

NOBIS 95-2-02  
VERBETERING VAN DE POSITIE VAN DE IN SITU  
BIODEGRADATIEVARIANT DOOR TOEVOEGING  
VAN IMBITITIE EN DRAINAGE AAN BESTAANDE  
THEORIE

F a s e 1 :  
Eindrapportage

ing. V.S. van den Berg (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
ing. W. Havermans (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
ir. G. van der Sterren (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
ir. A.H. van de Velde (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
ir. P. de Vries (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
ir. K.R. Weytingh (Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.)  
dr. J.E.A. Reinders (Shell Research Ltd)  
ir. B. Puffers (Technische Universiteit Delft)

september 1997

Gouda, CUR/NOBIS

### **Auteursrechten**

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken, mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt. "©"Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie - Fase 1: Eindrapportage", september 1997, 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 tijdens 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. "©"Improvement of the position of in situ bioremediation by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory - Phase 1: Final report", September 1997, 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**

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie  
Fase 1: Eindrapportage

**CUR/NOBIS rapportnummer**

95-2-02

**Project rapportnummer**

95-2-02 fase 1

---

**Auteur(s)**

ing. V.S. van den Berg  
ing. W. Havermans  
ir. G. van der Sterren  
ir. A.H. van de Velde  
ir. P. de Vries  
ir. K.R. Weytingh  
dr. J.E.A. Reinders  
ir. B. Putters

**Aantal bladzijden**

**Rapport:** 99

**Bijlagen:** 68

---

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

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V. (ir. K.R. Weytingh, 06-53933848)  
Universiteit Twente (dr.ir. H.J.H. Brouwers, 053-4894056)  
Technische Universiteit Delft (ir. B. Putters, 015-2784845)  
Provincie Friesland (ing. D. Holwerda, 058-2925143)  
Provincie Gelderland (ing. J.F. Krom, 026-3599921)  
Shell Research Ltd. (dr. J.E.A. Reinders, 44 151-3735035)

---

**Uitgever**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Samenvatting**

Uitgangspunten van het onderzoek zijn het omvormen van de retentiezone in een retardatiezone en het vergroten van de aërobe zone ten koste van de anaërobe zone door middel van persluchtinjectie. Het onderzoek is onderverdeeld in drie clusters: zonering, olie en perslucht. In het cluster zonering zijn meetmethodieken ontwikkeld om de bodem in relevante zones in te delen. De methodieken zijn vastgelegd in elf protocollen en bestaan uit een boorplan, veldwerk en interpretatie. In het cluster olie is een model ontwikkeld, waarmee het gedrag van olie in een systeem van olie, water en lucht kan worden beschreven. Het gedrag van de olie wordt bepaald door het gedrag van zijn componenten. In het cluster perslucht zijn bestaande procesbeschrijvingen en modellen gebruikt om een grof model op te stellen dat het proces van imbibitie en drainage kwantificeert en dat als basis zal dienen voor dimensioneringshandvatten. Voor de dimensioneringshandvatten is een programma van eisen opgesteld.

---

**Trefwoorden****Gecontroleerde termen:**

in situ, olie, parameters, wiskundige

modellen, zonering

**Vrije trefwoorden:**

dimensionering, karakterisatie, pers-  
luchtinjectie, protocollen, veldwerktechnieken

---

**Titel project**

Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie

**Projectleiding**

Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V.  
(ir. K.R. Weytingh, 06-53933848)

---

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



**Report title**

Improvement of the position of in situ bioremediation by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory  
Phase 1: Final report

**CUR/NOBIS report number**

95-2-02

**Project report number**

95-2-02 phase 1

---

**Author(s)**

ing. V.S. van den Berg  
ing. W. Havermans  
ir. G. van der Sterren  
ir. A.H. van de Velde  
ir. P. de Vries  
ir. K.R. Weytingh  
dr. J.E.A. Reinders  
ir. B. Putters

**Number of pages**

**Report:** 99

**Appendices:** 68

---

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

'Oranjewoud' Consultants B.V. (ir. K.R. Weytingh, 06-53933848)  
University of Twente (dr.ir. H.J.H. Brouwers, 053-4894056)  
Delft University of Technology (ir. B. Putters, 015-2784845)  
Province of Friesland (ing. D. Holwerda, 058-2925143)  
Province of Gelderland (ing. J.F. Krom, 026-3599921)  
Shell Research Ltd. (dr. J.E.A. Reinders, 44 151-3735035)

---

**Publisher**

CUR/NOBIS, Gouda

---

**Abstract**

Points of departure of the research are to convert the retention zone into a retardation zone and to extend the aerobic zone at the expense of the anaerobic zone by means of air sparging. The research has been subdivided into three clusters: zoning, oil and air sparging. The zoning cluster concerns the development of a number of methodologies to divide the soil into relevant zones. The methodologies developed are laid down in eleven protocols and consist of a drilling plan, fieldwork, and interpretation. The oil cluster focuses on the development of a model for the description of the behaviour of oil in a system of oil, water and air. The behaviour of oil is determined by the behaviour of its components. In the air sparging cluster existing process descriptions and models are used to prepare a general model for the quantification of imbibition and drainage, which will serve as a basis for design criteria. For the design criteria, a programme of requirements has been prepared.

---

**Keywords****Controlled terms:**

in situ, mathematical models, oil,  
parameters, zonation

**Uncontrolled terms:**

air sparging, characterization,  
design,  
fieldwork methods, protocols

---

**Project title**

Improvement of the position of in situ bioremediation by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory

---

**Projectmanagement**

'Oranjewoud' Consultants B.V.  
(ir. K.R. Weytingh, 06-53933848)

---

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



## VOORWOORD

Dit eindrapport beschrijft de resultaten van de eerste fase van het onderzoek "Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie" soms kortweg aangeduid met "imbibitie en drainage" of nog korter met "I & D". Het project is uitgevoerd onder subsidiëring van de stichting Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-situ Sanering (NOBIS).

Het onderzoek is opgesteld en uitgevoerd door Ingenieursbureau 'Oranjewoud' B.V., afdeling BWM; de Technische Universiteit Delft, faculteit der Civiele Techniek, vakgroep WMG; en de Universiteit Twente, faculteit der Chemische Technologie, vakgroepen IPP en CA om biologische in situ sanering van bodemverontreinigingen met olie door middel van persluchtinjectie mogelijk te maken. Tijdens de voortschrijding van het project is ook Shell Research Ltd. bij de uitvoer betrokken. Om de mogelijkheden van het onderzoek te vergroten en het draagvlak voor de resultaten ervan te verbreden, is een consortium gevormd met enkele zogenoemde eindgebruikers. Dit zijn Shell Nederland Verkoopmaatschappij B.V. als probleembezitter en de provincies Gelderland en Friesland als bevoegd gezag en probleembezitter.

Het rapport is de synthese van acht deelrapporten. Aan vrijwel ieder deelrapport (zeven in totaal) was een go-/no go-beslismoment gekoppeld, waarvoor de criteria van tevoren in overleg met NOBIS zijn vastgelegd in het basisprojectplan fase 1. Alle go-/no go-beslismomenten zijn positief beoordeeld, hetgeen tot een volledige uitvoering van het voorgestelde onderzoek heeft geleid. Niet alle onderzoeksresultaten zijn in dit rapport opgenomen. Veldwerkgegevens, rekenmodules enzovoorts, zijn bewust achterwege gelaten om het rapport niet onnodig dik te maken. Deze resultaten zijn vanzelfsprekend opvraagbaar bij de leden van het consortium.

september 1997





## INHOUD

		SAMENVATTING . . . . .	viii
		SUMMARY . . . . .	xvi
		NOTATIES . . . . .	xxiv
		BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN . . . . .	xxvii
Hoofdstuk	1	INLEIDING . . . . .	1
Hoofdstuk	2	CONCEPT . . . . .	3
	2.1	Imbibitie en drainage . . . . .	3
	2.2	Partitie . . . . .	4
	2.3	Bodemverontreiniging met olie . . . . .	5
	2.4	Biologische in situ sanering met perslucht . . . . .	7
Hoofdstuk	3	ONDERZOEK . . . . .	9
	3.1	Probleemdefinitie . . . . .	9
	3.2	Doelstellingen . . . . .	10
Hoofdstuk	4	ONDERZOEKSPROGRAMMA ZONERING . . . . .	11
	4.1	Algemeen . . . . .	11
	4.1.1	Doelstelling . . . . .	11
	4.1.2	Definitie en ontwikkeling van producten I en II . . . . .	12
	4.1.3	Programma van eisen en werkwijze . . . . .	12
	4.2	Geselecteerde technieken . . . . .	13
	4.2.1	Technieken behorende bij product IA . . . . .	14
	4.2.2	Technieken behorende bij product IB . . . . .	15
	4.2.3	Technieken behorende bij product IIA . . . . .	15
	4.2.4	Technieken behorende bij product IIB . . . . .	16
	4.3	Ontwikkelde protocollen . . . . .	17
	4.4	Uitgevoerde veldwerktechnieken per locatie . . . . .	17
	4.4.1	Proeflocaties . . . . .	17
	4.4.2	Locatie A . . . . .	19
	4.4.3	Locatie B . . . . .	19
	4.4.4	Locatie C . . . . .	19
	4.4.5	Locatie D . . . . .	20
	4.4.6	Locatie E . . . . .	20
	4.4.7	Locatie F . . . . .	21
	4.5	Resultaten van het onderzoeksprogramma zonering . . . . .	21
	4.5.1	Bespreking van de resultaten van de retentie- en retardatiezone . . . . .	22
	4.5.2	Bespreking van de resultaten van de aërobe en anaërobe zone . . . . .	25
	4.5.3	Bespreking van de resultaten van de mate en wijze van voorkomen van olie . . . . .	26

		4.5.4	Bespreking van de resultaten van de mate van anaërobie	28
		4.5.5	Algemene conclusies en aanbevelingen bij de protocollen	29
Hoofdstuk	5		OLIE	31
		5.1	Algemeen	31
		5.1.1	Concept	31
		5.1.2	Doelstelling	32
		5.1.3	Te realiseren producten van fase 1	32
		5.1.4	Programma van eisen	32
		5.1.5	Opzet	32
		5.2	Model voor mengselgedrag van olie	32
		5.2.1	Gedrag van olie in de bodem	32
		5.2.2	Gedrag van stoffen in een mengsel	34
		5.3	Karakterisering van olie	36
		5.3.1	Verschillen in de samenstelling van oliemengsels	36
		5.3.2	Eigenschappen van oliemengsels	38
		5.3.3	Karakterisering van oliemengsels	39
		5.3.4	Resumé	45
		5.3.5	Aanpassingen	46
		5.4	Toetsing van de karakterisering van benzine	47
		5.4.1	Opzet van het kolomexperiment	47
		5.4.2	Extractiemiddelcorrectie	49
		5.4.3	Uitspoelexperiment	50
		5.4.4	Uitdampexperiment	52
		5.5	Conclusies	55
Hoofdstuk	6		PERSLUCHT	57
		6.1	Algemeen	57
		6.1.1	Concept	57
		6.1.2	Doelstelling	58
		6.1.3	Te realiseren producten in fase 1	58
		6.1.4	Programma van eisen	58
		6.1.5	Opzet	58
		6.2	Ondersteuning van de procesbeschrijving uit experimenten en veldproeven	58
		6.3	Bestaande procesbeschrijvingen en modellen aangaande het proces van imbibitie en drainage	61
		6.3.1	Drainage van water door perslucht (A)	63
		6.3.2	Verplaatsing van het drainagefront (B)	64
		6.3.3	Ontsnapping van lucht uit bel (C)	66
		6.3.4	Imbibitie van de luchtbanen (D)	67
		6.3.5	Imbibitie van NAPL (E)	67
		6.3.6	Verplaatsing van het grensvlak water-LNAPL (F)	69
		6.3.7	Meerfasenstromingsmodel	73
		6.4	Beschrijving van imbibitie en drainage, een ruw model met kwantificeerbare parameters	75
		6.4.1	Inleiding	75
		6.4.2	Verdringingszone	76
		6.4.3	Stromingszone	80
		6.4.4	Synthese	81
		6.5	Voorstel voor de dimensioneringshandvatten	85
		6.5.1	Huidige ontwerpregels en ontwerphulpmiddelen	85
		6.5.2	Naar nieuwe ontwerpregels	86
		6.6	Conclusies	88
Hoofdstuk	7		PRODUCTEN EN CONCLUSIES	91
		7.1	Producten	91
		7.2	Conclusies	92
			LITERATUUR	93
Bijlage	A		PROTOCOLLEN ZONERING	
		A1	Protocol IA: Onderscheiden van de retentie- en retardatiezone	

- A1.1 Methodiek IA1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan
- A1.2 Methodiek IA2 - Uitvoeren van veldwerk
- A1.3 Methodiek IA3 - Interpretatie van gegevens
- A2 Protocol IB: Onderscheiden van de aërobe en de anaërobe zone
- A2.1 Methodiek IB1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan
- A2.2 Methodiek IB2 - Uitvoeren van veldwerk
- A2.3 Methodiek IB3 - Interpretatie van gegevens
- A3 Protocol IIA: Kwantificeren van de mate en wijze van het voorkomen van olie
- A3.1 Methodiek IIA1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan
- A3.2 Methodiek IIA2 - Uitvoeren van veldwerk
- A3.3 Methodiek IIA3 - Interpretatie van gegevens
- A4 Protocol IIB: Kwantificeren van de mate van anaërobie
- A4.1 Methodiek IIB1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan
- A4.2 Methodiek IIB2 - Uitvoeren van veldwerk
- A4.3 Methodiek IIB3 - Interpretatie van gegevens

- Bijlage B LOCATIE A
  - B1 Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden
  - B2 Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden
  - B3 Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden
  
- Bijlage C LOCATIE C
  - C1 Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden
  - C2 Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden
  - C3 Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden
  - C4 Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden
  
- Bijlage D LOCATIE D
  - D1 Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden
  - D2 Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden
  - D3 Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden
  
- Bijlage E LOCATIE E EN F
  - E1 Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden (locatie E)
  - E2 Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden (locatie F)

Bijlage	F	STOFEIGENSCHAPPEN VAN OLIECOMPONENTEN
Bijlage	G	RETENTIETIJDEN VAN OLIECOMPONENTEN
Bijlage	H	ONTWERP VAN DE KOLOM VOOR HET UITSPOEL- EN UITDAMPEXPERIMENT
	H1	Inleiding
	H2	Massabalansen
	H2.1	Gas-vloeistofkolom
	H2.2	Vloeistof-vloeistofkolom
	H3	Gasbellen en vloeistofdruppels
	H3.1	Gasbellen
	H3.2	Vloeistofdruppels
	H4	Vrijheidsgradenanalyse
	H4.1	Vrijheidsgradenanalyse van de gas-vloeistofkolom
	H4.2	Vrijheidsgradenanalyse van de vloeistof-vloeistofkolom
	H5	Procesberekeningen
	H5.1	Gas-vloeistofkolom
	H5.2	Vloeistof-vloeistofkolom
	H5.3	Conclusies
Bijlage	I	WIJZE VAN UITWERKEN VAN HET UITSPOELEXPERIMENT
Bijlage	J	WIJZE VAN UITWERKEN VAN HET UITDAMPEXPERIMENT
Bijlage	K	SIMULATIE VAN DE PERSLUCHTPTOEF TE BRUMMEN MET HET MODEL STOMP
	K1	Luchtverzadigingen
	K2	Stijghoogten
Bijlage	L	VERGELIJKING VAN DE STIJGHOOGTEVERANDERING VOLGENS DE SIMULATIE EN DE FORMULE MET DE WERKELIJKE STIJGHOOGTEVERANDERING VOOR DE PERSLUCHTPTOEF TE BRUMMEN

## SAMENVATTING

### **Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie**

Biologische in situ bodemsanering is een jong kennisgebied. Integratie van kennis uit aangrenzende vakgebieden heeft daardoor nauwelijks kunnen plaatshebben. In dit onderzoek, dat gericht is op biologische in situ sanering van met olie verontreinigde bodems met behulp van persluchtinjectie, wordt deze kennis uit aangrenzende vakgebieden zoveel mogelijk gebruikt en geïntegreerd in de aanpak van de problematiek.

Het belangrijkste concept hierbij, afkomstig uit de mijnbouwkunde, is "imbibitie en drainage", waarmee het gedrag van vloeistoffen in een poreus medium wordt beschreven. In de mijnbouwkunde wordt dit concept toegepast bij het ontwikkelen van opbrengstverhogende technieken voor oliewinning. In de bodemsanering vindt het een toepassing vanuit andere invalshoeken. Het gedrag van niet met water mengbare vloeistoffen (NAPL's) kan met imbibitie en drainage worden beschreven en verklaard. Het is dus van toepassing op de organische verontreinigingen in de bodem, wanneer deze als puur product aanwezig zijn. Dit geeft meteen het belang aan vanuit saneringsperspectief om een onderscheid te maken tussen puur productzone (retentiezone) en de zone met opgeloste componenten (retardatiezone). In de retentiezone spelen capillaire krachten en mengselgedrag de hoofdrol; in de retardatiezone is sorptie en oplosbaarheid maatgevend voor de sanering.

Het imbibitie- en drainageconcept is ook van toepassing op perslucht, die zich als een NAPL gedraagt. Dit ondersteunt het idee dat perslucht tevens kan worden gebruikt om puur product uit de verzadigde zone te verdringen.

Naast het imbibitie- en drainageconcept wordt in het onderzoek gebruik gemaakt van concepten en technieken uit de procestechnologie, microbiologie, geohydrologie en civiele technologie.

Het doel van het onderzoek is de biologische in situ saneringsvariant met persluchtinjectie tot een volwaardig saneringsalternatief te maken. Aandachtspunten daarin zijn het omvormen van de retentiezone in een retardatiezone en het vergroten van de aërobe zone ten koste van de anaërobe zone door middel van persluchtinjectie.

Het uitgangspunt van het onderzoek is dat de volgende ingrediënten aanwezig moeten zijn om een plan voor een biologische in situ sanering te kunnen uitvoeren:

1. inzicht in de ligging van de zones waarvan de kenmerken van belang zijn voor de bovengenoemde sanering (zoneringsconcept);
2. inzicht in het eindresultaat van de sanering en de milieuhygiënische risico's, tijdsduur en kosten die daarmee samenhangen (oliekarakterisatieconcept);
3. dimensioneringshandvatten om de omvorming van de retentiezone in een retardatiezone te bewerkstelligen en om de aërobe zone te vergroten ten koste van de anaërobe zone (persluchtconcept).

Producten van het onderzoek zijn dimensioneringshandvatten voor een biologische in situ sanering met perslucht, een methode om het (mengsel)gedrag van olie op moleculair niveau te beschrijven en (meet)methodieken voor zonerings. De producten komen tot stand in drie afzonderlijke clusters van onderzoek: zonerings, olie en perslucht.

## Zonering

Het onderzoek in het cluster zonering is gericht op:

- het ontwikkelen van (meet)methodieken om de bodem in relevante zones in te delen;
- het toetsen van de methodieken op nauwkeurigheid en betrouwbaarheid;
- het testen van de methodieken op uitvoerbaarheid in het veld;
- het vaststellen van de toepasbaarheid in de uitwerking van biologische in situ saneringsvarianten.

In de eerste fase van het cluster zonering zijn twee soorten protocollen ontwikkeld: protocollen voor methodieken die de grens tussen de retentie- en retardatiezone (IA), en de grens tussen de aërobe en anaërobe zone (IB) in de bodem vastleggen, en protocollen voor methodieken die de mate en wijze waarop olie in de bodem aanwezig is (IIA) en de mate van anaërobie (reducerend vermogen; IIB) kwantificeren. De protocollen zijn ontwikkeld voor verschillende veldwerktechnieken en zijn weergegeven in tabel I.

Tabel I. Procentuele afwijking tussen de duplosets van de afzonderlijke protocollen.

producten	locaties					
	A	B	C	D	E	F
rastergrootte (m)	6	n.v. t	6	6	8	6
<i>grens retentie/retardatiezone</i> <b>protocol IA</b>						
volumeververschil (%):						
- olie-op-water-test (IAa)	23	-	8	40	-	-
- olie-op-water-test + fieldkit (IAb)	21	-	0	16	-	-
- oliesonde (IAC)	-	-	19	-	26	3
<i>grens aërobe/anaërobe zone</i> <b>protocol IB</b>						
volumeververschil (%):						
- zuurstofelektrode (IBd)	9	-	11	7	-	-
- redoxelektrode (IBe)	19	-	97	1	-	-
<i>kwantificeren van de mate en wijze van voorkomen van olie</i> <b>protocol IIA</b>						
vrachtverschillen (%):						
- ster vracht (CA) (IIAf)	57	-	50	45	-	-
- ster vracht (FK) (IIAg)	16	-	30	4	-	-
- fieldkit vracht (IIAh)	45	-	6	4	-	-
- millivolt vracht (IIAi)	-	-	29	-	5	10

Ieder protocol bestaat uit de volgende onderdelen:

1. uitwerking van een meetnet tot een boorplan;
  2. veldwerk;
  3. interpretatie van de resultaten.
1. Het meetnet bestaat bij alle protocollen (met uitzondering van IIB) uit een raster, waarvan de rasterafstand afhankelijk is van de geschatte omvang van de verontreiniging. De dichtheid van het raster wordt bepaald door de empirisch afgeleide rasterindex. Bij een volledig reproduceerbare veldwerktechniek geeft deze index de afstand tussen de rasterpunten, waarbij de fout in de reproduceerbaarheid van het protocol ten hoogste 20 % bedraagt. De fout is dan een gevolg van fouten in het boorplan en/of de interpretatie.

2. Voor het veldwerk is gebruik gemaakt van bestaande instrumenten, die echter veelal in een andere context staan en afkomstig zijn uit andere vakgebieden. Voor dit onderzoek geselecteerde en ontwikkelde technieken zijn: olie-op-water-test, oliesondering (Hydrocarbon Probe en Fuel Fluorescence Detection Cone), zuurstofelektrode, redoxelektrode, chemische analyse, fieldkit-analyse, anaërobe bemonstering.
3. De resultaten zijn geïnterpreteerd met behulp van interpolatie. Voor de resultaten van de oliesondes, fieldkit en zuurstof- en redoxelektroden is geïnterpoleerd met de *inverse distance weighted* methode. De resultaten van de olie-op-water-test en de fieldkit zijn geïnterpoleerd met de differentiemethode. Na de interpolatie is de omhullende bepaald voor het volume retentiezone c.q. het volume aërobe zone. Aansluitend is de totaalvracht olie in de retentiezone bepaald. Voor de anaërobe zone is de mate van anaërobie bepaald door middel van het reducerend vermogen.

De protocollen zijn driemaal, verdeeld over zes locaties, onderzocht op uitvoerbaarheid en reproduceerbaarheid. Ter bepaling van de reproduceerbaarheid zijn de activiteiten in duplo uitgevoerd: twee boorplannen (set A en B) per techniek per locatie, beide met een eigen veldwerkkronde en een eigen interpretatie. Het verschil tussen volume c.q. vracht volgens set A en set B is maatgevend voor de reproduceerbaarheid van het protocol. Deze procentuele verschillen zijn weergegeven in tabel I.

De protocollen vertonen een betere reproduceerbaarheid naarmate een meer verfijnde interpolatiemethodiek is toegepast. De verfijnde methodiek lijkt echter gevoeliger voor de gekozen rasterindex.

#### Olie

De samenstelling van olie is veelal wisselend en onbekend. Het uitlooggedrag van pure olie naar de waterfase (overgang van retentie- naar retardatiezone) en naar de luchtfase (strippen) verschilt per olieproduct en wordt bepaald door de eigenschappen van de componenten in het mengsel. Dit is maatgevend voor de saneringsduur en het saneringsresultaat. Tot nu toe wordt het uitlooggedrag van olie voorspeld door de olie stoffeigenschappen toe te kennen van bepaalde zogenoemde maatgevende componenten. Hiermee wordt de werkelijkheid echter geweld aan gedaan en worden saneringsresultaten verkeerd ingeschat of geïnterpreteerd.

In dit cluster is een model opgezet dat het mengselgedrag van olie in een systeem van olie, water en lucht voorspelt op basis van de stoffeigenschappen van de afzonderlijke componenten waaruit de olie is samengesteld. De stoffeigenschappen, die als invoer voor het model dienen, kunnen worden afgeleid uit een gaschromatografische analyse van de betreffende olie. Deze relatie is tenslotte getest in scheitrechterexperimenten.

Het model gaat uit van water dat langs een olielichaam stroomt. Tussen de olie en het water is sprake van een grenslaag waarbinnen de olieconcentratie afneemt tot de concentratie in de waterfase. In een systeem waar ook nog lucht aanwezig is, kan de in het water opgeloste olie ook nog overgaan in de dampfase.

De concentratie van component  $i$  aan de oliezijde van de grenslaag wordt bepaald door het product van de massafractie van die component in het mengsel en de oplosbaarheid:

$$C_i^s = x_{i,o} \cdot S_i \quad (I)$$

De concentratie in de luchtfase wordt berekend uit:

$$C_{i,a} = \frac{C_{i,w}}{S_i} \frac{P_i^v}{P_{tot}} M_i \frac{22,4}{1000} \quad (II)$$

en de verdelingscoëfficiënt over de lucht- en waterfase als:

$$K_{Hi} = \frac{C_{i,a}}{C_{i,w}} = \frac{1}{S_i} \frac{P_i^v}{P_{tot}} M_i \frac{22,4}{1000} \quad (III)$$

Het model relateert de oplosbaarheids- en vervluchtigingseigenschappen van de oliecomponenten in het mengsel ( $C_i^S$  en  $K_{Hi}$ ) aan stoffeigenschappen van de pure componenten ( $S_i$ ,  $P_i^y$  en  $M_i$ ).

Een gaschromatogram geeft de massaverdeling van een mengsel over de retentietijd. De retentietijd is gerelateerd aan het kookpunt. De relatie tussen het kookpunt enerzijds en de verzadigde dampspanning en wateroplosbaarheid anderzijds, is weergegeven in figuur I.

Fig. Ia. Correlatie tussen de verzadigde dampspanning van benzinecomponenten en hun kookpunt.

Fig. Ib. Correlatie tussen de wateroplosbaarheid van benzinecomponenten en hun kookpunt.

Via deze relatie wordt een relatie gelegd met de retentietijd ( $T_{r,i}$ ). De verzadigde dampspanning is eenduidig gerelateerd aan de retentietijd, maar moet wel voor elke gc-kolom apart worden vastgesteld. Voor de HET-5-kolom wordt de relatie gegeven door:

$$\log P_i^y = 10,130 - 1,129 \cdot T_{r,i}$$

(IV)



Voor de CP-Sil-5CB-kolom wordt de relatie gegeven door:

$$\log P_i^y = 5,743 - 0,205 \cdot T_{r,i} \quad \text{(V)}$$

De wateroplosbaarheid is niet eenduidig te relateren aan de retentietijd. Er bestaat wel een relatie per stofgroep. Een aangepaste procedure om de wateroplosbaarheid vast te stellen gaat uit van een systeem waarin olie in evenwicht is met water. Na scheiding van de olie-waterfase wordt van beide een gc-analyse gemaakt, waaruit de concentratie van de componenten in de waterfase en de massafractie in de oliefase kan worden afgeleid. Hierna wordt met behulp van formule (I) de wateroplosbaarheid van de afzonderlijke componenten vastgesteld.

Ook het molecuulgewicht van een component kan via de retentietijd worden geschat met de empirisch bepaalde relatie:

$$M_i = 67,11 + 0,1865 \cdot T_{r,i}^2 \quad \text{(VI)}$$

Met een uitspoelexperiment is de relatie, waarmee de wateroplosbaarheid wordt geschat, getoetst. Volgens de resultaten van dit experiment voldoet de relatie net aan het beoordelingscriterium: de berekende concentraties overschatten de gemeten concentraties met gemiddeld 20 %.

Toetsing van de relatie voor de verzadigde dampspanning heeft plaatsgehad met een uitdampexperiment. De relatie blijkt niet nauwkeurig. Het werkelijke verband tussen verzadigde dampspanning en retentietijd ligt structureel lager dan de gevonden relatie. Doordat de gc-analyse begint met een temperatuur van 40 °C, worden componenten met een lager kookpunt niet gescheiden op basis van hun verschil in kookpunt, maar op basis van hun verschil in sorptie-eigenschappen aan de betreffende kolom. Hiervoor hoeft geen relatie te bestaan met de verzadigde dampspanning.

Bepaling van de verzadigde dampspanning via gc-analyse van een lucht-oliesysteem in evenwicht geeft een overschatting van de gemeten concentraties van 14 %. Dit is een aangepaste procedure overeenkomstig de bepaling van de wateroplosbaarheid, die wel aan het beoordelingscriterium (maximale fout 20 %) voldoet.

#### *Perslucht*

Met persluchtinjectie onder de grondwaterspiegel wordt bereikt dat het zuurstofgehalte van het grondwater wordt verhoogd (stimulatie biodegradatie) en dat vluchtige verontreinigingen worden gestript. Omdat lucht en olie beide non-wetting zijn ten opzichte van water, en dus beide bij voorkeur via de grotere poriën in een verzadigd poreus medium stromen, ontstaat een nieuwe potentiële toepassing van perslucht: verdringing van pure olie door lucht naar de grondwaterspiegel.

Om de drie effecten te kunnen kwantificeren, moet het gedrag van perslucht kwantitatief worden beschreven. Het conceptuele model van perslucht bestaat uit (zie fig. II):

- vorming van gebieden met hoge luchtverzadigingen rond de injectielans en onder minder goed doorlatende zones of bodemlagen;
- drainage van water; achter het drainagefront groeit een onverzadigde zone;
- ontstaan van bellenbanen; stabiele kanalen van grote poriën die afwisselend gevuld zijn met lucht en water (hierdoor ontstaan bellen).

Dit conceptuele model wordt ondersteund door waarnemingen bij veld- en laboratoriumexperimenten met perslucht.

Fig. II. Schematisatie: overgangs- en evenwichtssituatie bij persluchtinjectie.

In dit cluster is gezocht naar wiskundige beschrijvingen van het conceptuele model, om zelf hiervan grove handvatten voor de primaire dimenisonering van een persluchtsysteem af te leiden. Bij gebrek hieraan is via modellen, die in beginsel voor andere processen zijn opgezet, een grof model ontwikkeld dat het conceptuele model beschrijft. Een analyse van de parameters in dit model leidt tenslotte tot een programma van eisen voor dimensioneringshandvatten.

Het meerfasenstromingsmodel beschrijft het gedrag van twee of meer fasen (i.c. water, lucht en olie) in een poreus medium. Imbibitie en drainage worden in de vorm van een aantal samenhangende relaties beschreven op porieniveau, waarna de beschrijving wordt "opgeschaald". Het gevolg is dat de grote invloed van de poriegrootteverdeling weinig plaats krijgt in dit model en dat het niet past op het conceptueel model.

Het is bovendien niet mogelijk om met dit model op basis van enkele bodemparameters snel een idee te krijgen omtrent bijvoorbeeld het invloedsgebied van een persluchtlan.

Sterke vereenvoudiging van het meerfasenmodel, waarbij de luchtophoping rond de injectielans als randvoorwaarde wordt opgelegd, levert een formule waarmee de maximale invloedsstraal van een persluchtlan kan worden afgeschat:

$$R_b = \sqrt{\frac{8\mu D_{inj} Q_{inj}}{\pi r_0 H_v P}} \quad (VII)$$

De verplaatsing van het drainagefront wordt via eenvoudige aannamen voor de horizontale luchtverplaatsing en het luchtdebiet, dat via de bellenbanen stroomt, bepaald met:

$$r_b^2 = R_b^2 \left( 1 - e^{-\frac{q_v}{\epsilon H_v} t} \right) \quad (VIII)$$

Met behulp van een model voor grondwaterstroming bij kunstmatige infiltratie wordt de drukhoogteverandering tijdens persluchtinjectie beschreven:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Q_{inj}}{2\pi kH_v} \left\{ e^{-\frac{q_v}{\epsilon H_v} t} \cdot \frac{1}{t} e^{-\frac{kH_v}{\lambda^2 S} t - \frac{Sr^2}{4kH_v t}} \right\} \quad (IX)$$

De beschrijving van luchtkanalen vanuit de luchtophoping rond het injectiepunt is gebaseerd op het drukevenwicht bij de vorming van een luchtbel in een poreus medium. De druk die de lucht moet hebben om een porie te doorstromen, wordt bepaald door de korreldruk, de waterdruk ter plaatse, de kinetische druk en de capillaire druk van de porie. De straal van de kleinste porie die zal worden doorstroomd, wordt bepaald uit:

$$\frac{2\sigma}{r_{krit}} = p_a - \rho_w gh - \rho_s gh \cdot \tan^2 \left\{ 45 - \frac{\phi}{2} \right\} - p_a \left\{ 1 + \frac{k-1}{2} \frac{(q_v/\delta \epsilon)}{c^2} \right\} \quad (X)$$

Bij bekende poriegrootteverdeling kan dan de gemiddelde afstand tussen bellenbanen worden geschat. Deze afstand is van belang voor de mate waarin zuurstofoverdracht kan plaatshebben. Of verdringing van olie door lucht plaatsheeft lijkt ook afhankelijk van de poriegrootteverdeling. Uitgaande van een "keuze" tussen een porie gevuld met water en een porie gevuld met olie, zal de lucht eerder water verdringen als deze porie een straal heeft die voldoet aan:

$$r > r_t \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \quad (XI)$$

De waarde van dit model voor het samenstellen van dimensioneringshandvatten ligt hierin, dat alle parameters kwantificeerbaar zijn binnen regulier bodemonderzoek. De bruikbaarheid van het model wordt vergroot, wanneer de parameters uit het model worden herleid via metingen bij een persluchtproef in het veld. Vervolgens kan dan het persluchtregime worden bijgesteld door met hetzelfde model te bepalen welk regime de gewenste verandering levert.

Uit het onderzoek is gebleken dat bruikbare, eenvoudig te hanteren dimensioneringshandvatten zullen bestaan uit:

1. overdracht van kennis over het gedrag van perslucht, zodat de gewenste informatie kan worden bepaald;
2. protollen voor een persluchtproef (gewenste informatie koppelen aan de juiste uitvoer van de daarvoor benodigde proef en de daarbij behorende metingen van effecten van het persluchtproces);
3. protocollen voor de vertaling van de verkregen meetresultaten naar de gewenste informatie (het toepassen van de tools).

### Synthese

In de eerste fase van het onderzoek zijn activiteiten verricht binnen drie afzonderlijke clusters. In het cluster zonering zijn meetmethodieken ontwikkeld en getest. Getoetst werd op uitvoerbaarheid en reproduceerbaarheid van de methodieken. De methodieken zijn vastgelegd in voorlopige protocollen. Met de methodieken kunnen zones worden onderscheiden die van belang zijn voor een in situ sanering met persluchtinjectie: aëroob/anaëroob en retentie/retardatie.

Een effect van persluchtinjectie is zowel het strippen van de pure olie uit de retentiezona, als het veroorzaken van turbulente grondwaterstroming op porieniveau, waardoor pure olie in oplossing gaat. In het cluster olie is een model ontwikkeld dat de oplosbaarheid en vervluchtiging van de afzonderlijke oliecomponenten in het mengsel voorspelt. Daar de samenstelling van een oliemengsel meestal niet op voorhand bekend is, is een methode ontwikkeld om de oplosbaarheid en vervluchtiging met behulp van een gaschromatografische analyse te bepalen.

Met persluchtinjectie wordt tevens de verhoging van het zuurstofgehalte van het grondwater beoogd ter stimulering van de biodegradatie. Door voorafgaande zonering wordt duidelijk op welke plaatsen luchttoevoer noodzakelijk is. In het cluster perslucht is een grof model opgesteld, waarmee inzicht wordt verkregen hoe de lucht zich verplaatst in de bodem en via welke parameters dit proces zal moeten worden gestuurd. Eventuele verdringing van pure olie door perslucht kan tenslotte worden gekwantificeerd door het inzicht in het gedrag van perslucht te combineren met het mengselgedrag van olie. Daadwerkelijke integratie van de onderzoeksresultaten van de afzonderlijke clusters heeft plaats in de laatste fase van het onderzoek.

De samenhang van de producten van de afzonderlijke clusters is weergegeven in figuur III.

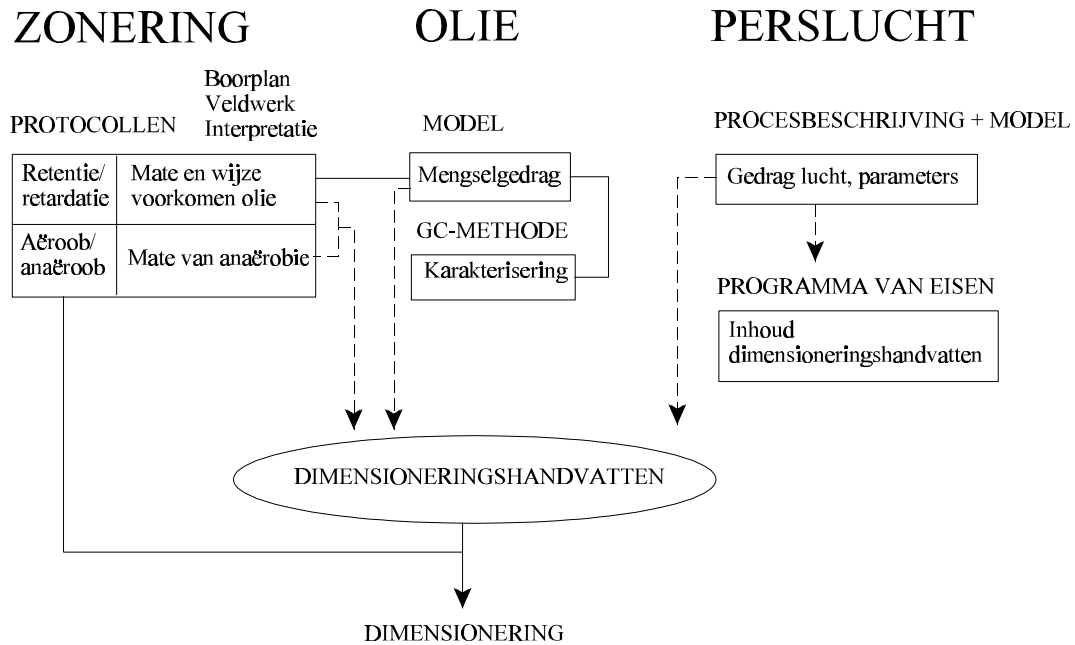


Fig. III. Samenhang van de producten van de afzonderlijke clusters.

## SUMMARY

### **Improvement of the position of in situ bioremediation by adding the concept of imbibition and drainage to existing theory**

Biological in situ soil remediation is only shortly studied. Knowledge of other science fields has hardly been integrated. In this research concerning biological in situ remediation of oil polluted sites by means of air sparging, knowledge of other science fields is used and integrated. The main concept originates from mining: imbibition and drainage. With this concept the movement of fluids in a porous medium is described. In mining, this concept is applied for enhanced oil recovery. In soil remediation, application leads to new points of view.

Behaviour of non-aqueous phase liquids is described and explained by imbibition and drainage. So, pure oil products in soil behave according to imbibition and drainage. This indicates the importance (from the remediation point of view) of distinction of zones with pure product (retention zone) and zones with dissolved and sorbed product (retardation zone). In the retention zone, capillary forces and mixture's behaviour play an important role; in the retardation zone, sorption and solubility are important processes for remediation.

The concept of imbibition and drainage is also applicable for sparged air, that behaves as a NAPL. This supports the idea that air sparging may effect displacement of pure oil from the saturated zone.

Not only the concept of imbibition and drainage is used, but also concepts and techniques from process technology, microbiology, geohydrology and civil technology.

Objective of the research is to achieve that the biological in situ remediation alternative with air sparging will be considered as a valuable remediation alternative. Special attention will be given to conversion of the retention zone into a retardation zone and enlargement of the aerobic zone at the expense of the anaerobic zone by means of air sparging.

Point of departure of the research is the necessity of the following ingredients for the design of a plan for biological in situ remediation:

1. insight into the position of the zones of which the characteristics are of importance for the aforementioned remediation (zoning concept);
2. insight into the final result of the remediation and the environmental risks, duration and costs involved (oil characterization concept);
3. design criteria to realize the conversion of the retention zone into a retardation zone and of an anaerobic zone into an aerobic zone (air sparging concept).

The research will result in the following products: design criteria for a biological in situ remediation with air sparging, a method to describe the (mixing) behaviour of oil at molecular level and (measuring) methodologies for zoning. The products will be brought about in three separate clusters: air sparging, oil and zoning.

#### *Zoning*

The investigation within the zoning cluster aims at:

- the development of (measuring) methodologies to divide the soil into relevant zones;
- testing the accuracy and reliability of the methodologies;
- determining the applicability of the methodologies in the elaboration of biological in situ remediation alternatives.

Two types of protocols have been developed in the first phase of the zoning cluster: protocols for methodologies to determine the boundary line between retention and retardation zone (IA) and the boundary line between the aerobic and anaerobic zone (IB) in the soil, and protocols for methodologies to quantify the extent to which and the phase in which the oil is occurring in the soil (IIA) and the degree of anaerobity (reducing capacity = IIB). The protocols have been developed for different fieldwork techniques and are mentioned in Table I.

Table I. Deviation (%) between duplicate sets of individual protocols.

products	locations					
	A	B	C	D	E	F
grid size (m)	6	n.v. t	6	6	8	6
<i>boundary retention/retardation zone</i> <b>protocol IA</b>						
difference in volume (%):						
- oil on water test (IAa)	23	-	8	40	-	-
- oil on water test + fieldkit (IAb)	21	-	0	16	-	-
- oil detection cone (IAC)	-	-	19	-	26	3
<i>boundary aerobe/anaerobe zone</i> <b>protocol IB</b>						
difference in volume (%):						
- oxygen electrode (IBd)	9	-	11	7	-	-
- redox electrode (IBe)	19	-	97	1	-	-
<i>quantification extent and phase in which the oil occurs</i> <b>protocol IIA</b>						
differences in load (%):						
- star load (CA) (IIAf)	57	-	50	45	-	-
- star load (FK) (IIAg)	16	-	30	4	-	-
- fieldkit load (IIAh)	45	-	6	4	-	-
- milliVolt load (IIAi)	-	-	29	-	5	10

Each protocol comprises three parts:

1. elaboration of a measuring grid into a drilling plan;
  2. fieldwork;
  3. interpretation of results.
1. The size of the measuring grid for all protocols (except IIB) depends on the estimated extent of the contamination. The density of the grid is determined by the empirically derived grid index. This index gives the distance between the grid points at which the error in reproducibility of the protocol is at most 20 %. The reproducibility of the fieldwork techniques is in that case assumed to be 100 %, so that the error follows from errors in measuring grid or interpretation.
  2. Fieldwork is carried out with existing instruments, that are often used in a different context and may originate from other disciplines. Selected and developed techniques are: oil on water test, oil probe (Hydrocarbon Probe, Fuel Fluorescence Detection Cone), oxygen probe, redox probe, chemical analysis, fieldkit analysis, anaerobe sampling.
  3. The results have been interpreted by means of interpolation. The results of the oil detection cones, fieldkit and oxygen and redox electrodes have been interpolated by means of the inverse distance weighted method. The results of the oil on water test and the fieldkit were interpolated by means of the differentiated method. After interpolation the contour line was determined for the retention zone volume c.q. the aerobe zone volume. In a next step the total load of oil in the retention zone was determined. For the anaerobe zone the degree of anaerobity was determined by means of the reducing capacity.

The protocols were tested three times (divided over six locations) on applicability and reproducibility. All techniques were carried out twice: two drilling plans (set A and B) per technique per location, both sets with separated fieldwork and interpretation. Deviation between the volume c.q. the load determined with set A and set B indicates the reproducibility. Deviations are shown in Table I.

The protocols show that the reproducibility increases, as a more refined interpolation methodology is applied. However, the refined methodology seems more sensitive to the grid index chosen.

### *Oil*

Often the composition of oil is variable and not known. Dissolution and volatilization of pure oil is different for every oil product and is determined by characteristics of the mixture's components. This behaviour determines time expense and results of soil remediation. Until now, the behaviour of oil was predicted by modeling oil with characteristics of some indicator components. This is not reality, and remediation results may be wrongly interpreted.

In this cluster a model has been developed which predicts the mixture's behaviour of oil components in a system of oil, water and air, based upon characteristics of the individual components. The substance characteristics serving as input for the model can be derived from a gaschromatographical analysis of the oil in question. This relation has been tested by means of experiments with separating funnels.

The model departs from water flowing along an oil body. Between the oil and the water a separating layer occurs within which the concentration of oil is decreasing up to the concentration in the water phase. In a system where also air is present, the oil solved in water may also turn into the vapour phase.

The concentration of component *i* at the oil side of the separating layer is determined by the products of the mass fraction of this component in the mixture and the solubility:

$$C_i^s = x_{i,o} \cdot S_i \quad (I)$$

The concentration in the air phase is calculated as follows:

$$C_{i,a} = \frac{C_{i,w}}{S_i} \frac{P_i^y}{P_{tot}} M_i \frac{22.4}{1000} \quad (II)$$

and the distribution coefficient over the air and water phase:

$$K_{Hi} = \frac{C_{i,a}}{C_{i,w}} = \frac{1}{S_i} \frac{P_i^v}{P_{tot}} M_i \frac{22.4}{1000} \quad (III)$$

The model relates the solubility and evaporation characteristics of the oil components in the mixture ( $C_i^s$  and  $K_{Hi}$ ) to substance characteristics of the pure components ( $S_i$ ,  $P_i^v$  and  $M_i$ ).

By means of a gas chromatogram the mass division of a mixture over the retention time is obtained. The retention time is related to the boiling point. The relation between the boiling point on the one hand and the saturated vapour pressure and water solubility on the other hand is shown in figure I.

boiling point (°C)

Fig. Ia. Correlation between saturated vapour pressure of petrol components and their boiling point.

boiling point (°C)

Fig. Ib. Correlation between water solubility of petrol components and their boiling point.

By means of this relation a relation is made with the retention time ( $T_{r,i}$ ). The saturated vapour pressure is unequivocally related to the retention time, but has to be determined separately for each of the gc-columns. For the HET-5-column the relation is presented as follows:

$$\log P_i^v = 10.130 - 1.129 \cdot T_{r,i} \quad (IV)$$

and for the CP-Sil-5CB-column:

$$\log P_i^v = 5.743 - 0.205 \cdot T_{r,i} \quad (V)$$

The solubility in water cannot be unequivocally related to the retention time. However, there is a relation per group of substances. An adjusted procedure to determine the solubility in water departs from a system in which oil is in equilibrium with water. After separating the oil and water phase a gc-analysis is made of both phases from which the concentration of the components in the water phase and the mass fraction in the oil phase can be derived. In a next step the solubility in water of the separate components is determined by means of formula (I).



The molecular weight of a component can be estimated by the empirically determined relation:

$$M_i = 67.11 + 0.1865 \cdot T_{r,i}^2$$

(VI)

The relation with which the solubility in water is estimated has been checked by means of an extraction experiment. According to the results of this experiment the relation just meets the evaluation criterion: the concentrations calculated overestimate the concentrations measured with 20 % on average.

Checking of the relation for the saturated vapour pressure took place by means of an evaporation experiment. The relation turned out to be inaccurate. The actual relation between saturated vapour pressure and retention time is structurally lower than the relation calculated. Since the gc-analysis starts with a temperature of 40 °C, the components with a lower boiling point are not separated on the basis of the difference in boiling point, but on the basis of the difference in sorption-characteristics to the column in question. For this a relation with the saturated vapour pressure is not necessary.

Determination of the saturated vapour pressure by means of gc-analysis of an oil-water system in equilibrium gives an overestimate of 14 % of the concentrations measured. This concerns an adjusted procedure which is in accordance with the determination of the solubility in water and does meet the evaluation criterion (maximum error 20 %).

#### *Air sparging*

By the injection of compressed air (air sparging) below the water table the oxygen content of the groundwater is raised (stimulation of biodegradation) and volatile contaminants are stripped. Since air and oil are both non-wetting in relation to water, and as a result preferably flow through the larger pores in a saturated porous medium, another potential application of air sparging can be considered: displacement of pure oil through air to the water table.

To quantify the three effects, a quantitative description has to be given of the behaviour of compressed air. The conceptual model of air sparging consists of (see fig. II):

- development of areas with saturated air around the injection tube and below less permeable zones or soil layers;
- drainage of water; behind the drainage front an unsaturated zone is being formed;
- development of bubble channels; stable channels of large pores alternately filled with air and water (thus bubbles are being formed).

This conceptual model is supported by observations during field and laboratory experiments with compressed air.

In this cluster mathematical descriptions of the conceptual model are looked for, from which general criteria for the primary design of a compressed air system can be derived. For lack of such mathematical descriptions, a general model describing the conceptual model has been developed based on models developed for other processes in principle. Finally, an analysis of the parameters in this model results in a programme of requirements for design criteria.

The multi-phase flow model describes the behaviour of two or more phases (i.c. water, air and oil) in a porous medium. Imbibition and drainage are described at pore-level by way of mass balance equations, transport equations, and constitutive relationships. The description is then scaled up to a porous medium. The result is that the large influence of the pore size distribution gets little place in this model, and does not fit the conceptual model. Besides, this model does not allow for a quick review of the area of influence of a sparging tube for instance based on a number of soil parameters.

Fig. II. Transient state and steady state is case of air sparging.

A strong simplification of the multi-phase model, in which the accumulation of air around the injection tube is a precondition, results in a formula by means of which the maximum range of influence of an injection tube can be estimated:

$$R_b = \sqrt{\frac{8\mu D_{inj} Q_{inj}}{\pi r_0 H_v P}} \quad (VII)$$

The displacement of the drainage front is determined by simple assumptions for the horizontal displacement of air and the air rate flowing through the bubble channels:

$$r_b^2 = R_b^2 \left( 1 - e^{-\frac{q_v}{\varepsilon H_v} t} \right) \quad (VIII)$$

By means of a model for the groundwater flow in case of artificial infiltration the change in the pressure head during the injection of compressed air is calculated:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Q_{inj}}{2\pi kH_v} \left\{ e^{-\frac{q_v}{\varepsilon H_v} t} \cdot \frac{1}{t} e^{-\frac{kH_v}{\lambda^2 S} t - \frac{sr^2}{4kH_v t}} \right\} \quad (IX)$$

The description of air channels from the air accumulation around the injection point is based on the pressure equilibrium during the development of an air bubble in a porous medium. The air pressure required for air flow through a pore is determined by grain pressure, water pressure, kinetic pressure and capillary pressure of the pore.

The radius of the smallest pore to be run through is determined by:

$$\frac{2\sigma}{r_{\text{krit}}} = p_a - \rho_w gh - \rho_s gh \cdot \tan^2 \left\{ 45 - \frac{\phi}{2} \right\} - p_a \left\{ 1 + \frac{k-1}{2} \frac{(q_v/\delta \epsilon)}{c^2} \right\} \quad (\text{X})$$

Based on the pore size distribution given the average distance between bubble channels can be estimated. This distance is of importance for the degree in which the transfer of oxygen can take place. Whether displacement of oil by air takes place or not also seems to depend on the pore size distribution. Based on a "choice" between a pore filled with water and a pore filled with oil, air will rather flow through the water-filled pore, when its radius satisfies:

$$r > r_t \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \quad (\text{XI})$$

The importance of this model for the formulation of design criteria lies in the fact that all parameters can be quantified within a regular soil investigation. The usefulness of the model can be increased when the parameters in the model are simplified by means of measurements during an air sparging pilot test. In a next step the sparged air regime can be adjusted using the same model to determine which regime results in the desired change. The results of the investigation show that useful, simple design criteria will consist of:

1. transfer of knowledge of the behaviour of compressed air so that can be determined what information is required;
2. protocols for an air sparging pilot test (link desired information to output of the sparging test, required measurements for monitoring the sparging process);
3. protocols for the translation of the measuring results obtained into the required information (implementation of the tools).

#### *Integration*

In the first phase of the research programme activities have been carried out within three separate clusters. In the zoning cluster measuring methodologies were developed and tested. The feasibility and reproducibility of the methodologies were tested. Provisional protocols for these methodologies were carried out. The methodologies serve to distinguish zones that are of importance for an in situ remediation by the injection of compressed air: aerobic/anaerobic and retention/retardation.

An effect of air sparging is the stripping of pure oil from the retention zone, or the solution in groundwater flowing by. In the oil cluster a model has been developed to predict the solubility and evaporation of the separate oil components in the mixture. Since in most cases the composition of an oil mixture is not known beforehand, a method has been developed to determine the solubility and evaporation by means of gaschromatographical analysis.

Another objective of the injection of compressed air is to increase the oxygen content of the groundwater to stimulate biodegradation. By dividing the area into zones it becomes clear at which places supply of air is necessary. In the air sparging cluster a general model has been developed to gain insight into the way air is moving in the soil, and by which parameters this process is being influenced. Finally, the replacement of pure oil by means of air sparging can be quantified by combining the insight into sparged air behaviour with the insight into oil mixture behaviour.

The practical integration of the results of the separate clusters will take place in the final phase of the investigation.

The connection between the separate clusters is shown in figure III.

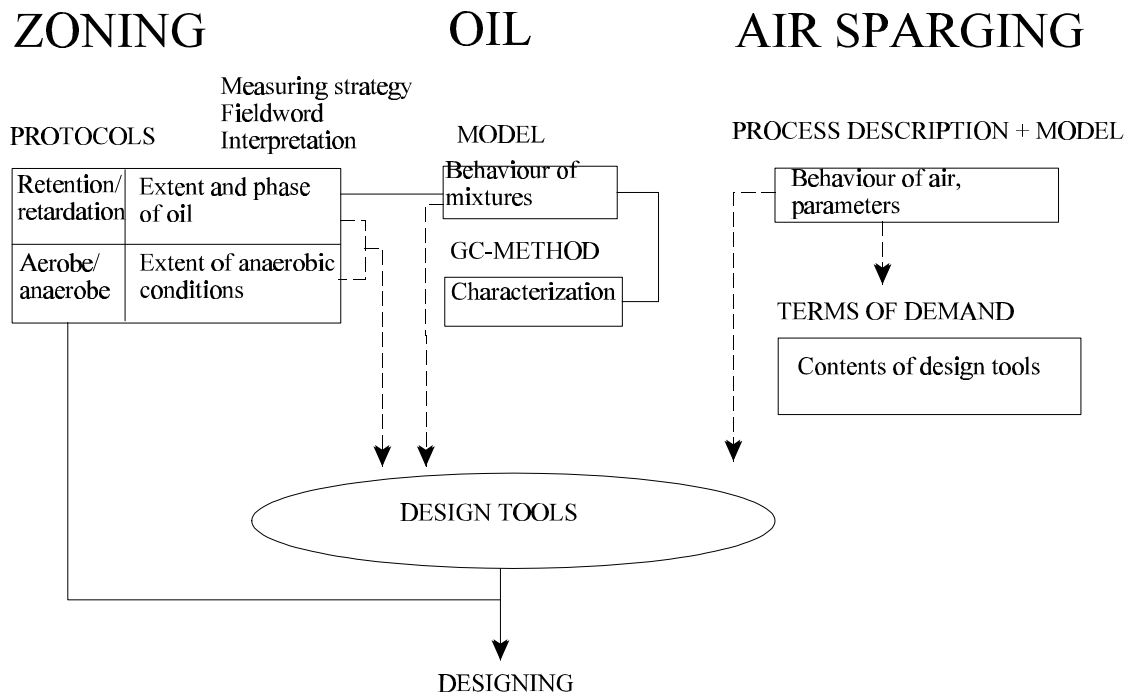


Fig. III. Connection between the separate clusters.

## NOTATIES

### Olie

$a_{ow}$	specifiek oppervlak van de grenslaag tussen de oliefase en de waterfase	
	per eenheid van bodemvolume	$m^2/m^3$
$C_i^S$	concentratie in de waterfase aan de oliezijde van de grenslaag	$g\ m^{-3}$
$C_{i,a}$	concentratie in de luchtfase	$g\ m^{-3}$
$C_{i,w}$	(bulk)concentratie in de waterfase	$g\ m^{-3}$
$f_i^0$	fugaciteit van component $i$ in de referentietoestand	Pa
$f_{iF}$	fugaciteit van component $i$ in fase F	Pa
$f_{i,o}$	fugaciteit van component $i$ in de oliefase	Pa
$f_{i,w}$	fugaciteit van component $i$ in de waterfase	Pa
$J_{ow}$	stofoverdrachtsflux	$mg\ m^{-2}\ s^{-1}$
$K_{Hi}$	lucht-watervedelingscoëfficiënt	$g\ m^{-3}/g\ m^{-3}$
$k_f$	stofoverdrachtscoëfficiënt	$m\ s^{-1}$
$M_i$	moleculgewicht van component $i$	$g/mol$
$M_w$	moleculgewicht van water	$g/mol$
$P_i^v$	verzadigde dampspanning van component $i$	Pa
$P_{tot}$	totale dampdruk in de luchtfase	Pa
$Q_a$	afvoer via de luchtfase	$g\ m^{-3}\ s^{-1}$
$q_a$	stroomsnelheid van de luchtfase in de poriën	$m\ s^{-1}$
$q_w$	Darcy-stroomsnelheid van water	$m\ s^{-1}$
$R$	gasconstante (= $8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$S_i$	wateroplosbaarheid van component $i$	$g\ m^{-3}$
$T$	temperatuur	K
$T_{r,i}$	retentietijd van component $i$	minuten
$t$	tijd	s
$V_a^*$	molair volume van lucht	$m^3\ mol^{-1}$
$V_w^*$	molair volume van water	$m^3\ mol^{-1}$
$X_{iF}$	molfractie van component $i$ in fase F	mol/mol
$x_{i,a}$	molfractie van component $i$ in de luchtfase	mol/mol
$x_{i,o}$	molfractie van component $i$ in de oliefase	mol/mol
$x_{i,w}$	molfractie van component $i$ in de waterfase	mol/mol
$\gamma_{iF}$	activiteitscoëfficiënt van component $i$ in fase F	-
$\gamma_{i,a}$	activiteitscoëfficiënt van component $i$ in de luchtfase	-
$\gamma_{i,o}$	activiteitscoëfficiënt van component $i$ in de oliefase	-
$\gamma_{i,w}$	activiteitscoëfficiënt van component $i$ in de waterfase	-
$2_w$	watergevuld porievolume	$m^3/m^3$
$D_w$	soortelijke massa van water	$g\ m^{-3}$

### Perslucht

$A$	dwarsdoorsnede	$m^2$
$c$	hydraulische weerstand	d
$D_{inj}$	injectiediepte	m
$g$	gravitatie	$m/s^2$
$H$	filterhoogte (= hoogte verdringingszone)	m
$H_1$	waterhoogte boven het zandbed	m
$H_1$	waterhoogte boven het injectiefilter (= hoogte stromingszone)	m
$h$	waterhoogte vanaf het referentievlak	m
$h_0$	oorspronkelijke waterhoogte vanaf het referentievlak	m
$k$	doorlatendheid	m/d
$k(S)$	doorlatendheid afhankelijk van de verzadiging	m/d
$L_{v,max}^{ov}$	maximale druppellengte in de onverzadigde zone	m
$L_{v,max}^{vz}$	maximale druppellengte in de verzadigde zone	m
$n$	porositeit	-
$P_{inj}$	injectiedruk	Pa
$p_c$	capillaire druk	Pa
$Q_{inj}$	luchtdebiet	$m^3/u$
$Q_v$	verticaal debiet	$m^3/u$
$q_h$	horizontaal debiet per $m^1$	$m^2/s$

$q_t$	totaaldebiet per m <sup>1</sup>	m <sup>2</sup> /s
$q_v$	verticaal debiet (verliesterm) per m <sup>1</sup>	m <sup>2</sup> /s
$R_b$	maximale invloedsstraal van de pli-lans	m
$r$	coördinaat in de radiale richting	-
$r$	poriestraal, c.q. korrelstraal	m
$r_g$	maximale poriestraal	m
$r_{krit}$	kritische poriestraal	m
$r_t$	minimale poriestraal	m
$r_0$	straal van de pli-put	m
$t$	tijd	s
$x$	afstand tot het injectiepunt	m
$S$	verzadiging	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$S_{ar}$	relatieve luchtverzadiging	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$S_{or}$	relatieve olieverzadiging	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$S_{wr}$	relatieve waterverzadiging	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$S_0$	initiële verzadiging	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$s_i$	drawdown van de drukhoogte van fase $i$	m
$z$	coördinaat in de z-richting	m
$*$	percentage poriën met een straal $r_*$	-
$\rho$	porositeit	-
$\theta$	bodemvochtgehalte	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$D$	dichtheid	kg/m <sup>3</sup>
$F$	oppervlaktespanning	Pa.m
$F_{oa}$	grensvlakspanning olie-lucht	Pa.m
$F_{ow}$	grensvlakspanning olie-water	Pa.m
$F_{wa}$	grensvlakspanning water-lucht	Pa.m
$F_{g,H}$	horizontale grondspanning	Pa
$N$	stijghoogte	m
$N_0$	oorspronkelijke stijghoogte	m
$N_1$	opgelegde stijghoogte	m
$R$	zuigspanning	Pa

*Subscripten*

a	lucht
atm	atmosferisch
h	horizontaal
inj	injectie
o	olie
s	vaste fase
v	verticaal
w	water





## BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN

### *Begrippen*

Betrouwbaarheid	Mate waarin een populatie-eigenschap kan worden geschat.
Capillaire druk	Het verschil in druk tussen een wetting en een non-wetting vloeistof. Ook te beschouwen als de weerstand van een met vloeistof gevulde porie tegen indringing; de capillaire druk is omgekeerd evenredig met de poriediameter.
Correlatiecoëfficiënt	Getal om de betrouwbaarheid van een schatting uit te drukken.
Drainage	Verdringing van een wetting vloeistof door een non-wetting vloeistof uit een poreus medium.
Gaschromatogram	Staafdiagram verkregen door chromatografie van een (olie)-monster dat wordt verhit. Elke staaf representeert één component uit het mengsel. Uit de hoogte van de staaf kan de massafractie van die component in het mengsel worden afgeleid.
Gas hold-up	Hoeveelheid gas in een medium.
gc-retentietijd	De tijd waarin een component bij een bepaalde temperatuur nog wordt "vastgehouden" in het mengsel; de retentietijd is gerelateerd aan het kookpunt van de component.
Imbibitie	Letterlijk: opzuiging; de indringing van een wetting vloeistof in een poreus medium, waarbij de non-wetting vloeistof wordt verdreven (b.v.: water verdringt lucht).
Iso-vlak	Vlak van gelijke (interpolatie-)waarden waarmee een zone kan worden afgebakend, bijvoorbeeld afbakening van de aërobe zone door het vlak van 0,5 mg O <sub>2</sub> /l.
Methodiek	Serie activiteiten die leidt tot een bepaald doel.
Model	Wiskundige vertaling van een procesbeschrijving.
Nauwkeurigheid	De mate waarin een gemeten (reproduceerbare) waarde overeenkomt met de werkelijke waarde (b.v. een geconditioneerde waarde in het laboratorium).
Non-wetting vloeistof	Vloeistof met grote oppervlaktespanning (vloeistofoppervlak bol); hecht zich zo min mogelijk aan andere oppervlakken en vormt bij menging met een andere vloeistof druppels.
Partitie	Verdeling van een stof over verschillende fasen.
Procesbeschrijving	Verhandeling over de wijze waarop een proces plaatsvindt.
Protocol	Vastlegging van een methodiek, waarbij de volgorde waarin en de wijze waarop activiteiten worden uitgevoerd wordt beschreven.
Rasterindex	Afstand in een boorraster na 1 verfijningsstap; de rastergrootte bedraagt tweemaal de rasterindex (praktijk: maximale rastergrootte).
Radius of influence	Invloedsgebied van een persluchtinjectielans. Verschillende invloedsgebieden zijn te onderscheiden, afhankelijk van de bepaling ervan. De meest gangbare zijn het invloedsgebied naar grondwater-

standsverhoging en naar verhoging van het zuurstofgehalte in het grondwater.

Regressielijn	Lijn getrokken door een set meetpunten in een grafiek, zodanig dat de afstand van de meetpunten tot de lijn minimaal is.
Reproduceerbaarheid	Mate waarin een meting of activiteit bij herhaling dezelfde waarneming oplevert.
Wettability	Algemene aanduiding van de wetting/non-wetting eigenschappen van een vloeistof. Een vloeistof kan ten opzichte van een vloeistof wetting eigenschappen vertonen en ten opzichte van een andere vloeistof non-wetting zijn (olie is non-wetting t.o.v. water en wetting t.o.v. lucht).
Wetting vloeistof	Vloeistof met lage oppervlaktespanning (vloeistofoppervlak hol); heeft de neiging zich zoveel mogelijk uit te spreiden over oppervlakken.

#### *Afkortingen*

ble	bodemluchtexttractie
CA	chemische analyse
CZV	chemisch zuurstofverbruik
FFD	fuel fluorescence detection
FK	fieldkit
GC	gaschromatogram
gc	gaschromatografie
GD	Grondmechanica Delft
LNAPL	light non-aqueous phase liquids
PAK	polycyclische aromatische koolwaterstoffen
pli	persluchtinjectie
ROI	radius of influence
RuG	Rijksuniversiteit Groningen
RV	reducerend vermogen
TOC	total organic carbon
UT	Universiteit Twente

## HOOFDSTUK 1

### INLEIDING

Het onderzoek "Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie" omvat verschillende clusters en verschillende fasen. Tussen de clusters en tussen de fasen bestaat samenhang. Deze samenhang vloeit enerzijds voort uit de benaderingswijze van de processen die het ontstaan en de verwijdering van een olieverontreiniging bepalen. Anderzijds wordt de samenhang bepaald door de eisen die de verschillende consortiumleden aan het onderzoek stellen. Dit rapport is een beschrijving van de eerste fase van het onderzoek en moet worden gelezen als een tijdsopname van het totale project dat uit drie fasen bestaat.

Op het concept "imbibitie en drainage" en de plaats die het kan innemen in bestaande theorie wordt ingegaan in hoofdstuk 2. Hieruit volgen de algemene probleemdefinitie en bijbehorende knelpunten die worden vastgelegd in hoofdstuk 3. Het hoofdstuk eindigt met de hoofddoelstelling, de uitgangspunten en de verwachte producten van het gehele onderzoeksproject. De hoofddoelstelling van het onderzoeksproject is de biologische in situ saneringsvariant met persluchtinjectie tot een volwaardig saneringsalternatief te maken.

Omdat het onderzoek in drie clusters wordt uitgewerkt, wordt in dit rapport deze aanpak ook gevolgd.

In hoofdstuk 4 wordt het onderzoekscluster zonering beschreven. Allereerst wordt algemeen ingegaan op het onderzoek, integratie van het imbibitie-drainageconcept in bodemverontreinigingsonderzoek; daarna op de doelstelling voor fase 1, het ontwikkelen van uitvoerbare en reproduceerbare protocollen om verschillende zones in de bodem vast te stellen. In de daaropvolgende paragrafen worden het onderzoek en de producten, waartoe het onderzoek heeft geleid, beschreven, natuurlijk gevolgd door een kritische beschouwing.

In hoofdstuk 5 wordt het onderzoekscluster olie beschreven. De toepassing van het imbibitie-drainageconcept en daarmee de noodzaak tot karakterisatie van olie wordt in de eerste paragraaf verwoord. In deze paragraaf wordt tevens ingegaan op het innovatieve concept dat de basis voor de karakterisatie vormt. De doelstelling van het cluster olie is het ontwikkelen van een model, waarmee een voorspelling kan worden gedaan voor een mengsel van oliecomponenten in een systeem van olie, water en lucht in de bodem. In de daaropvolgende paragrafen worden het onderzoek en de producten, waartoe het onderzoek heeft geleid, beschreven.

In hoofdstuk 6 wordt het onderzoekscluster perslucht beschreven. De toepassing van het imbibitie-drainageconcept op het gedrag van perslucht is al in hoofdstuk 2 beschreven. De doelstelling van het onderzoekscluster perslucht is het ontwerpen van dimensioneringshandvatten om biologische in situ saneringsvarianten met perslucht te kunnen inrichten. De dimensioneringshandvatten komen voort uit modellen, waarin de processen van imbibitie en drainage en van gasuitwisseling zijn gekwantificeerd. De eerste fase begint met een beschouwing van uitgevoerde experimenten en een persluchtinjectieproef vanuit het imbibitie-drainageconcept, gevolgd door een studie naar bestaande en mogelijke vergelijkingen waarmee imbibitie- en drainage-onderdelen worden gevat. Daarna worden de lijnen voor een ruw model geschetst, gebaseerd op gevonden of afgeleide vergelijkingen. Ten slotte wordt een beschrijving gegeven van de vorm en werkwijze van de dimensioneringshandvatten, zoals die als eindproduct van het project zullen worden vastgelegd.

Tot slot worden in hoofdstuk 7 de belangrijkste algemene conclusies weergegeven van de onderzoeken van de drie afzonderlijke clusters.

Het onderzoek dat in fase 2 zal worden uitgevoerd, wordt apart beschreven in het basisprojectplan fase 2. Figuur 1 is een overzicht van de activiteiten van de drie clusters in het gehele onderzoek (drie fasen en toepassing).

Fig. 1. Overzicht van het onderzoek "Verbetering van de positie van de in situ biodegradatievariant door toevoeging van imbibitie en drainage aan bestaande theorie."

## HOOFDSTUK 2

### CONCEPT

#### 2.1 Imbibitie en drainage

Het verdringen van de ene vloeistof door een andere vloeistoffase in het algemeen en de vorming en verwijdering van restverzadigingen in het bijzonder kan worden beschreven volgens een proces van imbibitie en drainage. De theorie van imbibitie en drainage is afkomstig uit de mijnbouwwetenschappen en is gebaseerd op capillaire krachten en op wetting en non-wetting eigenschappen van vloeistoffen ten opzichte van een poreus medium. Poreus materiaal heeft een "adhesie-voorkeur" voor één van de vloeistoffen die zich in de nabijheid van zijn oppervlak bevindt. Deze vloeistof is de wetting vloeistof.

De bodem is een poreus medium dat de wetting vloeistof langs de wanden van de gronddeeltjes in de poriën zuigt. Het drukverschil in een porie tussen een non-wetting vloeistof en een wetting vloeistof is de capillaire druk. Het drukverschil manifesteert zich als een bolvormig contactoppervlak tussen de vloeistoffen, zoals in figuur 2 is aangegeven. De capillaire druk is omgekeerd evenredig met de straal van de porie, dat wil zeggen: in grote poriën is de capillaire druk lager dan in kleine poriën.

Fig. 2. Wetting en non-wetting vloeistof in een porie.

Het verdringen van een non-wetting vloeistof door een wetting vloeistof is imbibitie. Een imbibitiefront groeit langs de poriën met de hoogste capillaire druk; de kleinere poriën. Hierdoor kan het gebeuren dat non-wetting vloeistof ingesloten raakt in grotere poriën (zie fig. 2). De ingesloten vloeistof blijft in het poreus medium achter als immobiele restverzadiging (zie fig. 3).

Bij drainage verdringt de non-wetting vloeistof de wetting vloeistof. Ook de verzadiging van de wetting vloeistof kan worden teruggebracht tot restverzadiging waarbij de wetting vloeistof niet meer stroomt, maar aanwezig is als een filmpje langs de gronddeeltjes.

Om een porie binnen te dringen, moet een non-wetting vloeistof een bepaalde druk overschrijden. Dit wordt de indringdruk genoemd. Wanneer een porie eenmaal (deels) gevuld is met een vloeistof, is veel minder druk nodig. De doorlatendheid van een poreus medium voor een vloeistof is dus afhankelijk van de verzadiging van het medium met die vloeistof. Dit heet de relatieve doorlatendheid.

Fig. 3. Residuaire verzadiging.

## 2.2 Partitie

Naast de beschrijving van het vloeistofgedrag op de meer macroscopische schaal van bodemlagen en de meer mesoscopische schaal van capillairen is ook het vloeistofgedrag op moleculaire schaal van belang. Op moleculaire schaal bestaan de vloeistoffen (olie, water en lucht) niet langer uit één fase, maar uit een mengsel van afzonderlijke componenten. Het gedrag van de vloeistoffen wordt daarbij bepaald door het gezamenlijke effect van de bijdrage van de afzonderlijke componenten.

Het moleculaire gedrag wordt erdoor gekenmerkt dat de componenten niet uitsluitend in de oorspronkelijke fase aanwezig blijven, maar zich over alle aanwezige bodemfasen verdelen. Dit proces heet partitie.

Voor partitie is bij een bodemverontreiniging met olie het onderscheid tussen de retentie- en retardatiezone van belang. In de retentiezone is naast een vaste fase en een waterfase ten minste een oliefase aanwezig. Daarnaast kan een luchtfase aanwezig zijn. De oliefase treedt meestal op als de leverancier van oliecomponenten en is dan bepalend voor de concentraties in de overige fasen. De vaste fase (sorptiefase) vormt dan een "sink".

In de retardatiezone is geen oliefase aanwezig en bestaat het bodemsysteem behalve uit een vaste fase, boven de grondwaterspiegel uit een luchtfase met daarin olie in dampfase en beneden de grondwaterspiegel uit een waterfase met daarin opgeloste olie. In retardatiesystemen treedt de vaste fase (sorptiefase) vaak op als leverancier van oliecomponenten. De vaste fase is dan een "source".

Bij de biologische sanering met perslucht speelt vooral de zuurstofuitwisseling een belangrijke rol. Ook de zuurstofuitwisseling wordt op moleculair niveau bepaald door partitie. De perslucht is de "source"; het reducerend vermogen van de bodem vormt de "sink". In de bodem kan onderscheid worden gemaakt tussen zuurstofrijke zones (aëroob) en zuurstofarme zones (anaëroob).

### 2.3 Bodemverontreiniging met olie

Olie, die in of op de bodem terecht komt, verplaatst zich onder invloed van de zwaartekracht door de onverzadigde zone en verdringt daarbij water en/of lucht. In een systeem met olie, water en lucht is water in eerste instantie de wetting vloeistof. De gronddeeltjes vullen derhalve een zo groot mogelijk deel van hun oppervlak met water. Voor de onverzadigde zone betekent dit dat ieder gronddeeltje omgeven is met een filmpje van water.

Voor een gronddeeltje met een waterfilmpje is vervolgens olie een wetting vloeistof en lucht een non-wetting vloeistof. De natte gronddeeltjes vullen op hun beurt een zo groot mogelijk deel van hun oppervlak met olie. De maximale hoeveelheid olie, die op deze wijze tegen de zwaartekracht in kan worden vastgehouden, is de restverzadiging en wordt ook wel retentiecapaciteit genoemd.

Als de hoeveelheid olie die in de bodem infiltreert groter is dan de retentiecapaciteit van de onverzadigde zone, bereikt het oliefront het grondwaterniveau. Afhankelijk van de druk op het "indringingspunt" kan de olie een eindje daarin doordringen (drainage), maar zal deze daarna als een drijfslag uitspreiden over de grondwaterspiegel.

Wanneer de grondwaterspiegel daalt, gaat de olie in de drijfslag mee. In het systeem met olie en water is olie een non-wetting vloeistof en de verdringing van water door olie bij dalende grondwaterstand is dus een drainageproces. Olie verdringt het water eerst waar de capillaire druk minimaal is, dat wil zeggen in de grootste poriën. Wanneer een groot volume olie volgt, ontstaat een drainagefront waarbij ook het water in de kleinere poriën wordt verdrongen. Het water dat door de olie wordt ingesloten, bevindt zich als een filmpje rond de gronddeeltjes en op de contactpunten tussen de deeltjes.

Wanneer de grondwaterspiegel weer stijgt, stijgt de drijfslag mee. Het verdringen van olie door water is een imbibitieproces en het water verdringt de olie dus het eerst op plekken waar de capillaire druk maximaal is, dat wil zeggen in de kleinste poriën. In de grotere poriën kan olie worden ingesloten door het opdringende water. Hierbij worden niet alleen afzonderlijke oliedruppels gevormd, maar kunnen ook groepen poriën met olie worden afgesloten van andere poriën met olie.

Door het gecombineerde proces van drainage bij dalende grondwaterstand en van imbibitie bij stijgende grondwaterstand ontstaat een smeerzone, waarin olie in grotere poriën is ingesloten.

Op moleculaire schaal treedt door partitie uitwisseling op van oliecomponenten tussen de verschillende bodemfasen. Met name de beter oplosbare componenten verspreiden zich met het grondwater en de meer vluchtige verbindingen met de bodemlucht. De oliefase verandert hierdoor van samenstelling. Vanuit de water- of luchtfase treedt sorptie op aan de vaste fase van de bodem. Door deze sorptie nemen de concentraties in de water- en luchtfase af en stijgen de concentraties in de vaste fase. Zodra de aangevoerde concentraties in het water of de lucht afnemen, keert het sorptieproces om, waarbij de vaste fase oliecomponenten afstaat aan het langsstromende water of de langsstromende lucht.

Samenvattend kan een bodemverontreiniging met olie worden beschreven aan de hand van zones, waarin het gedrag van olie door verschillende processen wordt beheerst.

Fig. 4. Liggir





Dit betreft drie retentiezones waarin olie als afzonderlijke fase aanwezig is en twee retardatiezones waarin olie niet als afzonderlijke fase voorkomt:

1. een "lekzone" in de onverzadigde zone waarin de olie zich heeft verplaatst naar de grondwaterspiegel;
2. een drijfslaag op de grondwaterspiegel;
3. een smeerlaag onder de grondwaterspiegel waar olie door fluctuerende grondwaterstanden is ingesloten in grotere poriën;
4. een retardatiezone onder de grondwaterspiegel waar oplosbare oliecomponenten door grondwatertransport zijn terechtgekomen;
5. een retardatiezone boven de grondwaterspiegel waar vluchtige en oplosbare componenten door luchtstroming en watertransport zijn terechtgekomen.

De ligging van de verschillende zones is schematisch weergegeven in figuur 4.

#### 2.4 Biologische in situ sanering met perslucht

De biologische afbreekbaarheid van olie hangt af van de aanwezigheid van micro-organismen, de beschikbaarheid en de aard van de oliecomponenten en de aanvoer van zuurstof. Afbraak treedt vooral dáár op waar de retardatiezone samenvalt met de aërobe zone. Biologische in situ saneringsmaatregelen zijn erop gericht deze omstandigheden in een zo groot mogelijk deel van de bodem te realiseren. De omstandigheden zijn dan immers het gunstigst:

- de beschikbaarheid van oliecomponenten is groot vanwege het voorkomen in opgeloste vorm;
- de beter oplosbare componenten worden door hun aard beter afgebroken (de kleinere C-ketens);
- zuurstof is aanwezig;
- de omstandigheden in een porie gevuld met pure olie (retentiezone) kunnen voor micro-organismen toxisch zijn; in de retardatiezone komen deze omstandigheden niet voor.

Aandachtspunten bij biologische in situ sanering zijn derhalve het omvormen van een retentiezone in een retardatiezone en het vergroten van de aërobe zone ten koste van de anaërobe zone.

Mogelijkheden voor het vergroten van de retardatiezone ten koste van de retentiezone doen zich vooral voor in de smeerzone. In de smeerzone is de olie aanwezig als insluitingen in grotere poriën. Ten opzichte van het totale porievolume is de hoeveelheid olie niet groot: er is alleen een restverzadiging aanwezig. De retentiezone kan derhalve aanzienlijk worden verkleind als de achtergebleven olie in een kleinere laag zou kunnen worden geconcentreerd. Persluchtinjectie in de verzadigde zone lijkt hiervoor goede perspectieven te bieden.

Wanneer perslucht wordt geïnjecteerd in de verzadigde zone wordt water door lucht gedraineerd. Rondom het injectiepunt ontstaat een onverzadigde zone waaruit het water tot restverzadiging is verdreven. Het front groeit via de grote poriën. Doordat de verticale doorlatendheid van de bodem minder groot is dan de horizontale doorlatendheid, groeit de onverzadigde zone in horizontale richting. Door de opdrijvende kracht wil de lucht zich echter graag naar boven verplaatsen. De grotere poriën aan de rand van het "luchtkussen" bieden een uitweg. Ter plaatse van de grotere poriën ontstaan dan luchtbanen, waarlangs de lucht naar de grondwaterspiegel wordt gedreven.

Zodra een luchtbaan de grondwaterspiegel bereikt, daalt de druk in de baan tot atmosferische druk. Als gevolg van de drukdaling treedt water toe in de luchtbaan en wordt deze "in stukken gehakt". Deze verdringing van lucht door water is imbibitie. De luchtbaan verandert daardoor in een bellenbaan. Bij voortgaande persluchtinjectie zorgt de heersende druk in het luchtkussen ervoor dat lucht opnieuw naar boven wordt gestuwd. Doordat zich al lucht bevindt in de bellenbanen, is de relatieve doorlatendheid voor lucht in deze banen het grootst en zal de lucht vanuit het luchtkussen vooral deze banen kiezen. De bellenbaan verandert weer in een luchtbaan. In de grotere poriën ontstaat zo afwisselend een luchtbaan en een bellenbaan.

Wanneer de hoeveelheid lucht die door de bellenbanen ontsnapt even groot is als de hoeveelheid lucht die wordt geïnjecteerd, zal het luchtkussen (dat zich vormt achter het horizontaal verplaatsende drainagefront) niet verder aangroeien.

De verdringing van water door perslucht in de smeerzone berust op hetzelfde principe als de verdringing van water door olie waardoor de smeerzone is ontstaan (drainage). Het is daardoor aannemelijk dat de perslucht juist die delen van de smeerzone bereikt, waar olie is achtergebleven en zodoende in staat is de ingesloten olie naar de grondwaterspiegel te verdrijven. De drijf laag wordt dan groter. De retentiezone verdwijnt daarmee weliswaar niet volledig uit de bodem, maar wordt wel in een bodemlaag van geringere omvang geconcentreerd. De overblijvende retentiezone (drijf laag) kan daardoor gemakkelijker worden behandeld of beheerst.

Andere effecten van perslucht zijn:

- toevoer van zuurstof. Zuurstof diffundeert naar het grondwater vanuit de langsstromende lucht, waarmee de anaërobe zone kan worden verkleind ten gunste van de aërobe zone;
- stripeffect, waardoor met name de meer vluchtige verbindingen sneller uit de olie verdwijnen. Aangezien juist de vluchtige oliecomponenten de belangrijkste risico's vormen voor de gezondheid van de mens, kan persluchtinjectie met gecontroleerde bodemluchtonttrekking sneller tot een aanvaardbare (risico)situatie leiden;
- (mogelijk) inductie van turbulente grondwaterstroming op porieniveau. In de buurt van ingesloten olie betekent dit verversing van het insluitende water, waardoor de drijvende kracht voor de olie om in oplossing te gaan groot blijft. Hierdoor kan de retardatiezone worden vergroot. (Noot: Als gevolg van de aanwezigheid van lucht wordt de relatieve doorlatendheid voor water lager. Genoemd effect zal dus in elk geval afnemen bij voortschrijdende luchtinjectie.)

## HOOFDSTUK 3

### ONDERZOEK

#### 3.1 Probleemdefinitie

Uitgaande van het eerder geschetste beeld van een bodemverontreiniging met olie moeten de volgende ingrediënten aanwezig zijn om een plan voor een biologische in situ sanering te kunnen ontwerpen:

1. dimensioneringshandvatten om de omvorming van de retentiezone (smeerzone) in een retardatiezone met drijfslaag en van een anaërobe zone in een aërobe zone te bewerkstelligen;
2. inzicht in de ligging van de zones, waarvan de kenmerken van belang zijn voor de bovengenoemde dimensionering;
3. inzicht in het eindresultaat van de sanering en de milieuhygiënische risico's, tijdsduur en kosten die daarmee samenhangen.

De dimensioneringshandvatten voor een biologische in situ sanering met persluchtinjectie komen voort uit proceskennis met betrekking tot het gedrag van olie en perslucht in de bodem. Primair bestaat deze proceskennis uit het verklaren met imbibitie en drainage van het ontstaan van een smeerzone voor olie en van een luchtkussen met bellenbanen voor perslucht. Secundair zijn zij gebaseerd op gasuitwisseling, zowel van oliecomponenten vanuit de olie- en waterfase naar de (pers)luchtfase als van zuurstof vanuit de persluchtfase naar de waterfase. De primaire dimensionering richt zich daarmee vooral op het meer macroscopische en mesoscopische fasegedrag van olie en perslucht, de secundaire dimensionering vooral op het moleculaire gedrag.

Voor de toepassing van de dimensioneringshandvatten op een feitelijke situatie is inzicht nodig in de opbouw van de bodem en in de verontreinigingssituatie. Met name van belang zijn de met olie, water of lucht gevulde porievolumes, het zuurstofgehalte dan wel het vermogen van de bodem om aangevoerde zuurstof te verbruiken (reducerend vermogen) en geohydrologische parameters, zoals doorlatendheid, waterverzadiging en dergelijke. In de bodem verschillen bovengenoemde eigenschappen doorgaans sterk van plaats tot plaats. Niet alle verschillen zijn echter relevant en deels hangt de relevantie ook af van de schaal waarop de verschillen zich voordoen.

In het "zoneringsconcept" worden de relevante verschillen tot uiting gebracht door een indeling van de bodem in zones die van elkaar verschillen ten aanzien van één of meer van de criteria die een rol spelen in de dimensionering van een biologische in situ sanering. Binnen zo'n zone is de bodem niet homogeen, maar worden de lokale verschillen van ondergeschikt belang geacht.

#### *Knelpunten*

1. Processen van imbibitie en drainage zijn tot nog toe uitsluitend kwalitatief beschreven. Er ontbreekt een kwantitatieve procesbeschrijving die voor een concrete dimensionering noodzakelijk is.
2. Aansluitend op de (primaire) procesbeschrijving van imbibitie en drainage moet ook het (secundaire) proces van gasuitwisseling worden gekwantificeerd.
3. Op moleculair niveau wordt het gedrag van olie niet alleen bepaald door de stofeigenschappen van de afzonderlijke componenten, maar ook door onderlinge interacties in de olie (mengselgedrag). De onderlinge interacties kunnen grotendeels in rekening worden gebracht als de eigenschappen van alle samenstellende componenten in het mengsel en hun molfracties bekend zijn. Voor olie is dit niet het geval. Het grote aantal componenten en de grote variatie in de samenstelling maakt een volledige karakterisatie van iedere olie in elke specifieke situatie bovendien onmogelijk.  
Een methode om het gedrag van olie op het (moleculaire) niveau van de afzonderlijke componenten te kunnen beschrijven ontbreekt. Het stripeffect, de afbraakmogelijkheden en daarmee het eindresultaat en de (rest)risico's van een sanering kunnen daardoor niet goed worden aangegeven. Het staat de toepassing van dimensioneringshandvatten in de weg.
4. Bij zonering doet zich het probleem voor dat niet alle relevante criteria in het veld kunnen worden vastgesteld. Methodieken om de noodzakelijke zonering volledig uit te

kunnen voeren ontbreken (met name methodieken ter bepaling van niet-geohydrologische parameters). Dit staat de toepassing van dimensioneringshandvatten in de weg.

### 3.2 Doelstellingen

#### *Hoofddoelstelling*

Het doel van het onderzoek is de biologische in situ saneringsvariant met persluchtinjectie tot een volwaardig saneringsalternatief te maken. Aandachtspunten daarin zijn het omvormen van de retentiezone in een retardatiezone en het vergroten van de aërobe zone ten koste van de anaërobe zone door middel van persluchtinjectie.

#### *Uitgangspunten*

Bij het onderzoek worden de volgende uitgangspunten gehanteerd:

1. Het onderzoek is beperkt tot bodemverontreiniging met olie.
2. In situ biodegradatie van olie treedt vooral daar op waar de retardatiezone samenvalt met de aërobe zone. De toepassing van perslucht is erop gericht deze situatie in een zo groot mogelijk deel van de bodem te realiseren.
3. Het gedrag van olie en perslucht in de bodem kan goed worden beschreven met de theorie van imbibitie/drainage en partitie.

De beperking van het onderzoek tot bodemverontreiniging met olie betekent niet dat het onderzoek niet breder toepasbaar zou zijn. Het principe van imbibitie en drainage geldt voor alle vloeistofstroming waarbij de ene fase de andere fase verdringt, bijvoorbeeld ook bij verontreinigingen met VOC's, teer en dergelijke.

#### *Eindproducten*

Het onderzoek levert dimensioneringshandvatten voor een biologische in situ sanering met perslucht, een methode om het (mengsel)gedrag van olie op moleculair niveau te beschrijven en (meet)methodieken voor de zonering.

De producten komen tot stand in drie afzonderlijke clusters van onderzoek: perslucht, olie en zonering.

#### *Tussenproducten eerste fase*

In de eerste fase van het onderzoek zijn producten ontwikkeld die een basis vormen voor de eindproducten. De tussenproducten van het ene cluster kunnen bovendien nodig zijn voor de verdere ontwikkeling of toepassing van (tussen)producten van het andere cluster. De aandachtspunten liggen in de eerste fase voornamelijk op de fysisch/chemische aspecten van de in situ biodegradatievariant met perslucht. De biodegradatie zelf is een van de aandachtspunten in de volgende fase.

## HOOFDSTUK 4

### ONDERZOEKSPROGRAMMA ZONERING

#### 4.1 Algemeen

De integratie van het imbibitie-drainageconcept in het bodemverontreinigingsonderzoek pleit voor een indeling van de bodem in zones, waarin olie wel of niet als puur product aanwezig is. De indeling van de bodem in zones heet zonering.

Aan de hand van zonering kunnen in de eerste plaats de fysisch-chemische aspecten van het gedrag van olie en de invloed van (biologische) in situ saneringstechnieken daarop goed worden beschreven. Daarnaast levert de indeling nuttige informatie over de biologische beschikbaarheid van olie en vormt deze daarmee ook een belangrijke bouwsteen voor de beschrijving van de biologische aspecten van het gedrag van olie.

Naast de zonering met betrekking tot de aanwezigheid van puur product zijn voor het vaststellen van de mogelijkheden van biologische afbraak andere factoren van belang, waaronder de aanwezigheid van zuurstof en het reducerend vermogen van de bodem. Ook de invloed van deze aspecten laat zich gemakkelijk beschrijven aan de hand van zones.

De toepasbaarheid van saneringstechnieken in de bodem wordt gedictieerd door geohydrologische kenmerken. Deze kenmerken, zoals doorlatendheid en waterverzadiging, laten zich van oudsher eenvoudig in zones beschrijven.

De in situ saneringstechnieken zijn erop gericht de omstandigheden in of de grootte van de betreffende zones zodanig te wijzigen dat daarvan een optimale werking uitgaat op de bodemkwaliteit. Het saneringsrendement komt dan feitelijk voort uit het laten overlappen van zones waarin olie in zijn best beschikbare vorm aanwezig is, met zones waarin de verwijdering maximaal is. De mogelijkheid om de bodem in relevante zones in te delen (zonering) vormt daarmee een belangrijke spil in het onderzoek.

Het onderzoek in het cluster zonering is gericht op:

- het ontwikkelen van (meet)methodieken om de bodem in relevante zones in te delen;
- het toetsen van de methodieken op nauwkeurigheid en betrouwbaarheid;
- het testen van de methodieken op uitvoerbaarheid in het veld;
- het vaststellen van de toepasbaarheid in de uitwerking van biologische in situ saneringsvarianten.

Het onderzoek maakt gebruik van bestaande instrumenten, zoals chemische analyse en velddetectiemethoden. De instrumenten staan echter veelal in een andere context en kunnen afkomstig zijn uit andere vakgebieden.

##### 4.1.1 Doelstelling

De doelstelling is het ontwikkelen van uitvoerbare en reproduceerbare protocollen om de ligging van *aërobe* en *anaërobe zones* en van *retentie-* en *retardatiezones* te kunnen vaststellen en de *representatieve parameters*, die voor dimensionering van een biologische in situ sanering met perslucht van belang zijn, te kunnen *kwantificeren*.

Het onderzoek in het cluster zonering bestaat uit twee fasen. In de eerste fase zijn de benodigde methodieken ontwikkeld, verwoord in protocollen en getoetst op reproduceerbaarheid in het veld. In de tweede fase wordt de nauwkeurigheid van de methodieken bepaald.

In fase 1.1 zijn de protocollen ontwikkeld en vastgelegd, en is een programma opgesteld om de protocollen te toetsen op reproduceerbaarheid op zes locaties (A t/m F). In tabel 1 (zie 4.4.1) zijn de verschillende protocollen nader benoemd en gespecificeerd naar toepassing voor de locaties. Het veldwerk is zodanig opgezet, en eventueel uitgebreid, dat voor de vaststelling van de nauwkeurigheid van de protocollen in fase 2 gebruik kan worden gemaakt van de resultaten.

In vervolg op de rapportage van fase 1.1 is in het deelrapport van fase 1.2 gerapporteerd over de resultaten van het toetsingsprogramma. In eerste instantie lag het in de bedoeling

de negen protocollen uit fase 1.1 te toetsen. Gedurende de toetsing zijn twee protocollen uitgewerkt in verschillende varianten, waardoor uiteindelijk elf protocollen zijn getoetst.

#### 4.1.2 *Definitie en ontwikkeling van producten I en II*

In de eerste fase van het cluster zonering zijn de volgende producten gedefinieerd en ontwikkeld:

##### *Product I*

Protocollen voor methodieken die de grens tussen de retentie- en retardatiezone (IA), en de grens tussen de aërobe en anaërobe zone (IB) in de bodem vastleggen.

##### *Product II*

Protocollen voor methodieken die de mate en wijze waarop olie in de bodem aanwezig is (IIA) en de mate van anaërobie (reducerend vermogen; IIB) kwantificeren.

De verdeling in twee producten is gebaseerd op overeenkomsten tussen de methodieken. Zo zijn de methodieken behorende bij product I gericht op het in kaart brengen van zones in de bodem en zeggen derhalve iets over een bodemvolume. De methodieken behorende bij product II zijn gericht op het bepalen van de kwaliteit van dat bodemvolume.

De producten resulteren in methodieken die worden vastgelegd in een protocol. Globaal bestaat ieder protocol uit de volgende onderdelen:

1. uitwerking van een meetnet tot een boorplan;
2. veldwerk;
3. interpretatie van de resultaten.

In fase 1.1 zijn de protocollen ontwikkeld en vastgelegd, en is een programma opgesteld om de protocollen te toetsen op reproduceerbaarheid. In fase 1.2 zijn de werkzaamheden uitgevoerd conform de bestaande of nieuw ontwikkelde protocollen en is getoetst op reproduceerbaarheid.

#### 4.1.3 *Programma van eisen en werkwijze*

Het programma van eisen voor de producten I en II is als volgt opgebouwd:

##### *Generieke programma van eisen*

- De methodieken zijn toepasbaar op locaties, waarvan de bodem verontreinigd is met olieproducten en die kunnen worden gesaneerd door middel van in situ technieken.
- De methodieken moeten, waar mogelijk, aansluiten op bestaande richtlijnen, veldwerkmethoden en interpretatietechnieken.
- De benodigde veldmethodieken moeten (zo mogelijk) tot een toevoeging aan conventioneel veldwerk worden uitgewerkt.
- De methodieken moeten eenduidig zijn verwoord in protocollen.
- Het vertrekpunt van het onderzoek zijn de resultaten van een verkennend of oriënterend onderzoek. De bronzones zijn geïdentificeerd en er bestaat een indruk van de omvang van de verontreiniging.

##### *Programma van eisen product IA: Grens retentie- en retardatiezone*

- Op basis van de verzamelde gegevens kan de grens tussen de retentie- en de retardatiezone worden vastgesteld. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Uitgaande van een volumebenadering wordt hierbij een fout van circa 20 % in "het volume retentiezone" aanvaardbaar geacht.

##### *Programma van eisen product IB: Grens aërobe en anaërobe zone*

- Op basis van de verzamelde gegevens kan de grens van de aërobe en anaërobe zone worden vastgesteld. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Uitgaande van een volumebenadering wordt hierbij een fout van circa 20 % in "het volume aërobe zone" aanvaardbaar geacht.

##### *Programma van eisen product IIA: Mate en wijze van voorkomen van olie*

- Op basis van de verzamelde gegevens kan de mate van verontreiniging van de retentiezone worden vastgesteld. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Uitgaande van een vrachtbenadering wordt hierbij een fout van circa 20 % in "de vracht olie in de retentiezone" aanvaardbaar geacht.

- Op basis van de verzamelde gegevens kan de samenstelling van het olieproduct, dat zich in de retentiezone bevindt, worden vastgesteld. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Hierbij wordt enige verschuiving in de gc-retentietijd aanvaardbaar geacht.
- Op basis van de verzamelde gegevens kan worden aangetoond dat de verontreiniging van het grondwater in de retentiezone met name wordt bepaald door het aanwezige vrije olieproduct en niet door het gedesorbeerde product. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Hierbij wordt enige verschuiving in de gc-retentietijd aanvaardbaar geacht.

*Programma van eisen product IIB: Mate van anaërobie*

- Op basis van de verzamelde gegevens kan de mate van anaërobie van de anaërobe zone worden vastgesteld. Het product moet bij herhaling eenzelfde resultaat leveren. Uitgaande van een vrachtbenadering wordt hierbij een fout van circa 20 % in "het reducerend vermogen van de anaërobe zone" aanvaardbaar geacht.
- De methodiek moet een positieve bijdrage leveren aan de dimensioneringsfase van een sanering met persluchtinjectie.

#### 4.2 **Geselecteerde technieken**

In de eerste fase van het cluster zonerings zijn voor de producten I en II methodieken benoemd en uitgevoerd op basis van beschikbare technieken.



De technieken, die voor de ontwikkeling van de producten zijn toegepast, betreffen:

*Product IA - Grens retentie- en retardatiezone*

- Olie-op-water-test.
- Olie-op-water-test met fieldkit.
- Oliesonde.

*Product IB - Grens aërobe en anaërobe zone*

- Zuurstofelektrode.
- Redoxelektrode.

*Product IIA - Mate en wijze van voorkomen van olie*

- Ster vracht:
  - @ chemisch analytisch (CA);
  - @ fieldkit (FK).
- Fieldkit vracht.
- MilliVolt vracht.
- Aardbepaling.

*Product IIB - Mate van anaërobie*

- Reducerend vermogen.

In de volgende subparagrafen worden de geselecteerde technieken globaal uiteengezet. Daarbij is tevens aangegeven onder welke omstandigheden de technieken moeten worden getoetst.

#### 4.2.1 *Technieken behorende bij product IA*

Voor het scheiden van de retentie- en retardatiezone zijn drie technieken geselecteerd, namelijk:

*Olie-op-water-test*

Bij deze techniek wordt opgeboorde grond per 25 cm boordiepte in een bakje water gedompeld. Wanneer zich in de opgeboorde grond pure olie bevindt, zal zich een drijfslag in het bakje vormen.

#### **Toetsing**

- op een locatie verontreinigd met benzine;
- op een locatie verontreinigd met diesel;
- op een locatie met een combinatieverontreiniging.

*Olie-op-water-test met fieldkit*

De fieldkit is een instrument, ontwikkeld door Shell Research, waarmee in het veld op eenvoudige wijze het oliegehalte in een grondmonster kan worden bepaald. Shell heeft de fieldkit ter beschikking gesteld aan het consortium.

#### **Toetsing**

De fieldkit wordt getoetst waar ook een positieve olie-op-water-test wordt gevonden.

*Oliesonde*

Boorbedrijven hebben een sondeertechniek geïntroduceerd, waarbij door middel van oliefluorescentie kan worden geconstateerd of zich puur product in de bodem bevindt. Er zijn twee verschillende technieken, aan beide wordt aandacht besteed.

### **Toetsing**

- op een locatie verontreinigd met benzine;
- op een locatie verontreinigd met diesel;
- op een locatie met een combinatieverontreiniging.

#### *4.2.2 Technieken behorende bij product IB*

Voor het scheiden van de aërobe en anaërobe zone zijn 2 technieken beschikbaar, namelijk:

##### *Zuurstofelektrode*

De Rijksuniversiteit Groningen (RuG) heeft een elektrode ontwikkeld die in bodemvocht het zuurstofgehalte kan bepalen. In samenwerking met het consortium van I & D heeft de RuG de elektrode in een apparaat gebouwd dat tijdens een boring eenvoudig in de bodem is weg te drukken.

### **Toetsing**

De toetsing heeft plaats op de locatie waar tevens de olie-op-water-test wordt getoetst.

##### *Redoxelektrode*

De elektrode is ontwikkeld door de RuG. De elektrode is tot een apparaat omgebouwd dat eenvoudig in de bodem kan worden weggedrukt. De methodiek is vrijwel identiek aan de zuurstofelektrode. Een belangrijk verschil is echter dat de methodiek gekalibreerd wordt aan de zuurstofelektrode. Dit wil zeggen dat getracht wordt een redoxtraject te vinden waarbinnen zuurstof aanwezig is.

### **Toetsing**

De toetsing heeft plaats op de locatie in combinatie met de zuurstofelektrode.

#### *4.2.3 Technieken behorende bij product IIA*

##### *Algemeen*

Bij alle technieken behorende bij product IIA wordt, wanneer wordt gesproken over een minerale olie bepaling, een olie bepaling bedoeld, die is ontwikkeld door het consortium van I & D. Hierbij worden in één chemische analyse zowel de aromaten als de alkanen van C6 tot C40 bepaald, beide weergegeven in één gaschromatogram.

Voor het bepalen van de mate en wijze van voorkomen van olie is gebruik gemaakt van de volgende technieken:

##### *Ster vracht (chemisch analytisch)*

De basis van deze techniek is een boorplan, chemische analyses en een interpretatiesystematiek. Het veldwerkgedeelte bestaat uit het nemen van grondmonsters rondom de grondwaterspiegel.

##### *Ster vracht (fieldkit)*

Als vorige techniek, alleen wordt het oliegehalte met de fieldkit bepaald.

### **Toetsing**

De toetsing heeft plaats op de locatie waar tevens de olie-op-water-test wordt getoetst.

#### *Fieldkit vracht*

De fieldkit is een instrument, ontwikkeld door Shell Research, waarmee in het veld op eenvoudige wijze het oliegehalte in een grondmonster kan worden bepaald. Shell heeft de fieldkit ter beschikking gesteld aan het consortium om als techniek te worden ingezet. Bij de fieldkit vracht wordt in alle grondmonsters die in de retentiezona zijn genomen, met behulp van de fieldkit, het oliegehalte bepaald.

#### **Toetsing**

De toetsing heeft plaats op de locatie waar tevens de olie-op-water-test wordt getoetst.

#### *MilliVolt vracht*

Deze techniek is een voortvloeiende van de techniek voor de oliesonde. Deze meet, door middel van oliefluorescentie, of puur product aanwezig is. Hierbij wordt tevens aangegeven in welke mate het pure product aanwezig is.

#### **Toetsing**

De techniek wordt getoetst daar waar de oliesonde wordt toegepast.

#### *Aardbepaling*

De techniek behelst het vaststellen van de aard van het oliemonster. Hiertoe is samen met de Universiteit Twente (UT) een methodiek ontwikkeld met als belangrijkste innovatieve techniek een monsterbehandeling. Het grondmonster wordt in evenwicht gebracht met water, waarna in zowel het grondmonster als in het ontstane watermonster een minerale olie bepaling wordt uitgevoerd.

#### **Toetsing**

De aardbepaling wordt daar uitgevoerd waar ook de ster vracht wordt uitgevoerd.

#### 4.2.4 *Technieken behorende bij product IIB*

##### *Reducerend vermogen*

Het bepalen van het reducerend vermogen (RV), als waarde voor de mate van anaërobie, is nader uitgewerkt tot een analysepakket van een mengmonster van naar verwachting negen grondmonsters. In de experimenten wordt deze verwachting tevens onderzocht. Hierbij wordt aandacht besteed aan de invloed van verschillende bodemlagen op dit aantal. Het analysepakket bestaat uit een bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (CZV; representatief voor het RV), van  $Fe^{2+}$ , van minerale olie en van totaal organische stof (TOC). Deze vier zijn de belangrijkste componenten van het RV vanuit het saneringsperspectief. Voor een goede conservering van de monsters is een veldwerkmethode ontwikkeld, waarbij op eenvoudige wijze anaërobe monsters kunnen worden gestoken en bewaard.

#### **Toetsing**

Op drie verschillende locaties, waarvan op één locatie tweemaal, wordt zowel het benodigde aantal monsters voor een mengmonster als de methodiek onderzocht in één van de volgende bodemlagen:

- ijzerrijk-olierijk;
- ijzerrijk-olie-arm;
- ijzerarm-olierijk;
- ijzerarm-olie-arm (eventueel diepe RV-bepaling).

Daarnaast wordt op één locatie in een willekeurige bodemlaag het RV bepaald.

#### 4.3 **Ontwikkelde protocollen**

In het kader van de doelstelling van het onderzoekscluster zoning zijn producten gedefinieerd. Voor het realiseren van de producten zijn methodieken ontwikkeld die vastgelegd zijn in protocollen. De methodieken zijn uitgevoerd en uitgewerkt voor verschillende technieken. Elke techniek levert een apart protocol op. Globaal bestaat ieder protocol uit de onderdelen:

1. uitwerking van een meetnet tot een boorplan;
2. veldwerkmethode;
3. interpretatie van de resultaten.

De protocollen, die per product worden onderscheiden, betreffen:

*Product IA - Grens retentie- en retardatiezone*

**Protocol IA: Onderscheiden van de retentie- en retardatiezone**

De onderdelen zijn uitgewerkt voor de technieken:

- a. olie-op-water-test;
- b. olie-op-water-test met fieldkit;
- c. oliesonde.

*Product IB - Grens aërobe en anaërobe zone*

**Protocol IB: Onderscheiden van de aërobe en anaërobe zone**

De onderdelen zijn uitgewerkt voor de technieken:

- d. zuurstofelektrode;
- e. redoxelektrode.

*Product IIA - Mate en wijze van voorkomen van olie*

**Protocol IIA: Kwantificeren van de mate en wijze van het voorkomen van olie**

De onderdelen zijn uitgewerkt voor de technieken:

- f. ster vrachtmethodiek; chemisch analytisch;
- g. ster vrachtmethodiek; fieldkit;
- h. fieldkit vrachtmethodiek;
- i. milliVolt vrachtmethodiek;
- j. aardmethodiek.

*Product IIB - Mate van anaërobie*

**Protocol IIB: Bepalen van het reducerend vermogen**

De onderdelen zijn uitgewerkt voor de techniek:

- k. chemische analyse van CZV, TOC, Fe<sup>2+</sup> en minerale olie.

In bijlage A (zie A1, A2, A3 en A4) zijn de protocollen opgenomen.

#### 4.4 Uitgevoerde veldwerktechnieken per locatie

##### 4.4.1 Proeflocaties

Door de consortiumleden zijn de volgende locaties beschikbaar gesteld:

*Shell Nederland Verkoopmaatschappij B.V.*

In het kader van het cluster zonering heeft Shell Nederland Verkoopmaatschappij B.V. twee locaties, locatie A en B, aangeleverd waar een deel van de toetsing van de protocollen is uitgevoerd. Op deze locaties is reeds een afperkend bodemonderzoek verricht.

*Provincie Friesland*

In het kader van het cluster zonering heeft Provincie Friesland twee locaties aangeleverd waar een deel van de toetsing van de protocollen is uitgevoerd. Het betreft hier een voormalig tankstation (locatie C) en een dumpplaats van afgewerkte olie (locatie D). Op beide locaties heeft reeds een oriënterend onderzoek plaatsgehad.

Voor beide locaties geldt dat de werkzaamheden in het kader van het cluster zonering worden uitgevoerd in combinatie met de voor de locaties afzonderlijk te verrichten nadere bodemonderzoeken. De bevindingen van de verrichte nadere onderzoeken zullen afzonderlijk worden gerapporteerd.

*Provincie Gelderland*

In het kader van het cluster zonering heeft Provincie Gelderland twee locaties aangeleverd waar een deel van de toetsing van de protocollen is uitgevoerd. Het betreft hier een voormalige metaalwarenfabriek. Op de locatie is reeds onderzoek verricht naar bodemverontreiniging.

In het kader van dit onderzoek worden twee deellocaties, E en F, onderscheiden.

In tabel 1 is voor elke locatie aangegeven welke veldwerktechnieken zijn uitgevoerd.

Tabel 1. Overzicht van de uitgevoerde veldwerktechnieken op de verschillende locaties.

technieken per product	locaties per opdrachtgever
------------------------	----------------------------

	Shell		Provincie Friesland		Provincie Gelderland	
	A	B	C	D	E	F
<i>grens retentie/retardatiezone</i> <b>protocol IA</b>						
a. olie-op-water-test	x		x	x		
b. olie-op-water-test + fieldkit	x		x	x		
c. oliesonde			x		x	x
<i>grens aërobe/anaërobe zone</i> <b>protocol IB</b>						
d. zuurstofelektrode	x		x	x		
e. redoxelektrode	x		x	x		
<i>kwantificeren van de mate en wijze van voorkomen van olie</i> <b>protocol IIA</b>						
f. ster vracht (chemisch ana- lytisch)	x		x	x		
g. ster vracht (fieldkit)	x		x	x		
h. fieldkit vracht	x		x	x		
i. millivolt vracht	x		x	x	x	x
j. aardbepaling						
<i>kwantificeren van de mate van anaërobie</i> <b>protocol IIB</b>						
k. reducerend vermogen	x	x		x	x	x

Alle chemische analyses zijn uitgevoerd in de laboratoria van de Universiteit Twente.

#### 4.4.2 Locatie A

De locatie betreft een tankstation. Het onderzoeksgedeelte heeft een oppervlak van circa 400 m<sup>2</sup>. In het reeds eerder gerapporteerde bodemonderzoek zijn sterk verhoogde gehalten aan minerale olie en vluchtige aromaten in de grond en het grondwater aangetoond. De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 2,2 m-mv.

##### *Uitgevoerde werkzaamheden*

In de periode van 9 t/m 13 december 1996 zijn, volgens een boorraster van 6 bij 6 m, 36 boringen in duplo geplaatst (A- en B-serie). Op basis van dit boorraster zijn de werkzaamheden uitgevoerd ten behoeve van de voor deze locatie geselecteerde technieken behorende bij de protocollen IA, IB en IIA.

Ten behoeve van het chemisch onderzoek zijn 35 grondmonsters geselecteerd en geanalyseerd door het chemisch laboratorium van de UT.

In een raster van 7 bij 7 m zijn 9 boringen in duplo (A- en B-serie) geplaatst ten behoeve van de techniek behorende bij protocol IIB. Aan de hand van het toetsingscriterium voor "een willekeurige locatie" zijn, volgens het protocol in fase 1.1, van deze boringen op een diepte van circa 3,5 m-mv steekbusmonsters genomen. Deze grondmonsters zijn geanalyseerd door het chemisch laboratorium van de UT op minerale olie, CZV, Fe<sup>2+</sup> en TOC.

#### 4.4.3 Locatie B

De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 2,5 m-mv.

##### *Uitgevoerde werkzaamheden*

Op 11 en 12 februari 1997 zijn, in een raster van 7 bij 7 m, 9 boringen in duplo (A- en B-serie) geplaatst ten behoeve van de techniek behorende bij protocol IIB.

Aan de hand van het toetsingscriterium "ijzerrijk-olierijk" zijn, volgens het protocol in fase 1.1, van deze boringen op een diepte van circa 2,0 m-mv steekbusmonsters genomen. Deze grondmonsters zijn geanalyseerd door de UT op minerale olie, CZV, Fe<sup>2+</sup> en TOC.

#### 4.4.4 Locatie C

De locatie heeft een oppervlak van circa 1.000 m<sup>2</sup> en is momenteel in gebruik als reparatieplaats voor rijwielen en motoren. Van 1931 tot 1975 is de locatie in gebruik geweest als brandstofverkooppunt. In het reeds eerder gerapporteerde bodemonderzoek zijn sterk verhoogde gehalten aan minerale olie en vluchtige aromaten in de grond en het grondwater aangetoond.

De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 1,5 m-mv.

##### *Uitgevoerde werkzaamheden*

In de periode van 18 t/m 22 november 1996 zijn, volgens een boorraster van 6 bij 6 m, 23 boringen in duplo geplaatst (A- en B-serie). Tevens zijn in het kader van nader onderzoek 13 boringen geplaatst, waarvan er 4 zijn afgewerkt tot een peilbuis. Op basis van dit boorraster zijn de werkzaamheden uitgevoerd ten behoeve van de voor deze locatie geselecteerde technieken behorende bij de protocollen IA, IB en IIA.

Ten behoeve van het chemisch onderzoek zijn 46 grondmonsters geselecteerd en geanalyseerd door de UT.

Op 21 en 22 november 1996 heeft Grondmechanica Delft (GD) op deze locatie 13 oliesonderingen in duplo geplaatst (C- en D-serie), genummerd 100 t/m 112. Deze sonderingen zijn geplaatst volgens een raster van 6 bij 6 m. GD heeft van de resultaten van dit onderzoek verslag gedaan [Grondmechanica, 1996].

#### 4.4.5 Locatie D

De locatie, waar in het verleden dumpingen van afgewerkte olie hebben plaatsgehad, heeft een oppervlak van circa 200 m<sup>2</sup>. In het reeds eerder uitgevoerde bodemonderzoek zijn sterk verhoogde gehalten aan minerale olie in de grond en het grondwater aangetoond.

De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 0,5 m-mv.

#### *Uitgevoerde werkzaamheden*

In de periode van 24 t/m 27 februari 1997 zijn, volgens een boorraster van 6 bij 6 m, 24 boringen in duplo geplaatst (A- en B-serie). Tevens zijn in het kader van het nader onderzoek 4 boringen geplaatst en afgewerkt tot een peilbuis. Op basis van dit boorraster zijn de werkzaamheden uitgevoerd ten behoeve van de voor deze locatie geselecteerde technieken behorende bij de protocollen IA, IB en IIA.

Ten behoeve van het chemisch onderzoek zijn 28 grondmonsters geselecteerd en geanalyseerd door de UT.

In een raster van 7 bij 7 m zijn 9 boringen in duplo (A- en B-serie) geplaatst ten behoeve van de techniek behorende bij het protocol IIB.

Aan de hand van het toetsingscriterium "ijzerarm-olierijk" zijn, volgens het protocol in fase 1.1, van deze boringen op een diepte van circa 1,0 m-mv steekbusmonsters genomen. Deze grondmonsters zijn geanalyseerd door de UT op minerale olie, CZV, Fe<sup>2+</sup> en TOC.

#### 4.4.6 *Locatie E*

De locatie heeft een oppervlak van circa 1.000 m<sup>2</sup> en betreft een gedeelte van het terrein van een voormalige metaalwarenfabriek; voornamelijk de voormalige harderij, polyesterafdeling en slijperij. Een klein gedeelte hiervan is, tot 3 m diep, onderkelderd. Direct zuidelijk van de harderij en de polyesterafdeling bevinden zich twee ondergrondse brandstoftanks met een inhoud van 5.000 en 10.000 l. In de reeds eerder uitgevoerde bodemonderzoeken zijn hier licht tot sterk verhoogde gehalten aan benzine, diesel en trichlooretheen in zowel de grond als het grondwater aangetoond.

De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 3,0 m-mv.

#### *Uitgevoerde werkzaamheden*

Van 5 t/m 8 november 1996 heeft Geomet op deze locatie 26 oliesonderingen in duplo geplaatst (A- en B-serie) ten behoeve van de voor deze locatie geselecteerde techniek behorende bij de protocollen IA en IIA. Deze sonderingen zijn geplaatst volgens een raster van 8 bij 8 m. Geomet heeft de resultaten van dit onderzoek gerapporteerd [Geomet, 1996].

In dezelfde periode zijn, in een raster van 7 bij 7 m, 9 boringen in duplo (A- en B-serie) geplaatst ten behoeve van de techniek behorende bij protocol IIB. Aan de hand van de toetsingscriteria "ijzerrijk-olie-arm" en "ijzerarm-olie-arm" zijn, volgens het protocol in fase 1.1, van deze boringen op een diepte van respectievelijk 4,0 en 5,0 m-mv steekbusmonsters genomen. Deze grondmonsters zijn geanalyseerd door de UT op minerale olie, CZV, Fe<sup>2+</sup> en TOC.

#### 4.4.7 *Locatie F*

De locatie heeft een oppervlak van circa 200 m<sup>2</sup>. Het betreft een gedeelte van het terrein van een voormalige metaalwarenfabriek; de ondergrondse brandstoftank voor huisbrandolie met onbekend volume en twee kleine bovengronds opslagtanks. In de reeds eerder uitgevoerde bodemonderzoeken zijn hier licht tot sterk verhoogde gehalten aan olie in de grond en het grondwater aangetoond.

De actuele grondwaterstand, ten tijde van het onderzoek, bevond zich op een diepte van 3,0 m-mv.

#### *Uitgevoerde werkzaamheden*

Op 7 en 8 november 1996 heeft Geomet op deze locatie 20 oliesonderingen in duplo geplaatst (A- en B-serie) ten behoeve van de voor deze locatie geselecteerde technieken behorende bij de protocollen IA en IIA. Deze sonderingen zijn geplaatst volgens een raster van 4 bij 4 m. Geomet heeft de resultaten van dit onderzoek gerapporteerd [Geomet, 1996].

### 4.5 **Resultaten van het onderzoeksprogramma zonering**

In tabel 2 zijn de resultaten weergegeven uit fase 1.2. Voor iedere methodiek is de procentuele afwijking voor de duplobepalingen weergegeven.

Tabel 2. Procentuele afwijking van de volume- en vrachtbepalingen (in duplo).

producten	locaties					
	A	B	C	D	E	F

rastergrootte (m)	6	n.v. t	6	6	8	6
<i>grens retentie/retardatiezone</i> <b>protocol IA</b>						
volumeverschil (%):						
a. olie-op-water-test	23	-	8	40	-	-
b. olie-op-water-test + fieldkit	21	-	0	16	-	-
c. oliesonde	-	-	19	-	26	3
<i>grens aërobe/anaërobe zone</i> <b>protocol IB</b>						
volumeverschil (%):						
d. zuurstofelektrode	9	-	11	7	-	-
e. redoxelektrode	19	-	97	1	-	-
<i>kwantificeren van de mate en wijze van voorkomen van olie</i> <b>protocol IIA</b>						
vrachtverschillen (%):						
f. ster vracht (CA)	57	-	50	45	-	-
g. ster vracht (FK)	16	-	30	4	-	-
h. fieldkit vracht	45	-	6	4	-	-
i. milliVolt vracht	-	-	29	-	5	10



In de tabel ontbreken de protocollen van de aardmethodiek en het reducerend vermogen. Het protocol voor de aardmethodiek moet nog nader worden vastgesteld. De reproduceerbaarheid van het reducerend vermogen valt binnen het criterium. Een mengmonster van 9 boringen is representatief voor de bepaling van het reducerend vermogen.

#### *Toetsing aan de criteria*

Het merendeel van de protocollen voldoet volgens tabel 2 aan het gestelde criterium dat de bepaling bij herhaling van de methodiek hoogstens 20 % afwijkt. Vooral de volumebepaling van zowel de retentiezone als de anaërobe zone vertoont een vertrouwenwekkende reproduceerbaarheid.

Om verklaringen voor de grotere afwijkingen in met name de vrachtbepalingen te vinden, moeten de absolute resultaten naast elkaar worden gelegd. Bovendien moeten de resultaten van volume- en vrachtbepaling met elkaar in verband worden gebracht. In deze fase is echter op reproduceerbaarheid getoetst.

Vooruitlopend op de volgende fase is een aantal resultaten reeds gevisualiseerd. De visualisaties zijn te vinden in bijlage B t/m E. De figuren betreffen de weergave van de resultaten van de protocollen IA, techniek b en c, en IB, techniek d en e.

De retentiezone is voor beide technieken driedimensionaal (in duplo) weergegeven. Erboven is een driedimensionaal overzicht van de betreffende locatie weergegeven, inclusief de boorpunten. De retentiezone is tevens in beeld gebracht door de weergave van twee doorsneden over de locatie. Deze doorsneden zijn aangegeven in de plattegrond van de locatie, waarin bovendien nogmaals de retentiezone volgens beide meetsets is opgenomen. In de doorsneden is met een kleurschakering de hoogte van de gemeten waarden gevisualiseerd.

De grens aëroob/anaëroob is alleen in doorsneden aangegeven.

Uit de visualisatie blijkt dat, zelfs wanneer aan het criterium is voldaan, de in kaart gebrachte retentiezone c.q. anaërobe zone tussen de beide meetsets kan verschillen in ligging en de verdeling van de meetwaarden over het volume. De nauwkeurigheid van de methodieken moet daarom aan een nader onderzoek worden onderworpen.

#### *4.5.1 Bespreking van de resultaten van de retentie- en retardatiezone*

##### *Boorplan (methodiek IA1)*

Het meetnet bestaat uit een raster waarvan de rasterafstand afhankelijk is van de geschatte omvang van de verontreiniging. De dichtheid van het raster wordt bepaald door gebruik te maken van de empirisch afgeleide rasterindex. Deze index geeft de afstand tussen de rasterpunten, waarbij de fout in de reproduceerbaarheid van het meetnet ten hoogste 20 % is. Uitgangspunten zijn daarbij dat de gebruikte veldwerktechniek volledig reproduceerbaar is en dat de gebruikte interpolatiemethodiek gebaseerd is op de differentiemethode.

In tabel 3 zijn de berekende en toegepaste rasterindices weergegeven.

Het meetnet voor de boringen voor de olie-op-water-test is niet conform het protocol opgesteld. Meer pragmatische overwegingen hebben voor de meeste locaties tot een rasterafstand van 6 m geleid (minimaal 3 m bij verfijning). De rasterindex is in de meeste gevallen door de betreffende adviseur opgevat als de maximaal toegestane rastergrootte. Binnen deze marge is de toegepaste rastergrootte bepaald. Dit betekent voor vrijwel alle locaties dat gekozen is voor een kleinere rastergrootte.

Tabel 3. Rasterindices berekend en werkelijk.

locaties	oppervlak verontreiniging (m <sup>2</sup> )	geschatte diepte (m)	rasterindex (m) *	
			berekend	werkelijk
A	400	2,5	14	6
B	200	1	6	n.v.t.
C	200	3	11	6
D	200	1	6	6
E	1.000	2	20	8
F	200	2	9	4

\* Bij een bemonsteringsinterval van 0,25 m.

De pragmatische overwegingen waren:

- \_ obstakels en verhardingen ter plaatse;
- de verwachte vorm van de verontreiniging.

In het veld is de uitgezette rastergrootte zo goed mogelijk doorgevoerd. In horizontale richting worden boringen volgens het raster uitgevoerd totdat een overgang wordt waargenomen van een positieve naar een negatieve uitslag van de olie-op-water-test. Vervolgens wordt het raster verfijnd met een boring tussen deze twee boringen. Hiervan is afgeweken daar waar verhardingen of obstakels het boren onmogelijk maakten.

In verticale richting wordt in theorie afgebakend tot twee schone boortrajecten zijn verkregen. Hiervan is afgeweken in gevallen waar het niet mogelijk was om met de zuigerboor een monster boven te halen.

*Veldwerk en interpretatie (methodieken IA2 en IA3)*

#### **Techniek a: olie-op-water-test**

De afwijking in het volume retentiezone (A-set versus B-set), dat met de olie-op-water-test is bepaald, voldoet voor locatie A redelijk en voor locatie C goed aan het gestelde criterium. Locatie D voldoet met een afwijking van 40 % duidelijk niet aan het gestelde criterium. Een mogelijke verklaring hiervoor is de beperkte omvang van de werkelijke bodemverontreiniging, in tegenstelling tot de inschatting op basis van het oriënterend onderzoek. Achteraf gezien had beter voor een raster van 4 bij 4 m kunnen worden gekozen. Naar verwachting heeft dit een beter resultaat. Deze locatie is de enige waar de toegepaste rasterindex gelijk is aan de berekende rasterindex. De fout in de reproduceerbaarheid is daarbij berekend op 40 %. Op de overige locaties is een rasterindex toegepast die ruim kleiner is dan de berekende rasterindex. De afwijking in de reproduceerbaarheid blijft daarmee rond de 20 %.

Voorlopig wordt geconcludeerd dat de fout in de reproduceerbaarheid een gevolg is van de veldwerktechniek. Daar de olie-op-water-test een omslagpunt heeft bij 50 mg/l, wordt niet alle pure olie gedetecteerd. Bij locatie D heeft de foutieve inschatting van de omvang van de verontreiniging een aandeel in de fout.

### **Techniek b: olie-op-water-test met fieldkit**

Het volume, bepaald met de olie-op-water-test in combinatie met de fieldkit, is voor locatie C volledig reproduceerbaar. Voor locatie A en locatie D is de afwijking groter, namelijk 21 % en 16 %. Deze uitkomsten moeten met enige terughoudendheid worden bekeken, vanwege het volgende.

De olie-op-water-test bepaalt in feite de omvang van de verontreiniging. Wanneer de omvang wordt bepaald met behulp van interpolatie van de fieldkituitslagen lijkt het alsof de verontreiniging niet is afgeperkt. Dit geldt vooral voor de weergegeven verontreiniging van locatie A en locatie D in de bijlagen B3 en D3. De verklaring van dit verschijnsel ligt vermoedelijk in de methode van interpoleren. Het grote verschil tussen de fieldkituitslagen (in de orde van grootte van  $10^4$ ) en de waarden van boringen met een negatieve olie-op-water-test (0) beïnvloedt de extrapolatie naar het gebied buiten de boringen. De extrapolatiewaarden zijn daardoor beduidend hoger dan nul. Dit probleem hangt waarschijnlijk samen met het gebruik van een andere interpolatiemethode dan die waarop de rasterindex is gebaseerd.

Mogelijk treedt verbetering op wanneer:

- de logaritme van de fieldkitwaarden wordt genomen vóór interpolatie. Zo wordt bereikt dat het verschil tussen de fieldkitwaarden en de nul-waarden kleiner wordt, waardoor de invloed van de grote getallen bij interpolatie minder wordt. Na interpolatie wordt de dataset weer geïnverteerd;
- tussen rasterpunten, langs een afperkende rasterlijn, de set wordt aangevuld met nul-waarden. De afperking wordt dan meer expliciet gemaakt op plaatsen waarvan men "zeker weet" (subjectief) dat zich daar inderdaad geen olie bevindt. (In het spreadsheet voor de bepaling van de ster vracht is dit op vergelijkbare wijze toegepast.)

Voorlopig wordt geconcludeerd dat de berekende rasterindex bij kleine locaties te ruim is voor de gebruikte interpolatiemethode om de fout in de reproduceerbaarheid van het protocol "olie-op-water-test met fieldkit" beneden de 20 % te houden.

### **Techniek c: oliesonde**

De afperking met de oliesonde in de diepte is op locatie F niet overal uitgevoerd. Dat betekent dat er sonderingen zijn die dieper zijn doorgezet dan andere, die al geen verhoogd signaal meer te zien gaven. Het signaal van de diepere sonderingen wordt in de horizontaal geëxtrapoléerd, omdat er geen andere diepe sonderingen zijn waartussen geïnterpoleerd kan worden. Wanneer de overige sonderingen fictief worden verlengd, en op het verlengde stuk de waarde nul toegekend krijgen, wordt het genoemde effect tegengegaan.

Daar de resultaten van het gebied beneden 4 m-mv vanwege het bovenstaande in twijfel moeten worden getrokken, is de volumebepaling uitgevoerd voor het gebied van 0 tot 4 m-mv. Dit volume vertoont slechts 3 % afwijking.

Voor locatie E wordt het volume bepaald met een afwijking van 26 %. Daar de metingen (met de FFD-conus) niet gecorrigeerd zijn op achtergrondsignaal, is het mogelijk dat deze correctie nog verbetering in het resultaat aanbrengt. Ook het voorboren is van invloed geweest.

Het resultaat van de Hydrocarbon Probe (GD) blijft met een afwijking van 19 % (locatie C) juist binnen het gestelde criterium van 20 %. De sonderingen die mislukt zijn (zie 4.5.3) zouden vermoedelijk afperkende sonderingen zijn geweest, gezien de figuren in bijlage C3. Het resultaat zou dus kunnen verbeteren, en daarmee het verschil met de andere volumebepalingen, wanneer deze sonderingen aan de meetset worden toegevoegd.

### *Slotopmerkingen*

1. Uit de visualisatie van de resultaten in de bijlagen B3 en D3 (locatie A en locatie D) blijkt dat een volumebepaling, die bij herhaling minder dan 20 % afwijkt (het toetsingscriterium), nog niet wil zeggen dat de olieverontreiniging met eenzelfde nauwkeurigheid in kaart is gebracht. Er kunnen verschillen optreden in de situering van de vlek, de waargenomen intensiteiten of zelfs in de verdeling van het volume retentiezone over één of meer kernen. Op deze nauwkeurigheid wordt in fase 2 nader ingegaan.
2. Uit tabel 2 blijkt dat met de verschillende protocollen zeer uiteenlopende volumes retentiezone worden bepaald. Deze nauwkeurighedsverschillen zijn waarschijnlijk

verbonden aan de veldwerk- en interpretatiefase van de protocollen en daarmee aan de interpolatiemethodiek.

Enkele aandachtspunten daarbij zijn:

- de onvolkomenheden van de protocollen konden alleen aan het licht komen door het gelijktijdig uitvoeren ervan op dezelfde locaties en door het uitvoeren van een protocol op verschillende locaties;
- de toepassing van de interpolatie kon slechts op zijn merites worden beoordeeld, doordat de resultaten zijn gevisualiseerd in de genoemde bijlagen;
- de keuze van de interpolatiemethode, de uitvoering van de interpolatie en de gevolgen van het gebruik van een andere interpolatiemethode dan de differentiemethode voor de betrouwbaarheid van het protocol, moet in fase 2 nader worden bestudeerd.

#### 4.5.2 *Bespreking van de resultaten van de aërobe en anaërobe zone*

Aan de hand van de resultaten wordt ingegaan op de reproduceerbaarheid van het bepaalde grensvlak tussen de aërobe en anaërobe zone.

*Boorplan (methodiek IB1)*

Het protocol voor methodiek IB1 is gelijk aan dat van methodiek IA1.

*Veldwerk en interpretatie (methodieken IB2 en IB3)*

#### **Techniek d: zuurstofelektrode**

Over het algemeen ligt de afwijking tussen de volumebepalingen rond de 10 %, hetgeen zeer acceptabel is. Toch is er een lichte verbetering in de reproduceerbaarheid van de zuurstofmethodiek te zien wanneer de onderzochte locaties in chronologische volgorde worden gezet: eerst locatie C, daarna locatie A en als laatste locatie D. Hier zijn verschillende verklaringen voor:

- de methodiek was voor de veldwerkers geheel nieuw, waardoor er in het begin meer fout is gegaan dan bij de laatst onderzochte locatie;
- door aanpassing van het aantal elektroden worden variaties in het zuurstofgehalte op microschaal op verantwoorde wijze uitgemiddeld;
- de chronologische volgorde is toevallig ook gelijk aan de volgorde van afnemende complexiteit van de bodemopbouw. Een sterke gelaagdheid kan ook aanleiding geven tot grotere verschillen tussen de beide sets. In een volgende fase zal nader moeten worden onderzocht of de rastergrootte bij toenemende complexiteit van de bodem niet moet worden verkleind;
- opvallend is dat bij locatie D geen problemen ontstaan in de reproduceerbaarheid ten gevolge van een eventueel te grof meetnet. Dit kan een indicatie zijn dat de rastergrootte voor de zuurstofmetingen anders (grover) kan worden uitgevoerd dan voor de bepaling van de retentiezone.

De chronologische volgorde in uitvoering van de experimenten komt ook overeen met een afnemende grootte van het bepaalde volume, terwijl de rastergrootte voor deze drie locaties gelijk is. Bij een kleiner volume zou de afwijking, die voornamelijk aan de randen ontstaat, moeten toenemen bij eenzelfde meetnet. De afwijking neemt echter af, wat waarschijnlijk het gevolg is van de sterk verbeterde routine van de veldwerkers, maar dit kan ook te wijten zijn aan de opbouw van de aërobe zone en het daarmee samenhangende benodigde boorraster.

Bij de interpretatie zijn de soms zeer hoge meetwaarden van een individuele elektrode geweten aan variatie in het zuurstofgehalte op moleculaire schaal, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van organisch materiaal. De "uitschieters", waarden tot boven de maximale verzadigingswaarde van zuurstof in water, zijn echter een gevolg van het stuiten met de elektrode op obstakels. Wanneer de elektrode rustig opnieuw wordt ingezet, schiet de meting niet meer uit. In deze fase van het onderzoek is de invloed van de uitschieters verkleind door van de drie meetwaarden per traject het logaritmisch gemiddelde te nemen.

#### **Techniek e: redoxelektrode**

Wanneer de resultaten van locatie C buiten beschouwing worden gelaten, is de reproduceerbaarheid van de redoxmeting binnen de toegestane fout. Echter een goede reden om de

resultaten van locatie C buiten beschouwing te laten is dan noodzakelijk. Er zijn verschillende redenen op te voeren:

- onbekendheid met het instrument ("Gooi dat rotting maar weg!") en daardoor onbetrouwbare en minder metingen;
- het gehanteerde criterium voor het aangeven van iso-vlakken.

In fase 2 van zonerings zal nader op de redoxproblematiek worden ingegaan, waarbij een vergelijking met de zuurstofsonde een belangrijk aspect is.

#### 4.5.3 *Bespreking van de resultaten van de mate en wijze van voorkomen van olie*

Aan de hand van de resultaten wordt ingegaan op de reproduceerbaarheid van de bepaling van de mate en wijze van voorkomen van olie.

##### *Boorplan (methodiek IIA1)*

Het protocol voor methodiek IIA1 is gelijk aan dat van methodiek IA1.

##### *Veldwerk en interpretatie (methodieken IIA2 en IIA3)*

##### **Techniek f: ster vracht (CA)**

De vracht, bepaald aan de hand van de chemisch analytische waarden, vertoont bij herhaling zeer grote overschrijdingen van het gestelde criterium. Deze overschrijdingen zijn te herleiden tot onvolkomenheden in alle onderdelen van het protocol, zijnde het boorplan, het veldwerk en de interpretatiesystematiek, namelijk:

- de verschillen in gemeten gehalten variëren sterk op een korte afstand. Om deze variatie op te vangen met het boorplan is een extreem fijnmazig meetnet noodzakelijk;
- een monster wordt samengesteld uit een traject van 0,25 m. Bij een heterogene verdeling van de olie over het traject, kan dit leiden tot grote verschillen in de analyseresultaten;
- grote verschillen werken sterk door in de gebruikte, lineaire interpretatiesystematiek.

### **Techniek g: ster vracht (FK)**

De reproduceerbaarheid van de vrachtbepaling met dit protocol voldoet voor locatie D zeer goed (4 %), voor locatie A voldoende (16 %) en voor locatie C slecht (30 %) aan het gestelde criterium. Het verschil in de reproduceerbaarheid wordt als volgt verklaard:

- de locaties A en C betreffen hoofdzakelijk een benzineverontreiniging, terwijl locatie D een verontreiniging van afgewerkte olie betreft. De verdamping van benzine tijdens het drogen van de grond, een onderdeel van het protocol, is een mogelijke oorzaak van de slechte reproduceerbaarheid;
- voor locatie C is een relatief gering aantal waarden voor de fieldkit verkregen. Afwijkingen hierin werken sterk door in de vrachtbepaling;
- dezelfde beperkingen aangaande het chemisch analytisch protocol zijn ook hier van toepassing.

### **Techniek h: fieldkit vracht**

De fieldkit vrachtbepaling is uitgevoerd met uitsluiting van de resultaten beneden 100 mg/kg, omdat bij die waarden de fieldkit een minder betrouwbaar resultaat geeft. De werkelijke vracht kan hoger liggen, afhankelijk van het gebruikte protocol ter bepaling van de retentiezone. Zoals eerder is uiteengezet in 4.5.1. is de interpretatiesystematiek uit het protocol "olie-op-water-test met fieldkit" nog niet geheel betrouwbaar. De daarmee samenhangende vrachtbepaling moet daarom met enige terughoudendheid worden bekeken.

Voor locatie C is de fout in de reproduceerbaarheid voor de vrachtbepaling 6 % en de verwante volumebepaling (protocol IAb) 0 %. Voor locatie D respectievelijk 4 % en 16 % en voor locatie A 45 % en 21 %. De grootte van de fout in de volumebepaling werkt door in de fout van de vrachtbepaling.

### **Techniek i: milliVolt vracht (oliesonderingen)**

*FFD-conus (Geomet)*

De FFD-conus bepaalt de vracht bij herhaling van de methodiek met een afwijking die ruim binnen de 20 % blijft. Eerder was te zien dat de volumebepaling van locatie F zeer goed reproduceerbaar was, terwijl de vrachtbepaling juist meer afwijkt. Dit is verklaarbaar uit het volgende. Wanneer een min of meer gelijk volume wordt bepaald, moeten de bepaalde concentraties zeer goed overeenkomen om een min of meer gelijke totaalvracht te bepalen. Wanneer een set van drie sonderingen in de kern en aan de randen van een verontreiniging wordt geplaatst, en van een duploset twee sonderingen aan weerszijden van de kern en één buiten de verontreiniging, zal bij een gelijke volumebepaling de vrachtbepaling nogal afwijken (zie fig. 5).

Andersom geldt voor locatie E dat de afwijking bij de volumebepaling boven de 20 % uitkwam, terwijl de vrachtbepaling juist een minimale afwijking vertoont. De conclusie is, dat het extra volume dat bepaald is bij locatie E lage concentraties bevat, zodat het extra volume voor de vracht niet zoveel toevoegt.

Mogelijk is de correctie voor achtergrondsignalen, die bij de FFD-conus nog niet is uitgevoerd, een belangrijke factor voor het bepalen van de vracht. Een kleilens kan bijvoorbeeld bij een boring een meter dikker zijn dan bij de duploboring. Klei geeft een hoog achtergrondsignaal. Een correctie voor het achtergrondsignaal voorkomt dat dit signaal over de extra meter diepte ten onrechte voor olie wordt meegerekend.

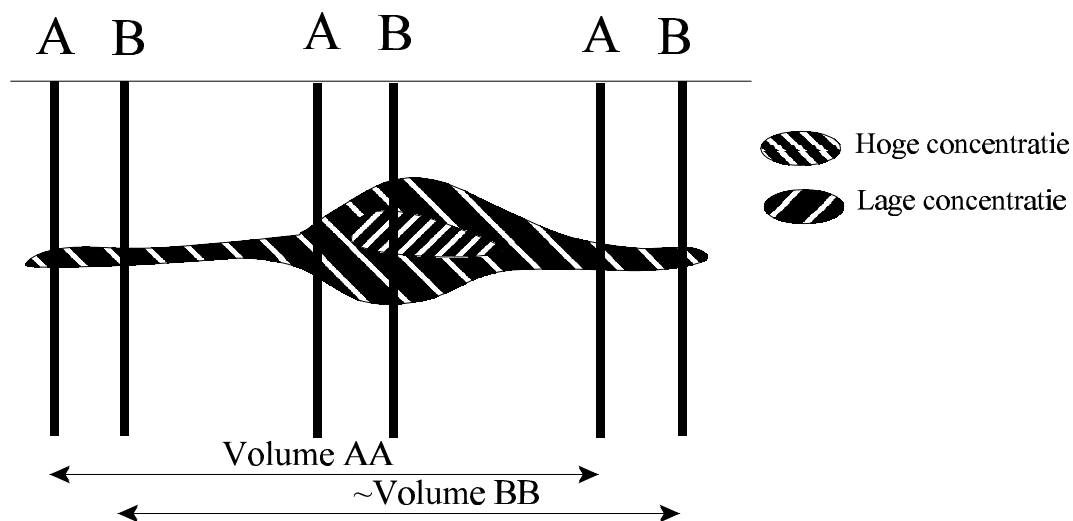


Fig. 5. Afwijkende vracht bij gelijk volume bepaald met set A en B.

#### *Hydrocarbon Probe (GD)*

De afwijking van de vrachtbepaling met de Hydrocarbon Probe komt boven de 20 %. Het is echter niet bekend of de aangenomen relatie tussen de meetsignalen en de olieconcentratie correct is. Verder zijn enkele sonderingen mislukt, die de verontreiniging vermoedelijk zouden hebben afgeperkt. Dit kan van invloed zijn geweest op de totaalvracht.

#### 4.5.4 *Bespreking van de resultaten van de mate van anaërobie*

##### *Boorplan (methodiek IIB1)*

Berekend is dat voor de bepaling van de mate van anaërobie in een bodemlaag met een variatiecoëfficiënt van 70 %, een mengmonster van 9 steekbusmonsters moet worden samengesteld. De 9 monsters worden op een willekeurige plaats gestoken binnen een gebied van 7 bij 7 m.

##### *Veldwerk en interpretatie (methodieken IIB2 en IIB3)*

#### **Techniek k: bepalen reducerend vermogen**

Het gemeten CZV is gecorreleerd aan het organische stofgehalte. Er blijken géén relaties aanwezig te zijn tussen het CZV en de gehalten aan tweewaardig ijzer en minerale olie, in tegenstelling tot wat verwacht werd in fase 1.1. Voor een verdere uitleg wordt verwezen naar het protocol in bijlage A (zie A4).

De afwezigheid van een relatie tussen het gemeten CZV en het gemeten gehalte aan tweewaardig ijzer hoeft overigens niet per definitie te betekenen dat er geen verband bestaat tussen beide parameters. Eerst moet worden aangetoond of:

- \_ het CZV een goede maat is voor het reducerend vermogen;
- de gekozen analysemethode voor de bepaling van het gehalte aan tweewaardig ijzer dit gehalte ook daadwerkelijk bepaalt.

Nagegaan is in deze fase in hoeverre het gehalte in een monster, dat is samengesteld uit de grond van negen steekbussen, afwijkt van het gemiddelde van de gehalten in de afzonderlijk geanalyseerde steekbusmonsters van een locatie.

Voor de lagen op locatie E en locatie F en op basis van serie A voor de laag op locatie B ligt het minimum aantal deelmonsters bij zes. Op basis van serie B bedraagt het benodigde aantal monsters voor de laag op locatie B echter elf monsters, terwijl het benodigde aantal monsters voor de laag op locatie D ver boven de twintig monsters ligt. De stochastische onderbouwing van de interpretatie is verder weergegeven in zonering, deelrapport fase 1.2.

De laag op locatie D betreft een bovenlaag waarin de grotere variabiliteit in CZV kan worden toegeschreven aan een grotere variabiliteit in het organische stofgehalte. In lagen waarin het gehalte aan organische stof dus sterk varieert, is een groter aantal steekmonsters nodig om het CZV goed te kunnen bepalen.

De variabiliteit in CZV op de schaal van monsterneming kan worden teruggebracht door de steekmonsters vóór het samenvoegen te homogeniseren. Dit is in deze fase niet gedaan uit angst voor snelle oxidatie van tweewaardig ijzer en beïnvloeding van het CZV. Gebleken is dat het CZV voornamelijk wordt bepaald door het organische stofgehalte en dat snelle oxidatie van organische stof nauwelijks optreedt. Het bepaalde CZV wordt dus nauwelijks beïnvloed door homogenisatie van de monsters.

Vermoedelijk kan door de monsters te homogeniseren, ook voor de ten aanzien van organische stof meer heterogene lagen, zoals locatie D, met negen steken worden volstaan.

#### 4.5.5 *Algemene conclusies en aanbevelingen bij de protocollen*

##### *Boorplan*

- De rasterindex leidt (theoretisch) alleen tot interpreteerbare fouten in de reproduceerbaarheid van ten hoogste 20 % wanneer de interpolatie van de data wordt uitgevoerd met de differentiemethode.
- Het boorplan voor product IA moet nader worden vastgesteld.
- Het boorplan voor de aardmethodiek moet nader worden vastgesteld.
- Het reducerend vermogen kan worden bepaald uit een mengmonster van negen steekmonsters. De steekmonsters zijn afkomstig uit negen willekeurig geplaatste boringen verdeeld over 50 m<sup>2</sup>.

##### *Veldwerk*

- De protocollen zijn goed uitvoerbaar, behalve de protocollen behorende bij product IB. Deze zijn voor verbetering vatbaar.
- Voorboren bij metingen met de oliesonde leidt niet tot onoverkomelijke fouten in de reproduceerbaarheid
- Een monster wordt samengesteld uit een traject van 0,25 m. Bij een heterogene verdeling van de olie over het traject kan dit leiden tot grote verschillen in de analyseresultaten.
- Als gevolg van kleinschalige heterogeniteiten (wortels, algen, organisch materiaal e.d.) kunnen de meetwaarden van de zuurstofelektrode grote verschillen vertonen. Om uit deze grote verschillen een gemiddelde trend te kunnen bepalen, is gekozen voor een bepaling van het logaritmisch gemiddelde (i.p.v. het rekenkundig gemiddelde).
- Meetwaarden boven de maximale verzadigingswaarde van zuurstof moeten niet worden geweten aan bovengenoemde heterogeniteiten. Deze meetwaarden komen voor wanneer met de elektrode op een obstakel wordt gestoten. De veldwerkmethodiek van de zuurstofsonde moet zodanig worden aangepast dat dit soort meetwaarden niet meer hoeven worden meegenomen.
- Het veldwerk voor de aardmethodiek moet nog nader worden vastgesteld.



- De Hydrocarbon Probe, gebruikt voor de oliesonderingen, bleek storingsgevoelig. Het is niet mogelijk gelijktijdig olie, conusweerstand en kleef te bepalen met de Hydrocarbon Probe, dit in tegenstelling tot de metingen met de FFD-conus. Beide sondes vertonen ruis in het meetsignaal.
- Het veldwerk behorende bij het reducerend vermogen gaf weinig problemen. De monsternamen onder de grondwaterspiegel kan in zandgronden problemen geven bij het nemen van steekbusmonsters.

#### *Interpretatie*

- Protocollen vertonen een betere reproduceerbaarheid naarmate een meer verfijnde interpolatiemethodiek is toegepast. De verfijnde methodiek past echter niet bij de empirisch afgeleide rasterindex, waardoor het resultaat gevoeliger is voor de gekozen rasterindex. Bijvoorbeeld het protocol voor fieldkit/olie-op-water-test leidt tot een ongeloofwaardige weergave van de retentiezone.
- Metingen met de oliesonde moeten worden gecorrigeerd voor achtergrondwaarden. Dit is met de FFD-conus mogelijk door koppeling van de resultaten aan conus- en wrijvingsweerstand (uitwerking in fase 2). Bij de Hydrocarbon Probe is een dergelijke koppeling niet mogelijk.
- Een absolute redoxpotential is, in tegenstelling tot wat is gesuggereerd in deelrapport 1.1, slecht te relateren aan de aanwezigheid of afwezigheid van zuurstof in de bodem. Een sterke afname in de redoxpotential in de diepte is beter te relateren aan de afwezigheid van zuurstof dan een gemeten potential van 300 mV of lager. Om deze reden is uit de redoxmetingen per elektrode de eerste afgeleide naar de diepte bepaald ( $d[V]/d[z]$ ). De scheiding van de aërobe en de anaërobe zone is subjectief vastgesteld op een overgang  $> 200$  mV/m.
- De systematiek van de interpretatie behorende bij de aardmethodiek moet nader worden vastgesteld.
- Het reducerend vermogen lijkt te worden bepaald door organische stof in plaats van  $Fe^{2+}$ . Vastgesteld moet worden of het CZV een goede maat is voor het reducerend vermogen.

## HOOFDSTUK 5

### OLIE

#### 5.1 Algemeen

##### 5.1.1 Concept

De toepassing van het imbibitie-drainageconcept op olieverontreiniging maakt het noodzakelijk om olie nader te kunnen karakteriseren. Omdat de moleculaire samenstelling van olie wisselend en veelal onbekend is, kan het gedrag van olie niet met enkele kenmerken worden beschreven.

Voor een goede indruk van het gedrag van olie in de bodem is het niet strikt noodzakelijk om de samenstelling van het oliemengsel volledig op stofniveau te kennen, mits de olie wordt gekarakteriseerd door een voldoende aantal componenten die gezamenlijk het totale bereik aan stoffeigenschappen in de olie vertegenwoordigen.

De olie bepaling door middel van gaschromatografie (gc) levert een chromatogram dat in beginsel de relatie weergeeft tussen de concentratie en de retentietijd. Scheiding door een gc-kolom berust op de verdeling van een stof over een stagnante en een mobiele fase en is daarmee verwant aan verdelingscoëfficiënten waartoe ook wateroplosbaarheid en de verdelingscoëfficiënt over organische stof en water behoren. Daarnaast wordt de vorm van het chromatogram bepaald door het opvoeren van de temperatuur tijdens de meting. De vorm van het chromatogram is daardoor, via de retentietijd, eveneens gecorreleerd aan het kookpunt en daarmee aan de dampspanning van de oliecomponenten.

Correlaties tussen de retentietijd en stoffeigenschappen kunnen via het chromatogram mogelijk dus een verband leggen tussen de samenstelling van de olie en de mengseleigenschappen die voor invulling in het partitiemodel nodig zijn. Deze mengseleigenschappen hebben dan geen vaste waarde, maar zijn variabel en worden afgeleid uit het gemiddelde gedrag, zoals dat uit het chromatogram blijkt.

##### *Versand tussen gaschromatogram en oplosbaarheid*

Hoe graag een stof zich in de gasfase bevindt, heeft te maken met de vluchtigheid. Deze is uit te drukken in de dampspanning bij een bepaalde temperatuur. Hoe vluchtiger de stof des te hoger is de dampspanning. Deze neemt toe met de temperatuur. Daar in de kolom de temperatuur toeneemt, neemt de dampspanning van de componenten in de kolom toe. Hoe groter de vluchtigheid des te sneller verplaatst een stof zich door de kolom. Er kan worden gesteld dat de dampspanning toeneemt met de temperatuur van de kolom. Deze neemt toe met de retentietijd en dus is er een verband tussen retentietijd en dampspanning.

Gc-analyses worden ook gebruikt om grondwater te analyseren. Dit heeft tot het idee geleid om de wateroplosbaarheid via het gaschromatogram te bepalen. Als olie in evenwicht wordt gebracht met de waterfase en deze waterfase wordt vervolgens geanalyseerd, is bekend hoeveel van die bepaalde olie in water kan oplossen. Tevens kan voor die bepaalde olie een retentietijd aan de wateroplosbaarheid worden gekoppeld.

### 5.1.2 Doelstelling

De doelstelling is het ontwikkelen van een model, waarmee een voorspelling kan worden gedaan voor een mengsel van oliecomponenten in een systeem van olie, water en lucht in de bodem over:

- het sanerende stripeffect van perslucht;
- tot welke mate en wijze van voorkomen van olieproducten stimulatie van biodegradatie zinvol is;
- welke verspreidingsrisico's na afloop van de sanering kunnen worden verwacht;
- de zuurstofbehoefte voor de biodegradatie van olie.

### 5.1.3 Te realiseren producten in fase 1

In fase 1 wordt een interpretatiemethodiek ontwikkeld, waarmee het gedrag van olie in een systeem van olie, water en lucht kan worden beschreven. Het model vormt een basis voor de proceskennis van het moleculaire gedrag van olie, zoals die bij de secundaire dimensionering nodig is (zuurstofoverdracht en stripeffect). Het model levert inzicht in de invoerparameters die voor de specifieke olie op de specifieke locatie en op het specifieke moment moeten worden gekwantificeerd.

### 5.1.4 Programma van eisen

1. De methodiek moet toepasbaar zijn op ieder willekeurig oliemengsel (op iedere olieverontreiniging).
2. De relatie tussen de vluchtigheid en de oplosbaarheid van de gedragsbepalende mengselcomponenten enerzijds en de retentietijd in het chromatogram anderzijds moet een significantie hebben van ten minste 80 %.

### 5.1.5 Opzet

Het onderzoek in het cluster "olie" is opgedeeld in drie subfasen. In subfase 1.1 is het model beschreven dat het mengselgedrag van oliecomponenten in een systeem van olie, water en lucht voorspelt. In subfase 1.2 zijn vervolgens de relaties beschreven tussen de stoffeenschappen die als invoer voor het model dienen en de retentietijd van de betreffende stoffen in het gaschromatogram, zoals dat bij gangbaar onderzoek wordt verkregen. In subfase 1.3 is de interpretatiemethodiek getoetst in scheitrechterexperimenten.

## 5.2 Model voor mengselgedrag van olie

### 5.2.1 Gedrag van olie in de bodem

Een groot aantal studies zijn beschreven inzake het gedrag van niet-waterige organische vloeistoffen, waaronder olie, met name ten aanzien van het oplossen vanuit een residuaire verzadiging in de verzadigde zone [Fried et al., 1979; Shiu et al., 1988; Mackay et al., 1991; Geller en Hunt, 1993; Powers et al., 1994]. Vervluchtiging van een restverzadiging via de luchtfase is in mindere mate onderzocht [Mackay, 1981; Stiver en Mackay, 1984; Johnson et al., 1990; Rathfelder et al., 1991] of slechts voor het systeem water-lucht [Gierke et al., 1990; Hoff et al., 1993].

Essentieel voor al deze modellen is kennis van de fysische en chemische eigenschappen, waarvan de wateroplosbaarheid en de verzadigde dampspanning de meest fundamentele zijn. Van deze beide eigenschappen kunnen veel andere worden afgeleid, zoals bioconcentratiefactoren en verdelingscoëfficiënten over vaste stof en water [Bidleman, 1984].

Een algemeen concept voor de beschrijving van stofoverdracht tussen een oliefase en een waterfase gaat uit van transport door een grenslaag, die daartegen een weerstand bezit [Miller et al., 1990; Imhoff et al., 1994; Powers et al., 1994; Priddle en MacQuarrie, 1994]. De snelheid van overdracht is een functie van het concentratieverschil over deze grenslaag en wordt weergegeven door een stofoverdrachtscoëfficiënt ( $k_f$ ). Het concentratieverschil ontstaat doordat het water aan de oliezijde van de grenslaag in thermodynamisch evenwicht is met de oliefase ( $C_i^s$ ), maar aan de andere zijde onderhevig is aan concentratieverlagende processen, zoals verdunning en afbraak ( $C_{i,w}$ ). De vergelijking voor de stofoverdrachtflux luidt:

$$J_{ow} = k_f(C_i^s - C_{i,w})$$

(1)

De totale stofoverdracht wordt berekend door de stofoverdrachtflux ( $J_{ow}$ ) te vermenigvuldigen met het specifieke oppervlak ( $a_{ow}$  in  $m^2/m^3$ !) tussen de beide fasen. Onder verwaarlozing van de dispersie wordt de massabalans voor de waterfase in de verzadigde zone van de bodem, waarin olie als een stagnante fase aanwezig is, geschreven als [naar Powers et al., 1994]:

$$\theta_w \frac{\delta C_{i,w}}{\delta t} = - q_w \frac{\delta C_{i,w}}{\delta x} + k_f a_{ow} (C_i^S - C_{i,w}) \quad (2)$$

Als naast de waterfase ook een luchtfase, bijvoorbeeld door persluchtinjectie, als mobiele fase aanwezig is, moet de massabalans worden uitgebreid met de afvoer via de luchtfase. In tegenstelling tot de stofoverdracht van de olie- naar de waterfase wordt de stofoverdracht van de water- naar de luchtfase niet beschreven via een stofoverdrachtsflux, maar wordt instantaan thermodynamisch evenwicht verondersteld. Dit is aannemelijk doordat de diffusiesnelheid van stoffen in lucht veel groter is dan in water en door de veel kleinere volumeverhouding tussen de lucht- en de waterfase in vergelijking met die tussen de water- en de oliefase. De waterfase kan daardoor veel sneller de luchtfase verzadigen dan de oliefase de waterfase. De snelheid van overdracht over de grenslaag tussen de luchtfase en de waterfase is daardoor groot [Gierke et al., 1990]. De afvoer via de luchtfase ( $Q_a$ ) bedraagt:

$$Q_a = - q_a \frac{\delta C_{i,a}}{\delta x} = - q_a \frac{K_{Hi} \delta C_{i,w}}{\delta x} \quad (3)$$

De uitgebreide massabalans voor de waterfase wordt dan:

$$\theta_w \frac{\delta C_{i,w}}{\delta t} = - q_w \frac{\delta C_{i,w}}{\delta x} - q_a \frac{K_{Hi} \delta C_{i,w}}{\delta x} + k_f a_{ow} (C_i^S - C_{i,w}) \quad (4)$$

De concentratie in de waterfase ( $C_{i,w}$ ) wordt berekend door (numerieke) oplossing van deze massabalans. De concentratie in de luchtfase volgt vervolgens uit de evenwichtsrelatie met de bulkconcentratie in de waterfase via de lucht-watervedelingscoëfficiënt ( $K_{Hi}$ ). De resterende hoeveelheid in de oliefase ten slotte wordt na iedere tijdstap opnieuw berekend door de aanvankelijk aanwezige hoeveelheid te verrekenen met de hoeveelheid die in de voorgaande tijdstap via de water- of luchtfase is afgevoerd.

Het oplossen van de vergelijking voor de massabalans impliceert dat de grootheden  $\theta_w$ ,  $q_w$ ,  $q_a$ ,  $k_f$ ,  $a_{ow}$ ,  $C_i^S$  en  $K_{Hi}$  worden gekwantificeerd. Hieraan wordt in verschillende onderdelen van het onderzoeksprogramma aandacht besteed:

1.  $\theta_w$ ,  $q_w$  en  $q_a$  bij de modellering van imbibitie en drainage;
2.  $k_f$  en  $a_{ow}$  bij de modellering van stofoverdracht;
3.  $C_i^S$  en  $K_{Hi}$  in dit onderdeel over de karakterisering van olie.

### 5.2.2 Gedrag van stoffen in een mengsel

De wateroplosbaarheid van een stof ( $C_i^S$ ) en zijn lucht-watervedelingscoëfficiënt ( $K_{Hi}$ ) zijn systeemconstanten die variëren met de samenstelling van het systeem. Slechts als de stof in pure vorm aanwezig is en in thermodynamisch evenwicht is met een water- of luchtfase, wordt de maximale oplosbaarheid in water ( $S_i$ ) of de verzadigde dampspanning in lucht ( $P$ ) bereikt. In mengsels zijn beide grootheden kleiner en functies van de mengselsamenstelling. Een complicerende factor daarbij is dat de mengselsamenstelling in tijd en ruimte niet constant is, maar wordt beïnvloed door allerlei processen, zoals uitspoeling, vervluchtiging en afbraak.

De fysisch-chemische relatie tussen de concentratie in de water- of luchtfase en de samenstelling van het mengsel wordt doorgaans gelegd via het concept van fugaciteit. Dit concept stelt dat bij evenwicht de chemische potentiaal tussen de fasen, en daarmee de fugaciteit, gelijk is.

De fugaciteit wordt gegeven door [Prausnitz, 1969]:

$$f_{iF} = X_{iF} Y_{iF} f_i^o \quad (5)$$

*Olie-water*

Bij evenwicht van een oliefase met een waterfase geldt:

$$f_{i,o} = f_{i,w} \Rightarrow$$

$$X_{i,o} Y_{i,o} f_i^o = X_{i,w} Y_{i,w} f_i^o \Rightarrow \quad (6)$$

$$X_{i,o} Y_{i,o} = X_{i,w} Y_{i,w}$$

Een eenvoudige benadering is om de activiteitscoëfficiënt in de oliefase ( $\gamma_{i,o}$ ) gelijk aan 1 te stellen. Dit komt overeen met de veronderstelling van ideaal mengselgedrag, ofwel de geldigheid van de wet van Raoult in de oliefase. De redelijkheid van deze aanname hangt samen met de mate waarin de verschillende componenten in de olie elkaar beïnvloeden. Deze beïnvloeding is kleiner naarmate de samenstellende componenten een grotere chemische gelijkenis vertonen. Beïnvloeding leidt doorgaans tot grotere activiteitscoëfficiënten ( $\gamma_{i,o} > 1$ ). Doorgaans is de fout die gemaakt wordt door ideaal gedrag te veronderstellen kleiner dan de onzekerheid in veel andere parameters [Mackay et al., 1991].

Banerjee stelt op basis van onderzoek door anderen dat mengsels van koolwaterstoffen, bijvoorbeeld van aromaten (m-xyleen) en alkanen (hexadecaan) zich bijna ideaal gedragen [Banerjee, 1984].

De activiteitscoëfficiënt in de waterfase ( $\gamma_{i,w}$ ) is de meest kritische parameter die het partitiegedrag van oliecomponenten in water bepaalt. De waarde kan worden geschat uit de wateroplosbaarheid door de fugaciteitsvergelijking toe te passen op de pure component. In die situatie zijn zowel de molfractie ( $X_{i,o}$ ) als de activiteitscoëfficiënt ( $\gamma_{i,o}$ ) in de oliefase (= pure component) gelijk aan 1.

Er geldt dan [Banerjee, 1984; Mackay et al., 1991]:

$$X_{i,w} = \frac{1}{Y_{i,w}} \quad (7)$$

De oplosbaarheid als molfractie van een component in de waterfase ( $x_{i,w}$ ) kan worden omgerekend in meer conventionele eenheden voor de oplosbaarheid via het molaire volume van water en het molecuulgewicht van de component [Chiou et al., 1982]:

$$C_{i,w} = x_{i,w} \frac{M_i}{V_w^*} \Rightarrow$$

$$x_{i,w} = \frac{C_{i,w} V_w^*}{M_i}$$
(8)

Het molaire volume van de waterfase wordt berekend uit het molecuulgewicht en de soortelijke massa van water.

Aanname daarbij is dat de oplosbaarheid van de (apolaire) oliecomponenten zodanig klein is dat het gemiddelde molecuulgewicht en de soortelijke massa van de waterfase daardoor niet noemenswaardig wordt beïnvloed:

$$V_w^* = \frac{M_w}{\rho_w}$$
(9)

Combinatie van de vergelijkingen (7), (8) en (9) voor het systeem, waarin de olie uitsluitend uit een pure component bestaat, geeft dan:

$$x_{i,w} = \frac{S_i}{M_i} \frac{M_w}{\rho_w}$$
(10)

Invullen van de vergelijkingen (9) en (10) in formule (6) levert tenslotte als algemene relatie voor mengsels:

$$C_i^S = x_{i,o} S_i$$
(11)

#### *Water-lucht*

De stofoverdracht vanuit de oliefase naar de luchtfase verloopt via de waterfase. Bij de berekening van de concentratie in de luchtfase aan de hand van de verdelingscoëfficiënt  $K_{Hi}$ , zoals die in de massabalans van formule (4) is ingevoerd, moet dan worden uitgegaan van de concentratie in de bulkoplossing ( $C_{i,w}$ ) en niet van de concentratie in de waterfase die in direct evenwicht verkeert met de olie. Deze concentratie ( $C_i^S$ ) treedt alleen op aan de oliezijde van de grenslaag tussen de (residuaire) olie en de waterfase en is in het model uitsluitend van belang in verband met de drijvende kracht voor stofoverdracht, niet als "contactconcentratie".

De activiteitscoëfficiënt in de luchtfase ( $(i,a)$ ) wordt op overeenkomstige wijze geschat als de activiteitscoëfficiënt in de waterfase. In plaats van de wateroplosbaarheid van de pure component wordt nu echter de verzadigde dampspanning gebruikt [Johnson et al., 1990]:

$$x_{i,a} = \frac{1}{Y_{i,a}} = \frac{P_i^V}{P_{tot}}$$
(12)

Ook de molfractie van een component in de luchtfase kan worden uitgedrukt in eenheden van concentratie. Bij een totale luchtdruk van 1 atm bedraagt het molaire volume van lucht 1000/22,4 m<sup>3</sup>/mol en geldt:

$$C_{i,a} = x_{i,a} \frac{M_i}{V_a^*} = x_{i,a} \frac{22,4}{1000} M_i$$
(13)

Naar analogie van formule (6) geldt voor het evenwicht tussen de waterfase en de luchtfase:

$$x_{i,w} V_{i,w} = x_{i,a} V_{i,a} \quad (14)$$

In combinatie met de vergelijkingen (8), (10), (12) en (13) kan de concentratie in de luchtfase dan worden berekend uit:

$$C_{i,a} = \frac{C_{i,w}}{S_i} \frac{P_i^v}{P_{tot}} M_i \frac{22,4}{1000} \quad (15)$$

en de verdelingscoëfficiënt over de lucht- en waterfase als:

$$K_{Hi} = \frac{C_{i,a}}{C_{i,w}} = \frac{1}{S_i} \frac{P_i^v}{P_{tot}} M_i \frac{22,4}{1000} \quad (16)$$

De vergelijkingen (11) en (16) relateren de oplosbaarheids- en vervluchtigingseigenschappen van de oliecomponenten in het oliemengsel ( $C_i^S$  en  $K_{Hi}$ ) aan stoffeigenschappen van de pure componenten ( $S_i$ ,  $P_i^v$  en  $M_i$ ).

Het model voor het beschrijven van het gedrag van stoffen in mengsels kan slechts worden toegepast als de samenstelling van het mengsel volledig bekend is. Voor olie is dit meestal niet het geval. Daardoor kan zelfs van een oliecomponent waarvan het gehalte specifiek is bepaald, bijvoorbeeld benzeen, de molfractie niet worden aangegeven en het stofgedrag niet goed worden beschreven.

### 5.3 Karakterisering van olie

#### 5.3.1 Verschillen in de samenstelling van oliemengsels

De samenstelling van een olieverontreiniging in de bodem hangt in de eerste plaats af van het betreffende olieproduct. Olieproducten worden verkregen door destillatie uit ruwe olie en bestaan daardoor uit componenten waarvan het kookpunt binnen een bepaald kooktraject valt. Een overzicht van de benamingen van de meest voorkomende olieproducten met hun kooktraject en de daartoe behorende n-alkanen is gegeven in tabel 4.

Tabel 4. Benamingen van olieproducten met hun kookpuntraject bij raffinage en de daarmee overeenkomende alkanenreeksen.

product	[Stapel, 1985]		[Nyer et al., 1989]		[Fetter, 1992]	
	traject	reeks	traject	reeks	traject	reeks
benzine	25 -	C4 - C10	40 -	C5 - C10	20 -	C5 - C10
petroleum	200	C7 - C15	205		190	
kerosine	140 -	C5 - C15		C12 -		C11 - C13
dieselolie	270	C8 - C20	175 -	C18	190 - 260	C14 - C18
huisbrand- olie	50 - 270	C9 - C24 C20 -	325 > 275	> C12	260 - 360 360 - 530	C19 - C40 C19 - C40
stookolie	170 -	C40			360 - 530	C19 - C40
smeerolie	360	C20 -			360 - 530	
	180 -	C40				
	370					
	> 300					
	> 300					

Uit tabel 4 blijkt dat er niet alleen verschillen bestaan tussen de kooktrajecten van verschillende olieproducten, maar ook tussen die binnen eenzelfde productgroep. Als gevolg van deze verschillen in raffinage zijn ook binnen eenzelfde productgroep verschillen te verwachten. Daarnaast kunnen binnen eenzelfde productgroep verschillen

ontstaan door verschillen in de oorspronkelijke ruwe olie, waaruit het olieproduct is geraffineerd. Enkele samenstellingen van benzine zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Samenstellingen van benzine [naar Nyer en Skladany, 1989; Johnson et al., 1990; Fetter, 1992].

	aandeel in % (m/m)			
	alkanen	cyclo-alkanen	aromaten	onbekend
Conroe <sup>*1</sup>	17	46	19	18
Colinga <sup>*1</sup>	18	47	10	25
Jennings <sup>*1</sup>	25	38	16	21
Shell <sup>*2</sup>	55	0	45	-
Union 76 <sup>*3</sup>	65	6	29	-
Amoco <sup>*3</sup>	58	4	38	-

<sup>\*1</sup> [Nyer en Skladany, 1989]

<sup>\*2</sup> [Johnson et al., 1990]

<sup>\*3</sup> [Fetter, 1992]

Uit tabel 5 blijkt dat de samenstelling van een olieproduct, zoals benzine, op stofgroepniveau sterk kan variëren. Dit is ook het geval op het niveau van de afzonderlijke componenten. Zo bevat de benzine uit de Colinga-olie 7,94 % toluen en de benzine uit de Conroe-olie 16,19 % toluen [Nyer en Skladany, 1989].

Tenslotte hangt de samenstelling van een olieverontreiniging af van de duur van de periode dat de olie zich reeds in de bodem bevindt. De verschillende oliecomponenten nemen, juist ook weer afhankelijk van hun afzonderlijke stoffeïenschappen, op verschillende wijze deel aan processen in de bodem. Met de voortgang van deze processen veranderen daardoor de onderlinge verhoudingen waarin de componenten voorkomen en daarmee de samenstelling van de achterblijvende olieverontreiniging. In tabel 6 zijn de samenstellingen gegeven van een verse benzine en van dezelfde benzine na "kunstmatige veroudering" [Johnson et al., 1990].

De samenstelling van het oliemengsel en de eigenschappen van de afzonderlijke componenten bepalen het specifieke gedrag van de olieverontreiniging. De relevantie van de verschillen in samenstelling in het gedrag van de olieverontreiniging kan alleen worden beoordeeld in samenhang met een modelmatig inzicht in de processen die dit gedrag bepalen. Het is om die reden van belang:

- de beschikking te hebben over een model waarmee het gedrag van een oliemengsel kan worden voorspeld;
- een methodiek te hebben waarmee de samenstelling van een oliemengsel ten aanzien van dit gedrag afdoende kan worden gekarakteriseerd.



Tabel 6. Samenstellingen van een verse en van een verouderde benzine [naar Johnson et al., 1990].

kookpuntfractie	aandeel in % (m/m)	
	vers	verouderd
< C3	0,01	0,00
C3 - C4	7,6	0,00
C4 - C5	17	3,1
C5 - C6	14	9,7
C6 - C7	7,3	19
C7 - C8	9,0	20
C8 - C9	14	15
C9 - C10	15	16
C10 - C11	6,6	7,7
C11 - C12	9,1	6,9
> C12	0,69	2,2

### 5.3.2 Eigenschappen van oliemengsels

Een algemeen model voor de beschrijving en de voorspelling van het gedrag van olie in de bodem is gegeven in 5.2. Dit model bestaat uit de beschrijving van processen die enerzijds het gevolg zijn van eigenschappen van de olie en anderzijds samenhangen met het feit dat deze olie voorkomt in een heterogene bodem.

In fase 1 van het onderzoekscluster "olie" richt de aandacht zich op de intrinsieke eigenschappen van de olie. Het "bodemgedrag" komt aan de orde in fase 2.

De intrinsieke eigenschappen van een olie uiten zich in de potentiële uitwisseling van afzonderlijke oliecomponenten tussen de oliefase, de waterfase en de luchtfase. Concreet gaat het dan om de (water)oplosbaarheid en de vluchtigheid van de olie die beide de som zijn van de oplosbaarheden, c.q. de vluchtigheden van de samenstellende componenten. Voor de afzonderlijke componenten is in 5.2 afgeleid:

$$C_i^s = x_{i,o} S_i \quad (17)$$

en

$$K_{Hi} = \frac{1}{S_i} \frac{P_i^v}{RT} M_i \quad (18)$$

Het algemene model houdt rekening met de mogelijkheid dat onder de omstandigheden, zoals die zich in de bodem voordoen, geen volledig evenwicht tussen de fasen wordt bereikt. De mate waarin dit het geval is, hangt samen met de geometrie van zowel de olielichamen (druppels) en de bodemporiën als van de snelheid waarmee water of lucht daar doorheen stroomt. Het gaat dan om eigenschappen die samenhangen met de wijze waarop de olie in de bodem aanwezig is en in contact komt met andere media. Deze eigenschappen zijn niet in de eerste plaats intrinsiek aan de samenstelling van de olie. Mits de omstandigheden ten aanzien van de wijze van voorkomen en contact niet wijzigen, kunnen verschillen in de intrinsieke eigenschappen van olie daardoor worden beoordeeld aan de hand van een eenvoudiger model waarin sprake is van dynamisch evenwicht tussen de oliefase, de waterfase en de luchtfase (Local Equilibrium Assumption).

In aanvulling op de vergelijkingen (17) en (18) geldt dan:

$$C_{i,w} = C_i^s = x_{i,o} S_i \quad (19)$$

en

$$C_{i,a} = x_{i,o} \frac{P_i^v}{RT} M_i$$

(20)

De eigenschappen van olie als functie van zijn samenstelling is modelmatig geanalyseerd aan de hand van het uitspoelgedrag van drie mengsels. De samenstellingen van de gebruikte mengsels zijn weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. Karakterisering van benzine aan de hand van drie mengsels.

	mol. massa (g/mol)	kookpunt (°C)	molfractie		
			1	2	3
benzeen	78,1	80,1	1,00	0,05	0,05
tolueen	92,1	110,6	-	0,10	-
cyclohexaan (C6)	84,2	81,0	-	0,40	-
n-heptaan (C7)	100,2	98,0	-	0,15	-
n-octaan (C8)	114,2	125,7	-	0,30	-
p-xyleen	106,2	139,1	-	-	0,10
2,3-dimethylbutaan (C6)	86,2	57,0	-	-	0,15
methylcyclohexaan (C7)	98,2	101,0	-	-	0,40
2,2,4-trimethylpentaan (C8)	114,2	99,3	-	-	0,30

Als het "mengsel" slechts uit één stof bestaat, wordt het uitspoelgedrag volledig bepaald door de wateroplosbaarheid van de enige component in het mengsel. De concentratie aan oliecomponenten in een waterfase, die in contact is met "mengsel 1", blijft op een constant niveau, totdat alle "olie" is uitgespoeld.

Het uitspoelgedrag van de mengsels 2 en 3 is in figuur 6 weergegeven als som van alle mengselcomponenten ("olie").

### 5.3.3 Karakterisering van oliemengsels

Voor de toepassing van modellen die het gedrag van componenten in mengsels beschrijven, moet altijd de samenstelling van dat mengsel bekend zijn. Het probleem van een adequate beschrijving van het gedrag van een olieverontreiniging verschuift daarmee naar het probleem om complexe oliemengsels te karakteriseren. Deze karakterisering is problematisch, omdat:

1. olie uit zoveel verschillende componenten bestaat waarvan de routinematige analyse in het gangbare bodemonderzoek duur en tijdrovend is;
2. de samenstelling van iedere olieverontreiniging weer anders is, onder andere afhankelijk van het olieproduct, de herkomst daarvan en de duur van het verblijf van de olie in de bodem. Onderzoek, zoals bedoeld onder punt 1, zou derhalve steeds opnieuw moeten worden uitgevoerd;
3. van veel oliecomponenten de benodigde stoffeigenschappen (wateroplosbaarheid en verzadigde dampspanning) niet bekend zijn, zodat, zelfs als alle componenten in de olie zouden worden geïdentificeerd, het gedrag van de olie als geheel nog steeds onbekend zou zijn.

Fig. 6. Uitspoeling van olie als functie van de samenstelling van het mengsel.

#### *Randvoorwaarde*

Om de mengseleigenschappen van een olieverontreiniging ook in gangbaar onderzoek te kunnen vaststellen, is het noodzakelijk dat de methodiek voor de karakterisering gebaseerd is op aanwezige of gemakkelijk te verkrijgen gegevens. Bovendien moet de methodiek in gangbaar onderzoek betaalbaar zijn.

Voorzover momenteel pogingen worden ondernomen om het gedrag van olie te beschrijven, berusten deze doorgaans op het gebruik van een maatgevende component, bijvoorbeeld benzeen, of op het gebruik van een "standaardoliemengsel" van stoffen met bekende stofeigenschappen. Voorbeelden hiervan zijn de mengsels die zijn weergegeven in tabel 7. De uitwerking voor het eerste "mengsel" representeert een maatgevende componentmethode; de uitwerkingen voor de beide overige mengsels representeren standaardmengselmethoden.

Het nadeel van de maatgevende componentmethode is dat deze geen rekening houdt met de invloed van de oliematrix op het gedrag van deze maatgevende component. De standaardmengselmethode doet dat wel, maar heeft als nadeel dat de uitkomst ervan sterk afhangt van de arbitraire keuze voor de samenstelling van het mengsel (zie fig. 6). Om met name dit arbitraire karakter bij de modellering te vermijden, is het wenselijk de karakterisering van de olieverontreiniging te kunnen baseren op objectieve waarnemingen.

Gaschromatogrammen voldoen in beginsel aan de randvoorwaarden die in het voorgaande zijn gesteld aan de gegevens die voor de karakterisering van de oliesamenstelling kunnen worden gebruikt. Enerzijds komen zij in ieder gangbaar onderzoek naar bodemverontreiniging met olie in voldoende mate beschikbaar en anderzijds weerspiegelen zij de specifieke samenstelling van de olie met zijn specifieke voorgeschiedenis. Dit is weergegeven in de chromatogrammen van vier benzinemengsels in figuur 7 [naar Johnson et al., 1990 en Fetter, 1992]. In het gaschromatogram uit zich de herkomst van de olie, het raffinageproces

en het effect van alle processen die van invloed zijn geweest op de samenstelling sinds de olie in de bodem is terechtgekomen.

Fig. 7. Samenstelling van benzine [a en b naar Johnson et al., 1990; c en d naar Fetter, 1992].

#### *Interpretatie van het gaschromatogram*

Het gaschromatogram geeft de massaverdeling van een mengsel over de retentietijd. De massaverdeling kan voor iedere component worden uitgedrukt in een massafractie. De fout die wordt gemaakt door deze massafractie gelijk te stellen aan de molfractie is klein in verhouding tot fouten die het gevolg zijn van andere onzekerheden in de modellering [Mackay et al., 1991]. De retentietijd is bij gaschromatografische analyse gerelateerd aan het kookpunt van de betreffende component.

Omdat ook de verzadigde dampspanning gerelateerd is aan het kookpunt, wordt de gaschromatografische retentietijd wel gebruikt om de verzadigde dampspanning te bepalen van componenten waarvan de meting op meer conventionele wijze problematisch is, bijvoorbeeld vanwege te lage concentraties in de dampfase. Zo bepaalde Bidleman de verzadigde dampspanning van dertig polychloorbifenyli-isomeren, nadat hij een significante correlatie tussen de verzadigde dampspanning en de retentietijd voor vierentwintig organische chloorverbindingen en polycyclische aromatische koolwaterstoffen had vastgesteld [Bidleman, 1984].

Methoden om ook de wateroplosbaarheid van stoffen te bepalen uit de retentietijd zijn alle gebaseerd op andere dan gaschromatografische technieken. Het betreft dan TLC-methoden (thin-layer chromatography) en HPLC-methoden (high-performance liquid chromatography). Voor componenten, waarvan de aanwezigheid in oliemengsels is vastgesteld, zijn de relaties tussen de verzadigde dampspanning  $P^v$  en de wateroplosbaarheid  $S$  enerzijds en het kookpunt anderzijds weergegeven in figuur 8. Figuur 8a geeft aan dat een goede correlatie tussen de verzadigde dampspanning en de retentietijd aannemelijk is. Voor de wateroplosbaarheid geldt dit in veel mindere mate (zie fig. 8b). Mogelijk bestaat er echter voor de wateroplosbaarheid wel een correlatie binnen afzonderlijke stofgroepen.

Fig. 8a. Correlatie tussen de verzadigde dampspanning van benzinecomponenten en hun kookpunt.

Fig. 8b. Correlatie tussen de wateroplosbaarheid van benzinecomponenten en hun kookpunt.

(9) n-alkanen, (+) vertakte alkanen, (İ) alkenen, (x) cyclo-alkanen, (Î) aromaten

#### *Gebruik van het gaschromatogram*

Het uitgangspunt bij de beschouwing van het gaschromatogram is dat iedere stof een specifieke retentietijd heeft en dat deze retentietijd niet afhangt van de fase (het medium) waarin de stof zich bevindt: de retentietijd van een oliecomponent in een monster van de oliefase is dezelfde als die van dezelfde component in een monster van de waterfase, de luchtfase of de vaste fase van de bodem.

Als er dus een vaste relatie bestaat tussen de retentietijd van een stof en de stoffeigenschappen die voor de bepaling van het mengselgedrag van een olieverontreiniging in de bodem relevant zijn, kan deze relatie worden gebruikt om de betreffende eigenschappen af te leiden uit het chromatogram van de betreffende olieverontreiniging.

#### *Relatie tussen stoffeigenschappen en retentietijd*

Op een Perkin Elmer gaschromatograaf (PE814) met een HET-5-kolom zijn de retentietijden bepaald van de n-alkanen met acht tot veertig koolstofatomen en van zestien polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK).

De PAK zijn geleverd in een standaardoplossing (BESTER Z-014G) met een concentratie van 2,0 mg/ml benzeen-dichloormethaan (1 : 1) en ingespoten als een verdunde meetoplossing van 4,0 : g/ml petroleumether.

Tevens zijn op een CP-Sil-5CB-kolom de retentietijden bepaald van de n-alkanen met zes tot vierentwintig koolstofatomen, van achttien enkelvoudige en polycyclische aromaten en van tien fenolen. De alkanen zijn ingespoten in een oplossing van n-pentane.

Uit de literatuur zijn relevante stoffeigenschappen van de opgespoten n-alkanen, aromaten en fenolen verzameld. Een overzicht van gebruikte waarden en literatuurreferenties is gegeven in bijlage F.

De uitwisseling van een oliecomponent tussen een oliefase en een waterfase hangt af van de wateroplosbaarheid. Het gaat daarbij om de wateroplosbaarheid van de vloeibare component. Dit geldt ook als de pure component bij de betreffende temperatuur en druk "normaal" in vaste vorm voorkomt. De wateroplosbaarheid, volgens welke de component zich in de olie gedraagt, is dan die van de onderkoelde vloeistof [Shiu et al., 1988; Priddle en MacQuarrie, 1994]. De wateroplosbaarheid van de onderkoelde vloeistof ( $S_i^L$ ) kan worden berekend uit de wateroplosbaarheid van de stof in vaste vorm ( $S_i^S$ ) en het smeltpunt ( $T_m$ ):

$$S_i^L = S_i^S \text{ EXP } 6,8 \left[ \frac{T_m}{T} - 1 \right] \quad (21)$$

Een overzicht van de gemeten retentietijden ( $T_r$ ) van de componenten in de standaardoplossingen is met de wateroplosbaarheid en de verzadigde dampspanning gegeven in bijlage G. De logaritmen van de beide laatste eigenschappen zijn uitgezet tegen de retentietijd. Dit is weergegeven in figuur 9.

*Relatie met de verzadigde dampspanning*

Uit figuur 9 blijkt dat de verzadigde dampspanning op beide kolommen eenduidig gerelateerd is aan de retentietijd. De relaties op beide kolommen zijn wél verschillend. Bij gebruik van een relatie voor het schatten van de verzadigde dampspanning van oliecomponenten moet deze dus voor de betreffende kolom (analysemethode) worden vastgesteld.

De relatie voor de HET-5-kolom wordt gegeven door:

$$\log P_i^v = 10,130 - 1,129 \cdot T_{r,i} \quad (22)$$

Vergelijking (22) is gebaseerd op de verzadigde dampspanningen van tien n-alkanen met tien tot twintig koolstofatomen en van veertien PAK met twee tot zes aromatische ringen. De correlatiecoëfficiënt ( $r$ ) bedraagt 0,984 en de correlatie heeft een betrouwbaarheid van meer dan 99 %.

De relatie voor de CP-Sil-5CB-kolom wordt gegeven door:

$$\log P_i^v = 5,743 - 0,205 \cdot T_{r,i} \quad (23)$$

Vergelijking (23) is gebaseerd op de verzadigde dampspanningen van veertien n-alkanen met zes tot twintig koolstofatomen, van achttien aromaten met één tot vier ringen en van vier fenolen. De correlatiecoëfficiënt ( $r$ ) bedraagt 0,977 en de correlatie heeft een betrouwbaarheid van meer dan 99 %.

*Relatie met de wateroplosbaarheid*

Uit figuur 9 blijkt dat de wateroplosbaarheid niet eenduidig gerelateerd is aan de retentietijd. De oplosbaarheid van fenolen scheelt circa een factor 100 met aromaten en deze zijn op hun beurt tot een factor 100.000 beter oplosbaar dan de n-alkanen met een overeenkomstige retentietijd. Binnen de afzonderlijke stofgroepen is wél sprake van een eenduidige relatie tussen de wateroplosbaarheid en de retentietijd.

Fig. 9. Relaties tussen de verzadigde dampspanning en de wateroplosbaarheid van benzinecomponenten en de retentietijd op twee gaschromatografische kolommen.

Bij de n-alkanen vanaf zestien koolstofatomen lijkt de wateroplosbaarheid gelijk te blijven of zelfs enigszins groter te worden met toenemende retentietijd. Mogelijk wordt dit veroorzaakt doordat de wateroplosbaarheid van zeer slecht oplosbare componenten moeilijk

te meten is. De literatuurwaarden kunnen daardoor structureel een te hoge waarde hebben, waarbij de fout groter is naarmate de wateroplosbaarheid kleiner is.

Omdat het stoffen betreft die in pure vorm bij de heersende temperatuur en druk als vaste stof aanwezig zijn, wordt de schijnbare toename van de wateroplosbaarheid dan veroorzaakt door de correctie voor de overgang van de vaste naar de vloeibare aggregatietoestand van de stof.

Op de HET-5-kolom wordt de relatie tussen de wateroplosbaarheid en de retentietijd voor n-alkanen gegeven door:

$$\log S_i = -0,341 - 0,355 \cdot T_{r,i} \quad (24)$$

en voor PAK door:

$$\log S_i = 5,169 - 0,403 \cdot T_{r,i} \quad (25)$$

De vergelijkingen (24) en (25) zijn gebaseerd op de wateroplosbaarheden van zes n-alkanen met acht tot zestien koolstofatomen en van vijftien PAK met twee tot zes aromatische ringen. De correlatiecoëfficiënten ( $r$ ) bedragen 0,977 voor n-alkanen en 0,963 voor PAK. Beide correlaties hebben daarmee een betrouwbaarheid van meer dan 99 %.

Op de CP-Sil-5CB-kolom wordt de relatie tussen de wateroplosbaarheid en de retentietijd voor n-alkanen gegeven door:

$$\log S_i = 2,504 - 0,206 \cdot T_{r,i} \quad (26)$$

voor aromaten door:

$$\log S_i = 3,180 - 0,060 \cdot T_{r,i} \quad (27)$$

en voor fenolen door:

$$\log S_i = 6,382 - 0,092 \cdot T_{r,i} \quad (28)$$

De vergelijkingen (26), (27) en (28) zijn gebaseerd op de wateroplosbaarheden van acht n-alkanen met zes tot zestien koolstofatomen, van vijftien aromaten met twee tot vier aromatische ringen en van vijf fenolen. De correlatiecoëfficiënten ( $r$ ) bedragen 0,965 voor n-alkanen, 0,946 voor aromaten en 0,830 voor fenolen. De betrouwbaarheid van de correlatie is daarmee voor fenolen groter dan 90 %, maar kleiner dan 95 %. Voor n-alkanen en aromaten hebben de correlaties een betrouwbaarheid van meer dan 99 %.

#### 5.3.4 *Resumé*

De verzadigde dampspanning van iedere willekeurige component in een oliemengsel kan worden afgeleid uit de retentietijd van de stof in het gaschromatogram. Op de HET-5-kolom geldt:

$$\log P_i^v = 10,130 - 1,129 \cdot T_{r,i} \quad (29)$$



Op de CP-Sil-5CB-kolom geldt:

$$\log P_i^y = 5,743 - 0,205 \cdot T_{r,i} \quad (30)$$

De wateroplosbaarheid van een component in een oliemengsel kan niet eenduidig worden afgeleid uit de retentietijd. Dit is pas mogelijk als de stofgroep bekend is waartoe de component behoort (b.v. een n-alkaan of een aromaat). Bij uitsluitend een analyse op minerale olie is de stofgroep juist niet bekend.

### 5.3.5 Aanpassingen

Voor het verkrijgen van inzicht in de wateroplosbaarheid wordt een aangepaste procedure voorgesteld. Deze procedure gaat uit van de relatie tussen de wateroplosbaarheid van een stof en de molfractie van die component in de olie:

$$S_i = \frac{C_{i,w}}{x_{i,o}} \quad (31)$$

De wateroplosbaarheid van een component  $S_i$  kan dan worden vastgesteld door in een systeem, waarin water in evenwicht is met olie, de concentratie van de component in de waterfase  $C_{i,w}$  en de molfractie van de component in de oliefase  $x_{i,o}$  in afzonderlijke gaschromatografische bepalingen vast te stellen en de beide grootheden daarna via hun retentietijden aan elkaar te relateren.

De verzadigde dampspanning van een component  $P_i^y$  is rechtstreeks afgeleid uit de empirisch bepaalde relatie met de bekende retentietijd  $T_{r,i}$  van elf n-alkanen en zeven aromaten. De relatie wordt beschreven door:

$$\log P_i^y = 6,530 - 0,237 \cdot T_{r,i} \quad (32)$$

De regressielijn is weergegeven in figuur 10 en heeft een correlatiecoëfficiënt ( $r$ ) van 0,979. De regressie is daarmee sterk significant (betrouwbaarheid meer dan 99 %). De standaardafwijking van de geschatte verzadigde dampspanning op logaritmische schaal bedraagt 0,218, waardoor bij een betrouwbaarheid van 90 % de verzadigde dampspanningen van de afzonderlijke componenten toch een factor 3 à 4 van de geschatte waarde kunnen afwijken.

De relatie volgens formule (32) is een andere dan eerder is afgeleid. Dit komt door het gebruik van een andere gaschromatograaf.

Eerder is de massafractie gelijkgesteld aan de molfractie. Evenals de verzadigde dampspanning kan echter ook het molecuulgewicht van een stof uit een empirisch bepaalde relatie met de retentietijd worden geschat. Deze relatie wordt beschreven door:

$$M_i = 67,11 + 0,1865 \cdot (T_{r,i})^2 \quad (33)$$

De regressielijn is weergegeven in figuur 11 en heeft een correlatiecoëfficiënt ( $r$ ) van 0,931. De regressie is daarmee sterk significant (betrouwbaarheid meer dan 99 %). Voor een significant deel kan het verschil tussen de massafractie en de molfractie derhalve worden gecorrigeerd, waardoor de eventuele fout als gevolg van het gelijkstellen van molfractie en massafractie kleiner wordt.

Fig. 10. Relatie tussen de logaritme van de verzadigde dampspanning van benzinecomponenten en de retentietijd op een gaschromatografische CP-Sil5-kolom.

Fig. 11. Relatie tussen het molecuulgewicht van benzinecomponenten en de retentietijd op een gaschromatografische CP-Sil5-kolom.

#### 5.4 **Toetsing van de karakterisering van benzine**

##### 5.4.1 *Opzet van het kolomexperiment*

Het onderzoek dat hier wordt behandeld, is erop gericht de wateroplosbaarheid van een olie te schatten en het modelmatige gedrag van de olie, zoals dat voortvloeit uit de geschatte wateroplosbaarheid en de geschatte verzadigde dampspanning, te verifiëren aan de hand van een uitspoel- en een uitdampexperiment.

Voor het schatten van de wateroplosbaarheid en het verifiëren van het uitspoelgedrag is een proefopstelling nodig waarmee evenwicht kan worden bereikt tussen de oliefase en de waterfase. Voor het verifiëren van het uitdampgedrag is een proefopstelling nodig waarmee evenwicht kan worden bereikt tussen de oliefase en de luchtfase. Een nadere beschrijving en weergave van de proefopstellingen is gegeven in bijlage H.

### *Olie-water-evenwicht*

In een glazen percolatiekolom met een lengte van 800 mm en een doorsnede van 60 mm wordt 100 ml eurobenzine toegevoegd aan 2,2 l water. De benzine kan door rondpompen met een slangenpomp (Watson CPP British Made) in evenwicht worden gebracht met de waterfase, waarbij de afstelling van het pompdebiet en de afmetingen van een teflon verdeelplaatje onder in de percolatiekolom voorkomen dat dispersie plaatsheeft. Naar verwachting wordt daarmee een belangrijke foutenbron bij de meting van de concentratie in de waterfase geëlimineerd.

Uit de kolom kunnen monsters worden genomen van de oliefase en de waterfase. De monsters worden geëxtraheerd met pentaan (Schmidt, aromaat- en halogeenvrij) en opgespoten op een Varian 3400 gaschromatograaf met een CP-Sil5-kolom en temperatuurprogramma: aanvangstemperatuur 40 °C, 10 °C/min, eindtemperatuur 290 °C.

Door het experiment viermaal te herhalen met een oplopende contacttijd is de tijdsduur bepaald die nodig is voor het bereiken van evenwicht. De resultaten na 1,5 uur, 3 uur, 6 uur en ruim 17 uur zijn weergegeven in figuur 12. Uit figuur 12 blijkt dat de evenwichtsinstelling binnen 6 uur wordt bereikt.

Fig. 12. Relatie tussen de concentratie in de waterfase en de contacttijd in de proefopstelling.

### *Olie-lucht-evenwicht*

In een glazen percolatiekolom met een lengte van 800 mm en een doorsnede van 60 mm wordt 2,5 l lucht met een debiet van 50 l/uur met een membraanpomp (Duplex 4F) rondgepompt door 595 ml eurobenzine. In de kolom is over een lengte van 100 mm een pakking aangebracht om het contactoppervlak tussen lucht en benzine te verbeteren. De pakking bestaat uit gaasringetjes met een diameter van 5 mm en een hoogte van eveneens 5 mm.

Uit de kolom kunnen monsters worden genomen van de oliefase en de luchtfase. Het monsternemingspunt voor de luchtfase bevindt zich achter een condensatie-eenheid om te voorkomen dat de concentratiemeting in de luchtfase door condensvorming wordt verstoord. Ook de monsters uit de olie-lucht-evenwichtsexperimenten worden geëxtraheerd met pentaan (Schmidt, aromaat- en halogeenvrij) en opgespoten op een Varian 3400 gaschromatograaf met een CP-Sil5-kolom en temperatuurprogramma: aanvangstemperatuur 40 °C, 10 °C/min, eindtemperatuur 290 °C.

Door het experiment vijfmaal te herhalen bij verschillende contacttijden is de tijdsduur bepaald die nodig is voor het bereiken van evenwicht. De resultaten na 5 minuten, 45 minuten, 1 uur, 1,5 uur en 2 uur zijn weergegeven in figuur 13. De metingen zijn afkomstig uit twee meetseries, zodat voor de concentraties na 45 minuten en na 1 uur twee meetpunten beschikbaar zijn.

De eerste meetserie is uitgevoerd voordat de condenspot aan de opstelling was toegevoegd. De meting na 30 minuten is daarbij vanwege condensvorming verstoord.

Uit figuur 13 blijkt dat de evenwichtsinstelling binnen 45 minuten wordt bereikt.

Fig. 13. Relatie tussen de concentratie in de luchtfase en de contacttijd in de proefopstelling.

#### 5.4.2 *Extractiemiddelcorrectie*

De monsters zijn geëxtraheerd in pentaan. De pentaan is niet geheel zuiver, maar bestaat uit een aantal componenten met retentietijden tussen 5,40 minuten en 8,15 minuten. De benzinecomponenten in dit retentietijdentraject zijn daardoor niet zichtbaar in het chromatogram.

Om een indruk te krijgen van het aandeel aan benzinecomponenten "onder de pentaanpiek" is het chromatogram van de benzine, die in pentaan is opgelost, vergeleken met het chromatogram van de pure benzine. Dit is weergegeven in figuur 14. Uit de vergelijking blijkt dat circa 25 % van de totale massa van de (verse) benzine zich in het retentietijdentraject bevindt van het extractiemiddel. Voor het schatten van de wateroplosbaarheid is de fractie in de oliefase met deze hoeveelheid gecorrigeerd.

Daarnaast is ook voor de waterfase een correctie aangebracht. Voor de eerste evenwichtsstap wordt deze correctie berekend op basis van de massafractie van het extractiemiddel in de oliefase en de geschatte wateroplosbaarheid van het extractiemiddel. De belangrijkste componenten in het extractiemiddel hebben een wateroplosbaarheid van 40 mg/l (n-pentaan) en 48 mg/l (isopentaan). Daarnaast kunnen componenten voorkomen met beduidend hogere wateroplosbaarheden, zoals 1-penteen (200 mg/l). De gemiddelde wateroplosbaarheid van het extractiemiddel pentaan is geschat op 43 mg/l.

Voor de volgende evenwichtsstappen kan de correctie niet exact worden berekend, maar uitsluitend worden benaderd op basis van een gelijkblijvende wateroplosbaarheid en een logisch verloop in de massafractie van het extractiemiddel.

Fig. 14a. Gaschromatogram van benzine in pentaan.

Fig. 14b. Gaschromatogram van pure benzine.

De pentaancorrectie is voor verouderde benzine en voor andere (zwaardere) oliemengsels van minder grote invloed en kan dan mogelijk achterwege blijven.

#### 5.4.3 *Uitspoelexperiment*

In de evenwichtsofstelling is 100 ml eurobenzine in evenwicht gebracht met 2,1 l water. De benzinefase en de waterfase zijn bemonsterd, waarbij 2 ml benzine en 0,5 l water uit het systeem is verwijderd. Vervolgens is de resterende waterfase driemaal verversd. Bij de eerste en tweede maal verversen bedroeg de contacttijd van het water met de benzine in de opstelling 1,5 uur, waarbij circa 80 % evenwicht is bereikt (zie fig. 12). Het effectieve verversingsvolume in deze stappen bedroeg derhalve  $2,1 \times 80 \% = 1,7$  l. Bij de derde verversingsstap is wél gewacht totdat volledig evenwicht was bereikt (na 6 uur). Na de derde maal verversen zijn de benzinefase en de waterfase opnieuw bemonsterd. In totaal zijn twaalf verversingsstappen uitgevoerd, waarbij bij aanvang van het experiment na de derde stap, na de zesde stap, na de negende stap en na de twaalfde stap monsters zijn genomen van zowel de benzinefase als de waterfase. Een voorbeeld van de wijze waarop de analysesresultaten zijn uitgewerkt, is gegeven in bijlage I.

Uit de chromatogrammen van de benzinefase en de waterfase bij aanvang van het uitspoelexperiment zijn de wateroplosbaarheden van alle benzinecomponenten afgeleid volgens formule (31). Aan de hand van deze wateroplosbaarheden zijn de concentraties in de waterfase in de opeenvolgende verversingsstappen van het experiment berekend. De gemeten concentraties na de derde, de zesde, de negende en de twaalfde stap zijn vervolgens vergeleken met de berekende waarden volgens het model. De resultaten zijn voor de som van de concentraties aan alle benzinecomponenten en voor acht afzonderlijke componenten weergegeven in de figuren 15a, 15b en 15c. Hierin zijn de gemeten concentraties weergegeven met symbolen en de berekende (model)concentraties met getrokken lijnen.

Uit figuur 15a blijkt dat de som van de berekende concentraties (bovenste getrokken lijn) steeds hoger is dan de gemeten (totaal)concentratie (+). De gemiddelde afwijking bedraagt 20 %.

Fig. 15a. Berekende (getrokken lijnen) en gemeten concentraties (symbolen) voor de totaalconcentratie en van de beide belangrijkste componenten.

Fig. 15b. Berekende (getrokken lijnen) en gemeten concentraties (symbolen) voor drie componenten.

In figuur 15a zijn tevens de resultaten weergegeven van de twee componenten die in hoogste concentratie in het water voorkomen. Dit zijn de componenten met een retentietijd van 10,15 minuten en 13,00 minuten, respectievelijk benzeen en toluen. De berekende wateroplosbaarheden van deze componenten bedragen 1229 mg/l en 447 mg/l en zijn daarmee 31 % respectievelijk 13 % lager dan de bekende wateroplosbaarheden van 1780 mg/l voor benzeen en van 515 mg/l voor toluen.

De te lage berekende wateroplosbaarheid voor de beide belangrijkste componenten in de waterfase heeft tot gevolg dat het model een te geringe uitspoeling voorspelt, waardoor de modelconcentraties hoger zijn dan de gemeten concentraties.

De afwijkingen van de modelconcentratie ten opzichte van de gemeten concentratie voor benzeen en toluen bedragen gemiddeld 50 % voor benzeen en 15 % voor toluen.

Voor de componenten met een kleinere wateroplosbaarheid zijn de modelconcentraties niet structureel hoger dan de gemeten concentraties. Dit is in figuur 15b weergegeven voor de componenten met retentietijden van 10,40 minuten, 17,80 minuten en 18,25 minuten en met wateroplosbaarheden van 4,49 mg/l, 51 mg/l en 66 mg/l. De gemiddelde afwijkingen voor deze componenten variëren van -7 % tot 4 %.

In figuur 15c ten slotte zijn nog de resultaten weergegeven van twee laagkokende componenten met retentietijden van respectievelijk 3,95 minuten en 4,45 minuten en van

een relatief hoogkokende component met een retentietijd van 16,25 minuten. De drie componenten hebben overeenkomstige (hoge) oplosbaarheden van respectievelijk 292 mg/l, 364 mg/l en 199 mg/l.

Fig. 15c. Berekende (getrokken lijnen) en gemeten concentraties (symbolen) voor twee laagkokende componenten ( $T_r = 3,95$  respectievelijk 4,45) en één hoogkokende component ( $T_r = 16,25$ ).

Uit figuur 15c blijkt dat de beide laagkokende componenten veel sneller verdwijnen dan het model aangeeft, terwijl dat niet het geval is voor de hoogkokende component. Het beeld van de laatste component sluit beter aan bij het beeld zoals dat in figuur 15b is gepresenteerd voor eveneens relatief hoogkokende componenten.

Hieruit volgt dat het resultaat van het uitspoelexperiment is beïnvloed door ongecontroleerde uitdamping vanuit de proefopstelling. De verwachting bestaat dat, als uitdamping vanuit de proefopstelling kan worden voorkomen, voorspelde en gemeten concentraties beter zullen aansluiten.

#### 5.4.4 *Uitdampexperiment*

In de gesloten opstelling is 595 ml eurobenzine in evenwicht gebracht met 2,5 l lucht. Na een contacttijd van ten minste 60 minuten zijn de benzinefase en de luchtfase bemonsterd, waarbij 5 ml benzine en 50 : l lucht uit het systeem zijn verwijderd. Vervolgens is de benzine geforceerd "verouderd" door gedurende 5 minuten lucht door de benzine in de geopende opstelling te pompen. De procedure is viermaal herhaald. Een voorbeeld van de wijze waarop de analyseresultaten zijn uitgewerkt, is gegeven in bijlage J.

Van alle benzinecomponenten zijn de verzadigde dampspanningen volgens formule (32) geschat uit de retentietijden in het chromatogram.

Aan de hand van deze geschatte verzadigde dampspanningen en de molfracties, zoals die eveneens uit de chromatogrammen kunnen worden afgeleid, zijn vervolgens voor alle componenten de evenwichtsconcentraties in de luchtfase berekend volgens:

$$C_{i,a} = x_{i,o} \frac{P_i^v}{RT} M_i \quad (34)$$

De berekende concentraties zijn tenslotte vergeleken met de gemeten concentraties in de luchtmonsters. Deze vergelijking is gepresenteerd in figuur 16.

Fig. 16. Voorspelde (model) en gemeten (experiment) concentraties in het uitdampexperiment.

Uit figuur 16 blijkt dat de berekende concentraties een factor 3 à 4 hoger zijn dan de gemeten concentraties. De oorzaak hiervan ligt in de structurele overschatting van de verzadigde dampspanning op grond van formule (32). Dit blijkt uit figuur 17, waarin de experimenteel bepaalde verzadigde dampspanningen bij aanvang van het experiment zijn vergeleken met de regressielijn volgens formule (32).

Fig. 17. Experimenteel vastgestelde relatie tussen de logaritme van de verzadigde dampspanning van benzinecomponenten en de retentietijd op een GC CP-Sil-5-kolom in vergelijking tot de relatie volgens formule (32).

Tevens is in figuur 17 de regressielijn aangegeven die voor het uitdampexperiment beter de relatie beschrijft tussen de verzadigde dampspanning en de retentietijd.



Experimenteel kan de verzadigde dampspanning van een benzinecomponent op overeenkomstige wijze worden vastgesteld als de wateroplosbaarheid, namelijk door de gemeten concentratie in de luchtfase  $C_{i,a}$  en de molfractie van dezelfde component in de oliefase  $x_{i,o}$  via hun retentietijd in de afzonderlijke chromatogrammen aan elkaar te relateren. Voor de verzadigde dampspanning geldt dan:

$$P_i^v = \frac{C_{i,a}}{x_{i,o}} \frac{RT}{M_i} \quad (35)$$

De regressielijn van de relatie tussen de experimenteel vastgestelde verzadigde dampspanningen en de retentietijd in het chromatogram wordt beschreven door:

$$\log P_i^v = 6,027 - 0,227 \cdot T_{r,i} \quad (36)$$

De regressielijn heeft een correlatiecoëfficiënt ( $r$ ) van 0,990 en de regressie is daarmee (bij een betrouwbaarheid van meer dan 99 %) sterk significant.

Als bij gebruik van de nieuwe regressie de concentraties in de luchtfase vervolgens opnieuw volgens formule (34) worden berekend, wijken deze in veel mindere mate af van de gemeten concentraties in de luchtmonsters. Dit is weergegeven in figuur 18. De afwijking van de berekende (totaal)concentratie ten opzichte van de gemeten concentratie is het grootst in stap 2 en bedraagt ruim 46 %. Gemiddeld bedraagt de afwijking bijna 19 %.

Fig. 18. Gemeten concentraties (uitdampexperiment) vergeleken met de berekende concentraties volgens formule (34).

Behalve aan de hand van de regressielijn, zoals is weergegeven door formule (36), kunnen de experimenteel bepaalde verzadigde dampspanningen ook rechtstreeks worden gebruikt om de concentratie in de luchtfase te schatten. De afwijkingen tussen de berekende concentraties en de gemeten concentraties in de opeenvolgende evenwichtsstappen nemen dan nog verder af en zijn weergegeven in figuur 19.

Fig. 19. Op basis van de eerste evenwichtsstap voorspelde (model) en in het uitdampexperiment gemeten concentraties.

Uit figuur 19 blijkt dat de concentraties in de luchtfase, zoals die op basis van de eerste evenwichtsstap worden voorspeld, met name in de stappen 4 en 5 weinig afwijken van de gemeten concentratie (minder dan 6 %). In de stappen 2 en 3 zijn de afwijkingen groter (tot 42 % in stap 2). Gemiddeld bedraagt de afwijking ruim 14 %.

## 5.5 Conclusies

### *Wateroplosbaarheid*

Het resultaat van het uitspoelexperiment voldoet (net) aan het gestelde beoordelingscriterium: de berekende concentratie aan benzinecomponenten overschat de gemeten concentratie met gemiddeld 20 %.

Het resultaat is beïnvloed door ongecontroleerde uitdamping uit de proefopstelling tijdens het experiment. De berekende concentraties van de meest vluchtige componenten sluiten daardoor minder goed aan bij de gemeten concentraties dan de berekende concentraties van de minder vluchtige componenten.

Omdat de meer vluchtige componenten, waaronder benzeen en toluen, de belangrijkste massafractie in verse benzine vormen, zijn de resultaten van het uitspoelexperiment matig. De verwachting is echter dat, als uitdamping vanuit de proefopstelling wordt voorkomen, voorspelde concentraties en gemeten concentraties beter zullen aansluiten. Mogelijk zijn de resultaten voor minder vluchtige oliemengsels dan (verse) benzine eveneens beter.

### *Verzadigde dampspanning*

De resultaten van het uitdampexperiment geven aan dat het schatten van de verzadigde dampspanning op basis van formule (32) onnauwkeurig is. De onnauwkeurigheid heeft twee oorzaken:

1. De regressielijn ligt structureel boven de lijn die het werkelijke verband tussen de verzadigde dampspanning en de retentietijd beschrijft. De berekende concentraties in de luchtfase zijn daardoor te hoog.
2. De lijn die het werkelijke verband tussen de verzadigde dampspanning en de retentietijd beschrijft, is in het traject tussen 0 minuten en 4 minuten niet lineair. Dit wordt veroorzaakt doordat de gaschromatografische bepaling een aanvangstemperatuur kent van 40 °C. Alle componenten met een lager kookpunt worden derhalve niet gescheiden op basis van hun verschil in kookpunt, maar op basis van hun verschil in sorptie-eigenschappen aan de CP-Sil5-kolom, waarvoor geen relatie met de verzadigde dampspanning behoeft te bestaan.

Beide oorzaken kunnen worden weggelaten door de verzadigde dampspanning voor iedere component te bepalen, bijvoorbeeld door in een opstelling, waarin benzine in evenwicht is gebracht met lucht, zowel het gaschromatogram van de benzinefase als het gaschromatogram van de luchtfase vast te stellen en deze via hun retentietijden aan elkaar te relateren.

De werkwijze voor het schatten van de verzadigde dampspanning komt daarmee overeen met de werkwijze zoals die is voorgesteld voor het schatten van de wateroplosbaarheid.

Als de verzadigde dampspanning volgens de aangepaste werkwijze wordt vastgesteld, voldoet het resultaat van het uitspoelexperiment aan het gestelde beoordelingscriterium: de berekende concentratie aan benzinecomponenten in de luchtfase overschat de gemeten concentratie met gemiddeld 14 %.

De afwijking van de verzadigde dampspanning van de regressielijn in het retentietijdtraject van 0 minuten tot 4 minuten speelt mogelijk in veel mindere mate een rol bij oliemengsels die zwaarder zijn dan benzine en bij sterk verouderde benzinemengsels, waarin de meest vluchtige componenten reeds zijn verdwenen. Voor dergelijke situaties kan een methode, die gebruik maakt van een regressielijn, toch interessant zijn, aangezien dan geen evenwichtsexperiment behoeft te worden uitgevoerd.

Om de bruikbaarheid van een regressiemethode na te gaan, moet voor dergelijke mengsels dan de irrelevantie van het retentietijdtraject tussen 0 en 4 minuten worden aangetoond en moet de stabiliteit van de regressielijn tussen de experimenteel bepaalde verzadigde dampspanning en de retentietijd worden vastgesteld. Als de verzadigde dampspanning vooralsnog wordt vastgesteld op basis van de bovengenoemde (aangepaste) werkwijze, komen de gegevens voor de beoordeling van de geschiktheid van de regressiemethode op termijn beschikbaar.

## HOOFDSTUK 6

### PERSLUCHT

#### 6.1 Algemeen

##### 6.1.1 *Concept*

Behalve voor het gedrag van olie als puur product dient het imbibitie-drainageconcept als basis voor de ontwerpgrondslagen van persluchtinjectie in de verzadigde zone. Voor het onderzoek in het cluster perslucht is derhalve sprake van een innovatief concept dat gebruik maakt van bestaande technieken en instrumenten. Het is met name de benadering van de transportprocessen en de nieuwe toepassingsmogelijkheden daarvoor, die het concept innovatief maken. Zo kunnen de processen die ten grondslag liggen aan het gedrag van perslucht in de verzadigde zone worden beschreven met imbibitie en drainage. Dit heeft geleid tot de "ontdekking" van een nieuwe potentiële saneringstoepassing van perslucht: het verdringen van pure olie die ingesloten zit onder de grondwaterspiegel.

Injectie van lucht in de verzadigde zone is drainage. Rondom het injectiepunt groeit achter een drainagefront een onverzadigde zone. In eerste instantie groeit het bolvormige drainagefront snel, waarbij het omringende water wordt verdreven en achterblijft in residuaire verzadiging. Wanneer de groei van het oppervlak stagneert, omdat de aanvoer van lucht nog maar een kleine verplaatsing van het front teweegbrengt, ontstaat een stabiele situatie.

De ontstane onverzadigde zone wordt begrensd door kleine poriën met een zodanige diameter dat de capillaire druk te hoog is voor drainage. Het front kan alleen groeien bij grotere poriën met een lagere capillaire spanning. Het drainagefront zoekt langs deze (grotere) poriën een weg naar de grondwaterspiegel (de weg van de minste weerstand): er ontstaan banen waarlangs de lucht naar de grondwaterspiegel wordt gedreven. Wanneer zo'n baan de grondwaterspiegel bereikt, daalt de druk in de baan tot atmosferische druk en heeft imbibitie plaats langs de luchtbaan. De baan wordt in stukken gehakt, waarbij de lucht in bellen in de grotere poriën (wellicht grotere luchtlichamen "afgesloten" door kleinere poriën) in residuaire verzadiging achterblijft. Het drainagefront groeit echter weer langs dezelfde weg en herstelt de luchtbaan weer. Zo verandert de bellenbaan weer in een luchtbaan die weer verandert in een bellenbaan enzovoorts.

Er ontstaat een dynamisch evenwicht, waarbij het debiet van de aangevoerde lucht uit de injectielans gelijk is aan het debiet lucht dat via de bellenbanen verdwijnt naar de onverzadigde zone.

Wanneer de toevoer van lucht wordt onderbroken, blijven de bellenbanen bestaan maar wordt geen lucht meer getransporteerd. Bij continuering van de luchtinjectie wordt de druk weer opgebouwd en stroomt de lucht (gepulseerd) langs de bellenbanen naar de grondwaterspiegel.

Door de benadering van het gedrag van perslucht in de verzadigde zone met imbibitie en drainage komt de nieuwe potentiële toepassing van de saneringstechniek persluchtinjectie naar voren.

De perslucht stroomt via de grotere poriën naar de grondwaterspiegel. In dezelfde grote poriën kan puur product (olie) achterblijven. De mogelijkheid bestaat dat dit pure product door persluchtinjectie naar de grondwaterspiegel wordt verdreven.

In hoofdstuk 3 wordt reeds als eerste knelpunt gesignaleerd dat de processen van imbibitie en drainage tot nog toe uitsluitend kwalitatief zijn beschreven. Er ontbreekt een kwantitatieve procesbeschrijving die voor een concrete dimensionering noodzakelijk is. Het is met name dit knelpunt waaraan aandacht wordt besteed in het cluster perslucht.

##### 6.1.2 *Doelstelling*

Het doel van het onderzoek in het cluster "perslucht" is de toepassingsmogelijkheden van persluchtinjectie bij biologische saneringstechnieken uit te werken en deze mogelijkheden te vertalen naar dimensioneringsgrondslagen uitgaande van het imbibitie-drainageconcept. Het doel van het onderzoek in de eerste fase is het ontwikkelen van handvatten voor de primaire dimensionering. Het onderzoek richt zich op het imbibitie- en drainagegedrag van perslucht, water en olie als afzonderlijke vloeistoffen.

### 6.1.3 *Te realiseren producten in fase 1*

Een overzicht van bestaande procesbeschrijvingen en modellen, waarmee processen van imbibitie en drainage worden beschreven, wordt gevolgd door een grof model gebaseerd op gevonden vergelijkingen. Het onderzoek in de eerste fase sluit af met een programma van eisen voor de dimensioneringshandvatten als eindproduct van het project.

### 6.1.4 *Programma van eisen*

1. De modelparameters van het ruwe model moeten kwantificeerbaar zijn. Een kwantificeerbare modelparameter is een parameter die door het uitvoeren van een methodiek in een waarde is uit te drukken. Om aan te tonen dat een modelparameter kwantificeerbaar is, wordt een beeld geschetst van de methodiek ter bepaling van de waarde van deze parameter (bijvoorbeeld doorlatendheid; voor het bepalen van de doorlatendheid kan een falling-head proef worden uitgevoerd).
2. Aan het einde van fase 1 van perslucht wordt een programma van eisen opgesteld voor de dimensioneringshandvatten als eindproduct van het persluchtproject. Voordat aan het vervolg van het project wordt begonnen moet over dit programma van eisen overeenstemming worden bereikt.

### 6.1.5 *Opzet*

Het onderzoek in de eerste fase van het persluchtonderzoek loopt synchroon aan de te realiseren producten. In eerste instantie is geïnventariseerd welke bestaande vergelijkingen (modellen) aansluiten op het imbibitie-drainageconcept. Op basis van deze vergelijkingen is een ruw model opgezet. Vervolgens is onderzocht welke processen optreden bij persluchtinjectie, welke van deze processen meetbare informatie opleveren en welke tools beschikbaar zijn om de verkregen informatie te verwerken en tot een goede dimensionering te komen. De resultaten van deze analyse zullen de uiteindelijke dimensioneringshandvatten vormen.

## 6.2 **Ondersteuning van de procesbeschrijving uit experimenten en veldproeven**

Gezocht is naar overeenkomsten tussen de procesbeschrijving van persluchtinjectie met imbibitie en drainage en praktijk en laboratoriumresultaten.

De stroming van lucht door de verzadigde zone na injectie verloopt na het verlaten van het ontstane luchtkussen voornamelijk via kanaaltjes. Door Hinchee [1994], Johnson [1994], Marley et al. [1994] en Dahmani et al. [1994] wordt dit bevestigd. Wel zullen bij grotere korreldiameters/poriediameters eerder bellen worden gevormd [Dahmani et al., 1994]. Ook is het mogelijk dat in eerste instantie altijd bellen zullen worden gevormd, oftewel steeds een drukopbouw met daarna een ontleding. De belvorming is in experimenten met cupjes [Rensen, 1994] en met een bak met glaspapels [Dahmani et al., 1994] aangetoond. Na enige tijd ontstaan kanaaltjes doordat de ontladingen elkaar steeds sneller opvolgen. Uit experimenten van Knipscheer [1995] kan worden afgeleid dat er aanwijzingen zijn voor het bestaan van deze kanaaltjes. De resultaten duiden tevens op een dynamisch evenwicht van de kanaaltjes, wat ook is gevonden in laboratoriumexperimenten van Lakerveld [1995], waarbij belletjes op steeds dezelfde plaatsen uit de grond traden, soms verdwenen en later weer op dezelfde plaatsen verschenen. Rensen [1994] toonde aan dat kanaaltjes-/bellenbanen intact blijven na het stopzetten van luchtinjectie; direct na hervatting van de injectie treedt weer lucht uit de bodem op dezelfde plaatsen als vóór het stopzetten van de injectie.

De kanaaltjes vormen een symmetrisch patroon rond het injectiepunt, mits de bodem zeer homogeen is. Heterogeniteiten verstoren de verdeling van de lucht in de bodem [o.a. Johnson, 1994; Dahmani et al., 1994]. Monitoringputten veroorzaken kortsluitstromingen en zullen de effectiviteit van perslucht verlagen [Hinchee, 1994]. Ook door injectielucht verplaatst water zal via dit soort kanalen, met oneindige doorlatendheid, een weg zoeken, waardoor "spuiters" kunnen optreden [Lakerveld, 1995]. In verschillende proef- en saneringsprojecten is dit verschijnsel opgetreden [Oranjewoud, 1990, 1992; Lakerveld, 1995]. Het effect wordt minder naarmate de druk langzamer wordt opgevoerd [Lakerveld, 1995].

De grootste kanaaldichtheid (aantal kanaaltjes per m<sup>2</sup>) kan ontstaan in homogene media. Lakerveld [1995] komt experimenteel op een maximum van 1.000 kanaaltjes per m<sup>2</sup>.

Het invloedsgebied van een injectieput is volgens Brown et al. [1991] een functie van het injectiedebiet en van de injectiedruk, terwijl Dahmani et al. [1994] alleen de injectiedruk als maatgevend noemt.

De veronderstelling dat rondom de punt van de injectielans een luchtkussen zal ontstaan wordt in veldonderzoek bevestigd. In onderzoek van Oranjewoud [1992] wordt dit uit grondwaterstandsmetingen afgeleid. De bel breidt zich in alle richtingen uit, doch sneller in horizontale richting dan in verticale richting vanwege doorlatendheidsverschillen. Brown et al. [1991] ontdekte in veldonderzoek dat, wanneer de injectiedruk ongeveer driemaal zo groot is als de indringdruk, er kanaalvorming en waterverplaatsing optreedt en de horizontale snelheid van de lucht afneemt ten opzichte van de verticale snelheid. Dat betekent dat de bel steeds minder snel uitdijt en uiteindelijk stabiel blijft. Door het ontstaan van een luchtkussen bij injectie [Rensen, 1994; Lakerveld, 1995] wordt het invloedsgebied van een persluchtlan vergroot. Het invloedsgebied kan worden gemeten door de volgende parameters: gehalte opgelost zuurstof in het grondwater, verhoging van de grondwaterspiegel, heersende druk en de concentratie vluchtige organische stoffen in bodemlucht [Brown et al., 1991].

Bij een stationaire stroming is geen verhoging van de grondwaterspiegel meer waarneembaar [Marley, et al. 1994].

#### *Persluchtproef te Brummen*

Op het terrein van een voormalige metaalwarenfabriek te Brummen is een in situ sanering voorbereid door Oranjewoud en Provincie Gelderland. Daartoe is een perslucht- en bodemluchtextractieproef opgezet, die is uitgevoerd door Hannover Milieutechniek.

Bij deze gelegenheid werd het gebruik van bodemradar getest (uitvoering door T&A Radar) als techniek voor het in beeld brengen van de veranderingen die in de bodem plaatshebben als gevolg van de persluchtinjectie. Teneinde de gegevens hiervan te kunnen interpreteren, werden tegelijkertijd metingen verricht aan de grondwaterstand.

Om de grondwaterstand te monitoren, werden vier peilbuizen (A t/m D) geplaatst in een raai vanaf de injectielans (h.o.h. 4 m). Verwacht werd dat de maximale invloedsstraal binnen 16 m zou blijven op grond van ervaringen in eerdere persluchtproeven. Een reeds aanwezige peilbuis op 5,6 m vanuit de persluchtlan (nr. 14) is ook gebruikt.

De bodemopbouw ter plaatse, alsmede de situering van de persluchtlan en de peilbuizen is schematisch weergegeven in figuur 20. Een slecht doorlatende leemlaag van ongeveer 4 m dik bedekt een homogeen zandpakket (doorlatendheid 35 m/d) dat op 11 m-mv rust op een ondoorlatende laag. De grondwaterspiegel bevindt zich net onder de leemlaag.

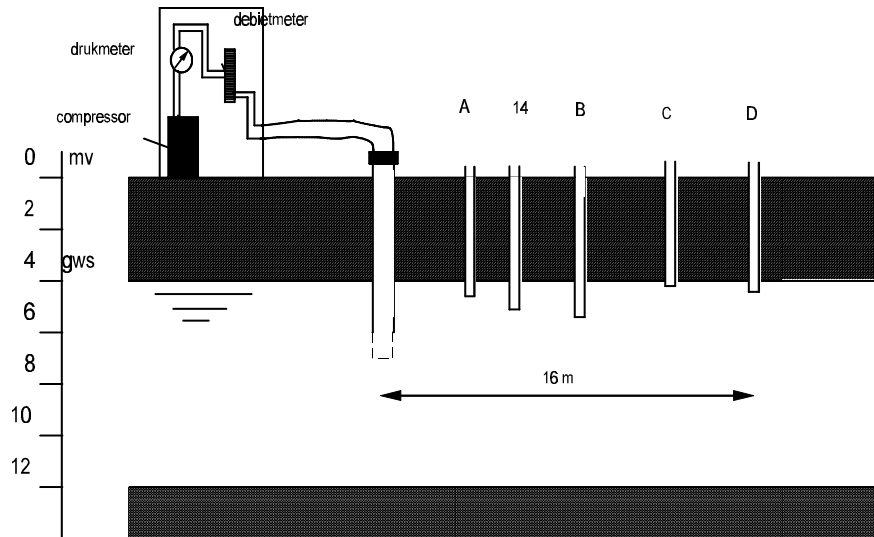


Fig. 20. Bodemopbouw en situatie te Brummen.

Rond de pli-lans bevonden zich ble-filters en ondiepe peilbuizen (passieve filters). Deze peilbuizen reikten tot in de onverzadigde zone en bleven droog tijdens de hele proef.

De proef werd gestart op dinsdag 25 juni 1996. Geinjecteerd werd een debiet van  $20 \text{ m}^3/\text{u}$  bij een overdruk van 800 mbar. De grondwaterstanden zijn gevolgd tot en met maandag 1 juli 1996. De pli is op die dag stilgezet.

#### Observaties

1. De passieve filters, die tot in de leemlaag reikten, bleven droog en gaven dus geen reactie van de grondwaterstand te zien. Peilbuis C gaf nauwelijks reactie te zien; ook deze stond met het filter in de leemlaag. Peilbuis B ontwikkelde zich tot een "spuiter".
2. Tijdens en na de persluchtproef kwam veel lucht uit peilbuis B, D en 14. Er kwam nauwelijks lucht uit peilbuis A en helemaal geen lucht uit peilbuis C.
3. Aan het einde van de meetperiode/injectieperiode waren de waterstanden in de peilbuis nog steeds verhoogd ten opzichte van de oorspronkelijke grondwaterstand.
4. Na een aantal uren injectie werd de injectie gestopt en de slang van de lans verwijderd. Er trad lucht uit de persluchtlan met eenzelfde debiet als eerder was geïnjecteerd. Aan het einde van de meetperiode/injectieperiode (6 dagen) trad er geen lucht uit de persluchtlan. Wel werden grote luchtdebieten geconstateerd bij peilbuis B en D.
5. Na vijf uur ontluften werd de injectie hervat. Het luchtdebiet uit de peilbuizen nam gestaag toe.

#### Conclusies

Uit de observaties werden de volgende conclusies getrokken:

1. De leemlaag is een afsluitende laag, waaronder zich in het grondwater hoge drukken ontwikkelen. Deze hoge drukken uiteten zich in een zeer hoge stijghoogte.

2. Wanneer peilbuis B en D worden beschouwd als grote poriën en peilbuis C, omdat deze met het filter in de slecht doorlatende laag staat, als een zeer kleine porie, kan uit de luchtdebieten worden geconcludeerd dat lucht niet altijd opwaarts beweegt door de bodem. De leemlaag biedt door de lage doorlatendheid een grotere weerstand tegen luchtstroming dan de weerstand van het water dat verdreven moet worden. De opdrijvende kracht kan de capillaire kracht in de leemporiën niet overwinnen; de lucht verplaatst zich zijwaarts.
3. De aanwezigheid van een afsluitende laag heeft invloed op het bereiken van de evenwichtssituatie en op de grootte van het invloedsgebied. In eerdere persluchtproeven zonder afsluitende laag werden overwegend invloedsstralen van 8 - 10 m bereikt. In dit geval kwam de invloedsstraal verder dan 16 m en de verhoogde stijghoogten gaven aan dat het evenwicht nog niet was bereikt (dus de maximale invloedsstraal was ook nog niet bereikt).
4. Lucht hoopt zich op in zones. Deze zones veranderen van plaats naarmate de injectie vordert, doordat imbibitie van water steeds op andere plaatsen optreedt. Het verloop van de stijghoogte in peilbuis A bevestigt dit: deze duikt onder de oorspronkelijke stijghoogte. Blijkbaar ontstaat er een onderdruk dichtbij de injectielans, waardoor imbibitie daar eerder zal plaatshebben.
5. Nadat de pli gestopt is en de bodem "ontlucht", blijft in de bodem een residuele luchtverzadiging achter in de vorm van bellenbanen. Zodra de toevoer van lucht is hersteld, kan de lucht direct via deze banen een uitweg vinden. Zou ook het luchtkussen intact zijn gebleven, dan zou direct het uittredend debiet gelijk zijn aan het injectiedebiet. Aan de reactie van de grondwaterstand is echter te zien dat eerst weer een drukopbouw moet plaatshebben.

### 6.3 **Bestaande procesbeschrijvingen en modellen aangaande het proces van imbibitie en drainage**

De eerste fase van het onderzoek na de procesbeschouwing bestond uit een inventarisatie van de bestaande en gelijkende procesbeschrijvingen en modellen voor imbibitie en drainage en bepaling van de toepasbaarheid ervan voor de verdringing van olie of water met persluchtinjectie.

Een direct toepasbare beschrijving of model is niet gevonden. Wanneer het fasegedrag van perslucht in de verzadigde zone en het fasegedrag van olie rond de grondwaterspiegel wordt beschreven met behulp van imbibitie en drainage, worden zes deelprocessen onderscheiden (zie fig. 21.)

Injectie van lucht in de verzadigde zone is drainage (non-wetting vloeistof verdringt wetting vloeistof). Rondom het injectiepunt groeit achter het drainagefront een onverzadigde zone. Hoewel de lucht, door de opdrijvende krachten, vooral de neiging heeft om opwaarts te bewegen, zal het verschil in horizontale en verticale doorlatendheid van de bodem de lucht vooral zijwaarts dwingen. De onverzadigde zone achter het drainagefront krijgt daardoor een afgeplatte vorm (A).

Op mesoschaal heeft het front een grillige vorm ("vingers"), wat wordt veroorzaakt door de verschillen in poriegrootte. De grotere poriën worden gedraineerd, terwijl naastliggende kleinere poriën door hun grote indringdruk gevuld blijven met water (B). Over een zekere hoogte rond het injectiefilter ontstaat een beluchte zone. In de schematisatie heet deze de *verdringingszone* en is geschematiseerd als een luchtkussen.



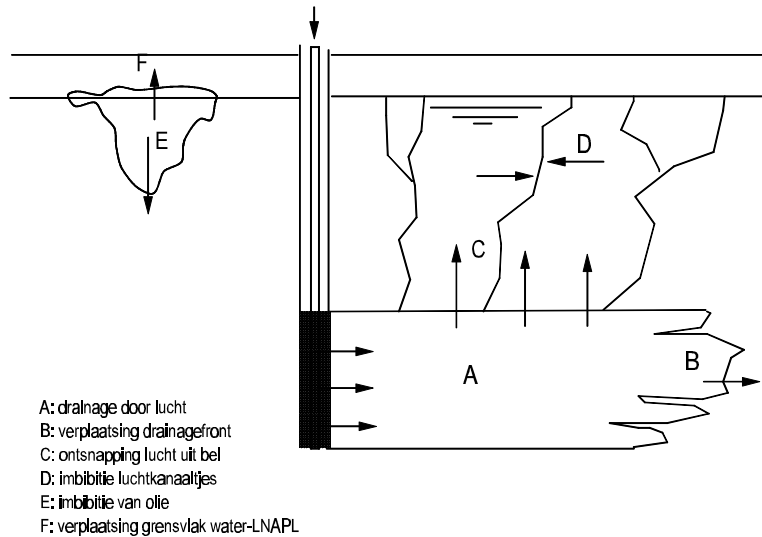


Fig. 21. Schematisatie van de bij persluchtinjectie en bodemverontreiniging met olie optredende processen.

De zone boven de verdringingszone wordt ook belucht. De grote poriën zijn de oorsprong van opwaartse luchtbanen vanuit de verdringingszone (C). Zodra een luchtbaan de onverzadigde zone van de bodem heeft bereikt, daalt de druk en heeft horizontaal imbibitie van water plaats (D). De continue toevoer van lucht vanuit de verdringingszone herstelt de luchtbaan weer, enzovoorts. Vanwege het afwisselend stromen van de twee fasen wordt deze zone de *stromingszone* genoemd.

In de twee zones treden dezelfde stromingsprocessen op, maar verondersteld wordt dat deze processen beter met verschillende modellen kunnen worden beschreven. De zones verschillen in water- en luchtverzadigingsgraad. Bovendien zijn lucht en water op verschillende wijze verdeeld in de twee zones: meer uniform in de verdringingszone, terwijl in de stromingszone kleinere gebiedjes met hoge verzadigingen bestaan (als gevolg van de luchtkanalen).

Rond de grondwaterspiegel is er nog het proces van indringing van olie (E) en versmering van olie door fluctuatie van de grondwaterstand (F).

Verschillende vakgebieden leveren procesbeschrijvingen en modellen die raakvlakken vertonen met de onderscheiden processen. Nog meer vakgebieden leveren van toepassing zijnde procesbeschrijvingen wanneer de volgende aannamen worden gedaan:

1. in de verdringingszone heeft voornamelijk horizontale meerfasenstroming plaats;
2. geen neerwaartse verplaatsing van water of lucht.

Het concept krijgt vorm door in de schematisatie een semi-permeabele laag aan de bovenkant van de verdringingszone te denken (aanname 1) en aan de onderkant van de verdringingszone een ondoorlatende basis (aanname 2).

In de volgende subparagrafen zijn de raakvlakken samengevat.

### 6.3.1 Drainage van water door perslucht (A)

#### Belfysica

Davidson en Schuler [Hewitt et al., 1984] bestudeerden de vorming en beweging van luchtbellen in vloeistoffen in gefluidiseerde bedden, waarbij het luchtinjectiepunt zich onder het bed bevindt. Zij toonden aan dat het luchtdebiet door het bed evenredig is met de wortel uit het drukverschil over de luchtinlaat:

$$Q_{inj} = \varpi \left( P_{inj} - \rho g h - \frac{2\sigma}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

$j$  is een empirische coëfficiënt. Herschrijven levert:

$$P_{inj} = \rho gh + \frac{2\sigma}{r} + \alpha Q_{inj}^2 \quad (38)$$

waarbij  $\alpha = \frac{1}{\omega^2}$ .

[Amirtharajah, 1984; Hewitt et al., 1984].

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de relatie tussen injectiedruk en injectiedebiet.

#### *Schematisatie van de verdringingszone als polder*

De injectiedruk, die wordt toegepast bij persluchtinjectie, kan worden uitgedrukt in meter waterkolom. Als letterlijk een kolom water wordt voorgesteld op de plaats van de injectielans, kan de situatie worden geschematiseerd als een kwelsituatie in een polder.

De polder wordt aan één kant begrensd door een kanaal, heeft een ondoorlatende basis en is aan de bovenkant afgedekt met een kleilaag met grote weerstand. Op deze wijze ontstaat een analogie met de waterverplaatsting in de verdringingszone bij persluchtinjectie, zoals in de schematisatie van figuur 21. De injectiedruk wordt voorgesteld door het kanaalpeil; de dikte van het watervoerend pakket is de filterhoogte van de injectielans.

Door de slecht doorlatende laag treedt alleen verticale stroming op, geïnitieerd door het stijghoogteverschil tussen het kanaalpeil en de watervoerende laag. In de watervoerende laag heeft voornamelijk horizontale stroming plaats.

Het stijghoogteverloop wordt gegeven door:

$$\phi = (\phi_1 - \phi_0) e^{-\frac{x}{\lambda}} + \phi_0 \quad (39)$$

Het horizontaal debiet  $q_h$  en het verticaal debiet  $q_v$  zijn:

$$q_{h,w} = k(S) \frac{H}{\lambda} (\phi_1 - \phi_0) e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (40)$$

$$q_{v,w} = \frac{(\phi_1 - \phi_0)}{c} e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

Hieruit volgt de relatie tussen horizontaal debiet en verticaal debiet (eendimensionaal):

$$q_{h,w} = \lambda q_{v,w} \quad (\lambda = \sqrt{k(S)Hc}) \quad (41)$$

[Van den Akker, 1995].

Een aandachtspunt bij de translatie van de poldersituatie naar de situatie met persluchtinjectie is het bepalen van de weerstandswaarde van de (fictieve) semi-permeabele laag.

Het stijghoogteverschil tussen injectieput en grondwaterniveau en daarmee de grondwaterstroming  $q_h(t)$  zal afnemen in de tijd; de stroming is niet-stationair. Ook bij persluchtinjectie is het horizontaal luchtdebiet een functie van de tijd. De  $q_h(t)$  is gerelateerd aan de groei van het luchtkussen en neemt af naar nul door het "lekverlies" naar de bellenbanen. Om dit te beschrijven kan de situatie worden geschematiseerd als een bronstroming. Deze wijkt niet veel af van de schematisatie als polder. De stationaire benadering levert dan de  $q_h(t=0)$  die nodig is in de niet-stationaire benadering en de verhouding tussen de verticale en horizontale grondwaterstroming.

In de niet-stationaire benadering bij bronstroming wordt rekening gehouden met de bergingscoëfficiënt ( $B$ ). Een relatie moet worden gelegd met de compressie in het luchtkussen. In de niet-stationaire benadering wordt uitgegaan van axiaalsymmetrische stroming en wordt met poolcoördinaten gerekend. Voor een goede bepaling van  $q_h(t=0)$  moet ook de stationaire situatie axiaalsymmetrisch worden benaderd.

De niet-stationaire schematisatie van een bronstroming gaat uit van een watervoerende laag, afgedekt met een semi-permeabele laag, zoals in de "polderschematisatie". Voor deze situatie is een oplossing berekend door Hantush en levert aangepast [Van den Akker, 1995]:

$$\phi = \phi_0 + \frac{q_{h,w}(t)}{4\pi k(S)} W\left(u, \frac{r}{\lambda}\right) \quad (42)$$

$$W\left(u, \frac{r}{\lambda}\right) = \int_u^{\infty} \frac{1}{u} e^{-u - \frac{r^2}{4\lambda^2 u}} du; \quad u = \frac{Br^2}{4k(S)Ht}$$

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de relatie tussen het injectiedebiet, de luchtverplaatsing in het luchtkussen en de drukhoogte tijdens de persluchtinjectie.

### 6.3.2 Verplaatsing van het drainagefront ( $B$ )

Voor de beschrijving van de verplaatsing van het drainagefront is gekeken naar de verdringingsprocessen die worden gebruikt voor de winning van olie. Veel van de olie, die wordt gewonnen, is afkomstig uit oliereservoirs in de diepe ondergrond waar olie door middel van waterinjectie wordt verdrongen. Dit is een imbibitieproces.

Onderzoek naar dit soort verdringingsprocessen heeft plaats in de reservoirtechnologie. In de literatuur zijn beschrijvingen te vinden voor de snelheid waarmee het imbibitiefrent van water zich door olie verplaatst [Lake, 1989; Dake, 1978]. Getracht wordt deze beschrijvingen toe te passen voor de verdringing van water met lucht, hetgeen een formule voor de verplaatsing van het drainagefront oplevert.

*Imbibitiefrent bij verdringing van olie door water*

In deze procesbeschrijving wordt uitgegaan van een lineair, eendimensionaal reservoirmodel, bestaande uit een laag met een constante dikte  $H$ , aan boven- en onderzijde afgesloten door een ondoorlatende laag.

Verder wordt aangenomen dat de permeabiliteit en de porositeit van de laag constant zijn. De totale stroom is de som van olie en water:

$$q_t = q_o + q_w \quad (43)$$

In figuur 22 is het verschil te zien tussen de verzadigingsprofielen die ontstaan als wordt uitgegaan van gedispergeerde stroming en gesegregeerde stroming. Er wordt ook wel gesproken over respectievelijk een ideale en een niet-ideale horizontale watervloed. In het ideale geval is er een scherp grensvlak tussen de beide vloeistoffen.

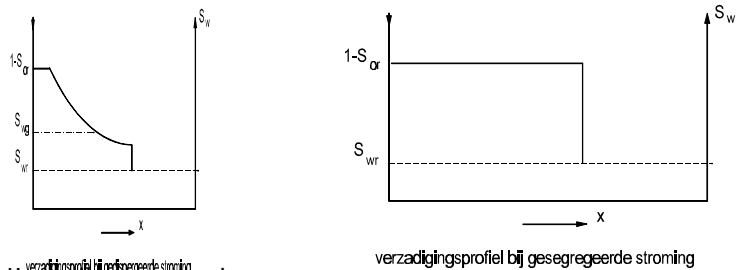


Fig. 22. Verzadigingsprofielen bij gedispergeerde en gesegregeerde stroming.

#### *Gedispergeerde stroming*

Volgens deze theorie leidt injectie van een water in een poreus medium dat een residuele waterverzadiging  $S_{wr}$  bevat, en olie met een verzadiging  $1 - S_{wr}$ , tot de vorming van een front dat zich op tijdstip  $t$  bevindt op een afstand  $x$  van het injectiepunt:

$$x = \frac{q_t t}{An} \frac{1}{S_{wg} - S_{wr}} \quad (44)$$

waarin:

$S_{wg}$  is de gemiddelde verzadiging achter het front.

[Lake, 1989; Dake, 1978].

#### *Gesegregeerde stroming*

De theorie van gesegregeerde stroming veronderstelt dat er geen verdrongen vloeistofbeweging is achter het front. In het doorspoelde deel van het reservoir stroomt alleen water, bij aanwezigheid van residuele olie.

Hetzelfde gebeurt in de niet-doorspoelde zone, waar olie stroomt bij aanwezigheid van residueel water. Verder wordt aangenomen dat op elk punt van het grensvlak tussen de vloeistoffen de druk in olie en water gelijk is. Dit betekent dat er een duidelijk grensvlak aanwezig is zonder een capillaire overgangzone.

Uitgaande van een verticaal grensvlak kan voor de afstand  $x$  op tijdstip  $t$  van het front tot het injectiepunt worden geschreven :

$$x = \frac{q_t t}{An} \frac{1}{1 - S_{or} - S_{wr}} \quad (45)$$

[Lake, 1989; Dake, 1978].

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de relatie tussen het injectiedebiet en de verplaatsing van het drainagefront (groei van het luchtkussen).

### 6.3.3 Ontsnapping van lucht uit bel (C)

De horizontale drainage in de verdringingszone doet de verticale watersnelheden in de stromingszone achter het drainagefront afnemen. Als deze naar nul gaan, wordt gesproken van een stuwpunt. Op een stuwpunt is de waterdruk hydrostatisch. Dit in tegenstelling tot de waterdruk rondom het drainagefront, die hoger is als gevolg van stroming (hydrostatische plus dynamische waterdruk). De toename van de waterdruk betekent een verlaging van de korrelspanningen.

Een en ander impliceert dat langs het horizontale scheidingsvlak tussen het water en de lucht de korrelspanning het laagst is bij het drainagefront en toeneemt tot aan het stuwpunt. Dit betekent dat de luchtbanen, waarlangs de perslucht naar de onverzadigde zone ontsnapt, kunnen worden gevormd tussen het stuwpunt en het drainagefront. Bij de vorming wordt lokaal de korrelspanning tenietgedaan, waarbij een "luchtuitstulping" ontstaat, die tot een lokale deformatie van de korrelmatrix leidt. De lokale deformatie leidt tot een vernieuwde korrelstructuur, "porienek", en heeft tot gevolg dat de capillaire druk lokaal blijvend wordt verlaagd. Het punt blijft een "zwakke schakel" en zal de oorsprong zijn van weer een nieuwe luchtuitstulping enzovoorts.

De horizontale gronddruk net voor bezwijken volgt uit (formule (38)):

$$\sigma_{g,H} = P_{inj} - \frac{2\sigma}{r} - \alpha Q_{v,a}^2 \quad (46)$$

De horizontale gronddruk, waarbij lucht kan ontsnappen (uitgaande van alleen verticale waterstroming), is gelijk aan:

$$\sigma_{g,H} = \tan^2\left(45 - \frac{\omega}{2}\right) \left\{ z\gamma_b - z\gamma_w \left( \frac{dh}{dz} \right) \right\} + \gamma_w(z + H_1) + \gamma_w z \left( \frac{dI}{dz} \right) \quad (47)$$

[Amirtharajah, 1984; Hewitt et al., 1984].

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de relatie tussen injectiedruk, injectiedebiet en injectiediepte enerzijds en het aantal bellenbanen anderzijds.

#### 6.3.4 Imbibitie van de luchtbanen (D)

Wanneer een luchtkanaal de onverzadigde zone bereikt, daalt de druk in de baan tot atmosferische druk. Op dat moment is de omringende waterdruk (tezamen met capillaire druk) groter dan de druk in de baan en heeft imbibitie van water in de baan plaats. De lucht wordt ingesloten in kleine volumes. De grootte van een dergelijk volume is afhankelijk van de heersende drukken en kan op dezelfde manier worden beschreven als de maximale grootte van een NAPL-druppel. In de volgende paragraaf wordt hierop ingegaan.

#### 6.3.5 Imbibitie van NAPL (E)

##### Hydrologische theorie toegepast op indringing van NAPL

De hydrologische theorie over infiltratie van water in de ondergrond kan worden toegepast op de indringing van NAPL in de onverzadigde zone.

Wanneer op een homogene ondergrond met oneindig diepe grondwaterspiegel een laag water met constante diepte wordt aangebracht, ontstaat na enige tijd een bodemvochtprofiel, zoals is aangegeven in figuur 23.

De bovenste laag is verzadigd; eronder ontwikkelt zich een overgangszone waar het vochtgehalte nagenoeg constant blijft ( $\pm 2/3$  van de porositeit). Het vochtfront beweegt zich steeds verder naar beneden bij constante watertoevoer. Onder het vochtfront bevindt zich droge grond ( $2 \cdot 10\%$ ).

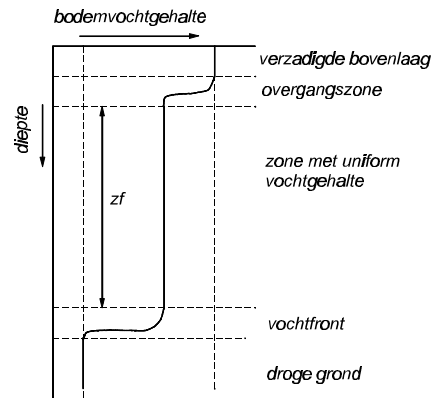


Fig. 23. Verplaatsing van het vochtfront bij infiltratie van water in de bodem.

Het Green-Ampt-model, gebaseerd op de wet van Darcy, gaat uit van een scherp vochtfront tussen droge en natte grond en geeft de infiltratie-intensiteit volgens:

$$f = -k(S) \frac{\phi_f - \phi_0}{z_f} \quad (48)$$

waarin:

$N_f$  is de stijghoogte vlak voor het vochtfront;

$N_0$  is de stijghoogte ter plaatse van het infiltrerende oppervlak;

$z_f$  is de lengte waarover het front zich reeds heeft verplaatst.

De intensiteit neemt af met toenemende  $z_f$ . Er geldt:

$$f = (S - S_0) n \frac{dz_f}{dt} = (\theta - \theta_0) \frac{dz_f}{dt} \quad (49)$$

Gelijkstellen en integreren naar  $t$  geeft een uitdrukking voor  $z_f$ , die weer in de eerste vergelijking kan worden gesubstitueerd. Dit levert:

$$f = \left( \frac{k(S)\Delta\phi\Delta\theta}{2t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

waarin te zien is dat  $f$  omgekeerd evenredig is met  $\sqrt{t}$  [Van den Akker, 1995].

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de beschrijving van de volumetoename van de oliedrijfslaag per tijdseenheid.

#### *Maximale lengte van een olielichaam*

Wanneer de NAPL de grondwaterspiegel bereikt, zal indringing door de grotere poriën plaatshebben (drainage). Hierdoor ontstaan verticale vingers. Verlaging van de grondwaterstand zal bijdragen tot verlenging van de vingers.

De maximale lengte (verticaal) van een olielichaam boven de grondwaterspiegel wordt bepaald met de volgende vergelijking:

$$L_{v,\max}^{ov} = \frac{2\sigma_{oa}}{r_t \rho_o g} \quad (51)$$

Bij een grotere lengte zal uitzakking plaatshebben.

De maximale potentiële lengte van een olielichaam onder de grondwaterspiegel wordt gegeven door:

$$L_{v,\max}^{vz} = \frac{2\sigma_{ow}}{r_t g(\rho_w - \rho_o)} - \frac{2\sigma_{ow}}{r_g g(\rho_w - \rho_o)} \quad (52)$$

[afgeleid uit Dake, 1978; Lake, 1989; Hunt et al., 1988].

Bij stijging van de grondwaterspiegel zal geen verdringing van de NAPL naar de grondwaterspiegel plaatshebben als:

$$L_{v,\max}^{vz} > L_{v,\max}^{ov} \quad (53)$$

Dake [1978], Lake [1989] en Hunt et al. [1988] verwaarlozen de tweede term in formule (52) en stellen dat vergelijking (53) altijd geldt.

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor een criterium dat de grens aangeeft waarbij verdringing van olie door lucht wel of niet plaatsheeft. Dezelfde rekenwijze kan worden gehanteerd om te berekenen hoe lang een luchtbel maximaal kan worden voordat stroming van de lucht optreedt.

### 6.3.6 Verplaatsing van het grensvlak water-LNAPL (F)

Een drijfslaag kent geen scherpe grens met de grondwaterspiegel. Er bestaat een soort zuigspanning, de capillaire kracht, die het water een eindje in de drijfslaag laat doordringen. Dit is vergelijkbaar met de "negatieve waterdruk" (zuigspanning) in de onverzadigde zone ( $R = -Dgh$ ).

De bodemvochtkarakteristiek geeft het verband tussen de zuigspanning  $R$  en het bodemvochtgehalte  $\theta$ . De karakteristiek vertoont hysteresis, doordat capillaire krachten de imbibitie versnellen en de drainage vertragen. De bodemvochtkarakteristiek maakt gebruik van de pF-waarde, ofwel de logaritme van de absolute waarde van de onderdruk in cm. De zuigspanning wordt in feite berekend door:

$$\psi = (\rho_a - \rho_w)gh = p_{\text{non-wetting}} - p_{\text{wetting}} \quad (54)$$

en met de bodemvochtkarakteristiek wordt de verzadiging rond het contactoppervlak tussen water en NAPL beschreven. Voor water en NAPL wordt dit doorgaans beschreven met de  $P_c(S_w)$ -curve.

Wanneer zich een drijfslaag van LNAPL op de grondwaterspiegel bevindt, kan  $P_c$  worden opgevat als "zuigspanning" door de eigenschappen van de NAPL in plaats van lucht in de formule in te vullen.

Deze beschrijving levert een aanknopingspunt voor de berekening van de waterverzadiging in een oliedrijfslaag.

#### Berekening van de dikte van de drijfslaag uit peilbuisobservaties

Om uit de dikte van een laag olieproduct, die wordt waargenomen in peilbuizen, de werkelijke dikte van de drijfslaag in de bodem af te leiden, zijn verschillende vuistregels bedacht. Door Shell zijn deze vuistregels geëvalueerd. De bevindingen zijn hier opgenomen [naar Reinders, 1996b].

De capillaire krachten in een poreus medium zijn veel groter dan de capillaire krachten in een peilbuis. De capillaire kracht in een peilbuis gaat naar nul. Wanneer evenwicht wordt verondersteld, is het verschil tussen de werkelijke dikte van een olielaag in de bodem en de waargenomen dikte in een peilbuis het gevolg van dit verschil in capillaire krachten. Figuur 24 is een schematische weergave van een locatie waar een olieverontreiniging heeft geleid tot een drijfslaag. Aangenomen is dat olie- en waterniveaus statisch zijn.

Twee peilbuizen werden geslagen: één in de drijfslaag en één erbuiten.

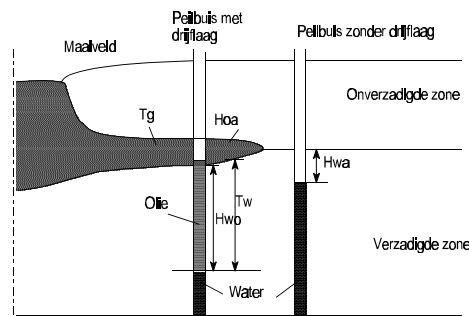


Fig. 24. Schematische weergave van een olieverontreiniging.



De betekenis van de symbolen in figuur 24 is als volgt:

- $T_g$  werkelijke dikte van de drijf laag in de bodem;
- $T_w$  waargenomen dikte van de drijf laag in de peilbuis;
- $h_{wa}$  hoogte van de capillaire zone (water);
- $h_{oa}$  hoogte van de capillaire zone (olie);
- $h_{wo}$  capillaire opstijging van water onder olie.

De waterstand in de peilbuis zonder drijf laag is de freatische grondwaterstand. De capillaire opstijging van een vloeistof A in een medium B wordt gegeven door:

$$h_{AB} = C_m \frac{\sigma_{AB}}{(\rho_A - \rho_B)g} \quad (55)$$

waarin:

- $g$  is de zwaartekrachtversnelling in  $m/s^2$ ;
- $C_m$  is de factor die afhankelijk is van korrelgrootten en wetting eigenschappen;
- $F_{AB}$  is de grensvlakspanning tussen A en B in Pa.m;
- $D$  is de dichtheid in  $kg/m^3$ .

In het geval dat het medium B lucht is, wordt  $F_{AB}$  oppervlaktenspanning genoemd.

De hieronder volgende relaties tussen  $T_w$  en  $T_g$  zijn gebaseerd op het concept van figuur 24, met enkele vereenvoudigingen. Eén van de eerste en meest gebruikte relaties is afgeleid door De Pastrovich et al. [1979] (the CONCAWE rule):

$$T_g = \frac{T_w}{4} \quad (56)$$

Zij veronderstelden dat  $T_g/T_w = h_{oa}/h_{wo}$  (wat gelijk staat aan de aanname dat de drijf laag zeer dun is),  $F_{oa} = F_{wo}$  en  $D_o = 0,8 D_w$ .

In andere artikelen [Hall et al., 1984; Schiegg, 1984] wordt een "discount factor"  $F$  gebruikt om de capillaire werking te verdisconteren:

$$T_g = T_w - F \quad (57)$$

Waarden voor  $T_w < F$  wijzen op niet-evenwichtssituaties of een beperkte toevoer van olie naar de peilbuis. In beide gevallen kan  $T_g$  niet worden afgeleid uit  $T_w$ . Hall et al. [1984] noemt  $F$  de "Formation Factor" (niet gerelateerd aan de gelijknamige formation factor die wordt gebruikt in de petroleumindustrie).

Schiegg [1984] bepaalde  $h_{oa}$  en  $h_{wo}$  uit formule (55) in combinatie met experimenteel vastgestelde waarden voor oppervlaktenspanningen, waarbij hij aannam dat  $C_m$  slechts afhankelijk was van het poreuze medium. Dit leidde tot:

$$F = 2 \overline{h_{wa,dr}} \quad (58)$$

waarin:

- $h_{wa,dr}$  is het gemiddelde van  $h_{wa}$ , verkregen onder drainerende omstandigheden.

De formules (56), (57) en (58) zijn alle afgeleid onder de aanname dat de fasen slechts in 100 % verzadiging voorkomen in het poreus medium (evenals fig. 24) en dat tussen de fasen scherpe grensvlakken bestaan. Farr et al. [1990] en Lenhard et al. [1990] echter gebruiken verzadigingscurves bij hun afleidingen.

Relaties tussen  $T_g$  en  $T_w$  voor kerosine in drie verschillende media (leem, zand en een zeeffractie van bouwzand) zijn weergegeven in figuur 25, volgens de formules gegeven door Farr et al. [1990], de gefitte VanGenuchten-curves (verzadigingscurves) en de dichtheden

en oppervlaktespanningen uit tabel 8. Farr et al. [1990] toonden tevens aan dat hun berekeningen voor zeer homogene bodems met scherpe grensvlakken leiden tot:

$$T_g = T_w - (h_{wo} - h_{oa}) \quad (59)$$

Dit is gelijk aan het resultaat van Hall et al. [1984] en Schiegg [1984].

Voor leem is formule (59) weergegeven in figuur 25. Met gebruik van formule (55) en gegevens uit tabel 8 om  $h_{wo}$  en  $h_{oa}$  aan  $h_{wa}$  te relateren (benadering van [Schiegg, 1984]) kan fomule (59) worden geschreven als:

$$T_g = T_w - (h_{wo} - h_{oa}) = T_w - c_f h_{wa} \quad (60)$$

Waarden voor  $c_f$  zijn gegeven in tabel 8. Deze blijken iets hoger te liggen dan de waarde die Schiegg [1984] geeft ( $c_f = 2$ ). Ook de CONCAWE vuistregel is weergegeven in figuur 25. Uit de figuur wordt duidelijk dat de benadering van Hall et al. [1984] en Schiegg [1984] (formule (57)) accurater wordt naarmate de bodem homogener wordt, maar ook met toenemende dikte van de drijfslaag.

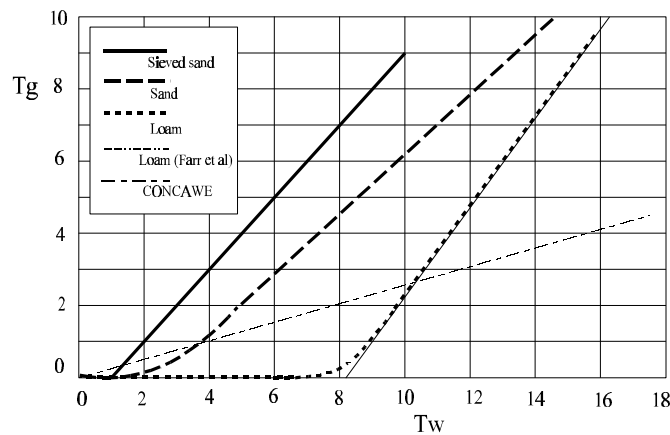


Fig. 25. Dikte van een kerosine-drijfslaag in de grond versus de waargenomen dikte in de peilbuis.

Voor de zeeffractie (de meest homogene) worden de curves beschreven door formule (57) (of formule (60)) voor elke dikte van de drijfslaag. Voor leem wordt het resultaat bij gebruik van formule (57) twijfelachtig (ca. 6 m), maar zou in veel gevallen toch kunnen voldoen. In het geval van zand wordt in het geheel geen realistische range gevonden waarbinnen formule (57) zou kunnen worden gebruikt.

Tabel 8. Chemische eigenschappen van enkele koolwaterstoffen en water (bij atmosferische druk en kamertemperatuur).

component	$D_o$ (kg/m <sup>3</sup> )	$F_{oa}$ (dyne/cm)	$F_{wo}$ (dyne/cm)	$c_f$	literatuurverwijzing
benzine	740	20 (= $2 \cdot 10^{-2}$ N/m)	50	2,3 0	[Hunt et al., 1988]
kerosine	810	24	48	3,1 0	[Reinders, 1996b]
benzeen	879	29	35	3,5 6	[Farr et al., 1990]
tolueen	870	29	36	3,3 8	[Hunt et al., 1990]
o-xyleen	857	31	36	2,9 9	[Hunt et al., 1988; Farr et al. 1990]
p-cy-meen	880	28	36	3,7 2	[Farr et al., 1990]
water	$D_w = 1000$ kg/m <sup>3</sup>	$F_{wa} = 72$ dy- ne/cm	-	-	[Hunt et al., 1988]

Blijkens figuur 25 geeft de CONCAWE vuistregel geen goede beschrijving van de relatie tussen  $T_g$  en  $T_w$ . De verklaring hiervoor is mogelijk de ongeldigheid van de aannames die voor de afleiding van deze vuistregel zijn gedaan. Eerder was hier al aangetoond dat scherpe grensvlakken niet voorkomen. Vooral bij dunne drijflagen is dit geen realistische aanname, terwijl formule (56) juist voor dunne drijflagen is afgeleid.

Het is duidelijk dat het schatten van het volume puur product in de bodem uit de waargenomen drijflaagdikte in een peilbuis slechts goede resultaten geeft wanneer de capillaire werking tussen de vloeistoffen en het poreuze medium worden verdisconteerd. De betrouwbaarheid van de schatting is het grootst wanneer enerzijds de verzadigingscurves en oppervlaktenspanningen correct zijn vastgesteld en anderzijds de drijflaag dik is en de bodem homogeen. De "discount factor" is evenredig met de hoogte van de capillaire zone (formule (58) en (60)). Deze factor kan worden berekend uit tabelwaarden voor de capillaire opstijging (zie b.v. tabel 9) en waarden voor  $c_f$  als in tabel 8. Met de CONCAWE vuistregel kan de dikte van de drijflaag niet goed worden geschat.

Nogmaals wordt benadrukt dat evenwicht is verondersteld tussen de vloeistofniveaus in het poreuze medium en die in de peilbuis. In slecht doorlatende media zal het meer tijd vergen voor evenwicht is bereikt. Wanneer de grondwaterstand sterk schommelt, wordt evenwicht meestal helemaal niet bereikt.

Tabel 9. Visuele capillaire opstijging van water in niet-geconsolideerde poreuze media (porositeit ca. 41 %) [Fetter, 1993].

medium	korrelgrootte (mm)	capillaire opstijging
fijn grind	2 - 5	2,5
zeer grof zand	1 - 2	6,5
grof zand	0,5 - 1	13,5
zand	0,2 - 0,5	24,6
fijn zand	0,1 - 0,2	42,8
silt	0,05 - 0,1	105,5
fijn silt	0,002 - 0,005	> 200

### *Versmering van NAPL's rond de grondwaterstand*

Door Shell is in laboratoriumexperimenten [Reinders, 1996a] onderzocht hoe een NAPL-verontreiniging zich gedraagt in de zone boven de grondwaterstand (*capillary fringe*), onder de grondwaterstand en bij het verhogen en verlagen van de grondwaterstand. De zandbak ( $77,5 \times 96 \times 12$  cm) werd van onderaf gevuld met water, waarna het waterniveau werd verlaagd tot de gewenste stand en zich een capillaire zone kon ontwikkelen. Van bovenaf werd vervolgens kerosine vanuit een puntbron op het zand gebracht en werd de beweging van de vloeistof gevolgd.

In grof zand blijkt de zwaartekracht dominant voor het verspreidingsproces: de kerosine zakt langs een smal pad tot op de grondwaterstand, alwaar laterale verspreiding plaatsheeft. In fijn zand zijn de capillaire krachten dominant, wat blijkt uit de laterale en zelfs opwaartse spreiding vanaf het inlaatpunt.

In de evenwichtssituatie is de kerosine nauwelijks waarneembaar, afgezien van een drijf laagje in een van de "peilbuizen" in de zandbak en enkele kleine volumes puur product. Deze volumes stonden duidelijk niet in verbinding met het product in de peilbuis, waaruit blijkt dat een peilbuismeting van de dikte van een drijf laag niet kan worden gerelateerd aan het olievolume in de bodem.

Bij een stijging van de grondwaterstand werd de kerosine opwaarts en zijwaarts verdreven. In contact met een peilbuis stroomt de kerosine in de peilbuis, waardoor de waargenomen dikte in de peilbuis toeneemt. Zodra het niveau van de kerosine in de peilbuis boven het niveau van de kerosine in de zandbak stijgt, stroomt het weer de peilbuis uit. In het laatste geval, dus bij afnemende dikte in de peilbuis, zijn relaties tussen waargenomen dikte van de productlaag in de buis en de werkelijke dikte in de bodem toepasbaar wanneer de situatie in evenwicht is. In het eerste geval zijn deze relaties niet toepasbaar.

Bij het instromen in de peilbuis of tank blijkt niet alle kerosine van de grondwaterspiegel te verdwijnen. Een gedeelte wordt ingesloten; meer naarmate het grondwater sneller stijgt. Om de ingesloten kerosine te mobiliseren, moet het grondwater worden verlaagd tot onder het niveau waarbij insluiting van kerosine optrad.

In fase 2 zal Shell Research soortgelijke experimenten uitvoeren, waarbij lucht aan de onderzijde van de bak wordt geïnjecteerd. Bekeken wordt dan of de lucht zich door of om de verontreiniging beweegt en in welke mate verdringing plaatsheeft.

### *6.3.7 Meerfasenstromingsmodel*

Meerfasenstromingsmodellen, bekend uit de literatuur, geven de processen van imbibitie en drainage weer in de vorm van een aantal samenhangende relaties. De processen zijn beschreven op porieschaal en vervolgens geëxtrapoleerd naar een poreus medium. Door op deze wijze te werk te gaan, ontstaat bij modellering geen waarheidsgetrouw beeld van de processen die optreden tijdens persluchtinjectie. De grote invloed van de poriegrootteverdeling heeft geen plaats in het model. Het bellenbanenconcept komt daardoor niet tot uitdrukking in een meerfasenstromingsmodel. De modellen berekenen, in plaats van bijvoorbeeld de afstand tussen bellenbanen, feitelijk de gemiddelde luchtverzadiging in een gedeelte van de bodem. De uitkomst hiervan wordt sterk bepaald door de schematisatie van dit "gedeelte van de bodem", dat meer of minder gedetailleerd kan worden geschematiseerd.

Door met porositeit, doorlatendheid, enzovoorts te variëren, wordt duidelijk wat de invloed hiervan is op de uitkomst van de berekeningen. Op deze wijze kan een robuust meerfasensimulatiemodel wellicht worden gebruikt bij de dimensionering van een persluchtinjectiesysteem in de verzadigde zone.

De code met de naam STOMP (Subsurface Transport Over Multiple Phases) is zo'n simulatiemodel als in het voorgaande wordt bedoeld. Met deze code is al enige ervaring opgedaan binnen de TU Delft. Ondersteuning bij het gebruik wordt geboden door een uitgebreide documentatie en door de auteur van de code zelf. De procesbeschrijving, die aan het model ten grondslag ligt, is gebaseerd op de theorie van de meerfasenstroming. De processen die zijn opgenomen in het model zijn talrijk: gasuitwisseling, diffusie, advectie, kinetiek, enzovoorts.

Een simulatie is met STOMP uitgevoerd voor de persluchtinjectieproef die in Brummen is uitgevoerd (beschreven in 6.2). De simulatie is juist voor die locatie uitgevoerd, omdat de resultaten dan kunnen worden getoetst aan de gegevens die afkomstig zijn van de pli-proef.

Door verschillende parameters te variëren, is geanalyseerd in welke mate de factoren de uitkomst van de simulatie beïnvloeden. De varianten zijn weergegeven in tabel 10.

Tabel 10: Uitgewerkte varianten van de computersimulatie van de pli-proef te Brummen.

variant	1	2	3	4	5
injectiedebiet in m <sup>3</sup> /h	0	2	2	20	20
bodem isotroop: $k_h = k_v$	*	*	-	-	-
bodem anisotroop: $k_h = 10k_v$	-	-	*	*	*
slecht doorlatende laag boven	*	*	*	*	*
freatisch grondwater: gradiënt	*	*	-	-	-
axiaalsymmetrische stroming	*	*	*	*	*
ondoorlatende basis op 11 m-mv	*	*	*	*	*
injectieduur in dagen	-	1	1	1	6

De resultaten van de simulaties zijn geplot voor verschillende tijdstippen. Een voorbeeld van deze plots is bijlage K.

Gekozen is voor de berekening van de lucht- en waterverzadigingen in het gemodelleerde gebied. Met die gegevens is bekeken in hoeverre het in het cluster perslucht gebruikte concept (luchtophopen en bellenbanen) uit de simulaties blijkt. Uit de patronen die ontstaan, blijkt dat lucht inderdaad ophoopt rond het injectiepunt.

De lucht beweegt volgens de simulatie alleen dicht bij de injectielans naar boven. De vorm van de ophoping wordt platter naarmate de horizontale doorlatendheid groter wordt gekozen, ofwel de lucht beweegt dan meer in horizontale richting. Ook de verticale en horizontale luchtsnelheden zijn met het model berekend, maar nog niet in kaart gebracht. Tevens is de stijghoogte in het gemodelleerde gebied berekend. Dit maakte vergelijking mogelijk met de gemeten stijghoogten, die in de meeste gevallen afweken. De orde van grootte van de berekende stijghoogten komt echter wel overeen. Het verloop van de stijghoogte volgens de simulatie volgt het concept waar in het cluster perslucht steeds van wordt uitgegaan, wat tevens gelijk is aan het verloop zoals bij de meeste pli-proeven wordt waargenomen (zie bijlage L).

Verklaringen voor de verschillen tussen de resultaten zijn:

- Op de locatie is sprake van een afsluitende laag die niet overal even dik is. Bij peilbuizen, die niet diep genoeg zijn geplaatst, wordt de gemeten waterstand bepaald door deze slechte doorlatendheid.
- Door de afsluitende laag kan de druk die zich ontwikkelt zich niet meteen vertalen in een waterstandsverandering en de stijghoogte is dus niet door het hele pakket gelijk. Dit is te zien op de plots van de simulatie in bijlage K. Het maakt dan ook volgens deze plots nogal uit op welke diepte het filter van de peilbuis zich bevindt.
- Op de locatie bevinden zich vele obstakels (kelders, tanks) in de bodem die de grondwaterstroming beïnvloeden. Deze obstakels zijn niet gemodelleerd.
- Er is tegelijk met het uitvoeren van de pli-proef bodemlucht onttrokken, wat de grondwaterstand verhoogt op enige afstand uit de pli-lans. De extractie is niet gemodelleerd.

## 6.4 Beschrijving van imbibitie en drainage, een ruw model met kwantificeerbare parameters

### 6.4.1 Inleiding

Buiten meerfasenstromingsmodellen, die het proces niet weergeven zoals in het "imbibitie-drainageconcept", is geen eenduidig model voor imbibitie en drainage gevonden. Op basis van de vergelijkingen die gevonden zijn in de voorgaande paragraaf is getracht de lijnen voor een grof model op te zetten. Het model grijpt terug op figuur 26.

De belangrijkste grootte bij de primaire dimensionering van een persluchtsysteem is het invloedsgebied van de persluchtinjectie (pli). De bijbehorende parameter is de *radius of influence (ROI)*. De huidige stand van zaken kent geen echte definitie van de ROI, noch een standaardmeetmethode om de ROI te bepalen.

In de praktijk hangt de definitie van de ROI af van de gebruikte meetmethode: is de ROI bijvoorbeeld bepaald via monitoring van de grondwaterstanden, dan geeft de grootte ROI derhalve het gebied aan waarin nog een effect op de grondwaterstand meetbaar is. Andere

toegepaste meetmethoden zijn de bepaling van: zuurstofgehalte in het grondwater, elektrische weerstand, concentratie verontreiniging in afgezogen bodemlucht.

Fig. 26. Schematisatie: overgangs- en evenwichtsfase bij persluchtinjectie.

Ter onderscheid wordt het invloedsgebied in dit onderzoek weergegeven met  $R$  (radius), waarbij het subscript aangeeft om welke invloed het gaat:

$R_{O_2}$  zuurstofgehalte ( $O_2$ ) van het grondwater;

$R_b$  grootte van het luchtkussen (bel);

$R_{svc}$  verontreiniging in de bodemlucht (soil vapor contaminant);

$R_{gw}$  effect op de grondwaterstand.

De verschillende invloedsstralen zijn op verschillende manieren van belang voor de dimensionering van persluchtinjectie:

- $R_{gw}$  is in het ontwerp van belang wanneer er sprake is van zettingsgevoelige objecten in de buurt van de injectie. Door veranderingen in de grondwaterstand kunnen zettingsverschillen optreden. Ook kunnen afwateringsmiddelen worden beïnvloed, met als gevolg verspreiding van de verontreiniging, wanneer deze binnen een afstand  $R_{gw}$  van de pli-lans liggen.
- Om verontreiniging van binnenlucht in bijvoorbeeld kelders te voorkomen, is het van belang  $R_{svc}$  te kunnen bepalen.
- De straal waarbinnen de pli het grondwater van zuurstof voorziet en daarmee het gebied waar biodegradatie wordt gestimuleerd, wordt weergegeven door  $R_{O_2}$ .
- Genoemde grootheden hebben een relatie met  $R_b$ , waarvan gebruik moet worden gemaakt bij het afleiden van dimensioneringsgrondslagen voor het ontwerp van een pli-systeem.

De systeem- of ontwerpparameters waarmee  $R_b$  kan worden beïnvloed, zijn het toe te passen injectiedebiet en de injectiedruk. Het debiet is gekoppeld aan de injectiedruk via de  $Q$ - $H$ -karakteristiek van de gebruikte compressor. Deze karakteristiek geeft aan welk debiet wordt geleverd bij een bepaalde druk. Welke druk de pomp moet leveren, hangt af van de weerstand van de bodem.

Genoemde parameters zijn het uitgangspunt bij het zoeken naar dimensioneringsgrondslagen voor een pli-systeem.

#### 6.4.2 Verdringingszone

##### Maximale omvang

Het luchtkussen bereikt zijn maximale omvang wanneer via de luchtkanalen evenveel lucht uitstroomt als het debiet dat wordt geïnjecteerd. Er is dan sprake van evenwicht. Uit de

massabalans en de bewegingsvergelijking voor de evenwichtssituatie is een voorlopige relatie afgeleid tussen het injectiedebiet, de injectiedruk en de maximale omvang van het luchtkussen ( $R_b$ ). Voorlopig, daar de aannamen het model sterk vereenvoudigen.

Aannamen:

- verticaal luchtdebiet per eenheid van oppervlakte uniform en constant;
- verticale luchtsnelheid over de hoogte van het luchtkussen neemt lineair toe;
- geen korrelstructuur aanwezig.

Door Hassanizadeh [1996] is afgeleid:

$$P_{inj} - p_c = \frac{\rho (Q_{inj})^2}{8\pi^2 r_0 H_v^2 R_b^4} \left( \frac{64\mu D_{inj} H_v^2 \cdot \pi R_b^2}{\rho Q_{inj}} - (R_b^2 - r_0^2)^2 \right) \quad (61)$$

Omdat  $r_0$  in de orde van grootte van  $10^{-2}$  m ligt, en  $R_b$  in de orde van grootte van meters, is de verwaarlozing van  $r_0$  geoorloofd. De formule kan dan herschreven worden tot:

$$R_b = \sqrt{\frac{8\mu D_{inj} Q_{inj}}{\pi r_0 H_v P}} \quad (62)$$

waarin:

$$P = P_{inj} - p_c.$$

Als de hoogte van de verdringingszone gelijk wordt gesteld aan de filterhoogte (daar er nog geen mogelijkheid is om deze te berekenen) en ervan uitgaande dat de injectiediepte volledig is bepaald door de aanwezigheid van de verontreiniging, kan met bijvoorbeeld formule (62) de  $R_b$  worden bepaald bij gekozen injectiedebiet en injectiedruk.

#### *Verplaatsing van het drainagefront*

Tussen het begin van de injectie en het bereiken van de evenwichtssituatie verstrijkt een periode, waarin het drainagefront verplaatst (aangroei verdringingszone) en het netwerk van verticale luchtbanen verdicht. Het luchtdebiet, dat zich horizontaal in de verdringingszone verplaatst, neemt in dit tijdsbestek af.

Bij verdringing van water door lucht wordt uitgegaan van gesegregeerde stroming met een verticaal grensvlak, zoals in de bestaande procesbeschrijving uit de reservoirtechnologie. Uit het luchtkussen lekt lucht weg naar boven via de bellenbanen. Deze verticale stroming wordt in de volgende vergelijking verdisconteerd:

$$q_h(x) = q_{inj} - \frac{x}{R_b} \cdot q_v \quad (63)$$

De verticale stroming is afhankelijk van de lengte van het luchtkussen. Invullen in vergelijking (45) en herschrijven van de vergelijking, waarbij  $q_t = q_h(x)$  levert:

$$\frac{x}{R_b} = \frac{q_{inj}}{q_v} \left( \frac{An(1 - S_{wr})}{q_v t} + 1 \right)^{-1} = \frac{q_{inj} t}{An(1 - S_{wr}) + q_v t} \quad (64)$$

Deze vergelijking geldt voor onsamendrukbare vloeistoffen. De perslucht mag echter niet onsamendrukbaar worden gesteld. Dit betekent dat het volume dat door de perslucht wordt ingenomen een functie van de samendrukbaarheid is. Ook  $q_v$  is een functie van de samendrukbaarheid. Hoe meer de lucht wordt samengedrukt, hoe groter de druk in het luchtkussen. Bij een grotere druk in het luchtkussen kunnen er meer kanaaltjes worden gevormd.

Dit leidt uiteindelijk tot de volgende vergelijking voor de plaats van het drainagefront als functie van de tijd:

$$\frac{x}{R_b} = \frac{q_{inj} t}{[An(1 - S_{wr})](\xi) + q_v(\xi) t} \quad (65)$$

waarin:

$\gamma$  is een compressiefactor.

Differentie naar de tijd levert de snelheid en versnelling waarmee het luchtkussen groeit. Een vergelijking voor de compressie kan naar verwachting worden afgeleid met behulp van de weerstand die het water levert tegen de verdringing door lucht.

In feite is de verdringing van water door lucht in het geval van injectie niet eendimensionaal, zoals bij bovenstaande theorie het geval is. Beter is het, om uit te gaan van radiaalsymmetrische stroming. Hierbij worden de volgende aannamen gedaan:

- geen samendrukking in het luchtkussen;
- $Q_{inj}$  wordt constant gehouden;
- $q_v$  is constant en uniform.



Hieruit volgen uitdrukkingen voor het horizontaal debiet, het verticaal debiet en het injectiedebiet. Combineren van deze uitdrukkingen geeft:

$$r_b^2 = R_b^2 \left( 1 - e^{-\frac{q_v}{\varepsilon H_v} t} \right) \quad (66)$$

Waarmee voor  $Q_h(t)$  wordt gevonden:

$$Q_h = \pi q_v R_b^2 \cdot e^{-\frac{q_v}{\varepsilon H_v} t} \quad (67)$$

*Benadering voor de drukhoogteverandering tijdens persluchtinjectie*

Door de persluchtinjectie wordt een druk aangebracht bij de injectielans, die zich vertaalt in een verandering van de drukhoogte van het grondwater. Het effect van een luchtinjectie in een aquifer (lucht verdringt water) op de stijghoogte is vergelijkbaar met dat van een kunstmatige infiltratie (water verdringt water). De eerder genoemde uitdemping van het effect betekent bij een dergelijke infiltratie dat het debiet, waarmee wordt geïnfiltrerd, afneemt. Dupuit heeft het stijghoogteverloop als gevolg van infiltratie beschreven voor verschillende condities. Het wiskundig probleem voor een niet-stationaire grondwateraanvulling, via een volkomen put in een afgesloten aquifer, sluit qua aannamen en randvoorwaarden het beste aan bij het persluchtinjectieprobleem. Hierbij wordt met het zandpakket boven het injectiefilter gerekend als de slecht doorlatende laag, zodat de verdringingszone zich geheel in een "artesische aquifer" bevindt. De weerstand  $c$  van de slecht doorlatende laag wordt dan gegeven door:  $c = (D_{inj} - H_0)/k_v = H_1/k_v$ .

Dupuit voor de verandering van de grondwaterstand ( $s = s_w = N_t - N_0$ ) bij een constante injectie luidt (niet-stationair):

$$s = \frac{Q_0}{2\pi kH} W \left( u^2, \frac{r}{\lambda} \right); \quad u^2 \propto t, \quad \lambda = \sqrt{kH_0 c} \quad (68)$$

waarin:

$W$  is de putfunctie.

Het debiet in de putfunctie in het persluchtinjectieprobleem is gelijk aan  $Q_h(t)$ . Om de niet-stationaire oplossing te vinden, wordt de injectie als volgt weergegeven: een injectie  $Q$  gedurende de eerste tijdstap; een injectie  $Q - \Delta Q$  gedurende de tweede tijdstap, enzovoorts, tot  $Q = 0$ . De oplossing wordt dan gevonden door de oplossingen (formule (68)) voor elke afzonderlijke injectie te superponeren en vervolgens de limiet naar nul te nemen (principe van Du Hamel). Hieruit volgt:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Q_{inj}}{2\pi kH_v} \left\{ e^{-\frac{q_v}{\varepsilon H_v} t} \cdot \frac{1}{t} e^{-\frac{kH_v}{\lambda^2 s} t - \frac{s^2}{4kH_v t}} \right\} \quad (69)$$

De oplossing hiervan moet numeriek worden benaderd.

Daar Dupuit een één-fase-beweging beschrijft, moet het resultaat niet worden gezien als de fysische werkelijkheid. Het gebruik van de oplossingen van Dupuit voor een aquifer die is afgesloten door een semi-permeabele laag maakt de benadering aanvaardbaar, mits het resultaat wordt geïnterpreteerd als zijnde de drukhoogte van lucht ( $s = s_a = p_{a,t} - p_{a,0}$ ).

Met de wetenschap dat  $p_a - p_c = p_w$  is vervolgens:

$$\frac{s_a - p_c}{\rho_w g} = \phi_t - \phi_0 \rightarrow \frac{ds_a}{dt} = \rho_w g \frac{ds_w}{dt} \quad (70)$$

#### *Drukveranderingen en stijghoogte van het grondwater*

Drukverandering tijdens persluchtinjectie uit zich in stijghoogteveranderingen. Met bovenstaande vergelijking wordt feitelijk de snelheid, waarmee het grondwater stijgt (daalt), berekend. Met behulp van de vergelijking moet het mogelijk zijn de invloedsstraal betreffende de grondwaterstand te bepalen en de tijd die nodig is om evenwicht te bereiken. De oplossing is vergeleken met waarden die zijn gemeten op locatie in Brummen. De plots van Brummen vertonen weinig overeenkomst met de plots van de gladde functie. Dit is deels te verklaren uit het type bodem waarvoor de formule is afgeleid, namelijk voor een niet-gelaagde bodem, terwijl de bodemopbouw in Brummen bestaat uit leem op zand. Ook is de oplossing vergeleken met de simulatie met STOMP van de persluchtinjectie in Brummen. Doordat voor de simulatie ook sterk is geschematiseerd, zijn de resultaten onderling beter vergelijkbaar. Zie bijlage L voor de plots van de formule en de waarden verkregen uit simulatie, en 6.3.7 voor verklaringen voor de afwijkingen tussen de plots.

#### *Luchtdrukverdeling in de verdringingszone*

Uitgaande van een evenwichtssituatie is de luchtdruk als functie van de plaats ( $r$  en  $z$ ) berekend met behulp van de vergelijking van Laplace voor onsamendrukbare vloeistoffen. De vergelijking heeft alleen betrekking op de verdringingszone. Uitgangspunt is dat in de verdringingszone een bepaalde immobiele waterverzadiging heerst, zodat lucht de enige fase is die daar stroomt.

Er geldt (Laplace):

$$k_h \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + k_v \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0 \quad (71)$$

Verder wordt aangenomen dat de druk geen gradiënt in  $z$ -richting heeft en dat:

$$\lim(r \rightarrow 0) r \frac{\partial p}{\partial r} = - \frac{Q_{inj}}{2\pi k_h H} \quad (72)$$

ofwel de drukval bij het injectiepunt wordt bepaald door de uitstroomsnelheid uit het filter en de horizontale doorlatendheid van de bodem (weerstand tegen uitstromen).

Voor dit rekenkundig probleem is door Veling [1996] al een oplossing gevonden, die numeriek is uitgewerkt. Enige aanpassing van de uitwerking voor dit geval is nodig.

$$p(r, z) = p_{atm} + \frac{Q_{inj}}{2\pi k_h H} \frac{2}{D} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \frac{D}{\frac{\pi}{2}(2i+1)} \left\{ \sin \left( \frac{\frac{\pi}{2}(2i+1)b}{D} \right) - \sin \right. \\ \left. \cdot \cos \left( \frac{\pi}{2} \frac{(2i+1)}{D} z \right) K_0 \left( \sqrt{\frac{k_v}{k_h}} \frac{\pi}{2} \frac{(2i+1)}{D} r \right) \right. \quad (73)$$

De variabelen hebben de volgende betekenis:

- $a$  afstand van de ondoorlatende basis tot de onderkant van het filter;
- $b$  afstand van de ondoorlatende basis tot de bovenkant van het filter;
- $H$  filterhoogte (=  $b - a$ );
- $D$  hoogte van het watervoerend pakket waarin wordt geïnjecteerd.

#### 6.4.3 Stromingszone

##### *Ontstaan van kanaaltjes vanuit de verdringingszone*

De onderlinge afstand van de luchtkanalen die zich vormen in de stromingszone wordt bepaald aan de hand van de bepaling van de kritische poriediameter. Dit is de diameter die een porie minimaal moet hebben om de oorsprong te zijn van een luchtkanaal in de stromingszone. De bepaling van de kritische poriestraal geschiedt met de volgende formule:

$$\frac{2\sigma}{r_{\text{krit}}} = p_a - \rho_w g h - \rho_s g h \cdot \tan^2 \left\{ 45 - \frac{\phi}{2} \right\} - p_a \left\{ 1 + \frac{k-1}{2} \frac{(q_v/\delta)}{c'} \right\} \quad (74)$$

Deze formule stelt de druk aan de zijde van de luchtophoping gelijk aan de druk die de lucht moet hebben om door een porie met straal  $r_{\text{krit}}$  te stromen. Hierbij is gebruik gemaakt van het drukevenwicht bij de vorming van een luchtbel in een poreus medium, zoals is uitgewerkt door Amirtharajah [1984].

$\phi$  is het percentage poriën met een diameter  $r > r_{1-\phi} = r_{\text{krit}}$ . In een plot moet  $r_{\text{krit}}$  worden uitgezet tegen  $\phi$  na invulling van de overige parameters in formule (74). Het snijpunt van deze plot met de poriegrootteverdelingskromme levert de juiste combinatie  $r_{\text{krit}}$  en  $\phi$ , zodat wordt gevonden  $r_{\text{krit}} = r_{1-\phi}$ . Als geen poriegrootteverdeling beschikbaar is, moet de  $r_{\text{krit}}$  door iteratie worden bepaald.

De kritische poriediameter hangt verder nog af van het debiet dat gemiddeld door een kanaal stroomt ( $q_v$ ) en door de luchtdruk die zich ontwikkelt in de luchtophoping ( $p_a$ ). Het debiet door een kanaal wordt berekend met  $Q_{\text{inj}}/BR_b^2$ . Voor  $p_a$  moet de luchtdruk aan de bovenkant van de verdringingszone worden berekend. Hiervoor kan formule (73) uit de vorige paragraaf worden genomen of worden gelijkgesteld aan de injectiedruk.

De gemiddelde afstand tussen twee poriën met straal  $r \geq r_{\text{krit}}$  wordt gegeven door:

$$d = \frac{A}{n} = \frac{r_{\text{krit}}}{\delta \epsilon} \sqrt{\delta \epsilon} \quad (75)$$

Doordat zowel  $q_v$  als  $p_a$  een gradiënt vertonen in de  $r$ -richting, waarbij deze afnemen met de afstand uit de pli-lans, zal  $r_{\text{krit}}$  groter worden met toenemende afstand vanuit de pli-lans. Een grotere  $r_{\text{krit}}$  wil zeggen dat minder poriën kunnen dienen als oorsprong voor een luchtkanaal (het percentage poriën  $\phi$  met een diameter  $r > r_{\text{krit}}$  neemt af), en de dichtheid van de luchtkanaaltjes is derhalve kleiner aan de rand van het invloedsgebied.

Dichter bij de grondwaterspiegel zullen de kanaaltjes anders verdeeld zijn. In de praktijk zal het te beluchten deel van de bodem zich vooral net boven het injectiefilter bevinden, dus daar waar de afgeleide formule geldt.

Het resultaat van de berekening valt vermoedelijk aan de "veilige kant" uit, doordat de kritische poriediameter wordt berekend in de evenwichtssituatie (maximale invloedsstraal bereikt). Verwacht wordt dat de luchtdruk voor de vorming van een nieuw kanaal dan lager is, doordat de druk voornamelijk wordt gebruikt om de luchtophopping in stand te houden. De kritische poriediameter zou in die situatie het grootst zijn. Dat betekent dat aan het begin van de injectie veel luchtbanen worden gevormd en bij het bereiken van de evenwichtssituatie weinig. De afstand tussen de luchtbanen valt dan in werkelijkheid gunstiger uit.

#### *Verdringing van olie door lucht*

Een bodemverontreiniging met pure olie kan bestaan uit een drijfslaag. Deze zal meestal versmeerd zijn door fluctuatie van de grondwaterstand. De maximaal stabiele lengte van een olielichaam in de verzadigde zone is groter dan die in de onverzadigde zone. Wanneer de grondwaterstand stijgt, raakt de drijfslaag versmeerd, doordat de olielichamen kunnen blijven bestaan onder de grondwaterspiegel. Deze raken ingesloten in de grotere poriën (zie ook 6.3.6). Het volume olie dat zich in de drijfslaag bevindt, neemt hierdoor af. Doordat perslucht een stijging van de grondwaterstand tot gevolg heeft, kan dit effect ook bij het gebruik van perslucht optreden.

De lucht in de stromingszone beweegt eveneens door de grotere poriën. Wanneer een luchtkanaal een olielichaam bereikt, ontstaat een systeem van water, olie en lucht. Het verdrijven van een olielichaam door lucht gebeurt wanneer:

$$p_a = \rho_w g h + \rho_o g L_{o,max}^{vz} + \frac{2(\sigma_{ao} + \sigma_{ow})}{\rho_o r_t g} \quad (76)$$

waarin:

$L_{o,max}^{vz}$  is de maximaal stabiele lengte van een olielichaam in de verzadigde zone.

Het verdrijven van dit olielichaam naar de grondwaterspiegel is dus afhankelijk van de diepte waar het olielichaam zich bevindt en van de druk in het luchtkanaal. Wanneer de druk niet voldoende is, kan drukopbouw plaatshebben. Als er echter een voldoende grote, met water gevulde porie in de buurt is, zal de lucht uitwijken. Uit een krachtenbalans over twee in verbinding staande poriën, waarvan één is gevuld met water en één met olie, volgt dat de straal van de met water gevulde porie bepalend is voor het al of niet uitwijken van de lucht:

$$r > r_t \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \quad (77)$$

De poriegrootteverdeling is dus andermaal van invloed op het verloop van het proces.

#### 6.4.4 *Synthese*

##### *Overzicht van de aannamen*

Een aantal vereenvoudigende aannamen is gedaan om voorlopige relaties te kunnen afleiden. Sommige aannamen vormen een wezenlijke belemmering voor het gebruik van de vergelijkingen. Deze vergelijkingen moeten in een latere fase worden aangepast. De aannamen die een dergelijk knelpunt vormen, zijn aangeduid met (\*). Aannamen waarvan aanpassing wenselijk is, maar geen extreme invloed hebben op het resultaat van de afleiding, zijn aangeduid met (#).

Afleiding voor de maximale invloedsstraal  $R_b$ :

- verticaal luchtdebiet per eenheid van oppervlakte uniform en constant (#);
- verticale luchtsnelheid over de hoogte van het luchtkussen neemt lineair toe;
- geen korrelstructuur aanwezig (\*);
- hoogte verdringingszone = filterhoogte.

Afleiding voor de verplaatsing van het drainagefront  $r_b(t)$ :

- geen samendrukking in het luchtkussen (\*);
- $Q_{inj}$  wordt constant gehouden;
- verticaal luchtdebiet per eenheid van oppervlakte uniform en constant (#).

De beschrijving van de drukhoogte wordt gedaan via een analytische oplossing uit een één-fase-model (water verdringt water). Impliciete aannamen zijn derhalve:

- achter het drainagefront is de luchtverzadiging  $S_a = 1$ ;
- lucht en water hebben dezelfde eigenschappen.

Voor de beschrijving van het kanalenetwerk in de stromingszone:

- de injectiedruk en de druk in het luchtkussen ( $p_a$ ) zijn gelijk (#);
- precies op een stuwpunt bevindt zich een porie met een straal  $r_{krit}$ , zodat de dynamische waterdruk  $p_d = 0$ ;
- de korreldruk die bepalend is voor het ontstaan van een kanaaltje wordt beschreven door de *active Rankine state*, zoals beschreven in Amirtharajah [1984].

#### *Koppeling van de vergelijkingen en waarde voor de praktijk*

De beschouwing van de evenwichtssituatie levert  $R_b$ , afhankelijk van de injectiedruk, het injectiedebiet en eventueel de diameter van de injectielans (zie 6.4.2). Met dit gegeven wordt de voortschrijding van het drainagefront ( $r_b(t)$ ) verkregen en daarnaast de ontwikkeling van het horizontaal luchtdebiet  $Q_h$  tijdens het groeien van de verdringingszone. Deze functie  $Q_h(t)$  is nodig bij het beschrijven van de grondwaterstanden gedurende persluchtinjectie volgens de methode voorgesteld in dezelfde paragraaf.

Met  $R_b$  kan  $q_v$  worden benaderd, die nodig is bij de beschrijving van het kanalenetwerk (zie 6.4.3). Als duidelijk is hoe dit netwerk is verdeeld, is het ook mogelijk de situatie te beschrijven die achterblijft in de bodem na een persluchtinjectie.

In de vergelijkingen komen parameters voor, waarvan de waarde niet bekend is en ook niet direct in het veld kan worden bepaald. Dit zijn het verticaal luchtdebiet per eenheid van oppervlakte ( $q_v$ ) en de hoogte van de verdringingszone. Ten behoeve van de werkbaarheid zijn hiervoor aannamen gedaan, maar zij kunnen ook via een pli-proef worden bepaald. Verderop in deze paragraaf wordt de bepaling aan de hand van een pli-proef uitgelegd.

#### *Overzicht van de parameters*

Parameters die een rol spelen bij de processen die optreden bij persluchtinjectie kunnen worden onderverdeeld in systeemparameters, mediumafhankelijke parameters, toestandsparameters en stofparameters. De systeemparameters betreffen het ontwerp van het persluchtsysteem en daarvan afgeleide grootheden. Deze kunnen dus direct of indirect worden gewijzigd. De mediumafhankelijke parameters worden constant verondersteld voor een gegeven medium. De toestandsparameters variëren in plaats en/of tijd en wijzigen gedurende persluchtinjectie. Stofparameters zijn eigenschappen van een stof (die ook kunnen wijzigen).

De parameters zijn alle kwantificeerbaar en zijn onderling gerelateerd. Tabel 11 geeft een overzicht van de parameters.

Tabel 11. Overzicht van de parameters die een rol spelen in de processen bij persluchtinjectie.

systeemparameters
-------------------

injectiedruk	$P_{inj}$	(kPa)	straal injectielans	$r_0$	(m)
injectiedebiet	$Q_{inj}$	(m <sup>3</sup> /u)	invloedsgebied	$R$	(m)
injectiediepte	$D_{inj}$	(m)	kanaaldichtheid	$E_k$	(#/m <sup>2</sup> )
filteroppervlak	$A_f$	(m <sup>2</sup> )	verticaal debiet	$q_v$	(m <sup>3</sup> /- um <sup>2</sup> )
filterhoogte	$H_0$	(m)			
mediumafhankelijke parameters					
porositeit	$\nu$	(-)	capillaire druk	$p_c$	(kPa)
korrelgrootte	$r_k$	(: m)	temperatuur	$T$	(°C)
doorlatendheid	$k$	(m/d)	residuaire verzadiging	$S_{ir}$	(-)
poriegrootte	$r_p$	(: m)			
toestandspareters					
verzadiging	$S_i$	(-)	druk	$p_i$	(kPa)
hydraulische gradiënt	$i$	(m/m)	relatieve doorlatendheid	$k_{ri}$	(-)
korrelspanning	$F_k$	(kPa)	stijghoogte	$N$	(m)
stofparameters					
grensvlakspanning	$F_{ij}$	(Pa.m)	viscositeit	$\eta$	(Pa.s)
soortelijke massa	$D_i$	(kg/m <sup>3</sup> )			

#### Kwantificeerbaarheid van de parameters

##### Doorlatendheid

De meestgebruikte methode om de doorlatendheid van een watervoerend pakket te bepalen is de falling-head proef in het veld. Hierbij wordt een bekend volume water in een peilbuis gebracht, waarna de tijd wordt gemeten die verstrijkt tot de waterstand in de peilbuis overeenkomt met de stijghoogte in het betreffende pakket.

Nauwkeuriger is de horizontale doorlatendheid in het veld te bepalen door middel van een pompproef, waarbij een constant debiet wordt geïnjecteerd en de verandering van de grondwaterstand via de injectieput en/of monitoringputten wordt gevolgd.

Via de bijbehorende grondwaterformules kan dan de doorlatendheid worden bepaald. Verschillende pompproeven worden beschreven in onder andere Bear [1979].

Ook kan op basis van korrelgrootteverdelingen een waarde voor de doorlatendheid in de literatuur worden gevonden.

Voor de verticale doorlatendheid bestaan vuistregels die een bepaalde verhouding met de horizontale doorlatendheid aangeven, bijvoorbeeld verticaal : horizontaal = 1 : 10. De verticale doorlatendheid kan ook worden bepaald door het uitvoeren van een falling-head proef in een kolomopstelling. Hiervoor is een ongeroerd bodemonster nodig uit het pakket.

##### Grondwaterstand

De grondwaterstand wordt bepaald door een meting te verrichten in een peilbuis met het filter volledig in het pakket waar de luchtinjectie plaatsheeft, maar boven de bovenkant van het persluchtinjectiefilter. De peilbuis moet afgesloten zijn, bij voorkeur ook tijdens de meting, om het proces niet onaanvaardbaar te verstoren.

##### Korrelgrootte, poriegrootte en hun verdeling

De korrelgrootteverdeling wordt bepaald door middel van een zeefanalyse. Voor de gemiddelde korrelgrootte wordt aangehouden de  $d_{90}$  (90 % van de korrels heeft een diameter kleiner dan  $d_{90}$ ). Voor de gemiddelde porie kan een relatie met de korreldiameter voldoen, bijvoorbeeld  $r_k = 4 \cdot r_p$ . Gegevens over de poriegrootteverdeling moeten worden verkregen door een non-wetting vloeistof in een grondmonster te injecteren, zodat de verdeling van poriegrootten ( $D(r)$ ) kan worden gerelateerd aan het geïnjecteerd volume ( $U_v$ ), totaal porievolume ( $U$ ) en de capillaire druk, volgens:

$$D(r) = \frac{2p_c}{r} \frac{d(U_v - U)}{dp_c}$$

[Bear, 1972].

## Luchtdruk

De luchtdruk, die zich ontwikkelt binnen het luchtkussen, is te volgen via het meten van de stijghoogten van het grondwater (zie boven). De luchtdruk is hier als volgt uit af te leiden:

$$p_a - p_c = (\phi_t - \phi_0) \cdot \rho_w g$$

waarin:

$p_c$  is de capillaire druk;  
 $N_0$  is de oorspronkelijke stijghoogte;  
 $N_t$  is de stijghoogte op tijdstip  $t$ ;  
(alles in m-mv).

De capillaire druk in de peilbuis is bijna gelijk aan nul, zodat

$$p_a = (\phi_t - \phi_0) \cdot \rho_w g$$

## $P_c(S_w)$ -curve

Verschillende methoden zijn beschikbaar om de imbibitie- en drainagecurve van een medium te bepalen. De meest gebruikte is de methode met poreus diafragma (*Welge restored sate method; desaturation method; porous diaphragm method*). Deze methode is echter tijdrovend: 10 - 40 dagen voor het verkrijgen van een volledige curve. De centrifuge is een methode die binnen enkele uren resultaat geeft. De centrifugale krachten hebben het effect van een verhoogde gravitatie. De curve wordt verkregen door de uitgedreven hoeveelheid vloeistof bij verschillende rotatiesnelheden te meten. De rotatiesnelheid is gerelateerd aan  $p_c$  via:

$$p_c(r_1) = \frac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2)\omega^2\Delta\rho$$

waarin:

$r_1$  is de binnenste straal van het bodemonmonster;  
 $r_2$  is de buitenste straal van het bodemonmonster;  
 $\omega$  is de hoeksnelheid van de centrifuge.

In de literatuur zijn evenwel typische curven te vinden die zouden kunnen worden gebruikt.

## Porositeit

Voor verschillende poreuze media zijn kenmerkende waarden van de porositeit te vinden in tabellen. Als de gegeven range nog te breed is, kan een porositeitstest worden gedaan. Een (ongeroerd) geheel verzadigd grondmonster wordt gewogen, daarna gedroogd en opnieuw gewogen. Het verschil in gewicht wordt omgerekend naar het volume water, dat gelijk staat aan het porievolume.

## Verticaal luchtdebiet per eenheid van oppervlakte

Via het monitoren van de grondwaterstanden gedurende een pli-proef op een reeks tijdstippen langs een raai vanaf de pli-lans, wordt een set gegevens verkregen. De stijghoogteformule kan worden gefit op deze gegevens door een goede waarde voor  $q_v$  te kiezen (mits de overige parameters bekend zijn). Wanneer met grondwaterstandsmetingen de invloedsstraal  $R_b$  wordt bepaald, kan hieruit een schatting voor  $q_v$  worden verkregen via:

$$q_v = \frac{Q_{inj}}{\pi R_b^2}$$

## 6.5 Voorstel voor de dimensioneringshandvatten

### 6.5.1 Huidige ontwerpregels en ontwerp hulpmiddelen

De huidige ontwerpregels en ontwerp hulpmiddelen zijn reeds geïnventariseerd in het NOBIS-project "Biosparging en bioventing" [CUR/NOBIS, 1996].

Een voorbeeld van een ontwerptool zijn nomogrammen (zie fig. 27). Nomogrammen moeten voor elk bodemtype (poriegrootteverdeling) en injectieregime worden opgesteld en geven bijvoorbeeld de afbraaksnelheid op een bepaalde afstand van de injectielans weer. Soortgelijke nomogrammen worden nu soms gebruikt bij het ontwerpen, maar zijn voornamelijk indicatief.

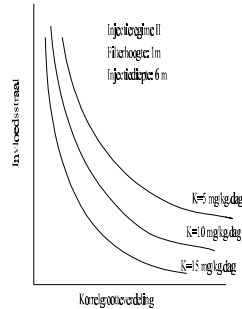


Fig. 27. Nomogrammen [naar CUR/NOBIS, 1996].

Naast ontwerpregels neemt de veldproef een belangrijke plaats in in het ontwerpproces. Met behulp van een pli-proef wordt bekeken in hoeverre het ontwerp aan de lokale situatie moet worden aangepast. Bij de proef vindt monitoring plaats van: de reactie van de bodem op het inbrengen van lucht (injectiedruk, debiet), de reactie van de grondwaterstand (upconing), de verhoging van het zuurstofgehalte in grondwater en gehalten verontreiniging in bodemlucht (zie ook de beschrijving van de persluchtproef te Brummen in 6.2)

Simulatiemodellen om scenario's door te rekenen worden niet vaak gebruikt. De meeste simulatiemodellen zijn ontwikkeld voor wetenschappelijke doeleinden. Voor het ontwerpen van pli-systemen zijn nog geen programma's ontwikkeld.

Een goed voorbeeld van hoe zo'n programma eruit kan zien, is het programma VENTING. VENTING is ontwikkeld voor bodemluchtextractie. Het programma berekent de saneringsduur. Theorie, begripsuitleg en rekenmodules zijn erin opgenomen.

De huidige ontwerpmiddelen laten volgens de pli-deskundigen duidelijk nog te wensen over. Na inventarisatie bij de ontwerpers binnen Oranjewoud is gebleken dat er behoefte is aan eenduidige ontwerpregels. Hierbij moet het mogelijk zijn zich te verdiepen in de principes van de ontwerpregels. De principes moeten dus toegankelijk zijn en de ontwerpregels gemakkelijk toepasbaar. De ontwerpers willen graag een duidelijk omschreven relatie tussen grondsoort, injectiedruk, injectiedebiet en invloedstraal, en een overzicht van mogelijke combinaties (b.v. pli + ble) voor het specifieke probleem. De vorm waaraan door de ontwerpers wordt gedacht, is bijvoorbeeld een klein formaat handboek, maar ook computertoepassingen zijn mogelijk.

Het totale ontwerp moet voor kleine projecten binnen één dag op papier staan. Daar het plaatsen van een pli-lans weinig extra kosten met zich meebrengt op het totaal van de sanering, hoeven de ontwerphulpmiddelen niet in eerste instantie tot besparing te leiden. Er moet wel inzicht worden verkregen in de mate van overdimensionering. Bij grote saneringsprojecten kan de ontwerptijd langer zijn. Het belang van mindere mate van overdimensionering wordt groter bij grote saneringsprojecten. Het resultaat van de sanering moet met grotere zekerheid kunnen worden voorspeld. De pli-proef wil men behouden als mogelijkheid tot bijstelling van het ontwerp.

#### 6.5.2 Naar nieuwe ontwerpregels

Uit de opgedane kennis binnen de onderzoeksclusters van dit project is duidelijk geworden dat het vastleggen en voorspellen van het gedrag van perslucht en olie in de (verzadigde) bodem niet eenvoudig is te vangen in een formule. Het gedrag van perslucht (en olie) wordt in hoge mate bepaald door poriestructuren in de bodem. De schematische weergave van een bodem aan de hand van doorlatendheden leidt bij modellering tot verzadigingswaarden die een gemiddelde representeren van wat op porieniveau gebeurt.

Het lijkt of er sprake is van stroming van de vloeistoffen door specifieke delen van de bodem. Op andere plekken komt de vloeistof simpelweg niet voor. Het is mogelijk



vergelijkingen op te stellen die de keuze van de verplaatsingsroute vastleggen. Het is waarschijnlijk ook mogelijk dit in een model te vatten, maar zolang deze poriestructuren niet kunnen worden vastgelegd met bodemonderzoek is modelleren alleen mogelijk wanneer statistiek wordt toegepast. Dit leidt zeker niet tot eenvoudig hanteerbare dimensionerings-handvatten. Hoe dan verder?

Daarvoor is het van belang allereerst op een rijtje te zetten welke invloedrijke processen optreden bij persluchtinjectie, welke effecten van deze processen meetbaar zijn en welke tools beschikbaar zijn om iets met deze informatie te doen.

Een aantal processen die optreden bij het injecteren van perslucht in een met water verzadigde bodem zijn:

1. tijdelijke verandering van de stijghoogten (druk) in het grondwater waarin wordt geïnjecteerd;
2. het ontstaan van een zone met hoge luchtverzadiging rondom het injectiepunt of onder minder doorlatende zones;
3. stroming van lucht door een net van pulserende bellenbanen vanuit de zones met een hoge luchtverzadiging naar de grondwaterspiegel;
4. zuurstoftoename in het grondwater in de omgeving van de injectie (verandering van de aërobe zone);
5. (mogelijk) verdringing van de retentiezone;
6. verandering van initieel injectiedebiet door de weerstand die de bodem levert.

Alle genoemde processen worden bepaald door injectiedebiet en injectiedruk, die vaak zijn vastgelegd door de toegepaste injectie-apparatuur.

Vrijwel alle effecten van de processen zijn meetbaar:

1. Met behulp van drukmeters in peilbuizen is het mogelijk tijdelijke stijghoogte veranderingen op verschillende plaatsen nauwkeurig vast te leggen.
2. De aanwezigheid van zones met hoge luchtverzadiging, en globaal de plaats en omvang ervan, kan worden vastgelegd door debietmetingen aan peilbuizen en injectielans wanneer de persluchtinjectie is beëindigd. Ook spuiters (die echter niet wenselijk zijn, omdat ze geen informatie over stijghoogte meer kunnen leveren) duiden op de aanwezigheid van hoge luchtverzadiging.
3. Het meten van de dichtheid van het net van bellenbanen is wellicht te koppelen aan de meting van de verdeling van residuaire olie in een boortraject (zie de conclusies in zonering). Daarnaast bestaat een link tussen de toename van zuurstof in de verzadigde zone en de dichtheid van het bellenbanennet.
4. De toename (en afname) van zuurstof in het grondwater kan worden gemeten in peilbuizen. Met behulp van in het cluster zonering opgezette methodieken kan de verandering en de ligging van de aërobe zone worden vastgelegd.
5. De verdringing van de retentiezone kan wellicht worden gemeten door verandering van de verdeling van residuaire olie in een boortraject (onderzoek fase 2).
6. Het injectiedebiet en de injectiedruk kunnen in het veld worden gemeten en gemanipuleerd.

Welke tools zijn beschikbaar om de verkregen informatie te verwerken en tot een goede dimensionering te komen?

- Proceskennis over relaties tussen de parameters en de invloed op het gedrag van perslucht.
- Het imbibitie-drainagemodel om specifieke persluchteigenschappen te bepalen, zoals verdeling van lucht binnen het invloedsgebied en het effect van druk- en debietwijziging hierop. Verschillende metingen die kunnen worden gedaan bij een persluchtproef leveren een basis voor dit model.
  - @ Met het meten van zones met hoge luchtverzadigingen worden enkele basisparameters van het imbibitie-drainagemodel vastgesteld.
  - @ Met gemeten stijghoogteveranderingen kunnen via de "stijghoogteformule" (formule (69)) gemiddelde bodemparameters worden bepaald en zijn daarmee een ingang voor het imbibitie-drainagemodel.
- De wijze waarop het zuurstofgehalte in de tijd verandert op een plek  $x$ , bij een bepaald injectiedebiet is een basis voor de dichtheid van het bellenbaannet, evenals de verdeling van residuaire olie over een boortraject. Dit levert een ingang in het imbibitie-drainagemodel (zie fig. 28).

- Het veelvuldig uitvoeren van simulaties met meerfasenmodellen (zoals STOMP) van persluchtinjectie in verschillende bodemprofielen bij variërende drukken en debieten. Weergave hiervan in nomogrammen en koppeling aan "globale persluchteigenschappen" als mogelijk gemiddeld verspreidingsgebied van lucht, aërerend vermogen enzovoorts. Gemeten stijghoogteveranderingen (trends, middelingen of iets dergelijks gedestilleerd uit stijghoogteveranderingen) of zuurstofveranderingen kunnen worden gefit op de nomogrammen en daarmee worden gekoppeld aan de bijbehorende "globale persluchteigenschappen".
- De opgedane kennis in de andere onderzoeksclusters en kennis nog op te doen in fase 2 van het onderzoek.

Uit het bovenstaande kan worden afgeleid dat goede dimensioneringshandvatten zullen bestaan uit:

1. overdracht van kennis over het gedrag van perslucht, zodat de gewenste informatie kan worden bepaald;
2. protocollen voor een persluchtproef (gewenste informatie koppelen aan de juiste uitvoer van de daarvoor benodigde proef en de daarbij behorende metingen van effecten van het persluchtproces);
3. protocollen voor de vertaling van de verkregen meetresultaten naar de gewenste informatie (het toepassen van de tools).

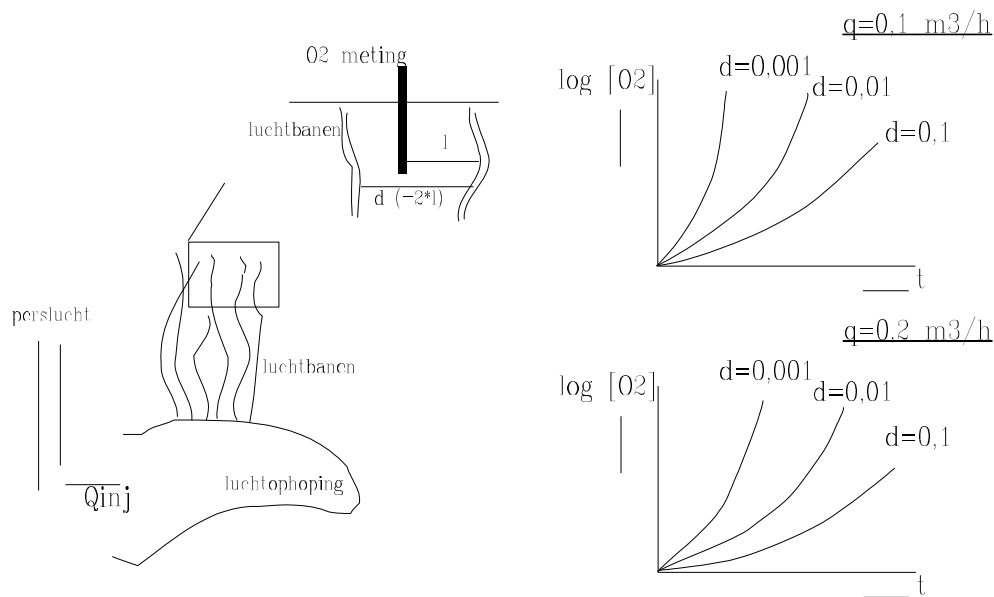


Fig. 28. Zuurstofoverdracht als ontwerpparameter.

Toelichting bij figuur 28: De relatie voor diffusie van zuurstof naar grondwater maakt het mogelijk de afstand  $d$  uit het gemeten zuurstofgehalte te herleiden. Met die relatie zijn ook de diagrammen op te stellen voor het  $\log O_2$ -gehalte in grondwater tegen de tijd dat lucht langsstroomt. Met de "bellenbaanrelatie" (zie 6.4.3) kan uit de  $d$  het langsstromend debiet  $q$  worden berekend, die evenredig wordt verondersteld met het injectiedebiet. Een keuze voor een ander injectiedebiet geeft een ander diagram. Uit de "bellenbaanrelatie" kan de nieuwe  $d$  worden berekend bij de nieuwe  $q$ ; ten slotte kan uit het diagram het bijbehorende zuurstofgehalte na injectie met tijdsduur  $t$  worden afgelezen.

## 6.6 Conclusies

### *De toepassing van modellen uit de literatuur*

- De huidige literatuur biedt geen eenvoudige toepassingen van het meerfasenmodel voor persluchtinjectie.
- Aanknopingspunten, die zijn gevonden in de literatuur om persluchtinjectie te beschrijven, zijn niet alle bruikbaar vanwege de aannamen die zijn gedaan bij het afleiden van de

gevonden relaties. Deze passen niet in alle gevallen op het conceptuele model van persluchtinjectie.

- Voor de relatie tussen injectiedruk en injectiedebiet is (nog) niet het gevonden aanknopingspunt gebruikt. Voor het afleiden van de relatie is het meerfasenmodel met sterk vereenvoudigende aannamen gebruikt.
- Het eendimensionale karakter van modellen uit de reservoirtechnologie maakt deze minder geschikt om de verplaatsing van het drainagefront bij persluchtinjectie te beschrijven.
- Vanwege de analogie tussen het patroon van de stijghoogteveranderingen bij kunstmatige (water)infiltratie met afnemend debiet en dat bij persluchtinjectie, kunnen de stijghoogteveranderingen mogelijk worden beschreven met het model van de infiltratie (bronstroming).

#### *Afgeleide relaties*

- De luchtdruk in het luchtkussen is een functie van de plaats en is afhankelijk van het injectiedebiet, de injectiediepte en de hoogte van het filter.
- De afstand tussen bellenbanen is in hoge mate afhankelijk van de poriegrootteverdeling bij gebruikmaking van het model dat het ontstaan van een luchtbel in gefluïdiseerde media beschrijft.
- De verdringing van pure olie naar de grondwaterspiegel door lucht is ook afhankelijk van de poriegrootteverdeling. Dit blijkt uit het opstellen van krachterevenwichten met behulp van in de literatuur afgeleide formules voor maximaal stabiele lengten van een olielichaam.

#### *Ruw model*

- Een grof model voor alle onderdelen uit het persluchtconcept kan deels worden afgeleid uit modellen uit de literatuur en deels door het opstellen van krachterevenwichten voor bepaalde processen. Dit model legt een relatie tussen de parameters van de primaire dimensionering ( $Q_{inj}$ ,  $P_{inj}$ ,  $D_{inj}$ ,  $H$ ) en het gedrag van perslucht in de bodem.
- De parameters uit het model zijn alle kwantificeerbaar, niet alleen door bepaling vooraf, maar ook via koppeling aan de metingen die bij een persluchtinjectieproef worden gedaan. Het moeilijkste punt bij de kwantificeerbaarheid is de (variatie in de) poriegrootteverdeling.

#### *Dimensioneringshandvatten*

- Simulaties met een meerfasensimulatiemodel kunnen ondersteuning bieden bij het ontwikkelen van dimensioneringshandvatten, omdat zij inzicht geven in de invloed die afzonderlijke parameters hebben op het proces. Het ruwe model schiet daarbij in zoverre tekort dat heterogeniteit lastig is te verdisconteren.
- De uiteindelijke dimensioneringshandvatten moeten bestaan uit kennisoverdracht, een protocol voor een persluchtinjectieproef en een protocol voor het toepassen van de ontwerptools. De uiteindelijke dimensionering zal een dynamisch proces zijn, waarbij persluchtinjectieproef en ontwerptools afwisselend input voor elkaar leveren.



## HOOFDSTUK 7

### PRODUCTEN EN CONCLUSIES

#### 7.1 Producten

Tabel 12. Producten volgens basisprojectplan en realisatie.

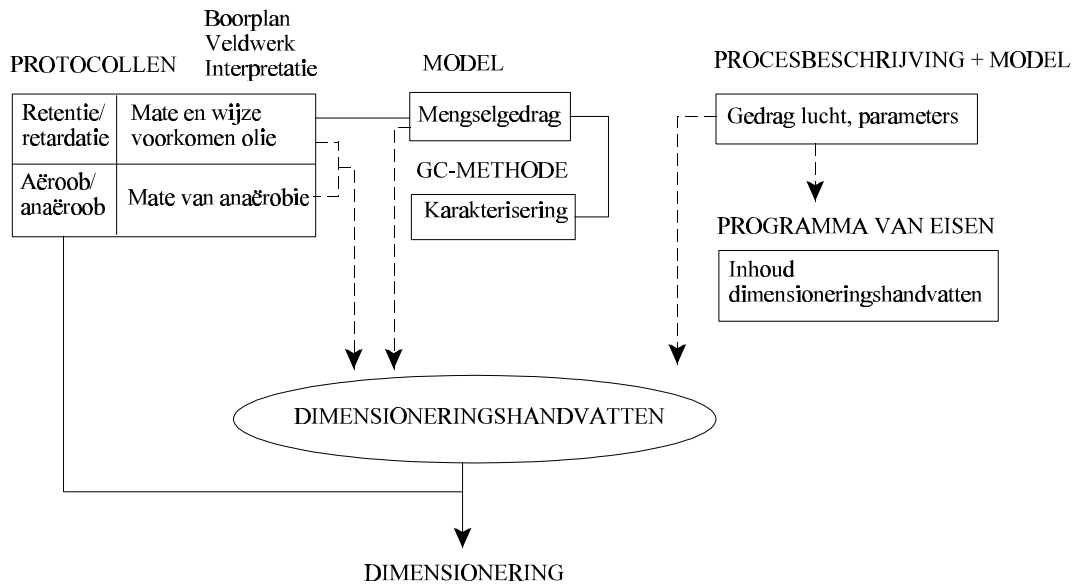
fase	zonering	olie	perslucht
1.1 basisprojectplan	uitwerking methodieken ter onderscheid zones en bepaling anaerobie en olie	procesbeschrijving en model van mengselgedrag in het systeem olie-water-lucht	overzicht van bestaande procesbeschrijvingen en modellen
1.1 gerealiseerd	opzet protocollen	procesbeschrijving en model	literatuurstudie, aanknopingspunten uit verwante vakgebieden, conceptueel model
1.2 basisprojectplan	evaluatie en toetsing van protocollen (reproduceerbaarheid)	relaties tussen stoffeigenschappen en retentietijden	beschrijving van de basisprincipes van imbibitie en drainage
1.2 gerealiseerd	uitvoering veldwerk, verwerking en interpretatie data, toetsing, aanpassing protocollen	relatie retentietijd-verzadigde dampspanning per component, relatie retentietijd-oplosbaarheid per stofgroep	beschrijving van conceptueel model gebaseerd op imbibitie en drainage
1.3 basisprojectplan		interpretatiemethodiek van gaschromatogrammen met betrekking tot mengselgedrag	protocol met grove dimensioneringshandvatten primaire fase
1.3 gerealiseerd		uitspoel- en uitdampexperimenten, interpretatiemethodiek	programma van eisen, opzet voor protocol

De samenhang tussen de producten van de verschillende clusters wordt weergegeven in het onderstaande schema.

# ZONERING

# OLIE

# PERSLUCHT



## 7.2 Conclusies

### *Zonering*

De onderscheiden zones kunnen in kaart worden gebracht met de voorgestelde methodieken. De methodieken zijn reproduceerbaar. De nauwkeurigheid ervan staat ter discussie.

De volumes en vrachten die worden bepaald, zijn afhankelijk van de gebruikte rastergrootte, veldwerktechniek en interpretatietechniek. De combinatie van deze drie onderdelen bepaalt in hoge mate het eindresultaat.

Protocollen die voor verbetering vatbaar zijn, betreffen het veldwerk van de zuurstof- en redoxelektrode (IB2), de bepaling van de rastergrootte (IA1, IB1, IIA1), het boorplan voor het reducerend vermogen (IIB1) en de interpretatie van de fieldkit (IIA3).

### *Olie*

De wateroplosbaarheid en verzadigde dampspanning kunnen uit een GC worden geschat. Voor de verzadigde dampspanning geldt een eenduidige relatie met de gc-retentietijd voor elke component. Voor de wateroplosbaarheid zijn per stofgroep relaties met de retentietijd te leggen.

Voor het doel (karakterisatie) is de wateroplosbaarheid per stofgroep niet voldoende, daar de componenten immers niet bekend zijn. Beter is het, de wateroplosbaarheid te bepalen door een monster in evenwicht met water te brengen en vervolgens (na afscheiding van het water) een GC te maken van zowel het monster als het water. Deze methode voldoet blijkens het uitgevoerde uitspoelexperiment aan het toetsingscriterium.

Uit het uitdampexperiment blijkt dat de relatie voor de verzadigde dampspanning niet voldoet aan het toetsingscriterium. Voor de verzadigde dampspanning kan een monster in evenwicht worden gebracht met lucht, waarna het monster en de lucht afzonderlijk worden geanalyseerd met gc.

### *Perslucht*

Een model dat imbibitie en drainage specifiek voor persluchttoepassing beschrijft, komt in de literatuur niet voor. Een grof model, dat aansluit op het conceptueel model van perslucht, kan wel uit bestaande modellen worden afgeleid. Dit model beschrijft het ontstaan van een luchtkussen rond het injectiepunt, de evenwichtstoestand en het ontstaan van bellenbanen. De parameters uit het model zijn alle kwantificeerbaar.

Uit het programma van eisen, dat is opgesteld voor dimensioneringshandvatten voor een persluchtinjectiesysteem, blijkt dat goede dimensioneringshandvatten moeten bestaan uit:

- kennisoverdracht;
- protocollen voor een persluchtinjectieproef;
- protocollen voor de toepassing van ontwerptools.

## LITERATUUR

### *Cluster zoning*

Geomet, 1996.

Rapport betreffende milieutechnisch onderzoek. NOBIS onderzoek metaalwarenfabriek aan de Zutphensestraat te Brummen.

Rapportnr. MA 04518.

Grondmechanica, 1996.

Omvangskartering olieverontreiniging Hoofdweg 47 te Damwoude.

Rapportnr. CO-371030, Grondmechanica, Delft.

Heesen, H.C. van, 1971.

De weergave van het grondwaterstandsverloop op bodemkaarten.

Boor en Spade 17, p. 127-149.

NNI, 1991.

NEN 5740 - Bodem. Onderzoeksstrategie bij verkennend bodemonderzoek.

Nederlands Normalisatie Instituut, Delft.

VROM, 1995.

Richtlijn nader onderzoek (deel 1) voor specifieke categorieën van gevallen van bodemverontreiniging.

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu, Den Haag.

### *Cluster olie*

Banerjee, S., S.H. Yalkowski en S.C. Valvani, 1980.

Environ. Sci. Technol., 14, pp. 1227-1229.

Banerjee, S., 1984.

Solubility of organic mixtures in water.

Environ. Sci. Technol., 18, pp. 587-591.

Bidleman, T.F., 1984.

Estimation of vapor pressures for nonpolar organic compounds by capillary gas chromatography.

Anal. Chem., 56, pp. 2490-2496.

Boyd, S.A., 1982.

Adsorption of substituted phenols by soil.

Soil Sci., 134(5), pp. 337-343.

Chiou, C.T., D.W. Schmedding en M. Manes, 1982.

Partitioning of organic compounds in octanol-water systems.

Environ. Sci. Technol. 16(1), pp. 4-10.

Deckwer, W.D., 1992.

Bubble column reactors.

Dzombak, D.A. en R.G. Luthy, 1984.

Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils.

Soil Sci., 137(5), pp. 292-308.

Fetter, C.W., 1992.

Contaminant Hydrogeology.

Macmillan Publishing Company, New York, 458 pp.

Fried, J.J., P. Muntzer en L. Zilliox, 1979.

Ground water pollution by transfer of oil hydrocarbons.

Ground Water, 17(6), pp. 586-594.



- Geller, J.T. en J.R. Hunt, 1993.  
Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media.  
*Water Resour. Res.*, 29(4), pp. 833-845.
- Gierke, J.S., N.J. Hutzler en J.C. Crittenden, 1990.  
Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil.  
*Water Resour. Res.*, 26(7), pp. 1529-1547.
- Hoff, J.T., D. Mackay, R. Gillham en W.Y. Shiu, 1993.  
Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems.  
*Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 2174-2180.
- Imhoff, P.T., P.R. Jaffé en G.F. Pinder, 1994.  
An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media.  
*Water Resour. Res.*, 30(2), pp. 307-320.
- Johnson, P.C., M.W. Kemblowski en J.D. Colthart, 1990.  
Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in situ venting.  
*Ground Water* 28(3), pp. 413-429.
- Klopman, G., K. Namboodiri en M. Schochet, 1985.  
Simple method of computing the partition coefficient.  
*J. of Computational Chemistry*, 6(1), pp. 28-38.
- Leo, A., C. Hansch en D. Elkins, 1971.  
Partition coefficients and their uses.  
*Chemical Reviews*, 71(6), pp. 525-616.
- Lide, D.R., 1991.  
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed.  
Ann Arbor, Boston.
- Mackay, D., 1981.  
Chemical and physical behaviour of hydrocarbons in freshwater.  
In: *Oil in Freshwater*, pp. 10-21. Institute for Environmental Studies, Univ. of Toronto, Toronto, Canada.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, A. Maijanen en S. Feenstra, 1991.  
Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater.  
*J. of Contam. Hydrology*, 8, pp. 23-42.
- Miller, C.T., M.M. Poirier-McNeill en A.S. Mayer, 1990.  
Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics.  
*Water Resour. Res.*, 26(1), pp. 2783-2796.
- Nyer, E.K. en G.J. Skladany, 1989.  
Relating the physical and chemical properties of petroleum hydrocarbons to soil and aquifer remediation.  
*Treatment Technology*, Winter 1989 GWMR, pp. 54-60.
- Powers, S.E., L.M. Abriola en W.J. Weber Jr., 1994.  
An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates.  
*Water Resour. Res.*, 30(2), pp. 321-332.
- Prausnitz, J.M., 1969.  
Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.  
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Priddle, M.W. en K.T.B. MacQuarrie, 1994.  
Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation.  
*J. of Contam. Hydrol.*, 15, pp. 27-56.

Rathfelder, K., W.W.G. Yeh en D. Mackay, 1991.  
Mathematical simulation of soil vapo extraction systems: model development and numerical examples.  
J. of Contam. Hydrology, 8, pp. 263-297.

Ryan, J.A., R.M. Bell, J.M. Davidson en G.A. O'Connor, 1988.  
Plant uptake of non-ionised organic chemicals from soils.  
Chemosphere, 17(12), pp. 2299-2323.

Sax, N.I. en R.J. Lewis Sr., 1989.  
Dangerous properties of industrial materials, 7th ed.  
Van Norstrand Reinhold, New York.

Shiu, W.Y., A. Maijanen, A.L.Y. Ng en D. Mackay, 1988.  
Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II Multicomponent systems - hydrocarbon mixtures and petroleum products.  
Environ. Toxicol. and Chem., 7, pp. 125-137.

Sonnefeld, W.J., W.H. Zoller en W.E. May, 1983.  
Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons.  
Anal. Chem., 55, pp. 275-280.

- Stapel, C.A.F., 1985.  
Minerale olie en brandstofproductbewegingen in Nederland.  
PATO-cursus: Bodemverontreiniging met olie; preventie en sanering. Delft.
- Stein, B.E., 1981.  
Application of additive estimation methods to vaporization properties of liquids, n-alkanes.  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 77, pp. 1457-1467.
- Stiver, W. en D. Mackay, 1984.  
Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures.  
Environ. Sci. Technol., 18, pp. 834-840.
- Sutton, C. en J.A. Calder, 1974.  
Environ. Sci. Technol., 8, pp. 654-657.
- Sutton, C. en J.A. Calder, 1975.  
J. Chem. Eng. Data, 20, pp. 320-322.
- Treybal, R.E., 1963.  
Liquid Extraction.  
Chem. Eng. Series.
- Verschueren, K., 1977.  
Handbook of environmental data on organic chemicals.  
Van Nostrand Reinhold, New York.
- Wesselingh, J.A. en H.H. Kleizen, 1992.  
Scheidingsprocessen.  
Delftse Uitgevers Maatschappij, Delft.
- Cluster perslucht*
- Akker, C. van den, 1995.  
Hydrologie (f15A).  
Collegedictaat, faculteit der Civiele Techniek, Technische Universiteit Delft.
- Amirtharajah, A., 1984.  
Fundamentals and theory of air scour.  
Journal of -Environmental Engineering, vol. 110, no. 3, juni 1984, pp. 573-590.
- Bear, J., 1972.  
Dynamics of fluids in porous media.  
Environmental science series. Department of Civil Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.
- Bear, J., 1979.  
Hydraulics of groundwater.  
McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. Department of Civil Engineering, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

Brown, R.A., P. Kroopnick, D. Bush, 1991.  
Soil vapor extraction: a short term, cost effective process or the next 'pump and treat'?  
Groundwater technology, inc. New England Environmental Expo, Boston, 21-23 mei 1991.

CUR/NOBIS, 1996.  
In situ bodemsanering, biosparging en bioventing.  
CUR/NOBIS-rapport 95-1-13, Stichting CUR, Gouda, oktober 1996.

Dahmani, M.A., D.P. Ahlfeld, W. Ji en M. Farrell, 1994.  
Air sparging laboratory study. *Air sparging for site remediation*.  
2<sup>nd</sup> International symposium on in situ and on-site bioreclamation, San Diego.

Dake, L.P., 1978.  
Fundamentals of reservoir engineering.  
Elsevier, Amsterdam.

Hassanizadeh, S.M., 1996.  
TU Delft, Faculteit der Civiele Techniek. Persoonlijke communicatie.

Hewitt, S.R., A. Amirtharajah, 1984.  
Air dynamics through filter media during air scour.  
Journal of Environmental Engineering, vol. 110, no. 3, juni 1984, pp. 591-606.

Hinchee, R.E., 1994.  
Air sparging, state of the art. *Air sparging for site remediation*.  
2<sup>nd</sup> International symposium on in situ and on-site bioreclamation, San Diego.

Hunt, J.R., N. Sitar, K.S. Udell, 1988.  
Non-aqueous phase liquid transport and cleanup:  
I Analysis of mechanisms. Water Resources Research 24(8), p. 1247.  
II Experimental studies. Water Resources Research 24(8), pp. 1259-1269.

Johnson, R.L., 1994.  
Enhancing biodegradation with in situ air sparging: a conceptual model. *Air sparging for site remediation*.  
2<sup>nd</sup> International symposium on in situ and on-site bioreclamation, San Diego.

Knipscheer, R., 1995.  
Bodemluchtextractie met verwarmde lucht. Modelling en experimentele verificatie.  
Universiteit Twente/Technische Universiteit Delft.

Lake, L.W., 1989.  
Enhanced oil recovery.  
University of Texas. Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Lakerveld, E., 1995.  
Persluchtinjectie in de verzadigde zone.  
De Ruiters/Technische Universiteit Delft.

Marley, M.C. en F. Li, 1994.

Air sparging: an efficient groundwater and soils remediation technology.  
2<sup>nd</sup> International symposium on in situ and on-site bioreclamation, San Diego.

Oranjewoud, 1990.

Rapport inzake de bodemluchtextractie- en persluchtinjectieproef op het perceel Graftermeerstraat 63 te Hoofddorp.

Projectnummer 17589-14301-2, Almere.

Oranjewoud, 1992.

Concept-rapport inzake de eerste fase van het saneringsonderzoek van het voormalig bedrijfsterrrein van de firma Evenblij Verlichting NV aan de Pesserdijk te Hoogeveen.

Projectnummer 19475-06361, Heerenveen.

Reinders, J.E.A., 1996a.

The behaviour of non-aqueous phase liquids in the sub-surface. Preliminary results of kerosene spill experiments in a sandbox.

Shell Research & Technology Centre, Thornton, UK.

Reinders, J.E.A., 1996b.

Non-aqueous phase liquids: calculation of the true produkt thickness from the observed thickness in wells.

Shell Research & Technology Centre, Thornton, UK.

Gebruikte verwijzingen in artikel:

- Farr, A.M., R.J. Houghtalen, en D.B. McWhorter, 1990.

Volume estimation of light non-aqueous phase liquids in porous media.

Ground Water, 28, pp. 48-56.

- Fetter, C.W., 1993.

Contaminant Hydrology.

Maxwell Macmillan Int.

- Hall, R.A., S.B. Blake en S.C. Champlin, 1984.

Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data.

Proc. 4th Nat. Symp. on Aquifer restoration and Groundwater Monitoring, Nat. Water Well Ass., pp. 300-304.

- Hunt, J.R. en N. Sitar, 1988.

Non-aqueous phase liquid transport and cleanup 1. Analysis of mechanisms.

Water Res. Res., 24, pp. 1247-1258.

- Lenhard, R.J. en J.C. Parker, 1990.

Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells.

Ground Water, 28, pp. 57-67.

- Pastrovich, T.L. de, Y. Baradet, R. Barthel, A. Chiarelli en D.R. Fussell, 1997.

Protection of groundwater and oil pollution.

Prepared by CONCAWE's Water Pollution Special Task Force 11.

- Schiegg, H.O., 1984.  
Considerations on water, oil and air in porous media.  
Water Science Tech., 17, pp. 467-476.

Rensen, A., 1994.  
Persluchtinjectie in de verzadigde zone. Gedrag van lucht in freatisch grondwater.  
De Ruiter/Technische Universiteit Delft.

Veling, E., 1996.  
TU Delft, Faculteit der Civiele Techniek. Persoonlijke communicatie.

*Nader te raadplegen literatuur:*

DGM, 1994.  
Circulaire inwerkingtreding saneringsregeling Wet bodembescherming, tweede fase.  
Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Bodem. Den Haag.



## BIJLAGE A

### PROTOCOLLEN ZONERING

#### A1 Protocol IA: Onderscheiden van de retentie- en retardatiezone

##### A.1.1 Methodiek IA1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan

Uitgangspunt bij het opstellen van het protocol voor het uitwerken van het meetnet tot een boorplan is een rasterdichtheid die, afhankelijk van het geschatte volume ( $l \cdot b \cdot d$ ) en bij een 100 % reproduceerbare veldwerkmethode, leidt tot een maximale fout van 20 %.

Op basis van de resultaten van een verkennend of oriënterend onderzoek wordt, ten kantore, een meetnet over de locatie gelegd. Het meetnet bestaat uit een raster waarvan de rasterafstand afhankelijk is van de geschatte omvang van de verontreiniging. De dichtheid van het raster wordt bepaald door gebruik te maken van de empirisch afgeleide rasterindex ( $R$ ). Deze index geeft de afstand tussen de rasterpunten, waarbij de fout in de reproduceerbaarheid van het meetnet 20 % is. De rasterindex wordt bepaald door de verwachte lengte ( $l$  in meters), breedte ( $b$  in meters), diepte ( $d$  in meters) van de verontreiniging en een gekozen verticaal bemonsteringsinterval ( $i$  in meters).

$$R = \frac{1}{9} \sqrt{\frac{l \cdot b \cdot d}{i}} \quad (\text{A1})$$

Bij het opstellen van een boorplan wordt uitgegaan van tweemaal de index als indicatie voor de maximale rasterafstand ( $R_{\max}$ ). De rasterafstand wordt verder bepaald door de afstand tussen verontreinigingskernen, budget en uitvoerbaarheid. Op de rasterpunten wordt een boring voorzien. Aan de rand van de verontreinigingsvlek wordt het meetnet verdicht. Hiertoe wordt langs de rasterlijnen tussen een "vuile" en "schone" boring een verfijningsboring uitgevoerd; de verfijningsboring wordt halverwege de twee rasterboringen geplaatst (waardoor de rasterdichtheid weer wordt teruggebracht tot de afstand als aangegeven met de index). De onderzoeksstrategie is onderbouwd in bijlage 1 van het deelrapport zonering fase 1.1.

Het meetnet wordt bijgesteld als rasterpunten niet binnen bronzones of buiten te verwachten voorkeurstroombanen liggen, of wanneer fysieke barrières, zoals een gebouw of een asfaltweg, aanwezig zijn. Het meetnet kan plaatselijk worden verdicht of boringen worden nabij rasterpunten voorzien. Bij fysieke barrières kan worden overwogen direct de verfijningsslag op een aantal representatieve rasterlijnen uit te voeren.

##### *Verticaal bemonsteringsinterval*

Na elke 0,5 m wordt een "boorslag" bemonsterd en onderzocht door middel van de veldwerktechniek. Als een positieve oliereactie is gemeten, wordt vervolgens tot de einddiepte een onderzoeksinterval van 0,25 m gehanteerd.

De boordiepte moet voldoen aan de volgende voorwaarden:

- de gemiddeld laagste grondwaterstand of, als de GLG aan de hand van profielkenmerken niet waarneembaar is, moet in ieder geval een diepte worden bereikt tot 1 m onder de actuele grondwaterstand; oliedeeltjes kunnen in principe ten minste het niveau van de GLG bereiken;
- in een bodemtraject van 0,5 m onder de retentiezone moet de afwezigheid van olie worden aangetoond;
- de maximale boordiepte is 7 m; deze diepte is in handkracht te bereiken.

##### A1.2 Methodiek IA2 - Uitvoeren van veldwerk

Het veldwerk bestaat uit de volgende hoofdactiviteiten:

- a. het bepalen van de minimale boordiepte; de GLG dan wel de actuele grondwaterstand wordt in een rasterboring vastgesteld;
- b. het uitvoeren van de metingen (boringen of sonderingen) volgens de onderzoeksstrategie;
- c. het vastleggen van de meetresultaten;
- d. het beschrijven van de opgeboorde grond;



Voor de vaststelling van de GLG op basis van profielkenmerken wordt verwezen naar H.C. van Heesen [1971].

De uitvoering van boringen in het kader van bodemonderzoek is geprotocoliseerd [NNI, 1991; VROM, 1995]. De plaats van de boringen is vastgelegd in methodiek IA1.

Met de volgende technieken is de grens van de retentiezone en de retardatiezone in het veld te bepalen:

- handboring met de olie-op-water-test *Techniek IA2a*
- handboring met de olie-op-water-test + fieldkit *Techniek IA2b*
- sondering met de olie-fluorescentiemeting (oliesondering) *Techniek IA2c*

*Techniek IA2a. Olie-op-water-test*

### **Basisprincipe**

Onopgeloste olie in een grondmonster vormt een oliefilmpje op water, wanneer het monster in een overmaat water wordt gedompeld.

### **Applicatie van principe**

Een grondmonster wordt in een soort pan (oliedetectiepan) gelegd die gevuld is met water. Bij aanwezigheid van olie vormt zich een "drijfslag" op het water. Het grondmonster wordt direct uit de met een edelmanboor, dan wel zuigerboor, opgeboorde grond genomen. De monsters kunnen ook uit steekbussen worden verzameld.

De olie-op-water-test kan derhalve in één werkgang met het boorwerk worden uitgevoerd. De meetresultaten zijn direct beschikbaar.

### **Meetresultaat**

Het meetresultaat van de olie-op-water-test wordt uitgedrukt in *wel* of *geen* een oliereactie; een tijdens de test gevormd drijfslagje op het water in de oliepan duidt op de aanwezigheid van olie in het onderzochte grondmonster. Er wordt geen kwalificatie aan de intensiteit van de oliereactie gegeven.

### **Beperkingen**

Uit praktijkervaring blijkt dat het omslagpunt van de oliereactie ligt bij een olieconcentratie van < 50 tot 100 mg/kg.ds. Grond uit de retardatiezone kan per definitie geen oliereactie opleveren. De grens van de retentie- en de retardatiezone ligt daarom scherp.

Omdat een visuele waarneming onderdeel is van de procedure, is de techniek per definitie niet 100 % reproduceerbaar. Met name voor benzine kan een fout optreden vanwege het vluchtige karakter van benzine. Er moet direct worden waargenomen of er een "filmpje" aanwezig is; zo'n filmpje kan namelijk even opflitsen en daarna weer verdwijnen/vervluchten.

Tevens kan storing door humusachtige verbindingen in een monster leiden tot valse positieve resultaten.

De combinatie van handboring en olie-op-water-test is geen continue meting. De (te interpreteren) grens van de retentiezone en de retardatiezone hangt dus samen met de meetdichtheid in de verticaal.

*Techniek IA2b. Olie-op-water-test met fieldkit*

De fieldkitbepaling is uitgevoerd daar waar de olie-op-water-test positief is. De bepaling is gedaan volgens het protocol dat bij de fieldkit is geleverd. Dit protocol is voornamelijk niet publiekelijk beschikbaar. Een globale beschrijving van het basisprincipe wordt hierna gegeven.

### **Basisprincipe**

Voor deze methode wordt een afgemeten hoeveelheid grond in contact gebracht met verschillende reagentia om de daarin aanwezige koolwaterstoffen uit te spoelen, om vervolgens de UV-absorptie van het extract te meten. Na een droogstap van de afgemeten hoeveelheid grond, door toevoeging van  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , worden met dichloormethaan de aanwezige koolwaterstoffen geëxtraheerd. Aan deze vloeistoffase worden vervolgens reagentia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlCl}_3$ ) toegevoegd die een kleurreactie veroorzaken. De mate van verkleuring is hierbij maatgevend voor de aanwezigheid van koolwaterstoffen. Ten slotte wordt de UV-absorptie van het monster gemeten met een spectrofotometer, aan de hand waarvan een uitspraak

## **Meetresultaten**

De gemeten absorptie wordt via een conversiefactor omgerekend naar de feitelijke concentratie aan koolwaterstoffen in de grond. De hierbij te hanteren conversiefactor is specifiek voor het soort product waarmee de bodem verontreinigd is. Voor een juiste toepassing van deze methode is het daarom belangrijk de samenstelling van het product in de bodem chemisch analytisch te achterhalen.

## **Beperkingen**

Bij vergelijking met chemische analyses is gebleken dat de fieldkit bij analyse van monsters met gehalten lager dan 100 mg/kg.ds niet betrouwbaar is. Een tweede beperking betreft de betrouwbaarheid van het meetresultaat wanneer naast een olieverontreiniging een andere verontreiniging aanwezig is.

*Techniek IA2c. Oliesonde*

### **Basisprincipe**

Polycyclische aromatische brandstof- en olieproducten kunnen fluoresceren (lange golflengte) bij bestraling van UV-licht van een korte golflengte (250 - 500 nm), terwijl gronddeeltjes deze eigenschap niet bezitten. Brandstofproducten kunnen zodoende worden gedetecteerd.

### **Applicatie van principe**

De lichtbron en het detectiesysteem zijn in een sondeerconus verwerkt. De UV-bron pulseert licht met een door de operator instelbare golflengte door een saffiervenster in de sondeerconus en bestraalt de grond. Een fotobuis meet het teruggekaatste fluorescentielicht. De sonde bevat tevens een hoogspanningsvoeding voor de fotobuis en een versterker van het meetsignaal. Het meetsignaal komt via de sondeerkabel digitaal verwerkt in een data-acquisitie-systeem. De golflengte van het UV-licht wordt door de operator bepaald op basis van metingen aan standaardoplossingen.

Er bestaan een aantal uitvoeringsvormen. Grondmechanica Delft heeft een sonde ontwikkeld, de zogenoemde Hydrocarbon Probe. Geomet Holding B.V. en Wiertsema en Partners B.V. hebben respectievelijk de FFD-sonde en de ROST-sonde uit het buitenland. De ROST-sonde kan op één of meer punten in het bodemprofiel het verband tussen de golflengte van het uitgestraalde UV-licht en de fluorescentie-intensiteit vastleggen. Voor verdere detaillering betreffende de uitvoering van de oliesondering wordt verwezen naar de uitvoerende bedrijven.

De oliesonderingen kunnen in één werkgang worden uitgevoerd met de traditionele conussonderingen.

## **Meetresultaat**

Het meetresultaat i.c. de intensiteit van het door de olie teruggekaatste licht wordt uitgezet tegen de diepte.

## **Beperkingen**

De meetpunten moeten bereikbaar zijn voor (aangepast) sondeermaterieel.

In verband met wederzijdse beïnvloeding wordt een minimale afstand van 1 m tussen twee sonderingen gehanteerd.

De dikte van de olielaag moet ten minste 2 mm zijn.

De olielaag wordt enigszins naar beneden gedrukt; de verdringingsdiepte is enkele dm's.

Voor de meting geldt dat deze met name onderscheid maakt in de detectie van PAK-achtige verbindingen in de olie; bij detectie van een benzineverontreiniging kunnen derhalve problemen ontstaan.

### *A1.3 Methodiek IA3 - Interpretatie van gegevens*

#### *Techniek IA3a. Olie-op-water-test*

Daar waar olie op water is waargenomen, wordt gesproken van een positieve olie-op-water-test, in het andere geval van een negatieve. Aan elk monstertraject in een boring is een + of - toegekend bij een positieve respectievelijk negatieve olie-op-water-test. Elke traject met een + is representatief voor een volume retentiezone.

Volgens het protocol in fase 1.1 wordt de grens van de retentie- en retardatiezone bepaald door het trekken van een lijn door de schone boringen (met een -) aan de rand van de

naburige -boring. Het volume retentiezone is bepaald door de volumes van alle +boringen te sommeren. Omdat een meetdichtheid gelijk aan de verfijningsboringen is gebruikt, zijn fictieve ingevulde meetpunten geïnterpoleerd, zowel in de horizontaal als in de verticaal, met behulp van de differentiatiemethode.

*Techniek IA3b. Olie-op-water-test met fieldkit*

De concentraties die bepaald zijn met de fieldkit, worden geïnterpoleerd voor de rasterpunten binnen de retentiezone waarvoor geen fieldkitbepaling is uitgevoerd. Dit zijn de punten tussen twee boringen met positieve olie-op-water-test, waartussen geen verfijning heeft plaatsgehad. De gebruikte interpolatiemethodiek is *Inverse Distance Weighted (methode: gradient plane)*.

De grens van de retentiezone is vastgelegd door het tekenen van een vlak waarop alleen waarden groter dan 100 mg/kg.ds liggen (het iso-vlak van 100 mg/kg). Hierbinnen valt elke olieconcentratie groter dan 100 mg/kg.ds.

Deze waarde is gekozen omdat:

- waarden bepaald met de fieldkit lager dan 100 mg/kg.ds onbetrouwbaar zijn;
- de detectiegrens van de olie-op-water-test circa 50 tot 100 mg/kg.ds is.

De gebruikte interpolatiemethodiek is gekozen met behulp van de computertoepassing *Groundwater Modeling System*. Deze toepassing kent verschillende interpolatietechnieken voor allerlei soorten datasets. De vorm van de verontreiniging aldus verkregen, sluit voor de ene interpolatiemethodiek beter aan op de verwachte vorm van de verontreiniging dan de andere. De methodiek die het beste aan de verwachtingen voldoet, is de *Inverse Distance Weighted (methode: gradient plane)*. Deze methodiek blijkt tevens bij alle overige protocollen als beste te voldoen.

#### *Techniek IA3c. Oliesonde*

Volgens het protocol van fase 1.1 wordt, evenals bij de olie-op-water-test, ook bij de oliesonde een + toegekend daar waar olie wordt gedetecteerd en een - waar geen olie wordt gedetecteerd. De grens tussen retentie- en retardatiezone wordt dan bepaald door het trekken van een rechte lijn tussen de buitenste volumes met een -. Hiervan is afgeweken in fase 1.2.

De met de oliesonde gemeten fluorescentie (in mV) is geïnterpoleerd tussen de sonderingen met *Inverse Distance Weighted (methode: gradient plane)*. De grens van de retentiezone wordt nu getrokken met een iso-vlak op het niveau van het achtergrondsignaal (hierbinnen valt alles waar olie is gedetecteerd). Een achtergrondsignaal wordt veroorzaakt doordat niet alleen olie fluoresceert, maar ook de bodemdeeltjes.

De sondeerdiepte varieert met de Hydrocarbon Probe van 1,9 tot 4 m-mv. De sondeerdiepte varieert met de FFD-conus van 0 tot 7 m-mv. Deze sonderingen zijn doorgezet tot een diepte waarop geen olie meer werd waargenomen. Het gemeten interval in de diepte was 0,001 m. Ten behoeve van de interpolatie zijn de metingen per boring gemiddeld over een interval van 0,01 respectievelijk 0,05 m.

## **A2 Protocol IB: Onderscheiden van de aërobe en de anaërobe zone**

### **A2.1 Methodiek IB1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan**

Voor het onderscheiden van de aërobe en de anaërobe zone wordt het boorplan gehanteerd overeenkomstig de bepaling van de retentie- en retardatiezone (Methodiek IA1).

Referentieboringen worden geplaatst op ruime afstand van de verontreiniging.

### **A.2.2 Methodiek IB2 - Uitvoeren van veldwerk**

Het veldwerk bestaat uit de volgende hoofdactiviteiten:

- a. het bepalen van de minimale boordiepte; de GLG dan wel de actuele grondwaterstand wordt in een rasterboring vastgesteld;
- b. het uitvoeren van de metingen (boringen of sonderingen) volgens de onderzoeksstrategie;
- c. het vastleggen van de meetresultaten;
- d. het beschrijven van de opgeboorde grond;
- e. het afwerken van de meetpunten.

Voor de vaststelling van de GLG op basis van profielkenmerken wordt verwezen naar H.C. van Heesen [1971].

De uitvoering van boringen in het kader van bodemonderzoek is geprotocoliseerd [NNI, 1991; VROM, 1995]. De plaats van de boringen is vastgelegd in methodiek IA1.

Fig. A1. Het principe van de meting met de zuurstofelektrode en het type resultaten.

Met de volgende technieken wordt de grens van de aërobe en anaërobe zone in het veld bepaald:

- handboring met zuurstofelektrode (RuG)

*Techniek IB2d*

- handboring met redoxelektrode (RuG)

*Techniek IB2e*

#### *Techniek IB2d. Zuurstofelektrode*

##### **Meetprincipe**

Het principe van de meting en het type resultaten is weergegeven in figuur A1. De meting met de zuurstofelektrode komt tot stand door de stroom te meten die tussen de twee elektroden, de zuurstof- en de referentie-elektrode, gaat lopen bij een potentiaalverschil van  $\pm 750$  mV. Deze potentiaal is zo gekozen, omdat in het werkgebied van 600 tot 800 mV fluctuaties in de te meten stroom geringer zijn dan daarbuiten.

De zuurstofelektrode bestaat uit een geëtste platinapunt. Aan de platina-elektrode heeft reductie van zuurstof plaats (omzetting van  $O_2$  naar  $OH^-$  en  $H_2O$ ; zie fig. A1 linksboven). De platina-elektrode is verwerkt in een roestvrijstalen omhulsel en voorzien van een zuurstof-permeabel membraan. Bij het meten van de stroom in de grond is de diffusiesnelheid van zuurstof de snelheidsbepalende stap. Om deze reden wordt juist met een afgeëtste punt gewerkt. Bij een te groot platina-oppervlak wordt de hoeveelheid zuurstof namelijk sneller gereduceerd dan er door diffusie kan worden aangevoerd.

##### **Uitvoering**

De lans wordt na een boorslag van 0,25 m in de grond gedrukt. Een boring, waarin ten minste eenmaal een positieve zuurstofreactie is gemeten, wordt gestaakt als tweemaal een negatieve zuurstofreactie, over een traject van circa 0,5 m, wordt gemeten.

De waarde wordt geregistreerd wanneer deze stabiel is. Het is niet mogelijk een indicatie van de insteltijd te geven. Als de waarde significant blijft afnemen, moet de lans opnieuw worden ingezet.

##### **Instrument**

De zuurstofelektrode bestaat uit drie sensoren, gevat in een roestvrijstalen huis (maximale doorsnede 8 mm). Gebruik is gemaakt van de zogenoemde Heavy Duty Sensor, ontwikkeld door Microscale Measurements. Dit is een zuurstofsensoren die geschikt is gemaakt voor het meten in grovere sedimenten. Het roestvrijstalen huis is voorzien van schroefdraad, zodat het instrument met stangen kan worden verlengd. Rubberringen zorgen voor de afdichting en maken de koppeling waterdicht.

De elektrode is aangesloten op een nano-Ampèremeter. De referentie-elektrode wordt aangesloten op een aparte ingang.

Zuurstofsensoren moeten worden gepolariseerd voor gebruik. De polarisatietijd is minimaal 1 uur; langere tijd verbetert de prestatie van de elektrode (zie fig. A1 rechtsboven).

Voor de kalibratie worden 100 % en 0 % zuurstofoplossingen in water gemaakt. Volledige verzadiging wordt verkregen door intensief schudden. Zuurstofloosheid wordt verkregen door toevoeging van natriumsulfaat ( $Na_2SO_3$ ). De kalibratiecurve is weergegeven in figuur A1 linksonder.

#### *Techniek IB2e. Redoxelektrode*

##### **Meetprincipe**

Door middel van de redoxpotentiaal wordt de som gemeten van de potentialen van de afzonderlijke redoxevenwichten in de bodem. Deze redoxpotentiaal varieert tussen -300 en 800 mV.

De meting is uitgevoerd met een platina-elektrode en een kalomelektrode als referentie. De gemeten potentiaal wordt omgerekend naar de waterstofelektrode.

Deze meetmethode geeft in combinatie met de zuurstofmeting een inzicht over het traject waarbij zuurstof als elektronendonor kan optreden en op welk moment er andere reductieprocessen in gang kunnen treden ( $\text{SO}_4^{2-}$ -reductie en  $\text{H}_2\text{S}$ -vorming).

### **Uitvoering**

Zie zuurstofelektrode.

### **Instrument**

Het betreft hetzelfde instrument als de zuurstofelektrode, met uitzondering van de membraan. De spanning wordt gemeten met een millivoltmeter.

De redoxnaalden worden gekalibreerd met pH fosfaat buffers (300 mmol/l verzadigd met chinhydron). De relatie tussen de pH en redoxspanning is als volgt:

pH	mV
6,0	343,8
7,0	284,6
8,0	225,4
9,0	166,2

Bovenstaande redoxspanningen worden gebruikt om het verschil te bepalen van de elektrode ten opzichte van een waterstofelektrode. De redoxpotentiaal wordt dan berekend door bij het signaal van de meter dit verschil op te tellen.

### **A2.3 Methodiek IB3 - Interpretatie van gegevens**

#### *Techniek IB3d. Zuurstofelektrode*

Als gevolg van kleinschalige heterogeniteiten (wortels, algen, een dode mier of ander organisch materiaal) kunnen de meetwaarden van de sensoren onderling grote verschillen vertonen. Om uit deze grote onderlinge verschillen een gemiddelde trend te kunnen bepalen, is gekozen voor een bepaling van het logaritmisch gemiddelde (in plaats van het rekenkundig gemiddelde). Waarden die echter boven de 100 % verzadigingswaarde uitstijgen, moeten niet in de dataverwerking worden meegenomen, omdat deze waarden niet het gevolg zijn van metingen in een waterige oplossing, maar veel eerder het gevolg van het stuiten op een obstakel in de grond.

Het logaritmisch gemiddelde zuurstofgehalte wordt vervolgens teruggerekend naar het gehalte in mg/l en vervolgens driedimensionaal geïnterpoleerd volgens de methode *Inverse Distance Weighted (methode: gradient plane)*. De ondergrens van de aërobe zone wordt hierbij gesteld op 0,5 mg zuurstof/l.

#### *Techniek IB3e. Redoxelektrode*

Bij de gemeten redoxpotentialen wordt een correctiefactor opgeteld. De correctiefactor is het verschil van de meting van de gebruikte kalomelektrode met de meting van een waterstofelektrode (als beschreven in deelrapport 1.1). De gecorrigeerde meetgegevens blijken per elektrode sterk te verschillen (gemiddeld 300 mV). De trends van de redoxpotentialen in de diepte komen echter wel sterk overeen. Hieruit ontstaat het vermoeden dat de correctiefactoren van de verschillende elektroden foutief zijn bepaald.

Een absolute redoxpotentiaal is, in tegenstelling tot wat is gesuggereerd in deelrapport 1.1, slecht te relateren aan de aanwezigheid of afwezigheid van zuurstof in de bodem. Een sterke afname in de redoxpotentiaal in de diepte is beter te relateren aan de afwezigheid van zuurstof dan een gemeten potentiaal van 300 mV of lager. Om deze reden is uit de redoxmetingen per elektrode de eerste afgeleide naar de diepte bepaald (de afwijking ten opzichte van de eerstvolgende bovenliggende meting in  $d[V]/d[z]$ ). Vervolgens is hiervan het lineair gemiddelde bepaald en driedimensionaal geïnterpoleerd volgens de methode *Inverse Distance Weighted (methode: gradient plane)*. De scheiding van aërobe en de anaërobe zone wordt hierbij gesteld op een overgang  $> 200$  mV/m.

### A3 **Protocol IIA: Kwantificeren van de mate en wijze van het voorkomen van olie**

#### A3.1 *Methodiek IIA1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan*

##### *Techniek IIA1f. Ster vrachtmethode (Chemisch analytisch)*

De gekozen methode is gekoppeld aan de olie-op-water-test, overeenkomstig het raster voor de bepaling van de retentie- en retardatiezone.

##### *Techniek IIA1g. Ster vrachtmethode (Fieldkit)*

Zie techniek IIA1f.

##### *Techniek IIA1h. Fieldkit vrachtmethode*

De methode is gekoppeld aan de olie-op-water-test, overeenkomstig de bepaling van de retentie- en retardatiezone. Voor alle monsters waarin een positieve olie-op-water-test wordt geconstateerd, wordt het oliegehalte bepaald met behulp van de fieldkit.

##### *Techniek IIA1i. MilliVolt vrachtmethode*

De methode is gekoppeld aan de oliesonde, overeenkomstig de bepaling van de retentie- en retardatiezone. Alle positieve uitslagen van de oliesonde worden betrokken bij de vrachtbepaling.

##### *Techniek IIA1j. Aardmethode*

Uit de kern van de retentiezone, zoals bepaald volgens het protocol IA voor het onderscheiden van de retentie- en retardatiezone, wordt een monster rond de grondwaterspiegel geselecteerd en geanalyseerd op minerale olie (samenstelling over de trajecten C6 - C40).

#### A3.2 *Methodiek IIA2 - Uitvoeren van veldwerk*

##### *Techniek IIA2f. Ster vrachtmethode (Chemisch analytisch)*

Elke rasterboring op de uitgezette rasterlijnen wordt ter hoogte van de actuele grondwaterstand bemonsterd en chemisch analytisch onderzocht op de aanwezigheid van minerale olie en droge stof.

##### *Techniek IIA2g. Ster vrachtmethode (Fieldkit)*

Elke rasterboring op de uitgezette rasterlijnen wordt ter hoogte van de actuele grondwaterstand bemonsterd en met de fieldkit onderzocht op de aanwezigheid van minerale olie. Voor een nadere beschrijving van de techniek wordt verwezen naar "Techniek IA2b. Olie-op-water-test met fieldkit".

##### *Techniek IIA2h. Fieldkit vrachtmethode*

In alle monsters waarvoor de olie-op-water-test een positief resultaat geeft, wordt het oliegehalte bepaald door middel van een fieldkitmeting. Voor een nadere beschrijving van de techniek wordt verwezen naar "Techniek IA2b. Olie-op-water-test met fieldkit".



Fig. A2. Onbekende verontreiniging.

Fig. A3. Bekende verontreiniging.

#### *Techniek IIA2i. MilliVolt vrachtmethoediek*

De meetgegevens zijn gebaseerd op een continue meting van de vracht olie in de retentiezone, vastgelegd in milliVolts per volume. Dit protocol is vastgelegd door de betreffende boorbedrijven. Voor een uiteenzetting van de techniek wordt verwezen naar "Techniek IA2c. Oliesonde".

#### *Techniek IIA2j. Aardmethoediek*

Het oliegehalte en de samenstelling (C6 - C40) in een grondmonster wordt bepaald aan de hand van het GC. De vluchtigheid van de olie wordt bepaald aan de hand van de verzadigde dampspanningen, die direct te relateren zijn aan de retentietijden in het GC.

De oplosbaarheid in water kan niet direct uit een GC worden gehaald, omdat hiervoor ook het GC van de olie in evenwicht met een waterfase nodig is.

### **Oplosbaarheid**

Aan de hand van het GC voor de olie in de waterfase is de concentratie van iedere oliecomponent bepaald. Uit het GC van de olie (puur product) kan de massafractie in de olie(fase) worden bepaald. Uit de massafractie in de olie en de concentratie in de waterfase kan de oplosbaarheid in de waterfase worden bepaald. Omdat de retentietijd voor beide GC's gelijk is, worden deze aan elkaar gekoppeld. De oplosbaarheid kan zowel per component afzonderlijk, als voor de olie in zijn geheel worden bepaald.

Voor de theoretische achtergrond wordt verwezen naar de deelrapporten 1.2 en 1.3 van het cluster olie.

### **Illustratie van de methoediek**

Voor de bepaling van de oplosbaarheid zijn evenwichtsexperimenten tussen olie en water uitgevoerd. Hiertoe is in een kolom 500 gram vochtige grond en 1 liter water overgebracht. Het water is vervolgens gedurende 24 uur continu over de grond rondgepompt. Door het rondpompen neemt de olieconcentratie in het water toe. Na verloop van tijd stelt zich een evenwicht in tussen het water en de olie.

De werkwijze van deze methode is getest aan de hand van twee grondmonsters. De resultaten doen vermoeden dat de voorgestelde methode voldoet. Een voorbeeld van het resultaat voor respectievelijk een onbekende en bekende verontreiniging wordt weergegeven in de figuren A2 en A3.

In de figuren staat op de X-as de retentietijd aangegeven in het GC. Op de linker Y-as staat de massafractie uitgezet. De rechter Y-as geeft de concentratie in milligram per liter. Deze Y-as heeft een logaritmische schaalverdeling, waardoor de verschillen in eerste instantie klein lijken. In de legenda staan de symbolen voor een bepaalde grootte aangegeven.

### **Karakteristiek van een onbekende verontreiniging**

De grafiek in figuur A2, voor een onbekende verontreiniging, moet als volgt worden bekeken. De massafractie van iedere component is weergegeven in een staafdiagram. Als de massafractie nul is, betekent dit dat er zich in de olie géén component bevindt met die retentietijd. In de grafiek kan de wateroplosbaarheid (rode markers) en de luchtoplosbaarheid (blauwe lijn) van een component worden opgezocht.

De wateroplosbaarheid is gebaseerd op een daadwerkelijk gemeten waarde in een experiment zoals hierboven is vermeld. De luchtoplosbaarheid is gebaseerd op de regressie van retentietijd versus de verzadigde dampspanning van bekende componenten. Voor meer informatie hierover wordt verwezen naar de deelrapporten van het cluster olie.

De manier waarop alle gegevens zijn weergegeven in figuur A2 maakt het mogelijk om in één afbeelding bijna alle benodigde informatie weer te geven om een verontreiniging te karakteriseren. Zo is aan de hand van de retentietijden te zien welke stoffen zich in het mengsel bevinden. Hiermee kan bij een sanering(-sonderzoek) extra rekening worden gehouden.

#### A3.3 *Methodiek IIA3 - Interpretatie van gegevens*

##### *Techniek IIA3f. Ster vrachtmethoediek (Chemisch analytisch)*

Op basis van het gehanteerde raster worden op grondwaterniveau in x- en y-richting monsters geselecteerd (olie-op-water-test positief). Van het zo ontstane kruis zijn cellen

geanalyseerde waarden (mg olie/kg.ds). Uitgaande van de gevulde cellen worden gehalten berekend voor de overige cellen. De gehalten worden volgens de differentiëmethode berekend uit het gemiddelde van de 4 omringende cellen. Als randvoorwaarde hierbij worden de randcellen op 0 gesteld.

*Techniek IIA3g. Ster vrachtmethoediek (Fieldkit)*

Interpretatie geschiedt overeenkomstig de ster vrachtmethoediek voor chemische analyses.

*Techniek IIA3h. Fieldkit vrachtmethoediek*

De resultaten worden driedimensionaal geïnterpoleerd met de *Inverse Distance Weighted* (methode: *gradient plane*) methoediek. Voor de fieldkit worden de vrachten van de cellen met een concentratie > 100 mg/kg.ds gesommeerd. De vracht van de verontreiniging wordt bepaald uit cellen waarin deze verontreiniging zich bevindt. Voor een uitgebreide toelichting op de interpretatie van gegevens wordt verwezen naar "Techniek IA3b. Olie-op-water-test met fieldkit".

*Techniek IIA3i. MilliVolt vrachtmethoediek*

De detectie van olie met een sonde is gebaseerd op fluorescentie van UV-licht en wordt geregistreerd in mV. De hoogte van het signaal hangt af van de concentratie van de aanwezige olie. Echter, niet elk verhoogd signaal duidt op olie. Het bodemmateriaal fluoresceert ook en veroorzaakt eveneens een signaal. De hoogte van dit zogenoemde achtergrondsignaal varieert met het soort bodemdeeltjes. Een signaal dat duidt op olie is in de sondeerdiagrammen te herkennen door een sterke toename in het signaal over kleine diepte. Een signaal dat slechts langzaam oploopt, duidt niet op een olieverontreiniging. Het signaal bevat bovendien altijd een bepaalde ruis (een lichte fluctuatie rond een bepaalde waarde). De metingen moeten voor het achtergrondsignaal worden gecorrigeerd. De correctiemethode is voor de verschillende oliesondes apart beschreven.

De relatie tussen het aantal milliVolts (na correctie) en de in de bodem aanwezige olieconcentratie (mg/kg.ds) is afhankelijk van de gebruikte golflengte. Die relatie moet bekend zijn om de olievracht in de afgebakende retentiezone te kunnen bepalen. Hiertoe zijn de milliVolts-waarden per cel (dus na interpolatie van de gemeten waarden) omgezet naar concentraties volgens de hierna weergegeven relaties. Dit geeft de vracht verontreiniging per cel. De vrachten van de cellen met een waarde boven de grens retentie/retardatiezone zijn gesommeerd om de totaalvracht van de retentiezone te verkrijgen.

Aanvankelijk is in Zonerings fase 1.1 uitgegaan van een berekening van de totale vracht in milliVolts. Op basis van gegevens van de GMD en Geomet kon echter een directe relatie worden afgeleid voor een omrekening van de vracht in kg olie.

### **Hydrocarbon Probe (Grondmechanica Delft; getest voor locatie C)**

Bij het opstellen van de correctiemethodiek voor deze oliesonde is bijlage OS uit het rapport van de GD (nr. CO-371030/14) gebruikt.

De metingen van de Hydrocarbon Probe hebben in het algemeen de volgende kenmerken:

- het achtergrondsignaal varieert van ongeveer 100 mV tot 150 mV. In de uiteindelijke rapportage van GD (nr. CO-371030/14) wordt vermeld dat het achtergrondsignaal voor veen 90 mV en voor zand 130 mV bedraagt. Voor leem is geen waarde opgegeven;
- de ruis in het signaal bedraagt ongeveer 10 mV;
- de gemeten "oliepieken", voor locatie C, variëren van 130 mV tot 360 mV. De detectielimiet voor normale benzine is 130 mV (rapport GD). Voor de overige olieproducten is geen waarde gegeven.

Omdat achtergrondwaarden worden waargenomen met een hoger signaal dan het signaal van de kleinste "oliepiek" zijn alle gemeten signalen, die niet duiden op olie, op 100 mV gesteld ("nulpunt"). De pieken blijven op deze manier behouden en worden in het bepalen van het volume en de vracht meegerekend.

De grens retentie- en retardatiezone is op 130 mV gesteld. Voor de driedimensionale verwerking zijn de metingen per boring gemiddeld tot een interval van 0,01 m. Bij de interpolatie is gebruik gemaakt van dezelfde methodiek als bij de volumebepaling (zie "Techniek IA3c. Oliesonde").

De ondergrens voor de Hydrocarbon Probe is vastgesteld op 130 mV. Voor normale benzine komt dit neer op een detectielimiet van 130 mg/kg.ds. De hoogst gedetecteerde waarde van 360 mV is gelijkgesteld aan de door GMD genoemde maximaal aanwezige concentratie van 1.400 mg/kg.ds (in geval van normale benzine). Hiertussen is een lineair verloop aangenomen.

### **Fuel Fluorescence Detection-conus (Joustra Geomet BV; getest voor locaties E en F)**

Bij het opstellen van de correctiemethodiek voor deze oliesonde is het volledige rapport van Geomet (nr. MA - 04518) gebruikt.

De meetresultaten van de Fuel Fluorescence Detection-conus hebben in het algemeen de volgende kenmerken:

- gemeten interval in de diepte is 0,001 m;
- het signaal varieert van ongeveer 0 mV tot > 6400 mV. De hoogte van de achtergrondsignalen is voor de FFD nog niet precies bekend, maar een voorlopige indicatie is 200 mV voor zand, terwijl het achtergrondsignaal in geval van veen kan oplopen tot 800 mV;
- van de sonderingen met de FFD is, naast de fluorescentie, ook de conusweerstand en kleef geregistreerd. Deze getallen geven informatie over de bodemopbouw, wat het mogelijk maakt om de metingen nauwkeurig te corrigeren voor het achtergrondsignaal.

In deze fase is de correctie vanwege het ontbreken van de juiste achtergrondsignalen nog niet toegepast. Bij de onderzochte locatie is de bodemopbouw echter vrij complex, waardoor de invloed van het achterwege laten van de correctie op absolute volume en vrachtbepalingen niet te verwaarlozen zullen zijn. De achtergrondcorrectie zal daarom in een later stadium nog wel worden toegepast. Hierbij worden de gemeten conusweerstand en kleef gebruikt.

De grens retentie- en retardatiezone is door Geomet op 200 mV gesteld. Voor de driedimensionale verwerking zijn de metingen per boring gemiddeld tot een interval van 0,05 m. De interpolatiemethodiek is dezelfde als gebruikt is als bij de bepaling van het volume (zie "Techniek IA3c. Oliesonde").

De ondergrens voor de FFD is vastgesteld op 200 mV. Geomet geeft een aantal grenswaarden bij een klasse-indeling, zoals is weergegeven in figuur A4. Volgens deze indeling zijn alle milliVolts-waarden uit een klasse gelijkgesteld aan de bijbehorende gegeven concentratie.

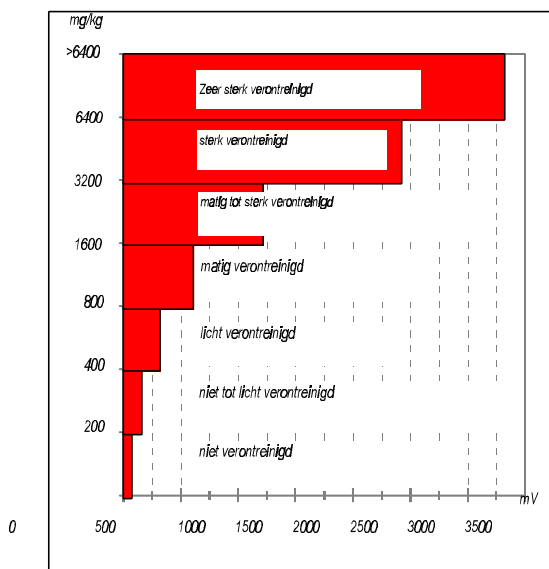


Fig. A4. Relatie tussen mV-waarden en het oliegehalte in mg/kg.ds.

#### Techniek IIA3j. Aardmethodiek

#### Vergelijking met bekend olie-GC

Door de samenstelling en oplosbaarheid van een onbekende verontreiniging te vergelijken met het GC van een bekende olie, bijvoorbeeld benzine, kan de soort olie worden vastgesteld. Ter illustratie is in figuur A3 een soortgelijk beeld weergegeven van een eurobenzine. Het valt op dat in het GC van de aardbepaling (zie fig. A2) geen componenten voorkomen met een retentietijd kleiner dan acht. In het GC van de benzine (zie fig. A3) bevinden zich daar wel componenten. Componenten met een retentietijd kleiner dan acht zijn erg vluchtig, waardoor deze in grondmonsters bijna of geheel niet voorkomen. Uit de vergelijking tussen beide GC's is op te maken dat de olieverontreiniging waarschijnlijk een benzine betreft.

Bij de oplosbaarheid in de waterfase zijn grote verschillen te zien. Dit komt niet door het verschil in componenten, maar doordat bij de aardbepaling de waterfase nog niet in evenwicht was met de oliefase. Dit kan worden nagegaan door van bekende componenten de retentietijd en de oplosbaarheid in de afbeelding op te zoeken en te controleren.

#### A4 Protocol IIB: Kwantificeren van de mate van anaërobie

##### A4.1 Methodiek IIB1 - Uitwerking van een meetnet tot een boorplan

In een gebied van 7 × 7 m worden 9 steekbusmonsters uit de anaërobe laag genomen. De vaststelling van de oppervlakte van dit gebied is gebaseerd op het gebied dat door een persluchtinjectielans van zuurstof wordt voorzien uitgaande van een invloedsstraal van circa 4 m.

#### A4.2 *Methodiek IIB2 - Uitvoeren van veldwerk*

De anaërobe bodemlaag wordt gedetecteerd met de zuurstofreferentieboringen ("Techniek IB2d. Zuurstofelektrode"). Van de negen steekbusmonsters is een mengmonster samengesteld. De individuele monsters en het mengmonster zijn alle geanalyseerd op CZV,  $Fe^{2+}$ , minerale olie en TOC. Van de duploset is alleen het mengmonster op deze parameters geanalyseerd. Om de monsters anaëroob te houden, zijn deze direct geconserveerd in stikstof.

Voor een nadere onderbouwing van het aantal te nemen deelmonsters voor middeling wordt verwezen naar "Zonering deelrapport fase 1.1, bijlage 5: Reducerend vermogen".

Omdat zowel het benodigde aantal monsters voor een mengmonster als de invloed van de wijze van monsterneming zijn onderzocht, zijn monsters genomen uit morfologisch verschillende bodemlagen met de volgende kenmerken:

- ijzerrijk/olierijk (locatie B);
- ijzerrijk/olie-arm (locatie E en F);
- ijzerarm/olierijk (locatie D);
- ijzerarm/olie-arm (locatie F);
- willekeurig (locatie A).

#### A4.3 *Methodiek IIB3 - Interpretatie van gegevens*

Het gemeten CZV is gecorreleerd aan het organische stofgehalte. Er blijken géén relaties aanwezig te zijn tussen het CZV en de gehalten aan tweewaardig ijzer en minerale olie, in tegenstelling tot wat werd verwacht in fase 1.1. De relatie tussen het CZV en het gehalte aan organische stof is weergegeven in figuur A5, links. Als in deze relatie ook de bijdrage van minerale olie aan de "organische stof" wordt verrekend, verbetert de significantie van de relatie. Dit is weergegeven in figuur A5, rechts.

Fig. A5. Relatie tussen het CZV en het organische stofgehalte.

Dat het CZV voornamelijk bepaald blijkt door het organische stofgehalte en niet door het tweewaardig ijzergehalte of minerale olie, wordt verklaard door de overeenkomst tussen de CZV-bepaling met bichromaat en de organische stofbepaling volgens Kurmies (ook met bichromaat). Dit veroorzaakt de hoge correlatie tussen het CZV en het organische stofgehalte.

De afwezigheid van een relatie tussen het gemeten CZV en het gemeten gehalte aan tweewaardig ijzer hoeft overigens niet per definitie te betekenen dat er geen verband tussen beide parameters bestaat. Eerst moet worden aangetoond of:

- het CZV een goede maat is voor het reducerend vermogen;
- de gekozen analysemethode voor de bepaling van het gehalte aan tweewaardig ijzer dit gehalte ook daadwerkelijk bepaalt.

**Representativiteit van een mengmonster voor het gemiddeld reducerend vermogen**

Op welke wijze een voldoende representatief monster van het betreffende bodemgedeelte moet worden genomen, wordt bepaald door:

- heterogeniteit van de te bemonsteren bodemlaag op monsternameniveau;
- heterogeniteit van het monster zelf;
- de wijze van monsterneming (mag niet van invloed zijn op de te bepalen parameter (het CZV)).

De mate van heterogeniteit wordt weergegeven met behulp van de variatiecoëfficiënt (VC). De VC op de schaal van monsterneming is vastgesteld in vijf morfologisch verschillende lagen. Aan de hand van deze gegevens is het aantal steken bepaald, waaruit het gemiddelde moet worden bepaald volgens het protocol in bijlage 5 van deelrapport 1.1. Het minimaal vereiste aantal deelmonsters kan worden afgelezen uit figuur A6, als het kleinste aantal waarbij de gebogen lijn onder de lijn van het 60 %-niveau ligt. Volgens dit protocol is eerder bepaald dat bij een variatiecoëfficiënt van 70 % negen steken vereist zijn.

Fig. A6. Minimaal vereiste aantal deelmonsters voor een representatief mengmonster.

BIJLAGE B

**LOCATIE A**

B1 **Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden**





B2 **Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden**



**B3 Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden**



BIJLAGE C

**LOCATIE C**

C1 **Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden**



C2 **Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden**





C3 **Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden**



C4 **Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden**



BIJLAGE D

**LOCATIE D**

D1 **Zuurstof, grens aëroob/anaëroob en dwarsdoorsneden**



D2 **Redox, grens sterke redoxafname en dwarsdoorsneden**





D3 **Fieldkit, grens retentiezone en dwarsdoorsneden**



BIJLAGE E  
LOCATIE E EN F

E1 **Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden (locatie E)**



E2 **Oliesonde, grens retentiezone en dwarsdoorsneden (locatie F)**



BIJLAGE F

**STOFEIGENSCHAPPEN VAN OLIECOMPONENTEN**









BIJLAGE G

**RERENTIETIJDEN VAN OLIECOMPONENTEN**



## BIJLAGE H

### ONTWERP VAN DE KOLOM VOOR HET UITSPOEL- EN UITDAMPEXPERIMENT

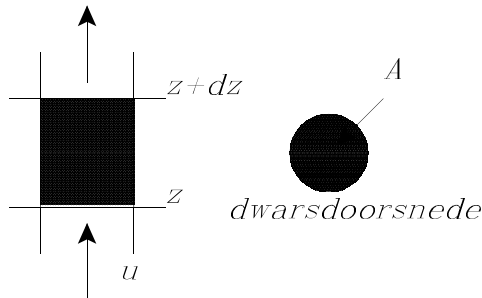
#### H1 Inleiding

In deze bijlage worden alle vergelijkingen uitgewerkt waarmee de dimensies van de kolom, zoals die gebruikt is in de experimenten, kunnen worden bepaald. In H2 worden de massabalansen behandeld die het massatransport in de kolom beschrijven. In H3 worden aan de hand van een vrijheidsgradenanalyse alle vergelijkingen, waarmee de kolom modelmatig wordt beschreven, geïntroduceerd. Daar er zowel een kolom moet worden ontwikkeld voor gas-vloeistofcontact en vloeistof-vloeistofcontact is deze paragraaf onderverdeeld in twee subparagrafen. In H4 worden vervolgens de vrijheidsgradenanalyses besproken die worden gemaakt bij de berekeningen. Ten slotte worden in H5 de dimensies van beide kolommen behandeld.

#### H2 Massabalansen

Het ontwerp van de kolom wordt gebaseerd op modelberekeningen. Dit model wordt ontwikkeld op basis van de massabalansen voor de verschillende fasen. De massafluxen tussen de fasen worden hierbij gebaseerd op een zogenoemd eerste orde weerstandsmodel dat volgt uit het filmmodel. Dit is een model dat de massatransport/stofoverdracht tussen twee fasen beschrijft. Voor het opstellen van de balansen wordt gebruik gemaakt van een differentieel volume-element van de kolom, zoals is weergegeven in figuur H1.

F i  
g .  
H  
1 .  
D i  
f f e  
r e  
n t i  
e e  
l  
v o  
l u  
m  
e -  
e l  
e



ment van de kolom.

##### H2.1 Gas-vloeistofkolom

Aan de hand van figuur H1, onder aanname van propstroming (geen axiale dispersie) in de gasfase en dat drukverschillen verwaarloosbaar zijn, kan voor de gasfase de volgende massabalans worden opgesteld.

$$\varepsilon_g A dz \frac{\partial C_g}{\partial t} = C_g \phi|_z - C_g \phi|_{z+dz} + J a A dz$$

(H1)

$$\phi = \varepsilon_g A u$$

waarin:

- $g_g$  is de gas hold-up in  $\text{m}^3 \text{ gas}/\text{m}^3 \text{ vloeistof}$ ;
- $A$  is het doorstroomde oppervlak in  $\text{m}^2$ ;
- $C_g$  is de concentratie in de gasfase in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- $N$  is het gasdebiet in  $\text{m}^3/\text{s}$ ;
- $J$  is de massaflux in  $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ;
- $a$  is het specifiek contactoppervlak in  $\text{m}^2 \text{ gas}/\text{m}^3 \text{ vloeistof}$ ;
- $z$  is de coördinaat in de stromingsrichting in  $\text{m}$ ;
- $u$  is de stromingssnelheid van gas in  $\text{m}/\text{s}$ .

Verder wordt ervan uitgegaan dat de vloeistoffase ideaal gemengd is en tijdens het proces niet verandert van samenstelling. Hierdoor is er geen balans over de vloeistoffase nodig. De massaflex tussen de gasfase en de vloeistoffase ziet er als volgt uit:

$$J = k_g(C_{sg} - C_g) \quad (\text{H2})$$

waarin:

$C_{sg}$  is de oplosbaarheid in de gasfase in  $\text{kg/m}^3$ ;  
 $k_g$  is de stofoverdrachtscoëfficiënt in  $\text{m/s}$ .

Uitwerking van formule (H1) en substitutie van formule (H2) hierin levert de differentiële massabalans voor de gasfase:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = k_g \frac{a}{\epsilon_g} (C_s - C_g) - u_g \frac{\partial C_g}{\partial x} \quad (\text{H3})$$

met de volgende rand- en beginvoorwaarden:

$$x = 0 \quad C_g = 0$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = 0 \quad (\text{H4})$$

Hierbij wordt ervan uitgegaan dat de gasfase eenmaal door de kolom wordt gevoerd, waardoor de concentratie in de gasfase alleen plaatsafhankelijk is in de kolom.

De belangrijkste parameters in formule (H3) zijn de stofoverdrachtscoëfficiënt  $k_g$  en de stijgsnelheid van de gasbellen. De stofoverdracht in de bellenkolom zal worden beschreven met behulp van het kental van Sherwood. Dit is een dimensieloos kental waarmee de orde van grootte van de stofoverdracht kan worden afgeschat. De stijgsnelheid van de bellen is mede afhankelijk van de grootte van de bellen. Daar de grootte van de bellen op vele parameters invloed heeft, zal hieraan in 3.1 aandacht worden besteed.

## H2.2 Vloeistof-vloeistofkolom

De differentiële massabalans voor de vloeistoffase, waarvan wordt aangenomen dat die ideaal gemengd is, ziet er als volgt uit:

$$(1 - \epsilon_d)Adz \frac{\partial C_l}{\partial t} = JaAdz \quad (\text{H5})$$

waarin:

$C_l$  is de concentratie in de vloeistoffase in  $\text{kg/m}^3$ ;  
 $g_d$  is de hold-up van de vloeistofdruppels in  $\text{m}^3$  druppels/ $\text{m}^3$  vloeistof.

Voor de massaflux  $J$  geldt:

$$J = k_1(C_{sl} - C_1) \quad (\text{H6})$$

waarin:

$C_{sl}$  is de oplosbaarheid in water in  $\text{kg/m}^3$ .

Uitwerking van formule (H5) en substitutie van formule (H6) hierin levert de partiële differentiaalvergelijking van de vloeistoffase:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{k_1 a}{1 - \epsilon_d} (C_{sl} - C_1) \quad (\text{H7})$$

met als beginvoorwaarde:

$$t = 0 \quad C_1 = 0 \quad (\text{H8})$$

De analytische oplossing van formule (H7) is:

$$t_{\text{verzadiging}} = - \frac{(1 - \epsilon_d) \ln(1 - X)}{ka} \quad (\text{H9})$$
$$X = \frac{C_1}{C_{sl}}$$

De samenstelling van de tweede vloeistoffase, de opstijgende druppels, wordt constant verondersteld tijdens het proces. Dit omdat de oplosbaarheid van deze fase in water, ten opzichte van het totale volume van deze fase, laag is. Hierdoor verandert deze fase nauwelijks van samenstelling tijdens het experiment. Over deze fase wordt daarom géén balans opgesteld. Als in het vervolg over de vloeistoffase wordt gesproken, betreft dit dus niet de druppels.

De druppels hebben invloed op de contacttijd, contactoppervlak en de stofoverdracht. Hierom zal in H3 aandacht worden besteed aan de grootte van de vloeistofdruppels.

### H3 Gasbellen en vloeistofdruppels

De grootte van zowel de gasbellen als de vloeistofdruppels heeft invloed op bijna alle parameters in de kolom. Enkele parameters, die direct dan wel indirect door de grootte van de bel dan wel de druppel worden beïnvloed, zijn de stijgsnelheid, de hold-up, het contactoppervlak en de stofoverdracht. Daar er echter een verschil bestaat tussen vloeistofdruppels en gasbellen zullen beide apart worden besproken. Eerst wordt in H3.1 de gasbel besproken en vervolgens in H3.2 de vloeistofdruppel.

#### H3.1 Gasbellen

De beldiameter en de gas hold-up zijn twee belangrijke factoren bij het beschikbare stoftransportoppervlak. De kwaliteit en de structuur van het oppervlak bepalen mede het stoftransport. Bellen met een kleine diameter en een star oppervlak zorgen voor een kleine stofoverdracht. Bellen met een grote diameter en een veranderend oppervlak halen een grotere stofoverdracht. De stijgsnelheid en de verblijftijd zijn beide functies van de belgrootte. De grootte van de bellen is meestal sterk verschillend. Hierdoor ontstaat er een grote verblijftijdspreiding.



De beldiameter is van groot belang voor de werking van de kolom. Calderbank [Deckwer, 1992] heeft een aantal relaties opgesteld voor de Sauterdiameter van de bel die gebaseerd is op de Kolmogoroff's isotropische turbulentiethoorie. De Sauterdiameter is de karakteristieke afmeting voor de bellen die wordt gebruikt in andere vergelijkingen. De relaties hebben alle de volgende vorm:

$$d_s = C \frac{\sigma^{0,6}}{\left(\frac{P}{V_D}\right)^{0,4} \rho_L^{0,2}} \varepsilon_G^n \left(\frac{\eta_G}{\eta_L}\right)^{0,25} \quad (\text{H10})$$

waarin:

$P/V_D$  is de energiedissipatie per volume eenheid.

De constante  $C$  en de exponent  $n$  zijn afhankelijk van de verdeler en de vloeistof.

De beldiameter is slechts in beperkte mate afhankelijk van de gassnelheid als de verdeler uit geperforeerde pijpen of een gesinterde plaat bestaat. Akita en Yoshida [Deckwer, 1992] gebruikten een fotografische methode om de verdeling in belgrootte te bepalen in verschillende systemen. Het gas werd door eenvoudige openingen of geperforeerde platen gevoerd. De volgende relatie werd door hun gevonden:

$$\frac{d_s}{d_R} = 26 \left(\frac{d_R^2 g \rho_L}{\sigma}\right)^{-0,5} \left(\frac{g d_R^3}{v_L^2}\right)^{-0,12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{g d_R}}\right)^{-0,12} \quad (\text{H11})$$

Deze is geldig voor bellen met een diameter tot 30 cm en een gassnelheid tot 7 cm/s. Normaal gesproken is  $d_s$  onafhankelijk van  $d_R$  als  $d_R \geq 15$  cm. De relatie van Akita en Yoshida impliceert geen relatie tussen de beldiameter op de as van de kolom en de gasverdeler. De beldiameter wordt bepaald door het coalesceren en uit elkaar vallen van bellen. De relatie kan in de regel alleen worden gebruikt voor systemen waaraan gemeten is (water, glycol, methanol, carbon tetrachloride) en waarbij de voeding van gas door middel van enkele gaten of pijpen plaatsheeft. De beldiameter in vloeistoffen, zoals koolwaterstoffen, wordt niet door deze vergelijking beschreven.

Uit het voorgaande is duidelijk geworden dat er geen relatie bestaat voor de beldiameter. De beldiameter is afhankelijk van het specifieke systeem en vooral van het coalesceren van bellen. In hoog viskeuze vloeistoffen is de kans op coalesceren erg groot. De spreiding in de beldiameter is dan ook moeilijk te voorspellen daar de diameter van de grote bellen moeilijk te bepalen is.

In de praktijk worden meestal bellenkolommen onder druk bedreven. Kölbel et al. [Deckwer, 1992] hebben de invloed van de druk op een water-luchtsysteem onderzocht en hebben geen effect van de druk op de beldiameter gevonden tot een druk van 16 bar.

De stijgsnelheid van de bellen heeft ook invloed op de circulatiesnelheden en zal hier kort worden besproken. De gemiddelde stijgsnelheid van een zwerm bellen is een functie van de gassnelheid:

$$u_B^* = \frac{u_G}{\varepsilon_G} \quad (\text{H12})$$

Onder homogene stromingscondities kan de stijgsnelheid variëren van 3 tot 22 cm/s. Het blijkt dat  $u_b$  eerst afneemt bij toenemende gassnelheid en vervolgens toeneemt tot stijgsnelheden van 2 m/s.

De stijgsnelheid neemt voor kleinere bellen met  $d_b$  toe ( $d_b < 0,15$  cm). De formule van Allen [Deckwer, 1992] wordt hiervoor aangeraden:

$$u_t = \frac{1}{4} \left( \frac{6\rho_L g}{\pi \eta_L} \right)^{1/3} V_B^{1/3} \quad (\text{H13})$$

De individuele stijgsnelheid van bellen met een grotere diameter gaat door een minimum bij  $d_b = 0,7$  cm in laag viskeuze media. De stijgsnelheid in dit regime ( $0,2 \# d_b \# 8$  cm) voor bellen in water en andere laag viskeuze vloeistoffen wordt beschreven met Mendelson [Deckwer, 1992]:

$$u_t = \sqrt{\frac{2\sigma}{d_B \rho} + 0,5 d_B g} \quad (\text{H14})$$

Deze vergelijking lijkt de meest geschikte voor de kolom die hier moet worden gemodelleerd en gedimensioneerd. De berekeningen in H5 zullen aantonen dat de bellen voldoen aan de randvoorwaarde.

### H3.2 Vloeistofdruppels

De vloeistofdruppels hebben net als de gasbellen een grote invloed op de andere parameters in de kolom. Hierbij is vooral de grootte van de druppels van belang. Voor de beschrijving van de vloeistof-vloeistofextractiekolom is gebruik gemaakt van "Liquid extraction" van Treybal [Treybal, 1963]. Eén van de belangrijkste parameters, de druppeldiameter, kan als volgt worden bepaald:

$$v_p + 9,68 \cdot 10^{-10} \frac{v_p^{2/3} \rho_D V_0^2}{\Delta \rho} = 4,92 \cdot 10^{-9} \frac{\sigma d_0}{\Delta \rho} + 4,95 \cdot 10^{-9} \frac{\sigma d_0}{\Delta \rho} \quad (\text{H15})$$

waarin:

- $v_p$  is de volume van de druppel in  $\text{ft}^3$ ;
- $\rho_D$  is de dichtheid van de druppels in  $\text{lb}/\text{ft}^3$ ;
- $V_0$  is de snelheid door de opening van de verdeelplaat in  $\text{ft}/\text{hr}$ ;
- $F$  is de oppervlaktespanning van de druppel in de vloeistof in  $\text{lb}/\text{ft}^2$ ;
- $d_0$  is de grootte van de opening in de verdeelplaat in  $\text{ft}$ ;
- $\mu_c$  is de viscositeit van de continue vloeistoffase in  $\text{lb}/\text{ft hr}$ .

Een nadeel van het gebruik van formule (H15) is dat door middel van iteratie het volume van de druppel moet worden berekend, waaruit vervolgens de diameter van de druppel volgt.

Een andere belangrijke parameter is de terminale stijgsnelheid van de druppels. Deze kan niet direct worden berekend. Drie vergelijkingen beschrijven de terminale stijgsnelheid. Welke moet worden gebruikt, hangt af van het kental voor Reynolds, de zogenoemde overgangsgrootte van de druppel  $d_{pt}$  en de met formule (H15) berekende druppelgrootte  $d_p$ . Het kental van Reynolds zegt iets over het stromingsregime in de kolom.

Als het kental van Reynolds klein is ( $Re < 1$ ), kan met behulp van een vergelijking van Stokes-Navier de terminale stijgsnelheid worden berekend:

$$v_t = \frac{\Delta \rho g d_p^2}{18 \mu_c} \frac{(1 + \mu_D / \mu_c)}{(2/3 + \mu_D / \mu_c)} \quad (\text{H16})$$

waarin:

- $v_t$  is de terminale stijgsnelheid in ft/hr;
- $g$  is de gravitatieconstante in ft/hr<sup>2</sup>;
- $\mu_D$  is de viscositeit van de druppels in lb/ft hr.

Voor  $Re > 1$ :

$$d_p > d_{pt} \quad v_t = \frac{17,6 \Delta \rho^{0,28} \mu_c^{0,10} \sigma^{0,18}}{\rho_c^{0,55}} \quad (\text{H17})$$

$$d_p < d_{pt} \quad v_t = \frac{38,3 \Delta \rho^{0,58} d_p^{0,70}}{\rho_c \mu_c^{0,11}} \quad (\text{H18})$$

waarin:

- $d_p$  is de diameter van de druppel in cm;
- $d_{pt}$  is de diameter van de overgangsdruuppel in cm;
- $v_t$  is de terminale stijgsnelheid in cm/s;
- $D$  is de dichtheid in g/cm<sub>3</sub>;
- $\mu$  is de viscositeit in g/cm s;
- $F$  is de oppervlaktespanning van de druppel in de vloeistof in dyne/cm.

De formules waarmee  $d_{pt}$  wordt berekend, worden in H4.2 gegeven bij de vrijheidsgradenanalyse van de vloeistof-vloeistofkolom.

#### H4 Vrijheidsgradenanalyse

Een procesbeschrijving bestaat uit  $m$  vergelijkingen en  $n$  variabelen. Dit betekent dat er  $v = n - m$  vrijheidsgraden zijn. De vergelijkingen worden doorzichtiger als een vrijheidsgradenanalyse wordt uitgevoerd. Daarvoor worden hierna eerst alle benodigde vergelijkingen, voor de modellering van de kolom, op een rijtje gezet. Het betreft in H4.1 de vrijheidsgradenanalyse van de vergelijkingen voor de gas-vloeistofkolom. In H4.2 komt de vrijheidsgradenanalyse van de vloeistof-vloeistofkolom aan bod.

##### H4.1 Vrijheidsgradenanalyse van de gas-vloeistofkolom

De procesbeschrijving voor de gas-vloeistofkolom bestaat uit 12 vergelijkingen met 16 variabelen:

$$Re_0 = \frac{d_0 u_0}{\nu_g} \quad (\text{H19})$$

$$d_s = 0,32 Re_0^{0,425} \left( \frac{\sigma d_0^2}{(\rho_l - \rho_g) g} \right)^{0,25} \quad (\text{H20})$$

$$u = \sqrt{\frac{2\sigma d_s}{d_s \rho_l} + 0,5 d_s g} \quad (\text{H21})$$

$$Re = \frac{d_s u}{\nu_g} \quad (\text{H22})$$

$$Sc = \frac{\nu_g}{D} \quad (\text{H23})$$

$$Sh = 2 + Re^{0,5} Sc^{1/3} \quad (\text{H24})$$

$$Sh = \frac{k d_s}{D} \quad (\text{H25})$$

$$\varepsilon_g = 0,728 u_g - 0,485 u_g^2 + 0,0975 u_g^3 \quad (\text{H26})$$

$$a = \frac{13.650 u_g^* - 9.094 u_g^{*2} + 1.828 u_g^{*3}}{Re_0^{0,425} \frac{\gamma d_0^2}{\Delta \rho g}^{1/4}} \quad (\text{H27})$$

$$X_{\text{verzadiging}} = -u_g \varepsilon_g \frac{\ln(1 - X)}{ka} \quad (\text{H28})$$

$$V_{\text{kolom}} = \pi R_k^2 H_k \quad (\text{H29})$$

$$V_g = \varepsilon_g V_{\text{kolom}} \quad (\text{H30})$$

### Variabelen

$Re_0$	kental van Reynolds voor de gasverdeler	-
$d_0$	diameter van de opening in de gasverdeler	m
$u_0$	instroomsnelheid van het gas	m/s
$d_s$	Sauterdiameter van de gasbellen	m
$u$	stijgsnelheid van de bellen	m/s
$Re$	kental van Reynolds voor de gasbellen in de kolom	-
$Sc$	kental van Schmidt in de kolom	-
$Sh$	kental van Sherwood	-
$k$	stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
$g$	gas hold-up in de kolom	-
$a$	specifiek contactoppervlak	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$V_k$	volume van de kolom	m <sup>3</sup>
$R_k$	straal van de kolom	m

$V_g$	volume van de gasfase	$m^3$
$x$	plaats in de kolom waarop de verzadiging wordt bereikt	$m$
$X$	fractie van de verzadiging	-

### Constanten

$F$	oppervlaktespanning	$N/m$
$D_l$	dichtheid van vloeistof	$kg/m^3$
$D_g$	dichtheid van gas	$kg/m^3$
$\mu_l$	viscositeit van vloeistof	$m^2/s$
$\mu_g$	viscositeit van gas	$m^2/s$
$g$	gravitatieconstante	$m/s^2$
$D$	diffusiecoëfficiënt	$m^2/s$

Er blijven vier vrijheidsgraden over. De volgende variabelen zijn gekozen:  $d_0$ ,  $u_0$ ,  $R_k$  en  $X$ . Dit zijn de vier ontwerpvariabelen. De vier variabelen zijn parameters die aan het systeem kunnen worden opgelegd. Aan sommige variabelen en vergelijkingen zijn randvoorwaarden verbonden. Deze randvoorwaarden kunnen worden onderverdeeld in geldigheidsgebieden van vergelijkingen en randvoorwaarden die aan het ontwerp worden gesteld.

#### H4.2 Vrijheidsgradenanalyse van de vloeistof-vloeistofkolom

De procesbeschrijving van de vloeistof-vloeistofkolom bestaat uit 12 vergelijkingen met 22 variabelen:

$$V_0 = \frac{Q}{n0,25\pi d_0^2} \quad (H31)$$

$$v_p + 9,68 \cdot 10^{-10} \frac{v_p^{2/3} \rho_D V_0^2}{\Delta \rho} = 4,92 \cdot 10^{-9} \frac{\sigma d_0}{\Delta \rho} + 4,95 \cdot 10^{-4} \frac{d_0^{1,1}}{\Delta \rho} \quad (H32)$$

$$d_p = \left( \frac{6 v_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (H33)$$

$$P = \frac{\rho_C^2 \sigma^3}{g \mu_C^4 \Delta \rho} \quad (H34)$$

$$d_{pt} = 7,25 \sqrt{\frac{\sigma}{g \Delta \rho P^{0,15}}} \quad (H35)$$

$$d_p > d_{pt} \quad v_t = \frac{17,6 \Delta \rho^{0,28} \mu_C^{0,10} \sigma^{0,18}}{\rho_C^{0,55}} \quad (H36)$$

$$d_p < d_{pt} \quad v_t = \frac{38,3 \Delta \rho^{0,58} d_p^{0,70}}{\rho_C \mu_C^{0,11}} \quad (H37)$$

$$\frac{V_D}{V_C} = 2 \quad (\text{H38})$$

$$V_{CF} = \frac{10000 \Delta \rho^{0,28}}{\left[ 0,483 \mu_c \rho_c^{0,5} + d_p^{0,056} \rho_D^{0,5} \sqrt{V_D/V_C} \right]^2} \quad (\text{H39})$$

$$V_s = \frac{V_D}{\phi_D} - \frac{V_C}{1 - \phi_D} \quad (\text{H40})$$

$$V_{\text{benzine}} = \phi_D 0,25 \pi d_k^2 + \frac{1}{12} \pi d_k^2 H_k + 0,25 \pi d_s^2 L_s \quad (\text{H41})$$

Met behulp van figuur H2 en formule (H38) kunnen  $N_D$  en  $V_s$  simultaan worden opgelost. Zenz [Treyball, 1963] heeft echter dit diagram opgesteld voor gefluidiseerde deeltjes, maar blijkt ook toepasbaar voor vloeistofdruppels. Hiervoor moet de snelheid  $V_s$  echter wel worden omgerekend. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de terminale stijgsnelheid van de druppels.

Uit figuur H2 volgt de verschillsnelheid tussen druppels en continue vloeistoffase (hold-up is nul). Deze is gelijk aan de terminale stijgsnelheid van de druppels als de hold-up nul is. Deze terminale stijgsnelheid is ook al berekend met formule (H35) en (H36). Door deze twee snelheden op elkaar te delen, wordt de omrekeningsfactor gevonden. Deze factor maakt het mogelijk om de verschillsnelheid uit figuur H2 om te rekenen naar een verschillsnelheid voor vloeistofdruppels.

Deze omrekeningsfactor is systeemafhankelijk. Als het systeem wijzigt, moet deze factor opnieuw worden berekend.

Met behulp van de hold-up wordt vervolgens het specifieke contactoppervlak berekend:

$$a = \frac{6\phi_D}{d_p} \quad (\text{H42})$$

De stofoverdrachtscoëfficiënt  $k_c$  kan als volgt worden berekend:

$$k_c = 0,725 \left( \frac{d_p V_s \rho_c}{\mu_c} \right)^{-0,43} \left( \frac{\mu_c}{\rho_c D_c} \right)^{-0,58} V_s (1 - \phi_D) \quad (\text{H43})$$

Met bovenstaande formules kan vervolgens de tijd tot een fractie  $X$  ( $X$  tussen 0 en 1) van de verzadigde waarde worden berekend:

$$t = -(1 - \varepsilon_d) \frac{\ln(1 - X)}{ka} \quad (\text{H44})$$

Fig. H2. Zenz's correlatie voor gefluidiseerde deeltjes.

**Variabelen**

$V_0$	snelheid in de verdeler	ft/hr
$Q$	debiet pomp	ft <sup>3</sup> /hr
$n$	aantal gaten in de verdeler	-
$d_0$	grootte van de gaten	ft
$v_p$	volume van de druppel	ft <sup>3</sup>
$d_p$	diameter van de druppel	ft
$P$	definitie in vergelijking (H34)	-
$d_{pt}$	diameter van de overgangsdruppel	ft
$v_t$	terminale stijgsnelheid van de druppel	ft/hr

$V_s$	verschilsnelheid, druppels continue fase	ft/hr
$V_D$	snelheid van de druppels	ft/hr
$V_C$	snelheid van de continue fase	ft/hr
$V_{CF}$	snelheid van de continue fase bij flooding	ft/hr
$N_D$	hold-up van de druppel	-
$a$	specifiek contactoppervlak per vloeistofvolume	ft <sup>2</sup> /ft <sup>3</sup>
$k_C$	stofoverdrachtscoëfficiënt	ft/hr
$X$	fractie van de verzadigde waarde	-
$H_k$	hoogte van de kolom	ft
$D_k$	diameter van de kolom	ft
$L_s$	lengte van de slang	ft
$d_s$	diameter van de slang	ft
$V_b$	totale volume van de benzinefase	ft <sup>3</sup>

### Constanten

$D_C$	dichtheid van de continue fase	lbm/ft <sup>3</sup>
$D_D$	dichtheid van de druppels	lbm/ft <sup>3</sup>
$F$	oppervlaktespanning van de druppels in het water	lbm/hr <sup>2</sup>
$\mu_C$	viscositeit van de waterfase	lb/ft hr
$\mu_D$	viscositeit van de druppels	lb/ft hr
$g$	gravitatieconstante	ft/hr <sup>2</sup>

De procesbeschrijving bestaat uit 22 variabelen en 12 vergelijkingen. Hierdoor blijven er  $22 - 12 = 10$  vrijheidsgraden over. Deze 10 zijn de ontwerpvariabelen. Hier wordt gekozen voor  $Q$ ,  $n$ ,  $d_0$ ,  $X$ ,  $H_k$ ,  $d_k$ ,  $d_s$  en  $L_s$ .

De overige twee vrijheidsgraden zijn niet geheel vrij te kiezen. Het zijn  $V_s$  en  $N_D$ , die volgen uit figuur H2. De acht eerder gekozen ontwerpvariabelen zijn alle parameters die aan het systeem kunnen worden opgelegd. Het debiet  $Q$  wordt ingesteld met de pomp, het aantal openingen  $n$  en de grootte  $d_0$  ervan in de verdeelplaat wordt aan de hand van de berekeningen gekozen, de afmetingen van de kolom en de slang voor de pomp zijn gedeeltelijk gebonden aan standaardmaten. Ten slotte moet  $X$ , de fractie van de verzadigde waarde, nog worden gekozen.

## H5 Procesberekeningen

### H5.1 Gas-vloeistofkolom

De glas-vloeistofexperimenten zijn aan minder randvoorwaarden gebonden dan in H2.1 zijn weergegeven. De twee belangrijkste randvoorwaarden zijn:

1. Het evenwicht tussen lucht en benzine moet binnen een uur zijn bereikt. Het gehele uitdampexperiment moet namelijk binnen een werkdag zijn uit te voeren.
2. De hoeveelheid lucht moet enkele malen ( $> 10$  keer) groter zijn dan de benodigde hoeveelheid lucht ( $\pm 50 \text{ l} \cdot 10^{-6}$ ) voor de analyse.

De eerste eis is van belang, omdat anders de kans op significante lekverliezen te groot is. De tweede eis wordt gesteld om te voorkomen dat de luchtdruk in de kolom sterk verandert tijdens het nemen van een luchtmonster. Hierdoor wordt niet de verzadigde concentraties bij één bar verkregen, maar bij de dan heersende onbekende luchtdruk. De ontwerpvariabelen en de dimensies van de kolom, die uit de berekeningen volgen, staan in tabel H1. In een spreadsheet zijn de uitgevoerde berekeningen opgenomen.



Tabel H1. Ontwerpvariabelen en dimensies van de kolom.

	1	2	3
diameter van de openingen in de verdeler (mm)	1,0	2,0	1,0
instroomsnelheid van gas (m/s)	0,1	0,1	0,01
diameter van de kolom (mm)	60	60	60
fractie van de verzadiging (-)	0,99	0,99	0,99
hoogte van de kolom (m)	43,8	115,9	5,4

Hieruit blijkt dat een lage instroomsnelheid van het gas en de grootte van de openingen in de verdeelplaat een zeer grote invloed hebben op de benodigde lengte van de kolom. Met deze lengte kan het aantal keren rondpompen van het totale gasvolume in de kolom worden omgerekend als er een kleinere kolom is.

De berekeningen zijn alle uitgevoerd met een diffusiecoëfficiënt voor benzine in lucht van  $D = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Daar hoort een stofoverdrachtscoëfficiënt van de orde van grootte van  $k_g \sim 10^{-2} \text{ m/s}$  bij. Dit is een realistische waarde voor stofoverdracht in een lege bellenkolom [Wesselingh en Kleizen, 1992]. Afhankelijk van het systeem kan deze echter ook een factor drie groter of kleiner zijn. Het contactoppervlak in de kolom is klein ( $< 10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Door een pakking in de kolom te gebruiken, kan dit contactoppervlak aanzienlijk worden vergroot ( $> 50 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), waardoor de hoogte van de kolom kan worden teruggebracht tot minder dan 1 meter. Hierdoor en door rond te pompen, kan de kolom die wordt gebruikt voor vloeistof-vloeistofextractie ook worden gebruikt voor de vloeistof-gasextracties.

#### H5.2 Vloeistof-vloeistofkolom

De dimensionering van de vloeistof-vloeistofkolom is aan enkele randvoorwaarden gebonden. Hier worden alleen de belangrijkste voorwaarden genoemd:

1. na de experimenten moet de dispersie van olie in water snel uitscheiden;
2. de hoeveelheid olie, die nodig is, moet beperkt blijven tot 100 à 200 ml;
3. de tijd van opstart tot "evenwicht" tussen de waterfase en de diesel/benzine bedraagt maximaal 1 etmaal.

De omstandigheden waaronder een stabiele dispersie (hiermee wordt bedoeld: een dispersie die pas na enkele dagen uitscheidt) van olie in water ontstaat, zal hier niet worden beschreven. De eerste eis wordt dus niet ondersteund door een kwalitatief criterium. Daar een stabiele dispersie ten alle tijden moet worden voorkomen, moet er kwantitatief iets over de oliedruppels worden gezegd. Hier zal ervan worden uitgegaan dat, wanneer de terminale stijgsnelheid van de druppels ( $v_t > 0,5 \text{ cm/s}$ ) en de druppeldiameter ( $d_p > 1,0 \text{ mm}$ ) groot genoeg zijn, er zich géén stabiele dispersie van olie in water zal vormen.

De tweede eis is gerelateerd aan de maximaal te winnen hoeveelheid olie uit een beperkte hoeveelheid ( $< 10 \text{ kg}$ ) verontreinigd zand en de kosten ervan (zie rapport Zonerings 1.2 onder aardmethodiek). De derde eis heeft te maken met de tijdsduur van het gehele analysetraject, olie uit grond extraheren, opwerken, in evenwicht brengen met water en analyseren. Dit moet allemaal binnen vijf werkdagen mogelijk zijn.

Rekening houdend met deze eisen is de procesberekening van de kolom een aantal malen uitgevoerd. De berekeningen zijn gemaakt in een spreadsheet.

In tabel H2 zijn de ontwerpvariabelen en de daarmee berekende dimensies van de kolom gegeven. Uit tabel H2 volgt dat binnen een behoorlijk werkgebied aan de drie eisen kan worden voldaan.

Tabel H2. Ontwerpvariabelen en dimensies van de vloeistof-vloeistofkolom.

	1	2	3
debiet pomp (m <sup>3</sup> /s)	1A10 <sup>-6</sup>	1A10 <sup>-6</sup>	1A10 <sup>-7</sup>
aantal openingen in de verdeler (-)	4	4	4
grootte van de openingen (mm)	2,5	1,5	1,5
fractie van de verzadiging (-)	0,99	0,99	0,99
hoogte van de kolom (mm)	750	750	750
diameter van de kolom (mm)	60	60	60
lengte van de slang (mm)	150	150	150
diameter van de slang (mm)	6	6	6
terminale stijgsnelheid van de druppels (m/s)	0,14	0,15	0,16
diameter van de druppels (mm)	6,9	5,2	5,5
volume van benzine/diesel in de opstelling (ml)	262	255	254
tijd tot de verzadiging (u)	3,4	2,3	2,5

### H5.3 Conclusies

De afmetingen en berekende parameters van de bellenkolom:

- diameter 60 mm;
- lengte 750 mm;
- diameter van de openingen in de verdeelplaat 1,0 mm;
- beginsnelheid van gas 0,1 m/s.

De tijd tot evenwicht kan worden berekend uit de hoogte van de vloeistoffase in de kolom, de benodigde hoogte en het volumedebiet van de vloeistoffase. De berekening hieronder zal uitgaan van de omstandigheden, zoals die tijdens het experiment waren. Dat wil zeggen: gasdebiet 50 l/u, gassnelheid 1,1 m/s, hoogte van het vloeistofniveau 0,21 m. Volgens de modelberekeningen hoort hier een vloeistofhoogte bij van 173 m. De werkelijke hoogte was 0,21 m. Dat wil zeggen dat ongeveer  $173/0,21 = 824$  keer het gehele luchtvolume van 2,5 liter moet worden rondgepompt. Het pompdebiet is 50 l/u, waarmee kan worden uitgerekend dat ongeveer  $824 \cdot 2,5/50 = 41$  uur moet worden rondgepompt voordat het evenwicht is bereikt. In de kolom is echter gebruik gemaakt van een pakking, waardoor het contactoppervlak tussen benzine en lucht aanzienlijk wordt vergroot. Uit het experiment volgt dan dat na ongeveer 45 minuten al evenwicht is bereikt.

De afmetingen en berekende parameters van de vloeistof-vloeistofkolom:

- diameter 60 mm;
- lengte 750 mm;
- diameter van de openingen in de verdeelplaat 1,5 mm;
- debiet olie 1A10<sup>-6</sup> of 1A10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s, afhankelijk van debiet beschikbare pomp.

De tijd tot evenwicht is ongeveer 4,5 uur. De experimenteel bepaalde tijd tot evenwicht bedraagt ongeveer 6 uur. Hierbij moet worden opgemerkt dat er geen metingen zijn verricht tussen de 3 en 6 uur. In de tussenliggende tijd wordt evenwicht bereikt.

Een schets met de afmetingen van de kolom is weergegeven in figuur H3.

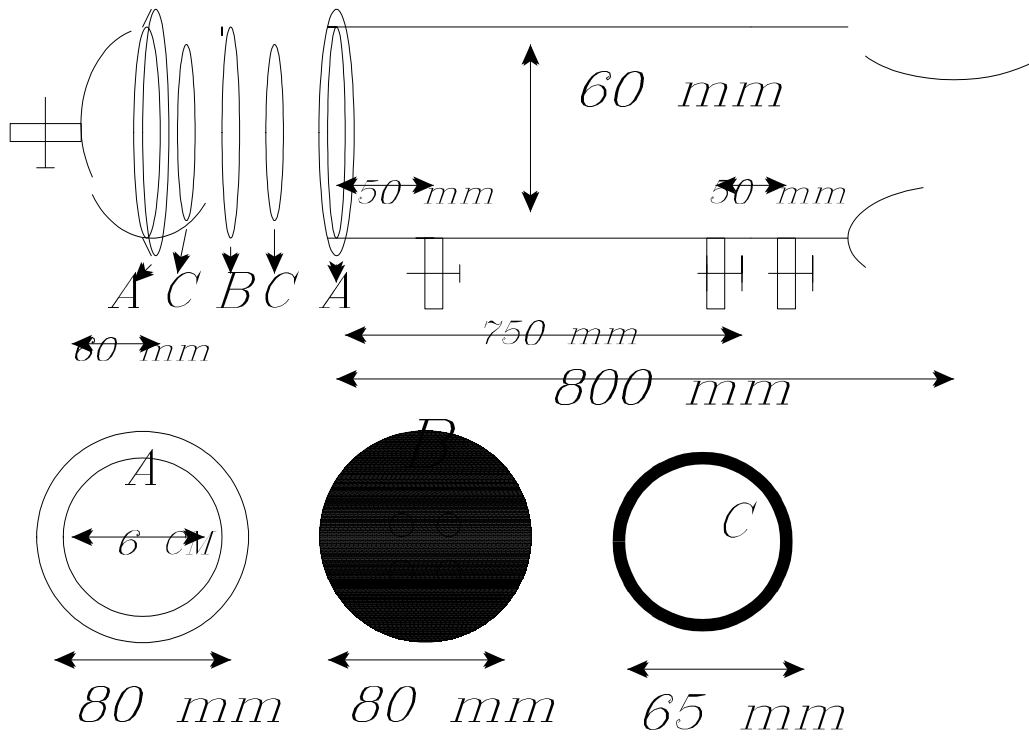


Fig. H3. Schets van de kolom.

BIJLAGE I

**WIJZE VAN UITWERKEN VAN HET UITSPOELEXPERIMENT**



BIJLAGE J

**WIJZE VAN UITWERKEN VAN HET UITDAMPEXPERIMENT**



BIJLAGE K

**SIMULATIE VAN DE PERSLUCHTPROEF TE BRUMMEN MET HET MODEL STOMP**

K1      **Luchtverzadigingen**







K2 **Stijghoogten**





BIJLAGE L

**VERGELIJKING VAN DE STIJGHOOGTEVERANDERING VOLGENS DE SIMULATIE  
EN DE FORMULE MET DE WERKELIJKE STIJGHOOGTEVERANDERING  
VOOR DE PERSLUCHTPROEF TE BRUMMEN**

