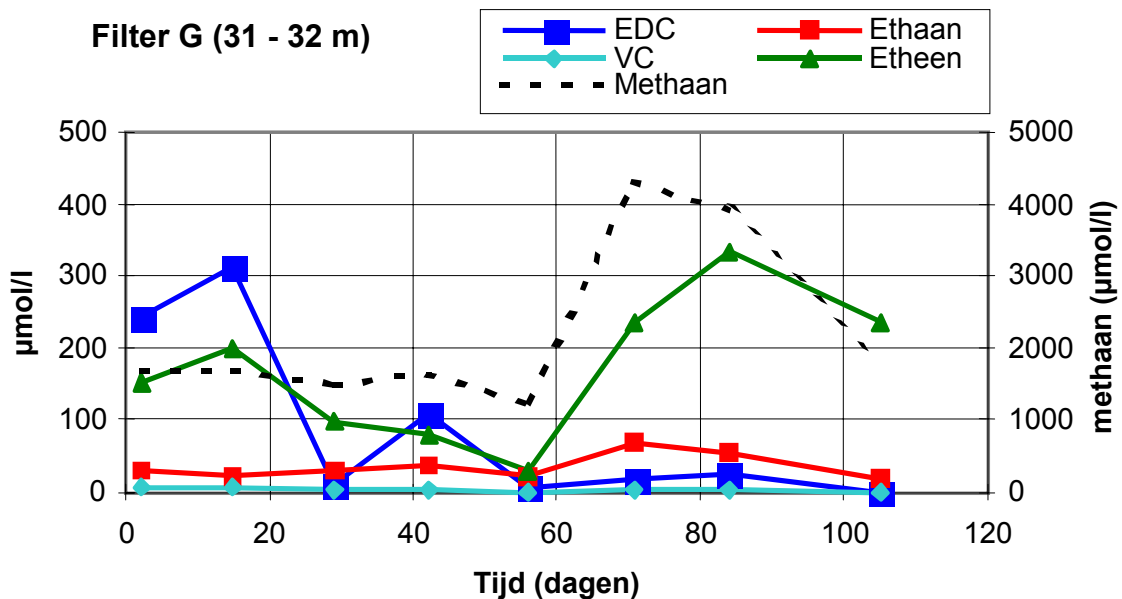


Fig. 27. Analysegegevens van filter G, 31-32 m.

Figuur 27 laat een afname zien van de EDC-concentratie. Op alle diepten is duidelijk methaan-productie zichtbaar. Dit duidt naar alle waarschijnlijkheid op microbiologische omzetting van methanol.

In figuur 28 en 29 zijn de resultaten van de redox- en geleidbaarheidmetingen weergegeven.

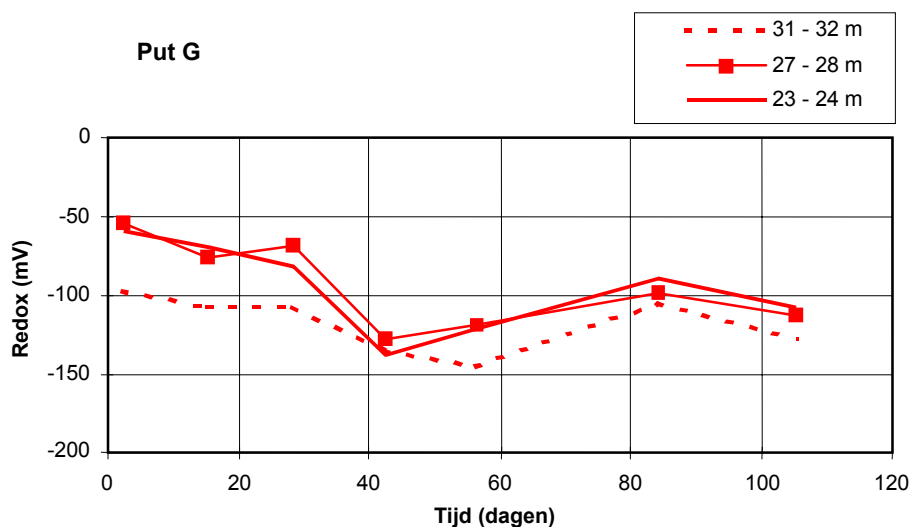


Fig. 28. Redoxpotential (mV) in put G op alle diepten.

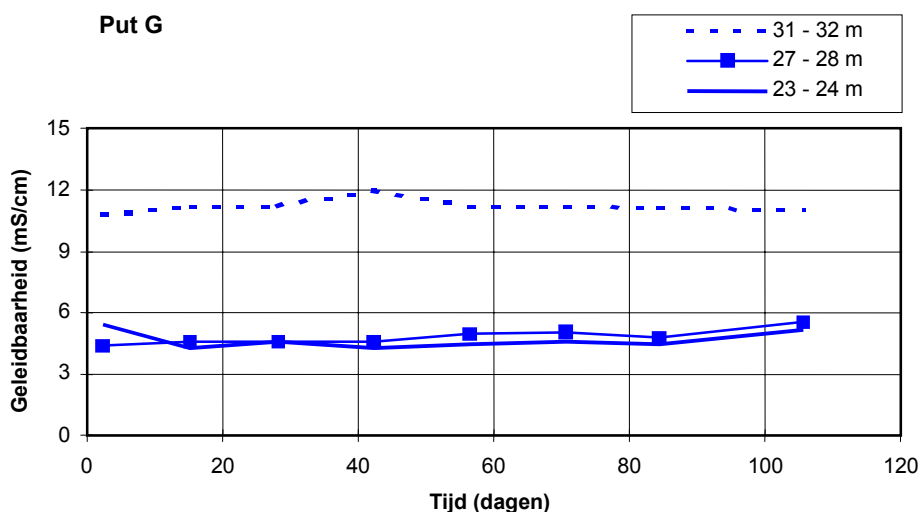


Fig. 29. Geleidbaarheid (mS/cm) in put G op alle diepten.

De pH-waarde is gedurende de veldproef vrij constant gebleven. In put G is deze in alle filterstellingen in de range van pH 6,8 - 7,2 geweest.

Putten C tot en met H

Een belangrijk middel om de afbraak te bestuderen is een vergelijking van de concentratie EDC met de totale concentratie aan EDC en afbraakproducten. Als er geen afbraak is opgetreden, is het molpercentage EDC 100 %. Hoe groter de afbraak des te lager is dit molpercentage. In de figuren 30, 32 en 34 zijn van de putten C, D, E, F, G en H per filterdiepte de molpercentages EDC uitgezet. In de figuren 31, 33 en 35 is de som van de molpercentages (ethaan + etheen) uitgezet.

De molpercentages zijn als volgt berekend:

- mol% EDC = $(\text{mol EDC} / (\text{mol EDC} + \text{mol VC} + \text{mol etheen} + \text{mol ethaan})) \cdot 100 \%$;
- mol% (etheen + ethaan) = $((\text{mol etheen} + \text{mol ethaan}) / (\text{mol EDC} + \text{mol etheen} + \text{mol ethaan} + \text{mol VC})) \cdot 100 \%$.

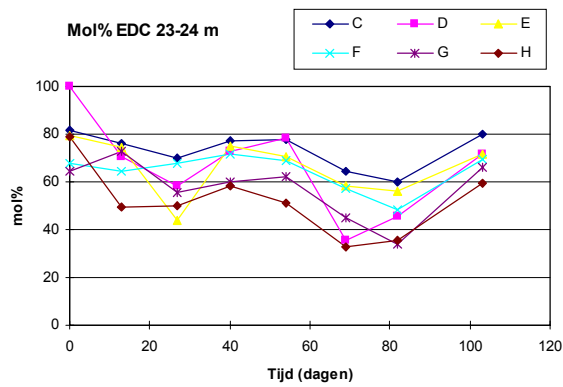


Fig. 30. Verloop van de molpercentages EDC per filter (23 - 24 m).

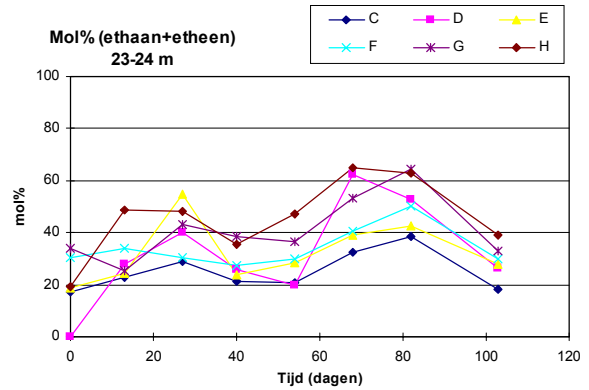


Fig. 31. Verloop van de molpercentages (ethaan + etheen) per filter (23 - 24 m).

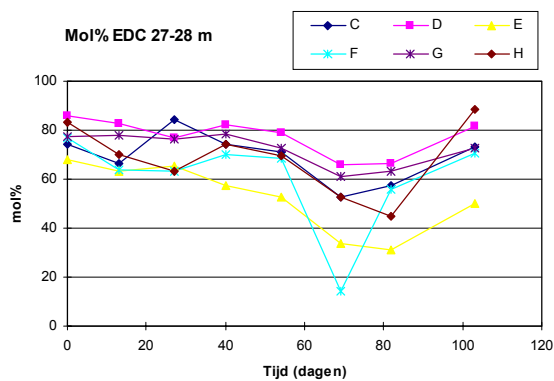


Fig. 32. Verloop van de molpercentages EDC per filter (27 - 28 m).

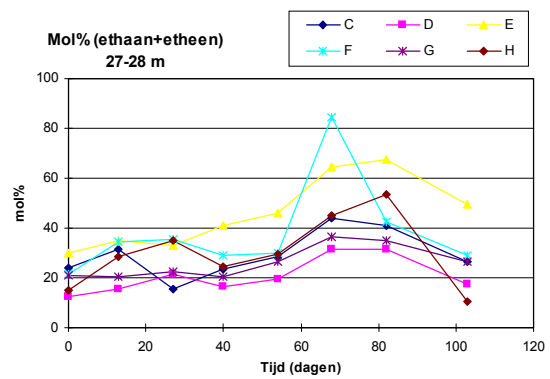


Fig. 33. Verloop van de molpercentages (ethaan + etheen) per filter (27 - 28 m).

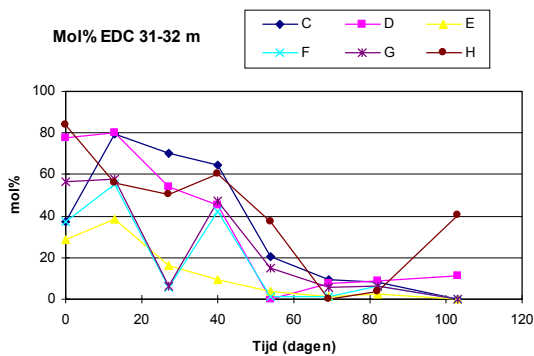


Fig. 34. Verloop van de molpercentages EDC per filter (31 - 32 m).

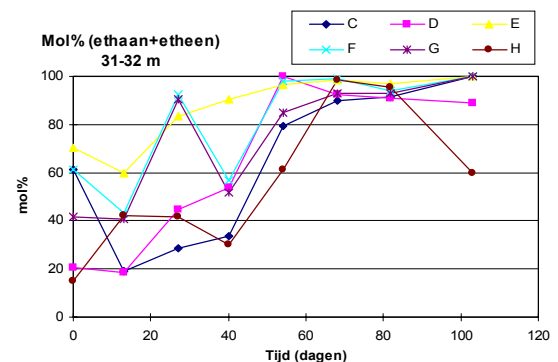


Fig. 35. Verloop van de molpercentages (ethaan + etheen) per filter (31 - 32 m).

In de diepere laag (31 - 32 m) is te zien dat de molpercentages EDC zijn afgenomen, terwijl de som van de molpercentages etheen + ethaan is toegenomen. Een dergelijke verschuiving kan mogelijk optreden, doordat de dechlorering van EDC ten gevolge van methanol is gestimuleerd. Het is opmerkelijk dat een dergelijke verschuiving ook optreedt in put E, die niet wordt beïnvloed door het infiltraat.

4.7 Vergelijking van de metingen en de berekeningen

De proefinstallatie op het ANC-Botlek-terrein heeft meer dan 100 dagen volgens het ontwerp gefunctioneerd. Eveneens zijn volgens het protocol 8 bemonsteringsronden en analyses uitgevoerd. De conclusies uit de analyseresultaten, die in de vorige paragraaf zijn beschreven, worden hier per component geformuleerd.

Lithium (tracer)

In verschillende pomp- en waarnemingsfilters is lithium ver boven de achtergrondconcentratie van 0,04 mg/l waargenomen. De waterkwaliteit in deze filters kan dus worden beïnvloed door het infiltratiesysteem, terwijl dat in filters waar geen lithium is aangetroffen minder waarschijnlijk is. In figuur 36 zijn de filters waarin lithium is aangetoond rood, terwijl de andere waarnemings- en onttrekkingsfilters groen zijn. Deze figuur is te vergelijken met de berekende voorspelling in figuur 20.

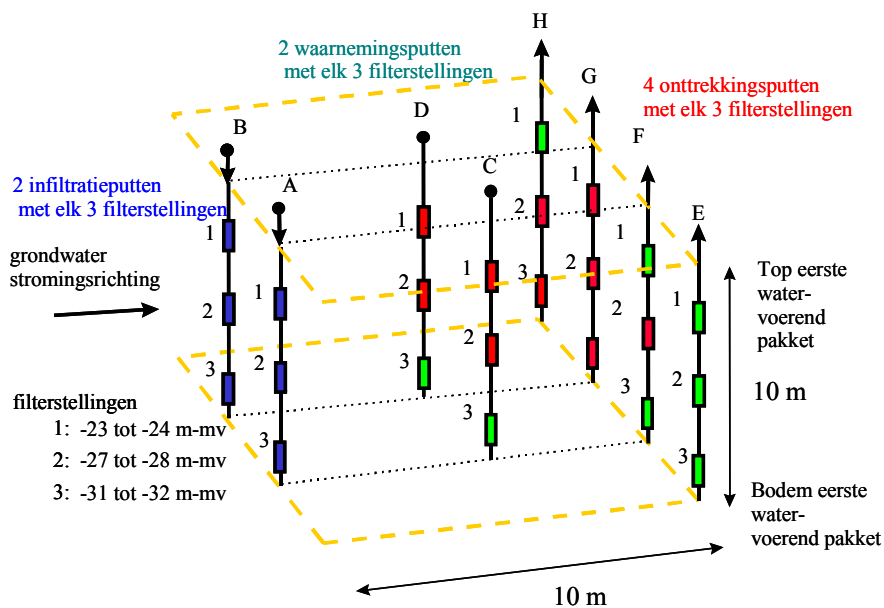


Fig. 36. Gemeten tracerconcentratie. Rode filters: > 0,2 mg/l; groene filters: < 0,2 mg/l; blauw: infiltratiefilters.

De overeenkomsten in de filters 1 (-23 tot -24 m) zijn groot: met uitzondering van filter F-1 komen waarneming en voorspelling overeen. Bij de filters 2 (-27 tot -28 m) is geen lithium aangetroffen in D-2 en F-2, terwijl deze wel was voorspeld. De diepste filters 3 (-31 tot -32 m) gedragen zich duidelijk anders dan voorspeld: lithium is niet aangetroffen in de filters C-3, D-3 en F-3, terwijl dat wel was voorspeld en lithium is wel aangetroffen in filter H-3, waar dat niet was voorspeld. In bijlage E (zie tabel E1) zijn de relatieve concentraties (ten opzichte van de concentratie in het infiltratiewater) in tabelvorm weergegeven. Ondanks de continue infiltratie van het lithium is het waargenomen patroon met name in de filters 3 zeer grillig. Dit duidt erop, dat in het watervoerende pakket geen pluimen zijn ontstaan, zoals in de modellering is voorspeld (zie fig. 19), maar de verspreiding grilliger plaatsvindt. De dispersie is geringer dan verwacht.

Tevens valt op dat de doorbraak bij de waarnemingsfilters C-1 en D-1 pas na 69 dagen plaatsvindt en in filter G-1 na 103 dagen. Dit is langzamer dan verwacht. Omdat de stroming boven in het pakket minder is dan verwacht, is de stroming beneden in het pakket groter. Dit heeft tot gevolg dat de onttrekkingsfilters 3 het pakket niet geheel beheersen: uit de daling van de lithiumconcentratie in de onttrekkingsputten G-3 en H-3 is af te leiden dat een gedeelte van het geïn-

filtreerde water tussen de putten doorstroomt. Bijlage E laat tevens de 'recovery' (massaverhouding lithium opgepompt/geïnfiltreerd) zien. Voor de filters 1 is deze laag, omdat nog geen volledige doorbraak is bereikt. Voor de filters 3 is deze laag, omdat een gedeelte tussen de filters doorstroomt.

Ondanks de geconstateerde verschillen tussen voorspelling en waarneming kan worden geconcludeerd dat diverse waarnemings- en onttrekkingsfilters worden beïnvloed door het geïnfiltreerde water.

EDC

In figuur 37 zijn de filters waarin een verlaging van de EDC-concentratie is aangetoond groen, terwijl de andere waarnemings- en onttrekkingsfilters rood zijn. Deze figuur is te vergelijken met de berekende voorspelling in figuur 21. De verschillen zijn groot:

- in geen van de filters 1 en filters 2 is afbraak van EDC aangetoond;
- in alle waarnemings- en onttrekkingsfilters 3 is een vermindering van de EDC-concentratie aangetoond.

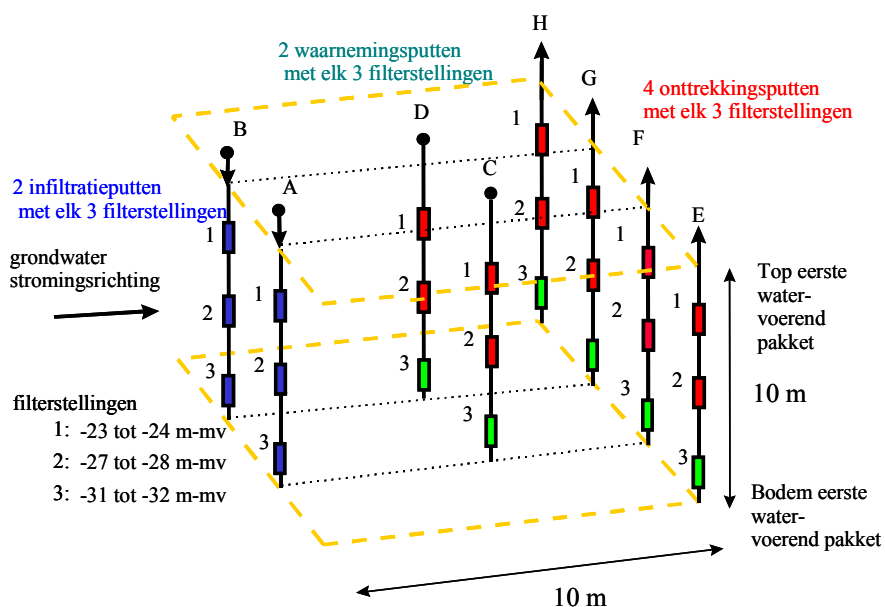


Fig. 37. Gemeten EDC-concentratie. Rode filters: > 50 mg/l; groene filters: < 10 mg/l; blauw: infiltratiefilters.

In de volgende paragraaf wordt nader geanalyseerd, waarom de afbraak van EDC niet heeft plaatsgevonden. De concentratiedaling in de filters 3 is opmerkelijk, omdat deze ook in het niet-beïnvloede filter E-3 plaatsvindt. Dit duidt erop, dat de concentratiedaling eerder het gevolg is van een autonoom proces dan van de methanoldosering.

Methanol

In bijlage E (zie tabel E2) zijn de gemeten relatieve methanolconcentraties (ten opzichte van de concentraties in het infiltraat) gegeven. Vergelijken met de tracerconcentraties valt op dat de relatieve methanolconcentraties lager zijn. Ook de recovery (massa opgepompt/geïnfiltreerd) is lager dan de recovery van lithium. Deze verschillen duiden erop dat, in tegenstelling tot het EDC, de methanol wel wordt omgezet.

4.8 Modelmatige interpretatie

In de vorige paragraaf zijn een aantal conclusies getrokken uit de veldmetingen. Deze conclusies worden in deze paragraaf met modelberekeningen gekwantificeerd. Hierbij worden drie modelparameters gevarieerd:

1. de lithiumdoorbraak wordt gefit door de doorlatendheid van het bovenste gedeelte van het watervoerende pakket te verlagen;
2. de transversale dispersiecoëfficiënt (die voor menging van de in het infiltraat aanwezige methanol met de in het grondwater aanwezige EDC zorgt) en de reactiesnelheden worden zo aangepast dat de methanol wordt omgezet, terwijl nauwelijks omzetting van EDC plaatsvindt.

Het verbeterde model geeft beter inzicht in de processen die optreden en kan daardoor worden gebruikt om een nieuwe proef te ontwerpen.

Lithium

Ten opzichte van de eerdere berekeningen zijn de volgende wijzigingen in het model aangebracht:

- pompput P2507C (zie bijlage A, P2507C is ten zuidwesten van het proefveld), die tijdens de veldproef niet heeft gefunctioneerd, is ook in de modelberekening buiten bedrijf gesteld;
- de doorlatendheid van de bovenste 3 meter van het watervoerende pakket is met een factor 3 verminderd.

Als resultaat worden de verblijftijden (zie tabel 11) en de stroombanen (zie fig. 38) gepresenteerd.

Tabel 11. Berekende en gemeten tijd (d) totdat de lithiumconcentratie van 0,2 mg/l wordt overschreden.

filter	model	veld
C-1 (-23 tot -24 m)	35	69
D-1 (-23 tot -24 m)	28	54
F-1 (-23 tot -24 m)	91	-
G-1 (-23 tot -24 m)	84	103
H-1 (-23 tot -24 m)	-	-
C-2 (-27 tot -28 m)	14	40
D-2 (-27 tot -28 m)	14	-
F-2 (-27 tot -28 m)	42	-
G-2 (-27 tot -28 m)	28	54
H-2 (-27 tot -28 m)	147	54
C-3 (-31 tot -32 m)	7	-
D-3 (-31 tot -32 m)	7	-
F-3 (-31 tot -32 m)	-	-
G-3 (-31 tot -32 m)	21	40
H-3(-31 tot -32 m)	98	27

- niet binnen 103 dagen

Door de verlaging van de doorlatendheid is de verblijftijd in de bovenste meters toegenomen tot ongeveer 90 dagen, in overeenstemming met de waarnemingen. In het model is de dispersie groter dan in het veld. Door de dispersie zijn de pluimen breder en worden (op den duur) meer filters door het infiltratiewater beïnvloed. In de waarnemingsfilters C en D worden de dunne pluimen niet (filters D-2, C-3 en D-3) of laat waargenomen.

De stroming in het veld is meer richting onttrekkingsput H dan in het model. In het model stroomt het geïnfiltreerde water rechtstreeks naar filter G-2, terwijl in het veld G-2 en H-2 mogelijk via een omweg gelijktijdig worden bereikt.

Figuur 38 geeft de berekende stroombanen weer. Door de grotere stroming in het diepe gedeelte van het watervoerende pakket ontsnapt een gedeelte van het geïnfiltreerde water tussen de filters F-3 en G-3 door.

Fig. 38. Berekende stroombanen vanuit de infiltratiefilters, markers om de 14 dagen.

EDC en methanol

Uit de veldmetingen blijkt dat een groot gedeelte van de methanol en een niet waarneembaar gedeelte van het EDC wordt omgezet. Met berekeningen wordt in deze paragraaf onderzocht of dat het gevolg kan zijn van de lage dispersie in de ondergrond. Hiertoe zijn de volgende parameters in het model gevarieerd:

- transversale dispersie;
- snelheidsconstante voor de reactie tussen EDC en methanol;
- snelheidsconstante voor de autonome afbraak van methanol.

Vanwege de lage dispersiecoëfficiënten, die in sommige berekeningen voorkomen, is om rekentijd te sparen en het gebruik van supercomputers te voorkomen gebruik gemaakt van een verder vereenvoudigd model. Hierin wordt de stroming tussen een infiltratie- en onttrekkingsfilter beschreven door stroombanen, die evenwijdig lopen met het rekengrid. Dit voorkomt transversale dispersie, die wordt veroorzaakt door de rekenmethodiek ('numerieke dispersie'). Voorts is een verblijftijd van het infiltraat in het proefveld (tussen infiltratie- en onttrekkingsfilter) van 44 dagen ingevoerd (44 dagen is typisch voor de werkelijke proefveldfilters 2 op -27 tot -28 m!). Na 100 dagen infiltratie en onttrekking treedt in deze modelberekening dan een stationaire toestand in de concentraties op. De berekende stationaire concentraties in het onttrekkingsfilter zijn weergegeven in tabel 12.

Tabel 12. Effect van een verlaging van de transversale dispersielengte en van de reactiesnelheden.

berekende stationaire concentraties (mg/l) in het onttrekkingsfilter					
lithium infiltraat: 200			MeOH infiltraat: 24000		
verdunningsfactor 0,06			met verdunning 1337		
A_trans (m)	K_norm	K_norm/5	A_trans (m)	K_norm	K_norm/5
0,0125	11,1	11,1	0,0125	958	1240
0,005	11,1	11,1	0,005	1119	1282
0,001	11,1	11,1	0,001	1241	1311
EDC achtergrond 100			etheen achtergrond 30		
met verdunning 94			met verdunning 28		
A_trans (m)	K_norm	K_norm/5	A_trans (m)	K_norm	K_norm/5
0,0125	20	58	0,0125	51	39
0,005	52	74	0,005	41	34
0,001	76	86	0,001	34	31

A_trans = transversale dispersielengte

K_norm = coëfficiënten voor normale reactiesnelheden (oorspronkelijk vastgesteld voor het proefveldontwerp op basis van de laboratoriumexperimenten!) van de 2 reacties:

- EDC → etheen + chloride
- methanol → acetaat + waterstof

Tabel 12 vermeldt allereerst de concentraties in het onttrekkingsfilter, die worden verkregen zonder afbraak van EDC en methanol, respectievelijk zonder vorming van etheen en alleen door 'verdunning'. Deze 'verdunnings'effecten zijn voor EDC en etheen gering, omdat slechts 6 % van het onttrokken water uit infiltraat bestaat. Voor lithium en methanol geldt het omgekeerde, omdat deze in het infiltraat aanwezig zijn en dus enorm verdund worden door het toestromende grondwater in het onttrekkingsfilter.

Verder zijn in tabel 12 weergegeven de berekende concentraties respectievelijk:

- voor normale snelheden van de 2 afbraakreacties;
- voor een met factor 5 verlaagde snelheden van de 2 afbraakreacties;
- alsook voor een afnemende transversale dispersielengte.

Vergelijking van deze concentraties met die genoemd achter 'met verdunning' toont het effect van de afbraak onder de diverse condities van dispersielengte en reactiesnelheden.

Voorts is af te lezen dat bij een lage transversale dispersie en bij lage omzettingssnelheden van de 2 reacties het EDC nauwelijks wordt omgezet, hetgeen in overeenstemming is met de metingen in het proefveld. De geringe afbraak van methanol is echter niet in overeenstemming met die gemeten in het proefveld.

De toename van de methanolconcentraties in het onttrekkingsfilter bij de afname van de transversale dispersielengte in tabel 12 is niet alleen het gevolg van de afname van de reactie tussen EDC en methanol, maar is vooral het gevolg van de langer hoog (toxisch!) blijvende methanolconcentraties in de infiltratiepluim, waardoor dus beide afbraakreacties worden afgeremd.

Om de berekende afbraak van methanol in overeenstemming te brengen met de hoge afbraak van methanol, geconstateerd tijdens de veldproef, zijn in tabel 13 de berekende concentraties weergegeven, respectievelijk:

- voor normale snelheden van de 2 afbraakreacties;
- voor een met factor 5 verhoogde snelheid van de autonome afbraak van methanol;
- voor een met factor 25 verhoogde snelheid van de autonome afbraak van methanol;
- alsook voor een afnemende transversale dispersielengte.

Tabel 13. Effect van een verlaging van de transversale dispersielengte en een verhoging van de autonome afbraaksnelheid van methanol.

berekende stationaire concentraties (mg/l) in het onttrekkingsfilter							
lithium infiltraat: 200				MeOH infiltraat: 24000			
verduunningsfactor 0,06				met verdunning 1415			
A_trans (m)	normaal	KMeOH·5	KMeOH·25	A_trans (m)	normaal	KMeOH·5	KMeOH·25
0,0125	11,8	11,8	11,8	0,0125	977	63	0,07
0,005	11,8	11,8	11,8	0,005	1117	322	0,05
0,001	11,8	11,8	11,8	0,001	1271	863	0,04
EDC achtergrond 100				etheen achtergrond 30			
met verdunning 94				met verdunning 28			
A_trans (m)	normaal	KMeOH·5	KMeOH·25	A_trans (m)	normaal	KMeOH·5	KMeOH·25
0,0125	24	46	74	0,0125	49	43	34
0,005	47	59	78	0,005	42	39	33
0,001	69	75	83	0,001	36	34	31

KmeOH = coëfficiënt voor de 'normale' reactiesnelheid van de autonome afbraak van methanol in acetaat en waterstof

Opmerking

Tabel 13 heeft in principe dezelfde opzet als tabel 12. De berekeningen voor tabel 13 zijn echter vereenvoudigd tweedimensionaal in plaats van driedimensionaal uitgevoerd, waardoor kleine verschillen in de vergelijkbare concentraties in tabel 12 en tabel 13 zijn op te merken:

- De berekende methanolconcentraties bij een transversale dispersielengte tussen 0,001 m en 0,005 m en bij een hoge autonome afbraaksnelheid van methanol komen goed overeen met die gemeten tijdens de veldproef. Deze hoge afbraaksnelheid van methanol is van dezelfde orde van grootte als die gemeten bij de laboratoriumexperimenten (ten behoeve van het proefveldontwerp is een autonome afbraaksnelheid van methanol aangenomen, die een factor 10 lager is dan de snelheid gemeten tijdens de laboratoriumexperimenten!).
- Door een lagere transversale dispersielengte wordt het meetsysteem minder gevoelig voor de afbraaksnelheid van EDC. Het constateren of afbraak van EDC al of niet plaatsvindt in overeenstemming met de laboratoriumexperimenten wordt daardoor ernstig bemoeilijkt.

Figuur 39 geeft de berekende concentratie- en reactiesnelheidsprofielen (doorsnede in lengterichting van de pluimen) weer voor een lage dispersie bij 'normale' omzettingssnelheden. Opmerkelijk is het relatief kleine gebied, waarin EDC door methanol wordt omgezet. Bij een kleine stromingsverandering komt dit gebied in aanraking met toxische methanolconcentraties, waardoor de bacteriënmassa inactief zal worden. Dit is een nadeel van het infiltreren van niet-EDC-houdend water: de autonome afbraak van methanol wordt bevorderd boven de afbraak van EDC met methanol.

Berekenig voor A_{trans}=0.005 m, K=Normaal

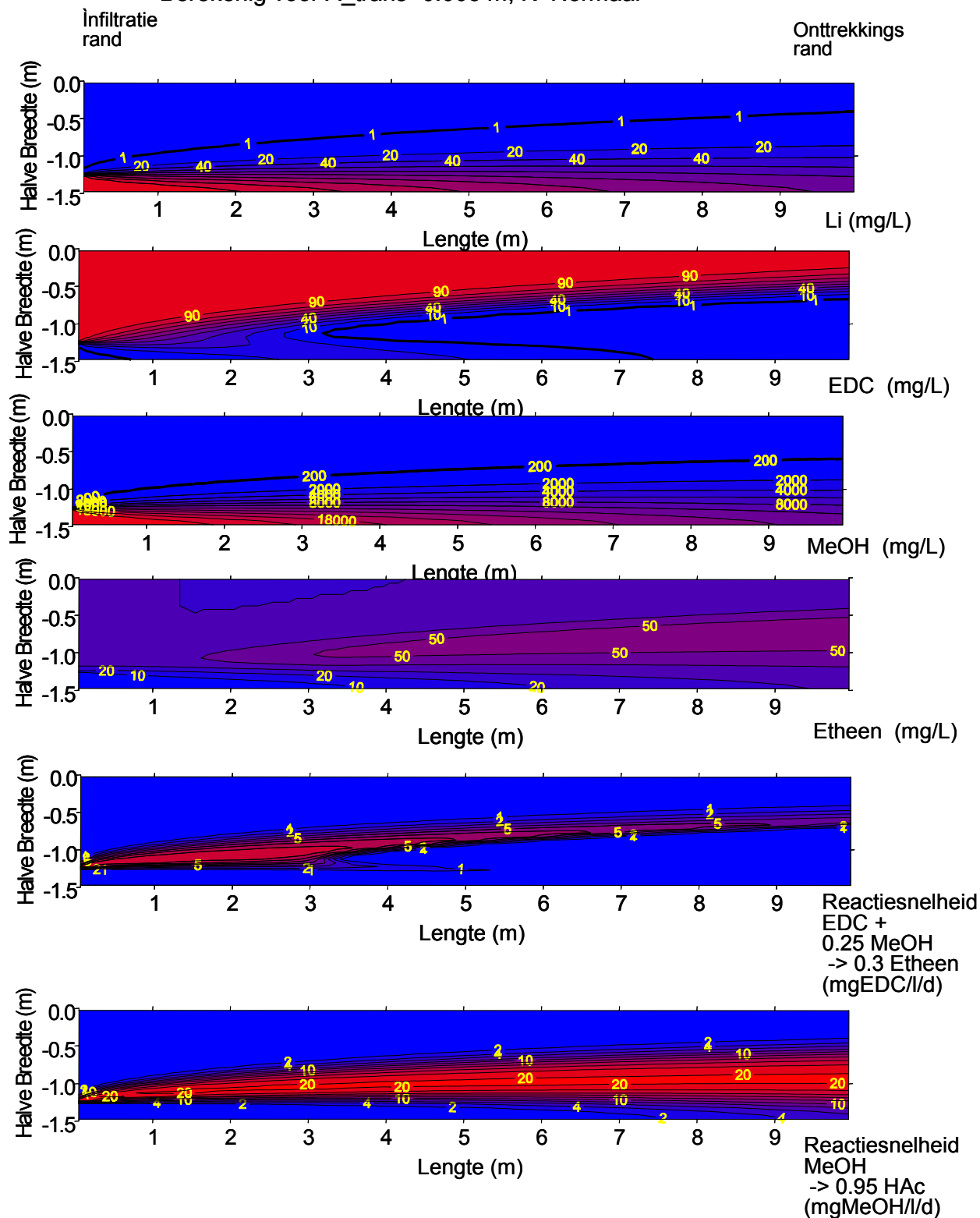


Fig. 39. Berekenede concentratie- en reactiesnelheidsprofielen (halve infiltraatpluimen zijn weergegeven).

HOOFDSTUK 5

CONCLUSIES

Laboratorium

- Laboratoriumonderzoek heeft aangetoond, dat EDC via 3 mogelijke biodegradatiemechanismen kan worden omgezet, namelijk door EDC-reductie, EDC-oxidatie en EDC-fermentatie.
- De laboratoriumexperimenten suggereren dat de intrinsieke (niet-gestimuleerde) biodegradatie in het veld plaatsvindt via EDC-fermentatie en EDC-reductie, waarbij vinylchloride een tussenproduct is en etheen, en vermoedelijk CO₂, eindproducten zijn. Evaluatie van laboratorium- en veldgegevens leiden echter tot de conclusie, dat de optredende intrinsieke afbraak van EDC moeilijk voorspelbaar is en te traag verloopt om EDC- en VC-verspreiding tot buiten de terreingrenzen van Akzo Nobel Chemicals te voorkomen.
- Gestimuleerde reductieve biodegradatie van EDC vindt plaats door een koolstofbron te doseren. Uit experimenten met methanol, formiaat of melasse is methanol in eerste instantie als meest geschikte substraat naar voren gekomen voor het uitvoeren van een veldproef.
- In het laboratorium is voorts aangetoond dat gestimuleerde oxidatieve biodegradatie van EDC door middel van dosering van nitraat veelbelovend is (eenvoudige substraatdosering, snelle omzetting, geen VC-vorming), maar minder voorspelbaar is dan reductieve biodegradatie door middel van dosering van methanol.

Modelleren vooraf

- Van het Akzo Nobel Chemicals-terrein en omgeving is een regionaal geohydrologisch model gemaakt. Afgeleid daarvan is op schaal van het fabrieksterrein een lokaal model opgezet voor grondwater en stoftransport. Dit lokale model is gekalibreerd met stijghoogtegegevens van het grondwater en voldoende nauwkeurig gedefinieerd om effecten van toekomstige ingrepen in het fabrieksterrein (bioscherm of Biologisch Actieve Zone!) te voorspellen.
- Voor het ontwerp van het proefveld zijn modelberekeningen uitgevoerd om te bewerkstelligen dat, met de gekozen infiltratie- en grondwateronttrekkingsdebieten en dimensies van het proefveld, de concentraties in het grondwater, onttrokken uit waarnemingsfilters en onttrekkingsfilters, worden beïnvloed door het in het proefveld geïnfiltreerde water. Hierdoor zou dan naar verwachting in deze filters een toename van tracerconcentraties alsook afbraak van methanol en EDC waar te nemen zijn.

Uitvoering van de veldproef

- In veldproef 0.0 zijn gedurende 8 weken zonder infiltratie in en onttrekking uit het proefveld de EDC-concentraties gemeten om de natuurlijke variaties van deze concentraties in het grondwater over de tijd en eventueel de intrinsieke afbraaksnelheid waar te nemen. Dit laatste is echter niet mogelijk gebleken.
- In veldproef 0.1 is grondwater onttrokken, tracer toegevoegd en weer geïnfiltrerd. Het doel van deze proef is geweest het stromingsbeeld in het proefveld in kaart te brengen en te onderzoeken of het grondwaterpompstelsel de EDC-concentraties beïnvloedt. Veldproef 0.1 is mislukt, met als belangrijkste reden verstopping van de infiltratiefilters. Deze verstoppingen zijn veroorzaakt door:
 - lucht(zuurstof)inlek in het grondwateronttrekkingssysteem, waardoor een neerslag van ijzeroxiden is ontstaan;
 - ontgassing van het grondwater ten gevolge van het aanzuigen door bovengrondse pompen. Dit heeft een pH-stijging van het grondwater tot gevolg, hetgeen mogelijk heeft geresulteerd in het neerslaan van carbonaten.

- De genoemde problemen hebben geleid tot een herziene opzet van de veldproef. Hierbij is veldproef 0.1 niet herhaald, maar is direct veldproef 1 uitgevoerd, waarbij methanol en lithium (tracer) zijn geïnfiltreerd. Deze proef is succesvol verlopen, waarbij de volgende aanpassingen een cruciale rol hebben gespeeld:
 - als basis voor het infiltratiewater is nu geen onttrokken grondwater gebruikt, maar schoon en anaëroob stoomcondensaatwater;
 - het infiltratiesysteem is continu onder stikstofdruk gehouden om lucht(zuurstof)inlek te voorkomen;
 - voorzieningen zijn aangebracht om zuurstof, ingelekt in het infiltratiesysteem tijdens de aanmaak van een infiltraatbatch, uit het infiltraat te strippen.

Resultaten van veldproef 1

Tracer (lithium)

De lithiumanalyses hebben laten zien, dat een groot aantal filters, conform de voorspelling, worden beïnvloed door infiltratiewater. De doorlaatfactor van de top van het watervoerende pakket is lager geweest dan verwacht, waardoor de verblijftijd groter is dan verwacht. Dientengevolge is de stroming in het diepste gedeelte groter dan verwacht en is mogelijk een gedeelte van het geïnfiltreerde water tussen de onttrekkingsfilters doorgestroomd. Op geen van de diepten van het watervoerende pakket is na 100 dagen de hoeveelheid onttrokken lithium gelijk geworden aan de hoeveelheid geïnfiltreerde lithium. Het verloop van de gemeten concentraties is ondanks de continue infiltratie zeer grillig gebleken. Dit is het gevolg van de lagere dispersie (menging) dan aangenomen op basis van literatuurwaarden. De lagere dispersie is ongunstig voor de afbraak van EDC, omdat EDC en methanol via menging van het grondwater en het infiltraat met elkaar in aanraking moeten komen.

Afbraak van EDC

In tegenstelling tot de voorspellingen is het effect van methanolinfiltratie op de EDC-concentraties boven in (-23 tot -24 m) en midden in (-27 tot -28 m) het watervoerende pakket niet waarneembaar. In de diepste filters (-31 tot -32 m) is een trend in de afname van de EDC-concentratie waar te nemen (zie fig. 27). Dit geldt echter ook voor het referentiefilter E-3, dat volgens de berekeningen niet wordt beïnvloed door het geïnfiltreerde water en waar evenmin tracer is aangetroffen. Vermoedelijk is de daling het gevolg van een autonoom proces, dat in het diepste gedeelte van het watervoerende pakket plaatsvindt.

Vinylchloridevorming

Gedurende de veldproef is er in alle filters nauwelijks VC waargenomen. Voor put G is dit zichtbaar in de figuren 25, 26 en 27. Deze bevinding komt overeen met de opzet van de veldproef, waarbij getracht is de afbraak van EDC via etheen te stimuleren, zodat er geen VC zal worden gevormd.

Afbraak van methanol

De verhouding 'gemeten concentratie in onttrekkingsfilters en geïnfiltreerde concentratie' blijkt voor lithium duidelijk hoger dan voor methanol. Dit duidt erop dat methanol wel wordt afgebroken.

Modellering achteraf

Lithium

De doorlaatfactor in het bovenste gedeelte van het watervoerende pakket is in het rekenmodel met een factor 3 verminderd. Hierdoor is de verblijftijd in het model tot 90 dagen toegenomen, hetgeen ongeveer hetzelfde tijdsbestek is als in filter G-1 is gemeten. De metingen in de waarnemingsputten C en D zijn met het model moeilijk te fitten, omdat door de geringe pluimbreedte

de kans dat de pluimen langs deze putten stromen (en dus niet zijn waargenomen tijdens de veldproef) aanzienlijk is. Voor de onttrekkingsputten geldt dat de stroming van smalle pluimen een grote verblijfstijdspreiding oplevert.

EDC en methanol

- Uit de veldmetingen blijkt dat een groot gedeelte van de geïnfiltreerde methanol wordt omgezet en dat het niet waarneembaar is gebleken of EDC al of niet wordt afgebroken onder invloed van de methanolinfiltratie.
- Met berekeningen is onderzocht of dat het gevolg kan zijn van de lage dispersie van het infiltraat in het grondwater. Hiertoe zijn de volgende parameters in het rekenmodel gevarieerd:
 - transversale dispersie;
 - snelheidsconstante voor de reactie tussen EDC en methanol;
 - snelheidsconstante voor de autonome afbraak van methanol.
- Bij een lage transversale dispersielengte in het model stijgt de hoeveelheid methanol in het onttrokken grondwater. Dit is niet alleen het gevolg van de afname van de reactie tussen EDC en methanol, maar vooral het gevolg van het hoog blijven van de methanolconcentratie: de methanolpluim blijft langer toxisch. De berekende methanolconcentraties bij een lage transversale dispersielengte van 0,001 tot 0,005 m en een (hoge) autonome afbraaksnelheid van methanol komen goed overeen met de metingen in het proefveld. Deze hogere autonome afbraaksnelheid van methanol is in de orde van grootte vergelijkbaar met die gemeten tijdens de laboratoriumexperimenten (voor het proefveldontwerp is oorspronkelijk een factor 10 lagere autonome afbraaksnelheid van methanolafbraak aangenomen dan die gemeten tijdens de laboratoriumexperimenten!).
- Door een lage transversale dispersie is het meetsysteem minder gevoelig voor de afbraaksnelheid van EDC. Het constateren of de afbraak van EDC al of niet plaatsvindt in overeenstemming met de laboratoriumexperimenten wordt daardoor ernstig bemoeilijkt.

Aanbeveling

Door de lage dispersie in het proefveld tijdens veldproef 1 en doordat het infiltratiewater geen EDC heeft bevat, is slechts in een smalle zone zowel methanol als EDC aanwezig geweest. Deze proefopzet heeft de groei van bacteriën, die methanol autonoom omzetten, bevordert boven de groei van bacteriën, die methanol gebruiken, om EDC om te zetten. Daarom wordt aanbevolen om een veldproef 2 uit te voeren met infiltraat op basis van EDC-bevattend maar toch zuurstofvrij grondwater met daarin methanol in een lagere concentratie dan toegepast bij veldproef 1.

Perspectieven

- Ervaring is opgedaan met het gedurende langere tijd infiltreren in de bodem van schoon en zuurstofvrij water met substraat. Gebleken is echter dat de dispersie van het infiltraat in de grondwaterstroom te laag is om een goede menging van dit infiltraat met grondwater en dus van het substraat met het EDC te waarborgen. Een bovengrondse menging van het substraat met zuurstofvrij grondwater (zoals oorspronkelijk ook gepland in het ontwikkelingsproject!) biedt, met de opgedane ervaringen als basis, perspectief voor een vervolg van het project.
- De waarneming in het laboratorium dat nitraatgekoppelde EDC-biodegradatie wel veelbelovend maar nog onvoorspelbaar is, geeft aanleiding om in een vervolgproject dit laboratoriumonderzoek met betrekking tot nitraat opnieuw op te starten.

Beheersing van de EDC-bodemverontreiniging van het gehele Akzo Nobel Chemicals-terrein

De oorspronkelijk geplande veldproef 1, de uitgevoerde herziene veldproef 1, alsook de hiervoor genoemde aanbevelingen waren gericht op, respectievelijk zijn nog steeds gericht op, het realiseren van een beheersing van de EDC-bodemverontreiniging van het gehele Akzo Nobel

Chemicals-terrein door middel van een Biologisch Actieve Zone (BAZ). In bijlage F zijn twee alternatieven voor een dergelijke BAZ globaal omschreven.

Ervaringen van het consortium

Het project is uitgevoerd door een consortium bestaande uit de probleemhebber, een kennisinstituut voor de biologische afbraak van chemische verontreinigingen, een kennisinstituut voor de geohydrologie en een researchafdeling van een aannemer.

De expertises van de consortiumpartners hebben goed op elkaar aangesloten. De belevingswerelden van de partners zijn door het project aanzienlijk verbreed, omdat onder andere de vertaling van de laboratoriumgegevens via modellering naar de praktijk in het veld intensief overleg en begrip voor elkaar heeft gevergd.

Hoewel het projectplan het uitgangspunt voor planning, budgettering en uitvoering van het project is geweest, is het noodzakelijk gebleken dit projectplan op basis van de opgedane ervaringen in het veld aanzienlijk te herzien. De aanpassingen van het uitvoeringsscenario, van de financiering en van de geïnstalleerde apparatuur, alsook de dientengevolge sterk toenemende doorlooptijd van het project, hebben het een kostbaar project voor alle partijen gemaakt.

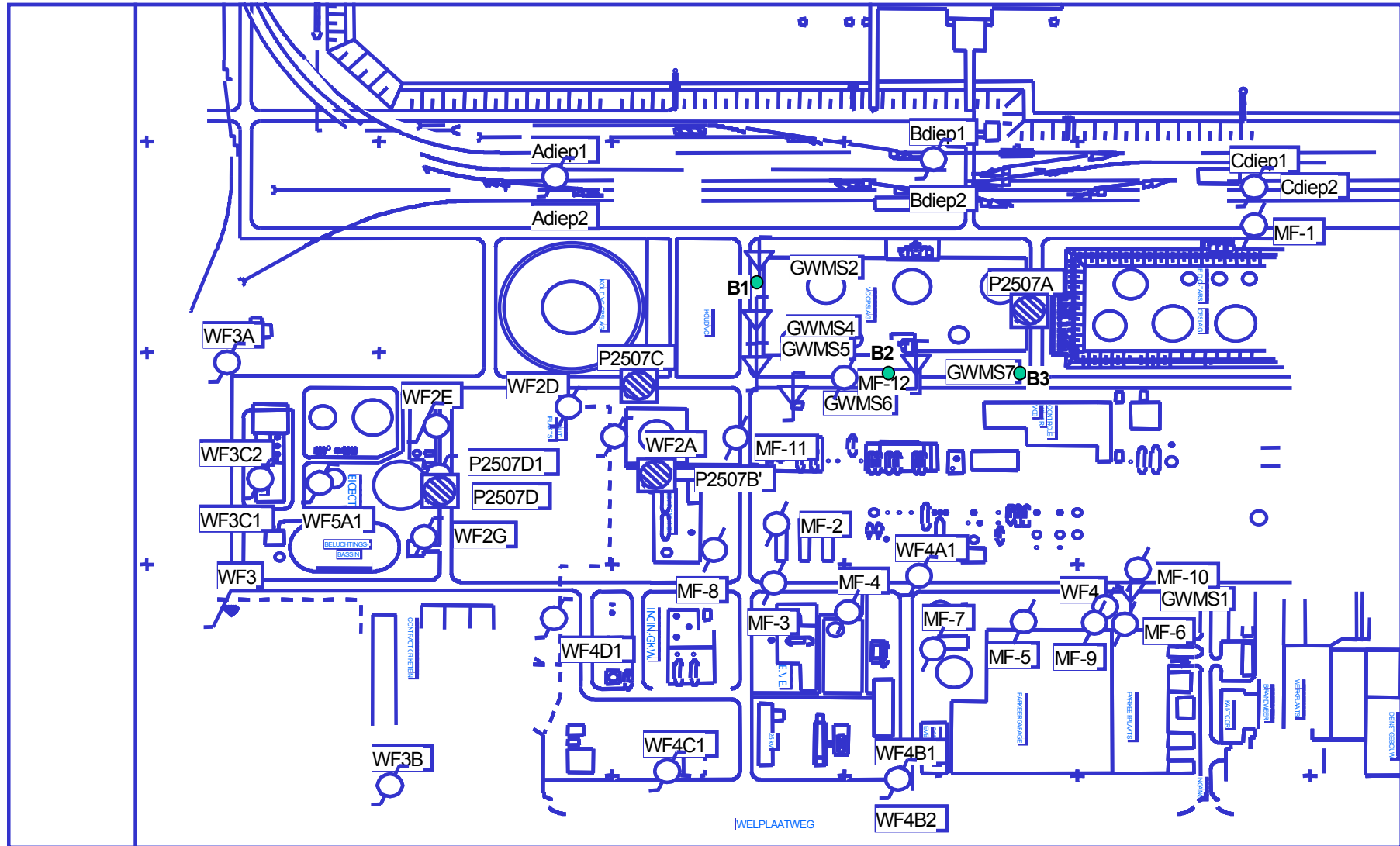
LITERATUUR

1. Belay, N. en L. Daniels, 1987.
Production of ethane, ethylene and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria.
Applied and Environmental Microbiology 53: 1604-1610.
2. Barbash, J.E. en M. Reinhard, 1989.
Abiotic dehalogenation of 1,2-dichloroethane and 1,2-dibromoethane in aqueous solution containing hydrogen sulfide.
Environmental Science and Technology 23 (11): 1349-1358.
3. Bosma, T.N.P., J. Gerritse, S.C. van Winden, M.F. Pruijn en J. Taat, 1999.
Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen. Deelrapport fase 1.1: Ontwikkeling van biotechnologische in situ maatregelen. CUR/NOBIS, deelrapport fase 1.1 van NOBIS-project 95-1-06, Gouda.
4. Bosma, T.N.P., M. van Aalst-van Leeuwen, J. Gerritse, W.N.M. van Heiningen, J. Taat en M.F. Pruijn, 1998.
Intrinsic dechlorination of 1,2-dichloroethane at an industrial site.
Contaminated Soil '98, Thomas Telford Publishing, London, pp. 197-202.
5. DiStefano, T.D., J.M. Gossett en S.H. Zinder, 1992.
Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture.
Applied and Environmental Microbiology 58 (11): 3622-3629.
6. Egli, C., R. Scholtz, A. Cook en T. Leisinger. 1987.
Anaerobic dechlorination of tetrachloromethane and 1,2-dichloroethane to degradable products by pure cultures of *Desulfobacterium* sp. and *Methanobacterium* sp.
FEMS Microbiol. Lett. 43: 257-261.
7. Gerritse J., A. Alphenaar en J.C. Gottschal, 1998.
Ecophysiology and application of anaerobic dechlorinating bacteria.
In: *Water Resources and the Urban Environment-98*, Thomas E. Wilson (ed), American Society of Civil Engineers, Reston, U.S.A., pp. 227-232.
8. Gerritse, J., A. Borger, W.N.M. van Heiningen, H.H.M. Rijnaarts, T.N.P. Bosma, J. Taat, S.C. van Winden, J. Dijk en J.A.M. de Bont, 1999.
Assessment and monitoring of 1,2-dichloroethane dechlorination.
Accepted for publication in: *In Situ and On-Site Bioremediation, the Fifth International Symposium*, San Diego, U.S.A.
9. Gerritse, J., W.N.M. van Heiningen, D. Voss en J. Taat, 1999.
Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen. Deelrapport 3, fase 1.2: Pilotproef.
CUR/NOBIS, deelrapport 3, fase 1.2 van NOBIS-project 95-1-06, Gouda.
10. Handbook of Physics and Chemistry.
CRC Inc., Florida, U.S.A.

11. Jeffers, P.M., L.M. Ward, L.M. Woytowitch en N.L. Wolfe, 1989.
Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes and propanes.
Environmental Science and Technology 23 (8): 965-969.
12. KleXka, G.M., C.L. Carpenter en S.J. Gonsior, 1998.
Biological transformations of 1,2-dichloroethane in subsurface soils and groundwater.
J. Contam. Hydrol. 34: 139-154.
13. Lazarone, N.A. en P.L. McCarty, 1990.
Column studies on methanotrophic degradation of trichloroethene and 1,2-dichloroethane.
Ground Water 28 (6): 910-919.
14. Stucki, G. en M. Thüer, 1995.
Experiences of a large-scale application of 1,2-dichloroethane degrading micro-organisms for groundwater treatment.
Environmental Science and Technology 29 (9): 2339-2345.
15. Van Winden, S.C., 1998.
Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen.
Basisprojectplan fase 1.2 van NOBIS-project 95-1-06.
Arcadis Heidemij Realisatie, kenmerk 209/598915/98033/BW.
16. Van Winden, S.C., T.N.P. Bosma en W.N.M. van Heiningen, 1998.
Risicobeheersing op een industriële locatie door biotechnologische in situ maatregelen.
Deelrapport 2, fase 1.2: Pilotproef.
CUR/NOBIS, deelrapport 2, fase 1.2 van NOBIS-project 95-1-06, Gouda.
17. Wijngaard, A.J. van den, K.W.H.J. van der Kamp, J. van der Ploeg, F. Pries, B. Kazemier en D.B. Janssen, 1992.
Degradation of 1,2-dichloroethane by *Ancylobacter aquaticus* and other facultative methylo-trophs.
Applied and Environmental Microbiology 58 (3): 976-983.
18. Wild, A.P., W. Winkelbauer en T. Leisinger, 1995.
Anaerobic dechlorination of trichloroethene, tetrachloroethene and 1,2-dichloroethane by an acetogenic mixed culture in a fixed-bed reactor.
Biodegradation 6: 309-318.
19. Wu, W.M., J. Nye, M.K. Jain en R.F. Hickey, 1998.
Anaerobic dechlorination of trichloroethylene (TCE) to ethylene using complex organic materials.
Wat. Res. 32 (5): 1445-1454.

BIJLAGE A

OVERZICHT VAN DE ANC-BOTLEK-LOCATIE



BIJLAGE B

COMBINATIES VAN ELEKTRONENDONOR EN ELEKTRONENACCEPTOR

Tabel B1. Combinaties van elektronendonor en elektronenacceptor waarmee EDC-omzetting in batchculturen is getest.

testcondities	EDC	elektronendonor	elektronenacceptor	samestelling batch	gedetecteerde producten ^{a)} (mol% van EDC gedoseerd)	halfwaarde- tijd (dag)	k-waarde (dag ⁻¹)	dominant afbraakmechanisme ^{b)}
intrinsiek, 1 x EDC-dosering	0,06 mM	-	-	grond + grondwater	etheen (< 10 %)	69	0,01	oxidatie
intrinsiek, 1 x EDC-dosering	0,06 mM	-	-	grond + grondwater	etheen (< 10 %)	45	0,015	oxidatie
intrinsiek, herhaald EDC-dosering	0,07 mM	-	-	grond + grondwater	etheen (25 %)	7,3	0,095	fermentatie
intrinsiek, herhaald EDC-dosering	0,2 mM	-	-	grond + grondwater	etheen (90 %)	8,1	0,086	fermentatie
intrinsiek, herhaald EDC-dosering	0,4 mM	-	-	grond + grondwater	etheen (90 %)	28	0,024	fermentatie
intrinsiek	0,1 mM	-	-	kweekmedium	etheen (50 %)	42	0,016	fermentatie
intrinsiek	6 mM	-	-	kweekmedium	etheen (50 %)	23	0,03	fermentatie
elektronendonor gestimuleerd	0,2 mM	2 mM methanol	-	kweekmedium	etheen (80 %)	4,5	0,155	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	10 mM methanol	-	kweekmedium	etheen (75 %)	3,5	0,196	reductie
elektronendonor gestimuleerd	2 mM	20 mM methanol	-	kweekmedium	etheen (60 %)	6,4	0,108	reductie
elektronendonor gestimuleerd	3 mM	30 mM methanol	-	grond + grondwater	etheen (100 %)	3,4	0,205	reductie
elektronendonor gestimuleerd	10 mM	100 mM methanol	-	kweekmedium	etheen (30 %)	90	0,008	reductie
elektronendonor gestimuleerd	0,4 mM	20 mM formiaat	-	grond + grondwater	etheen (100 %)	11	0,065	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	40 mM formiaat	-	kweekmedium	etheen (100 %)	2,5	0,281	reductie
elektronendonor gestimuleerd	6 mM	20 mM formiaat	-	kweekmedium	etheen (100 %)	11	0,066	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	40 mM acetaat	-	kweekmedium	etheen (90 %)	9,3	0,077	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	20 mM lactaat	-	kweekmedium	etheen (70 %)	3,4	0,205	reductie
elektronendonor gestimuleerd	0,1 mM	20 mM pyruvaat	-	kweekmedium	etheen (53 %)	3,4	0,201	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	40 mM ethanol	-	kweekmedium	etheen (44 %)	39	0,018	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	10 mM glucose	-	kweekmedium	etheen (< 10 %)	29	0,024	reductie
elektronendonor gestimuleerd	1 mM	10 g/l gistextract	-	kweekmedium	etheen + VC + CA (< 10 %)	17	0,042	reductie
elektronendonor gestimuleerd	0,4 mM	40 mg/l humuszuur	-	grond + grondwater	etheen (100 %)	33	0,02	reductie
sulfaatreducerend	0,4 mM	-	5 mM Na ₂ SO ₄	grond + grondwater	etheen (100 %)	35	0,02	reductie
sulfaatreducerend	0,2 mM	2 mM methanol	5 mM Na ₂ SO ₄	kweekmedium	etheen (90 %)	4,1	0,168	reductie
sulfaatreducerend	1 mM	10 mM methanol	5 mM Na ₂ SO ₄	kweekmedium	etheen (100 %)	3,9	0,179	reductie
sulfaatreducerend	6 mM	20 mM formiaat	5 mM Na ₂ SO ₄	kweekmedium	etheen (100 %)	5,6	0,123	reductie
ijzerreducerend	0,4 mM	-	10 mM Fe(OH) ₃	grond + grondwater	etheen (< 1 %)	> 400	< 0,002	persistent
ijzerreducerend	0,2 mM	2 mM methanol	5 mM Fe(OH) ₃	kweekmedium	etheen (2 %)	43	0,016	incomplete oxidatie?
ijzerreducerend	1 mM	10 mM methanol	10 mM Fe(OH) ₃	kweekmedium	etheen (< 1 %))	224	0,003	incomplete oxidatie?
ijzerreducerend	6 mM	20 mM formiaat	10 mM Fe(OH) ₃	kweekmedium	geen	166	0,004	incomplete oxidatie?
mangaanreducerend	0,4 mM	-	5 mM MnO ₂	grond + grondwater	etheen (< 1%)	> 490	< 0,002	persistent
mangaanreducerend	1 mM	10 mM methanol	5 mM MnO ₂	kweekmedium	geen	257	0,003	incomplete oxidatie?
mangaanreducerend	0,2 mM	2 mM methanol	5 mM MnO ₂	kweekmedium	geen	218	0,003	incomplete oxidatie?
mangaanreducerend	6 mM	20 mM formiaat	5 mM MnO ₂	kweekmedium	geen	162	0,004	incomplete oxidatie?
nitraatreducerend	0,2 mM	2 mM methanol	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	etheen (3 %)	184	0,004	incomplete oxidatie?
nitraatreducerend	1 mM	10 mM methanol	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	geen	273	0,003	incomplete oxidatie?
nitraatreducerend	6 mM	20 mM formiaat	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	etheen (12 %)	134	0,005	oxidatie?
nitraatreducerend	6 mM	20 mM formiaat	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	etheen (7 %)	155	0,004	oxidatie?
nitraatreducerend	1 mM	2 mM acetaat	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	geen	0,4	1,68	oxidatie?
nitraatreducerend	0,4 mM	-	5 mM NaNO ₃	grond + grondwater	CO ₂	4,5	0,15	oxidatie
nitraatreducerend	1 mM	-	5 mM NaNO ₃	kweekmedium	geen	0,7	0,96	oxidatie?
nitraatreducerend	15 mM	-	5 mM NaNO ₃	grond + grondwater	CO ₂	1,1	0,65	oxidatie
aëroob	1 mM	-	12 mM O ₂	kweekmedium	geen	0,5	1,39	oxidatie?

^{a)} CO₂ is alleen geanalyseerd indien aangegeven

^{b)} 'oxidatie?' geeft aan dat afbraak vermoedelijk oxidatief is verlopen, omdat uit EDC geen gereduceerde afbraakproducten zijn gevormd

BIJLAGE C

ANALYSERESULTATEN

Tabel C1. Analyseresultaten van EDC.

Tabel C2. Analyseresultaten van vinylchloride.

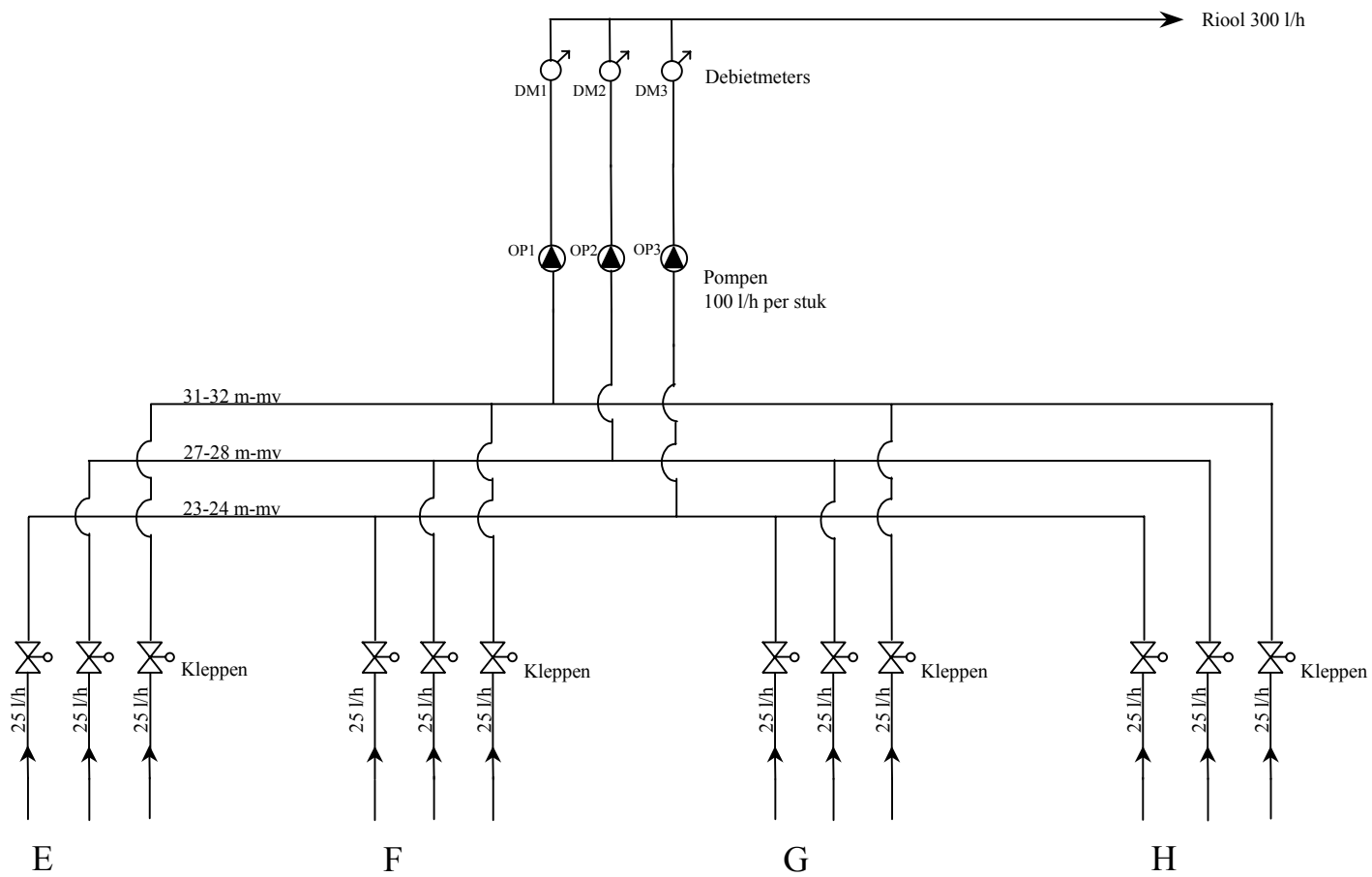
Tabel C3. Analyseresultaten van etheen.

Tabel C4. Analyseresultaten van ethaan.

Tabel C5. Analyseresultaten van methaan.

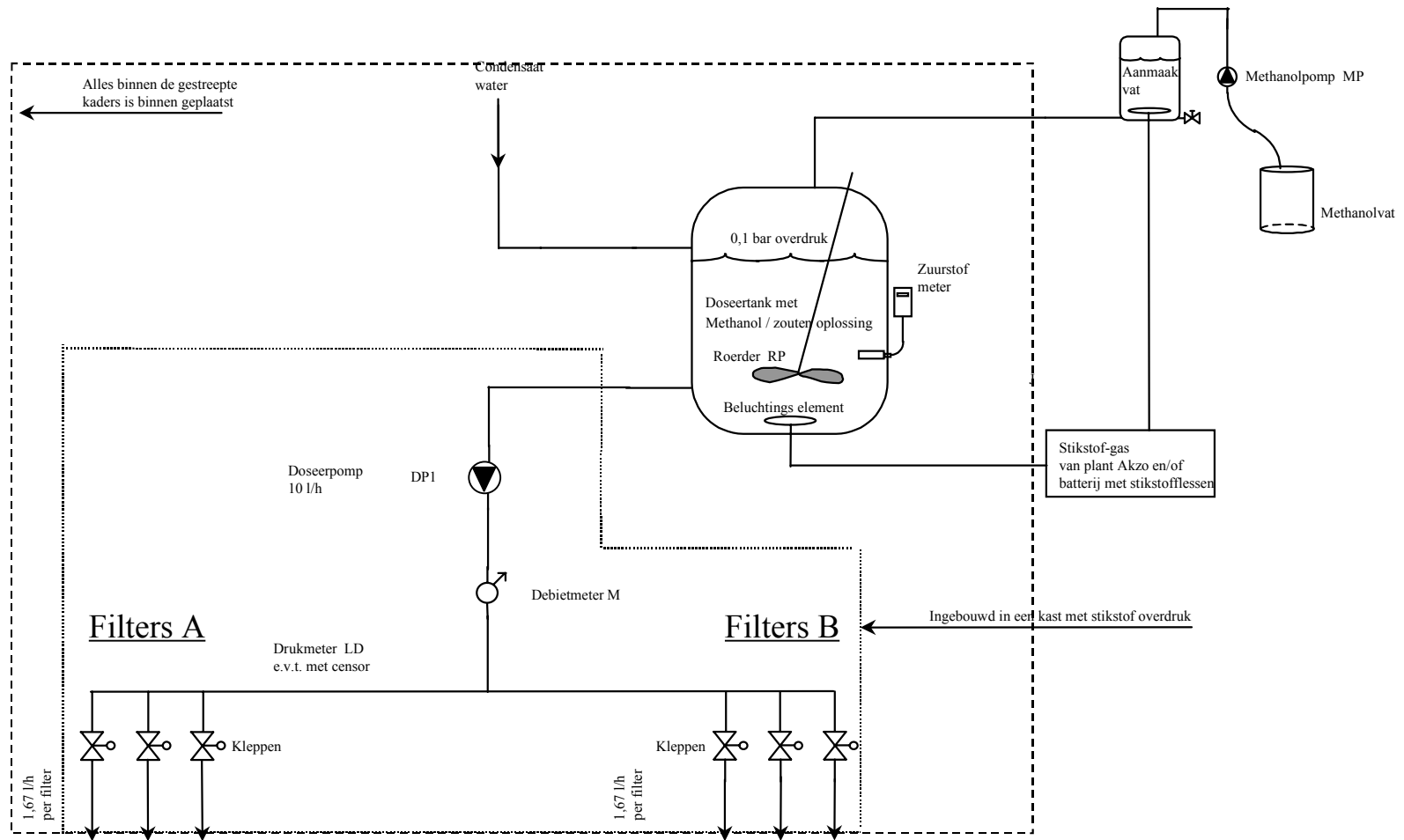
BIJLAGE D

ONTTREKKINGSSYSTEEM EN INFILTRATIESYSTEEM



Er wordt intermitterend onttrokken

Fig. D1. Onttrekkingssysteem.



Er wordt intermitterend gefiltreerd

Fig. D2. Infiltratiesysteem.

BIJLAGE E

GEMETEN LITHIUMCONCENTRATIES EN METHANOLCONCENTRATIES

Tabel E1. Gemeten lithiumconcentraties (relatief ten opzichte van de infiltratieconcentratie).

peilbuis/diepte		lithiumpercentages t.o.v. de infiltratieconcentratie (192 mg/l)						
datum tijd (d)	9/24/99 0	10/7/99 13	10/21/99 27	11/3/99 40	11/17/99 54	12/2/99 69	15/12/99 82	5/1/00 103
A-1 23 m	87.5			99.0			0.0	0.0
B-1 23 m	70.3			98.0			0.0	0.0
C-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	6.5	11.7
D-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	23.7	16.4	15.9
E-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
H-1 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A-2 26 m	70.3			98.0			0.0	0.0
B-2 26 m	48.5			92.8			0.0	0.0
C-2 26 m	0.0	0.0	0.0	8.8	1.6	2.1	10.1	3.5
D-2 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E-2 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F-2 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G-2 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.5	0.5	2.8
H-2 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.8	0.1	2.0
A-3 29 m	75.0			98.0				
B-3 29 m	68.3			97.4				
C-3 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
D-3 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E-3 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F-3 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G-3 29 m	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
H-3 29 m	0.0	0.0	5.3	6.9	0.5	0.2	0.0	0.1
marker =		0.1%	0.2 mg/l	gem. inf is:		192 mg/l		
% onttrekking/geïnjecteerd per diepte								
1 - 23 m	0.3	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.1	0.1	10.1
2 - 26 m	-0.1	-0.1	-0.2	0.4	13.8	9.6	4.1	36.2
3 - 29 m	0.0	-0.1	40.1	55.9	4.0	1.8	0.6	0.8

Tabel E2. Gemeten methanolconcentraties (relatief ten opzichte van de infiltratieconcentratie).

peilbuis/diepte	methanolpercentages t.o.v. de infiltratieconcentratie							
datum tijd (d)	9/24/99 0	10/7/99 13	10/21/99 27	11/3/99 40	11/17/99 54	12/2/99 69	15/12/99 82	5/1/00 103
A 29 m	444.8	nb	nb	68.8	nb	nb		
B 29 m	304.0	nb	nb	71.6	nb	nb		
C 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
D 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
E 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G 29 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H 29 m	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.4
A 26 m	49.2	nb	nb	68.6	nb	nb	0	0
B 26 m	206.0	nb	nb	61.5	nb	nb	0	0
C 26 m	0.0	0.0	0.0	4.6	1.1	0.0	1.8	3.5
D 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
E 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
F 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G 26 m	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.2
H 26 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A 23 m	172.1	nb	nb	72.3	nb	nb	0	0
B 23 m	117.6	nb	nb	68.1	nb	nb	0	0
C 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	4.7
D 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39.0	11.5	7.1
E 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
G 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H 23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
marker = 0.001 0.0385 vol% gem. inf.concentratie 38.5002 g/l								
% onttrekking/geïnfilteerd per diepte								
29 m	0.0	0.0	0.0	13.6	0.0	0.0	0.0	2.9
26 m	0.0	0.0	0.0	4.7	0.4	0.0	0.0	1.4
23 m	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.3	0.0

BIJLAGE F

CONCEPTEN VOOR BEHEERSING VAN DE EDC-BODEMVERONTREINIGING IN HET EERSTE WATERVOERENDE PAKKET ONDER HET ANC-TERREIN

Beheersing van de EDC-bodemverontreiniging is noodzakelijk om verspreiding van de verontreiniging tot buiten de ANC-terreingrenzen te voorkomen.

F1 Inleiding

- Het oorspronkelijke projectplan heeft als sluitstuk een eerste benadering van een 'Risico Milieu Kosten (RMK)'-analyse van enkele denkbare concepten voor de beheersing van de EDC-verontreiniging bevat.
- Omdat het ontwikkelingsproject niet is afgesloten met een veldproef, waarin aangetoond is dat de EDC-bodemverontreiniging in situ gestimuleerd biologisch kan worden afgebroken, zijn dergelijke beheersingsconcepten niet voldoende nauwkeurig te specificeren als basis voor een RMK-analyse. Een RMK-analyse is dan ook niet uitgevoerd.
- In deze bijlage is echter nog wel een ruwe schets vastgelegd van de 'denkbare beheersingsconcepten', zoals deze gedurende het ontwikkelingsproject zijn ontwikkeld.

F2 Concepten

Voor de beheersing en sanering van verontreinigingen in het eerste watervoerende pakket zijn de volgende concepten beschouwd:

1. gemonitorde intrinsieke biodegradatie (inmiddels als denkbare optie vervallen!);
2. pump & treat (huidige beheerssysteem);
3. BAZ (Biologisch Actieve Zone) stroomafwaarts van de verontreinigingsbron(nen);
4. BAZ in het gebied van de verontreinigingsbron(nen) in combinatie met intrinsieke biodegradatie van de verontreinigingen in de grondwaterpluim stroomafwaarts uit dit gebied.

Opmerking

Een BAZ kan worden voorgesteld als een serie putten voor infiltratie van grondwater met substraat, met daaraan een parallel opgestelde serie grondwateronttrekkingsputten, om het infiltraat gecon-troleerd door de tussen de 2 series putten gelegen BAZ heen te trekken. Een dergelijke BAZ is voorstelbaar indien vloeibaar substraat aan de grondwaterstroom gedoseerd dient te worden.

F3 Randvoorwaarden voor het installeren van een BAZ

Om een RMK-analyse te kunnen opstellen is het nodig om de taakstelling van een BAZ in het eerste watervoerende pakket, alsook de bijkomende activiteiten die uitgevoerd of gecontinueerd dienen te worden voordat de betreffende BAZ zelfstandig kan opereren, als volgt te definiëren en af te bakenen:

- De te installeren BAZ dient in de eerste plaats voor het beheersen en saneren van de vast te stellen EDC-verontreiniging in het eerste watervoerende pakket. Wel dient de reiniging door de BAZ voldoende te zijn om gedurende zijn bedrijfstijd tevens de verspreiding van EDC-verontreiniging, die vanuit bovenliggende lagen wordt nageleverd aan het eerste watervoerende pakket, te beheersen.
- Na de sanering van de EDC-verontreinigingsbron(nen) in het eerste watervoerende pakket zal de BAZ uit bedrijf worden genomen en in principe worden ontmanteld. De monitoring of beheersing en sanering van dan nog verder optredende nalevering van EDC-verontreiniging

uit bovenliggende lagen aan het eerste watervoerende pakket worden hier buiten beschouwing gelaten.

- Het bestaande 'pump & treat' systeem blijft gedurende de installatie van een BAZ nog in bedrijf om een snelle verspreiding van het infiltraat te bewerkstelligen, alsook om verspreiding van de EDC-verontreiniging tot buiten de terreingrenzen te voorkomen.
- Zwaar met EDC verontreinigd grondwater, dat tijdens de installatie van de BAZ eventueel wordt opgepompt, gaat direct naar de ANC-procesinstallatie voor reiniging en wordt niet gebruikt als basis voor infiltraat.

Opmerking

Er is ongeveer 2 jaar nodig om het substraat en eventuele nutriënten te injecteren en over het te beheersen gebied te verdelen.

- In verschillende NOBIS-projecten is aandacht geschonken aan intrinsieke of natuurlijke afbraak. Het consortium 'Natuurlijke Afbraak' heeft een stoplichtensysteem ontwikkeld voor het toepassen van natuurlijke afbraak (NOBIS-project 97-1-02). Ook bij flexibele emissiebeheersing (NOBIS-project 98-1-02) is gemonitorde natuurlijke afbraak een belangrijke optie voor beheersing van grondwaterverontreiniging.
- Bij gemonitorde intrinsieke biodegradatie van de verontreinigingen wordt gesteld, dat er geen risico van verspreiding van de verontreiniging tot buiten de terreingrenzen bestaat. De intrinsieke biodegradatie zorgt er immers voor, dat de verontreiniging wordt afgebroken gedurende de verblijftijd van het grondwater tussen de verontreinigingsbron(nen) en de terreingrens. Beheersmaatregelen zijn dan niet nodig. Wel dient door monitoring te worden vastgesteld dat de veronderstelde concentratiedaling van de verontreiniging in de stromingsrichting van het grondwater daadwerkelijk plaatsvindt. Tevens dient de terreingrens met monitoringsputten te worden bewaakt (zie fig. F1). Vindt de veronderstelde intrinsieke biodegradatie in onvoldoende mate plaats, dan zijn alsnog beheersmaatregelen te realiseren.

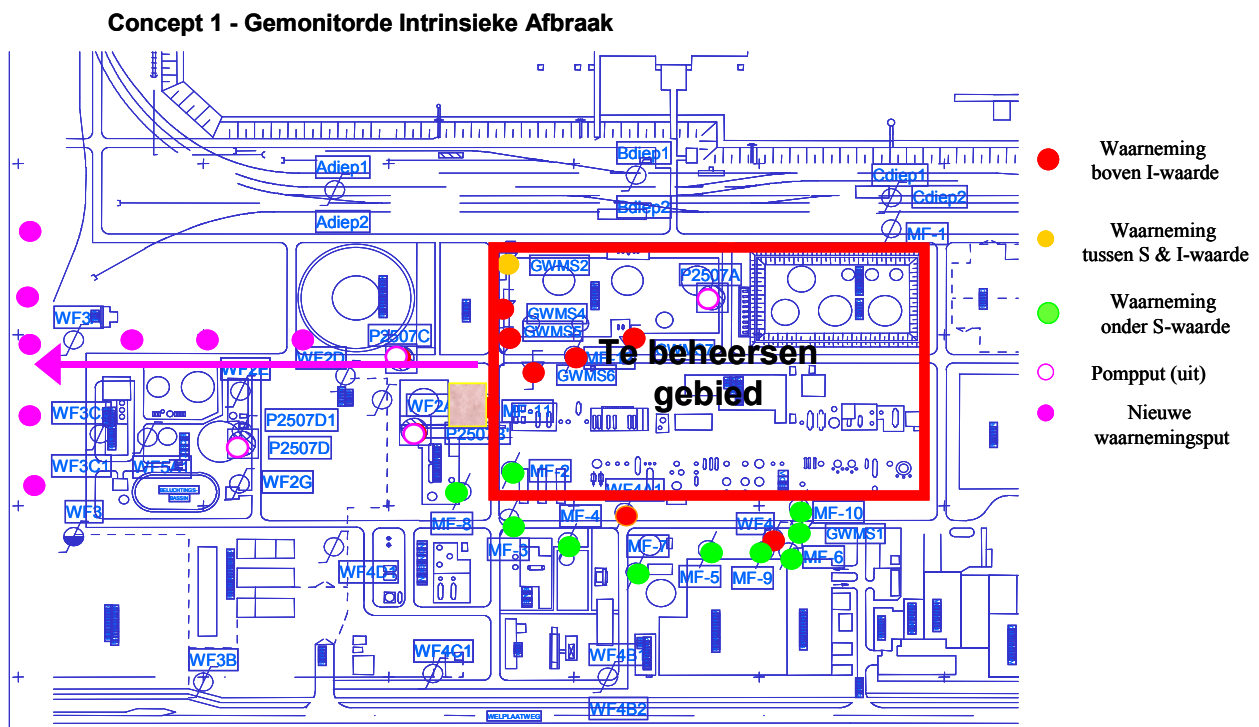


Fig. F1. Gemonitorde intrinsieke afbraak.

- Voor het ANC-Botlek terrein is intrinsieke biodegradatie van de EDC-bodemverontreiniging geen haalbare optie: de concentraties zijn te ver boven de 'Streef- en Interventiewaarden (S&I)' en de intrinsieke biodegradatie in het eerste watervoerende pakket is te langzaam (zie de hoofdstukken 2, 3 en 4).
- De verontreinigingen in het eerste watervoerende pakket worden sinds 1988 met een grondwateronttrekkingsysteem (zie fig. F2) beheerst. Sinds die tijd is gemiddeld 40 ton EDC/jaar in opgeloste vorm opgepompt. De concentraties dalen zeer langzaam, zodat het systeem naar verwachting nog jaren in stand moet worden gehouden.
- Dit wordt vooral duidelijk uit de 'onttrokken/nog te onttrekken hoeveelheid EDC per jaar' bij aflopende EDC-concentraties voor bijvoorbeeld 100 m³/jaar grondwateronttrekking door het 'pump & treat' systeem (zie tabel F1).

Concept 2 - Pump&treat

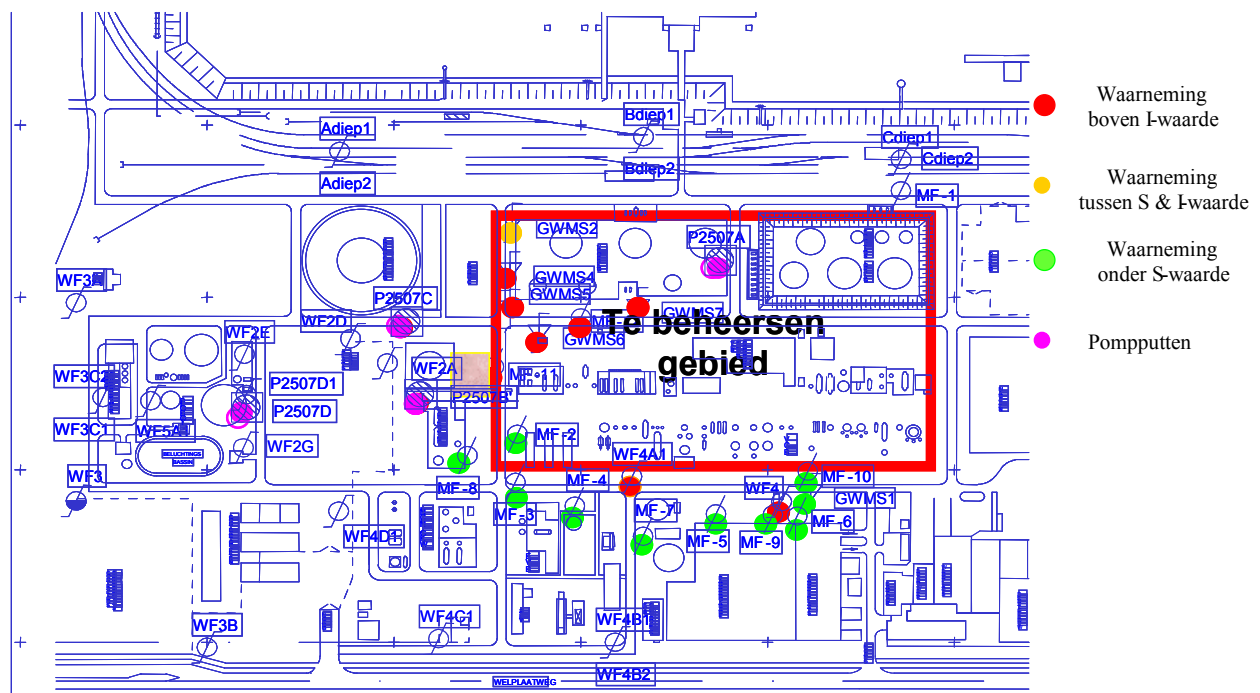


Fig. F2. Pump & treat.

Tabel F1. Hoeveelheid onttrokken/nog te onttrekken EDC per jaar.

	EDC-concentratie in grondwater (mg/liter)	hoeveelheid onttrokken /te onttrekken EDC per jaar (kg/jaar)
gemiddelde beginconcentratie bij de start van P&T in 1988	1.000	36.500
gemiddelde concentratie in 1999	100	3.650
interventiewaarde	0,4	14,6

- Voorts zal de concentratie alsook de onttrokken hoeveelheid EDC per jaar als functie van de tijd asymptotisch de zeer lage waarden bereiken, omdat het oplossen van het resterende pure EDC in grondwater door een afnemend stofoverdrachtsoppervlak steeds moeilijker gaat.
- Een BAZ benedenstrooms van de verontreinigingshaard (zie fig. F3) zal eveneens lang in bedrijf moeten blijven. Een voordeel boven pump & treat is dat mogelijk slechts 1 maal per 2

tot 5 jaar infiltratieactiviteiten nodig zijn. In de tussenperiode teert het biologisch systeem in op het geïnfilteerde substraat.

Concept 3 - Biologisch geActiveerde Zone - benedenstrooms

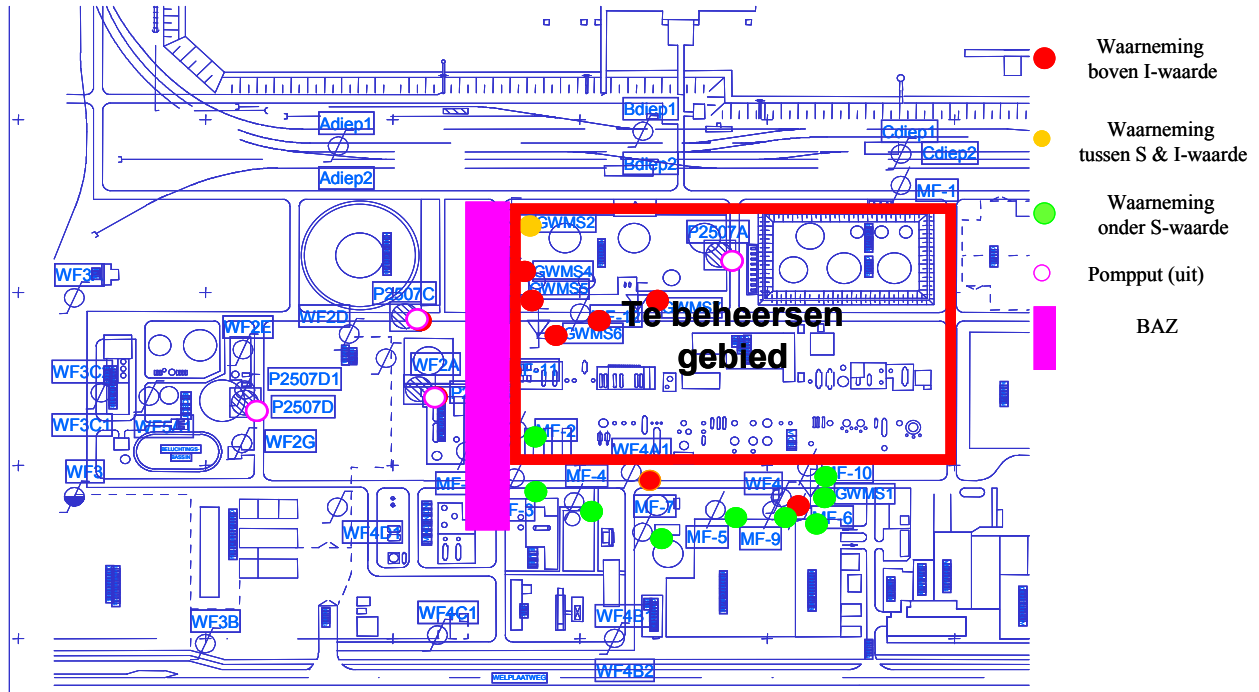


Fig. F3. Biologisch geactiveerde zone, benedenstrooms.

- Voor het uitvoeren van een RMK-analyse zouden de vaste en variabele kosten van een 'BAZ-benedenstrooms' moeten worden vastgesteld, waarvoor de volgende activiteiten nog noodzakelijk zouden zijn:
 - vaststelling van het te beheersen verontreinigingsgebied en schatting van de hoeveelheid pure EDC-verontreiniging in het eerste watervoerende pakket;
 - keuze van het te infiltreren substraat, bepaling van de substraatconcentratie in het infiltraat, bepaling van de verdere infiltraatsamenstelling en -condities;
 - modelberekening ter bepaling van:
 - * aantal infiltratie- en onttrekkingsputten;
 - * dimensies en layout van de putten;
 - * infiltratie- en onttrekkingspompdebieten;
 - * duurzaamheid van een geïnstalleerde of geheractiveerde BAZ;
 - * schatting van het totale tijdsbestek dat de BAZ in bedrijf moet worden gehouden om de gehele EDC-verontreiniging te saneren.
- Een BAZ in de verontreinigingshaard zelf is een optie, waarbij verondersteld wordt dat op relatief korte termijn de gehele EDC-verontreiniging kan worden gesaneerd. Deze veronderstelling gaat ervan uit dat door een BAZ in het eerste watervoerende pakket, direct rondom het pure EDC (DNAPL's), het EDC versneld in het grondwater oplost en biologisch wordt afgebroken.
- Voor het uitvoeren van een RMK-analyse zouden voor dit concept 4 'BAZ-bronsanering' (zie fig. F4) nog dezelfde activiteiten moeten worden uitgevoerd als genoemd onder concept 3 'BAZ-benedenstrooms'.

Concept 4 - Biologisch geActiveerde Zone - bronsanering

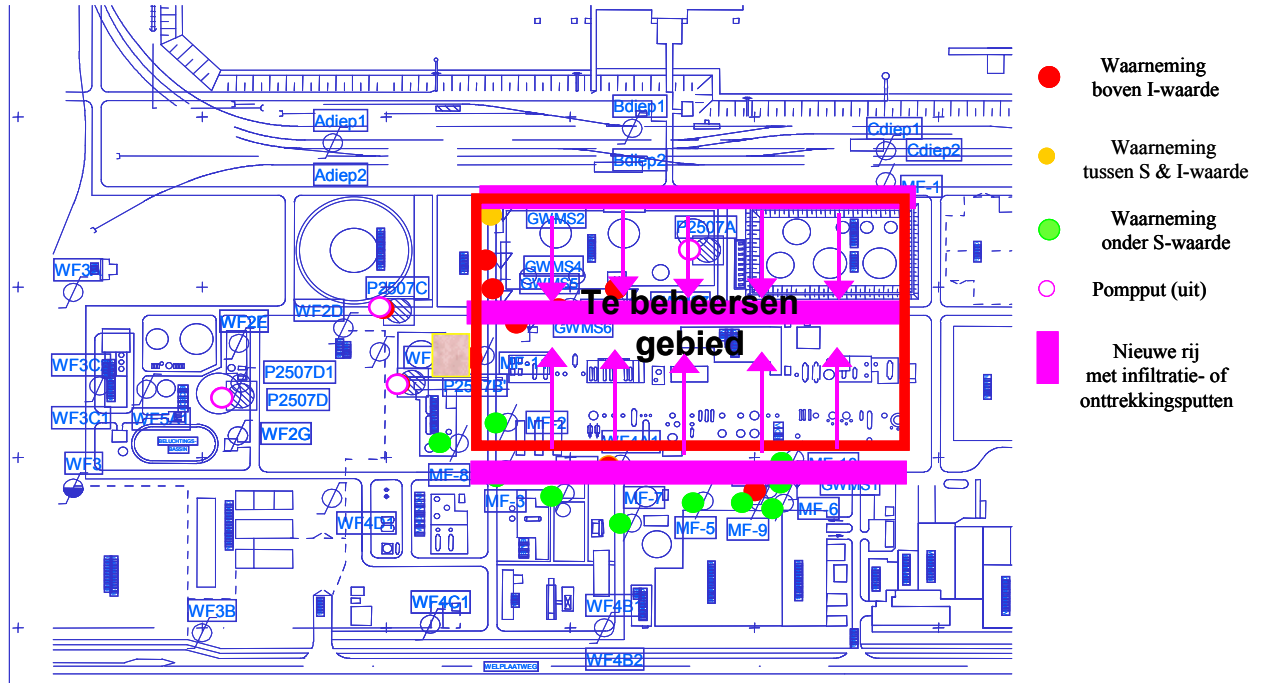


Fig. F4. Biologisch geactiveerde zone in de verontreinigingsbron + intrinsieke afbraak van de pluim.