

SKB

De Stichting Kennisontwikkeling en Kennisoverdracht Bodem draagt zorg voor kennisontwikkeling en kennisoverdracht die eigenaren en beheerders van percelen en terreinen nodig hebben om de kwaliteit van de bodem op een effectieve wijze in overeenstemming te brengen of te houden met het beoogde gebruik. SKB ondersteunt de ontwikkeling en demonstratie van nieuwe vormen van samenwerking, nieuwe aanpakken en technieken voor het verbeteren van de afstemming tussen bodemgebruik en bodemkwaliteit en bevordert een brede acceptatie hiervan in de maatschappij.

SKB Cahiers

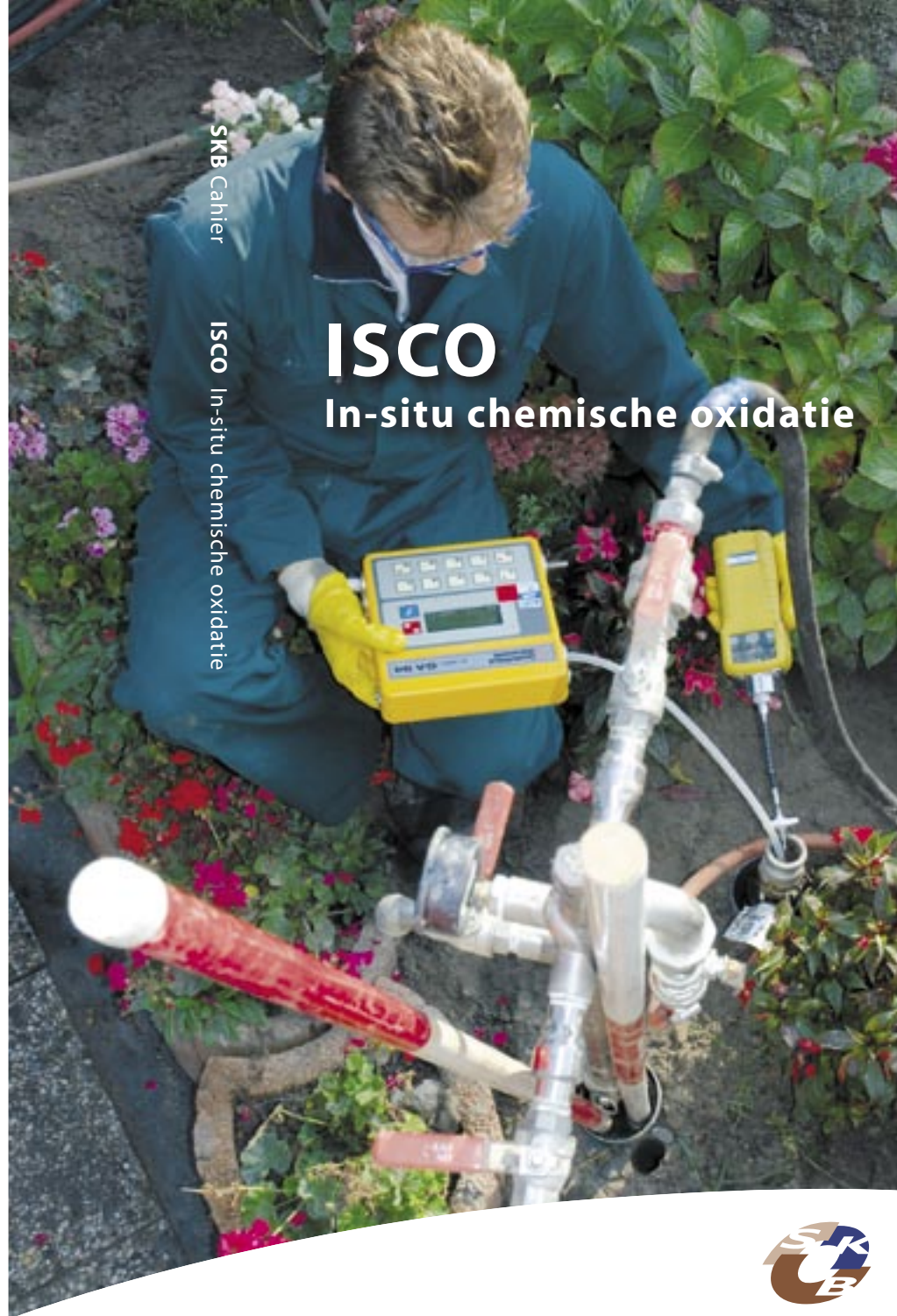
SKB Cahiers zijn cahiers waarin op een beknopte en bondige wijze belangrijke onderwerpen over de bodem aan de orde komen. De SKB Cahiers zijn gericht op een breed publiek en leesbaar en toegankelijk geschreven. Op basis van toepassingsgerichte praktijkvoorbeelden moeten de lezers met het onderwerp in hun eigen beroepspraktijk aan de slag kunnen.

De titels die in deze reeks zijn verschenen kunt u vinden op www.skbodem.nl. Hier kunt u deze ook bestellen.



**Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem**

Büchnerweg 1
Postbus 420
2800 AK Gouda
Tel. (0182) 54 06 90
Fax (0182) 54 06 91
E-mail: skb@cur.nl
www.skbodem.nl



Overzichtstabel

Oxidatiemiddel	Oxidatiepotentiaal (mV)	Ervaringsniveau in Nederland	Verontreinigingssituatie	Toepasbaar op	Niet toepasbaar op	Tijdsduur sanering & ruimtebeslag bij kleine/middelgrote verontreiniging	Stabiliteit oxidatiemiddel in de bodem	Omgevingsfactoren gunstig voor toepassing	Omgevingsfactoren ongunstig voor toepassing	Opmerkingen
Fenton's reagens¹⁾	2.800	hoog meer dan 25 locaties meer dan 3 aannemers	brongebied - al dan niet met aanwezigheid puur product, hoge grondwatergehalten	(chloor)ethenen, (chloor)ethanen, BTEX, lichte fractie minerale olie en PAK, vrije cyaniden, fenolen, ftalaten, MTBE	verweerde/zware fractie minerale olie, hogere alkanen, zware fractie PAK, PCB, gecomplexeerde cyaniden	3 tot 6 maanden groot - bovengronds systeem, weinig tot geen andere activiteiten mogelijk	vaak minder dan 1 dag	goed doorlatende bodems ²⁾ pH grondwater tussen 2 - 6 voor klassieke Fenton's	slecht doorlatende bodems ³⁾ hoge oxidatiemiddel-behoefte bodem, pH grondwater 7,5 à 8 of hoger en aanwezigheid kalk voor klassieke Fenton's, modified Fenton's tot pH 10 toepasbaar	veiligheid belangrijk bij implementatie techniek, kans op mobilisatie zware metalen, toevoegen zware metalen met oxidatiemiddel/hulpstoffen
Ozon/peroxide	2.800	middel 5 - 25 locaties minder dan 3 aannemers	brongebied - al dan niet met aanwezigheid puur product ⁴⁾ , hoge grondwatergehalten pluimgebied	(chloor)ethenen, (chloor)alkanen, minerale olie, BTEX, lichtere fractie PAK, vrije cyaniden, fenolen, ftalaten, MTBE	zware fractie PAK ⁵⁾ , PCB ⁵⁾ , gecomplexeerde cyaniden	bron: 1 tot 2 jaar pluim: 2 tot 5 jaar klein - ondergronds systeem	1 à 2 dagen	goed doorlatende bodems	slecht doorlatende bodems pH grondwater 8 à 9 of hoger	veiligheid belangrijk bij implementatie techniek ozongenerator op locatie
Persulfaat	2.600 (geactiveerd)	laag minder dan 5 locaties minder dan 3 aannemers	brongebied - al dan niet met aanwezigheid puur product, hoge grondwatergehalten	(chloor)ethenen, (chloor)alkanen, BTEX, lichtere fractie PAK, fenolen, ftalaten, MTBE	zware fractie PAK, PCB	1/2 tot 1 jaar (op basis van ervaringen VS) klein - eenmalige injectie of ondergronds systeem	meerdere weken tot maanden	goed doorlatende bodems	slecht doorlatende bodems hoge oxidatiemiddel-behoefte bodem	veiligheid belangrijk bij implementatie techniek, persulfaat moet worden geactiveerd
Ozon	2.600	middel 5 - 25 locaties minder dan 3 aannemers	brongebied - al dan niet met aanwezigheid puur product, hoge grondwatergehalten pluimgebied	(chloor)ethenen, minerale olie ⁶⁾ , BTEX, lichtere fractie PAK, vrije cyaniden, fenolen, ftalaten, MTBE	(chloor)alkanen, zware fractie PAK, PCB, gecomplexeerde cyaniden	bron: 1 tot 2 jaar pluim: 2 tot 5 jaar klein - ondergronds systeem	1 à 2 dagen	goed doorlatende bodems in het onverzadigde ⁷⁾ deel van de bodem, laag vochtigheidsgehalte	slecht doorlatende bodems, hoge oxidatiemiddel behoefte bodem, pH grondwater 7,5 of hoger	veiligheid belangrijk bij implementatie techniek ozongenerator op locatie
Permanganaat	1.700	middel 5 - 25 locaties meer dan 3 aannemers	brongebied - al dan niet met aanwezigheid puur product, hoge grondwatergehalten	chloorethenen, TEX ⁸⁾ , fenolen	benzeen, (chloor)alkanen, minerale olie, PAK, PCB, cyaniden	1/2 tot 1 jaar klein - eenmalige injectie of ondergronds systeem	meerdere weken	goed doorlatende bodems	slecht doorlatende bodems, hoge NOD-gehalten bodem, boven een NOD van 2 g MnO ₄ ·kg ⁻¹ bodem is de toepassing niet meer kosteneffectief	veiligheid belangrijk bij implementatie techniek, grondwater kleurt paars, toevoegen zware metalen met oxidatiemiddel

¹⁾ Geldt voor zowel de klassieke Fenton's reagens als de modified Fenton's reagens uitvoeringsvorm.

²⁾ Goed doorlatende bodems zijn bodems met een zandige samenstelling en weinig klei/leem, vaak homogeen in opbouw d.w.z. geen of heel weinig overgangen van verschillende samenstellingen.

³⁾ Slecht doorlatende bodems zijn bodems met een kleiige of lemige, soms zelfs veenige samenstelling, vaak heterogeen in opbouw d.w.z. veel verschillende bodemlagen met verschillende samenstellingen.

⁴⁾ Volgens de patenthouder, in Nederland zijn er nog onvoldoende projecten afgerond die toepassing in de bron waar puur product aanwezig is rechtvaardigt.

⁵⁾ Volgens de patenthouder treedt afbraak wel op, er zijn echter geen praktijkvoorbeelden bekend buiten de Verenigde Staten.

⁶⁾ Minerale olie wordt niet volledig afgebroken tot water en kooldioxide maar in kleinere koolwaterstofketens.

⁷⁾ Het onverzadigde deel van de bodem is het deel dat zich boven het grondwaterniveau bevindt.

⁸⁾ Permanganaat is niet toepasbaar bij verontreinigingen van benzeen, wel van ethylbenzeen, toluen en xyle(en)(en).

Doen en laten in de bodem

ISCO

In-situ chemische oxidatie



Stichting
Kennisontwikkeling
Kennisoverdracht
Bodem

Inhoud

1. Inleiding	5
Leeswijzer	7
Stroomschema's	8
2. ISCO en de opdrachtgever	11
ISCO-sanering van een verontreiniging met gechloreerde koolwaterstoffen onder een bedrijfspan	16
3. ISCO en het bevoegde gezag	19
ISCO-sanering van een aromaten/ minerale olieverontreiniging onder twee woonhuizen	26
4. ISCO en het adviesbureau	29
ISCO-sanering met permanganaat van een restverontreiniging bij een chemische wasserij	52
5. Aanvullende informatie	55

1. Inleiding

In Nederland wordt sinds enkele jaren in-situ chemische oxidatie toegepast binnen de wereld van de bodemsanering. Deze techniek wordt afgekort als ISCO. Bij een bodemsanering waarbij in-situ chemische oxidatie wordt toegepast wordt een sterk oxidatiemiddel in de bodem gebracht. Wanneer het oxidatiemiddel in contact komt met een verontreiniging wordt deze langs chemische weg afgebroken (geoxideerd). Hierbij worden onschadelijke verbindingen gevormd. Door de relatieve eenvoud van de techniek en de snelle afbraak van de verontreiniging is de techniek in toenemende mate populair om de bron van een verontreiniging aan te pakken. De populariteit is ook te danken aan de grote hoeveelheid aan verontreiniging die in een korte periode kan worden verwijderd uit de bodem. Daarnaast is de zogenaamde nazorgfase, de periode waarin de rest van de verontreiniging moet worden gevolgd om de omvang en de ontwikkeling daarin vast te stellen, eerder bereikt en vaak met een kleinere restverontreiniging dan bij andere in-situ technieken.

In-situ chemische oxidatie was vijf jaar geleden nieuw en met slechts een enkele gespecialiseerde aannemer die de techniek in Nederland toepaste, nog experimenteel. Nu, in 2006, zijn er meerdere aannemers op de markt actief en wordt er een breed scala aan uitvoeringsvormen van in-situ chemische oxidatie toegepast om kleine en grote bodemverontreinigingen aan te pakken. De techniek is in Nederland volwassen geworden en vormt een vast onderdeel in de saneringsafweging. Desondanks is de onbekendheid met de techniek nog groot. De doelstelling van dit cahier is dan ook te zorgen voor meer bekendheid en antwoord te geven op belangrijke vragen die er zijn met betrekking tot de ISCO-techniek. Daarnaast moet het cahier voldoende informatie geven om in de eigen praktijk aan de slag te kunnen gaan met deze techniek. In het cahier wordt de kennis, die veelal opgesloten is in ingewikkelde en vaak locatiegebonden rapporten, vertaald naar

Leeswijzer

een leesbaar en toepasbaar niveau. Er is voor gekozen om de verschillende onderwerpen te beschrijven aan de hand van veel voorkomende vraagstellingen. De onderwerpen en vragen zijn afgestemd op de verschillende doelgroepen die in aanraking kunnen komen met de techniek. Als doelgroepen voor het cahier is gekozen voor:

- de probleembezitter of opdrachtgever;
- de beoordelaar of het bevoegde gezag;
- de adviseur bij een klein adviesbureau.

In het deel van het cahier dat vooral bedoeld is voor de eerste doelgroep, de probleembezitter of opdrachtgever, wordt ingegaan op algemene zaken rond de techniek. Een voorbeeld hiervan is de mogelijke invloed die een bodemsanering met in-situ chemische oxidatie kan hebben op de bedrijfsvoering. In het deel van het cahier dat vooral bedoeld is voor het bevoegde gezag is de nadruk gelegd op de verschillende beoordelingsaspecten bij een bodemsanering met in-situ chemische oxidatie, waaronder de toetsbaarheid van behaalde resultaten. Bij de derde doelgroep, de adviseur van het kleinere adviesbureau, wordt meer ingegaan op de technische aspecten van de techniek. Dit wil niet zeggen dat een lezer uit een bepaalde doelgroep zich moet beperken. Het cahier als geheel biedt een zo compleet mogelijk beeld van de techniek en kan helpen bij het begrijpen waarom de keuze wordt gemaakt om in-situ chemische oxidatie toe te passen, of juist niet.

Het cahier pretendeert niet volledig te zijn. Door onderzoek en ervaring, die wordt opgedaan bij het inzetten van de techniek op sterk uiteenlopende locaties en verontreinigingen, neemt de kennis nog steeds toe. Het cahier geeft wel een overzicht van de belangrijkste aspecten en kennis op dit moment en de toepassing daarvan in de Nederlandse bodemsaneringswereld.

In het cahier worden verschillende uitvoeringsvormen van de techniek in-situ chemische oxidatie (ISCO) besproken, waarbij steeds specifiek zal worden vermeld om welke uitvoeringsvorm en dus om welk oxidatiemiddel het gaat.

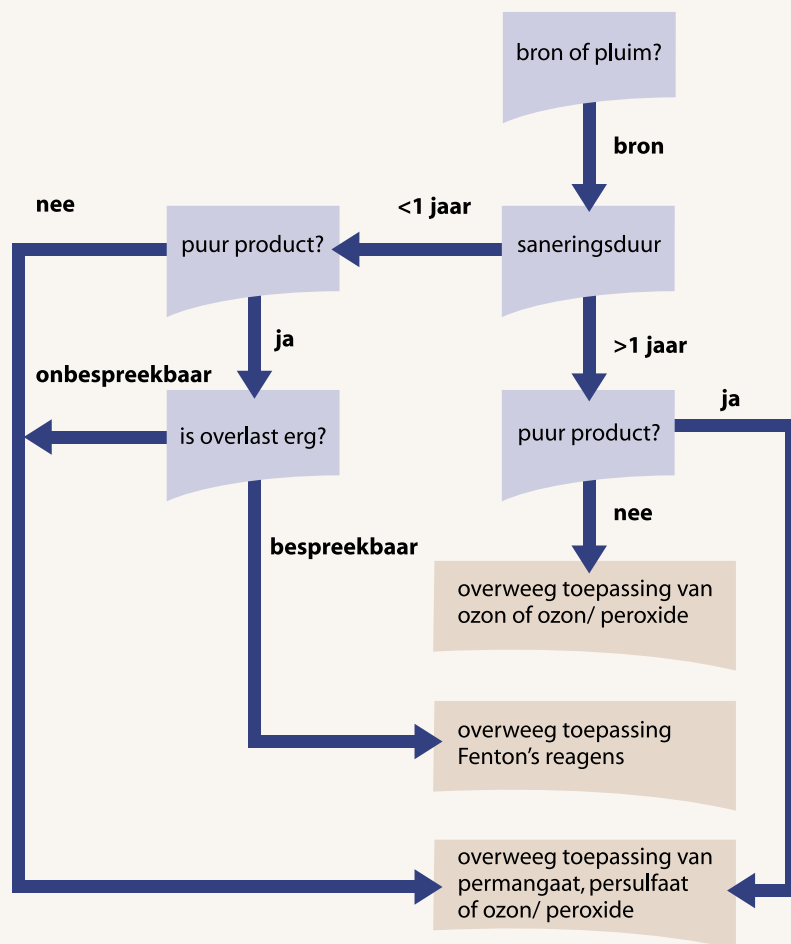
Het cahier bestaat uit drie delen met informatie over de techniek, verschillend in informatiedichtheid, specifiek afgestemd voor de drie genoemde doelgroepen. Het eerste deel is zeer geschikt voor alle doelgroepen om een globaal beeld te krijgen van de techniek. De delen geschreven voor de opdrachtgever en het bevoegde gezag zijn bedoeld om een algemeen beeld te krijgen van wat wel en wat niet mogelijk is met in-situ chemische oxidatie. Het deel voor de adviseur gaat dieper in op de theorie, de praktijk en het ontwerp. Dit deel bestaat dan ook uit drie delen met de bedoeling voldoende informatie te verschaffen zodat de adviseur zelf met de techniek aan de slag kan gaan.



Stroomschema's

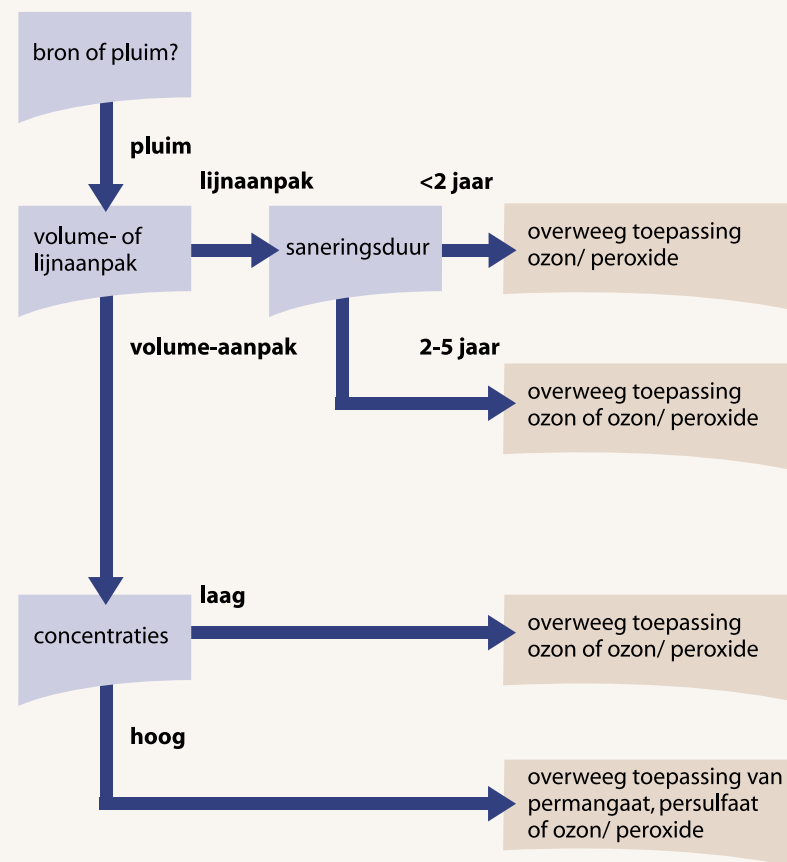
Figuur 1

Keuze schema voor een snelle, indicatieve afweging welke ISCO-saneringstechniek kan worden ingezet voor een klein tot middelgroot brongebied.



Figuur 2

Keuzeschema voor een snelle, indicatieve afweging voor een ISCO-saneringstechniek voor een klein tot middelgroot pluimgebied.



Lijnaanpak houdt in dat er op een lijn haaks op de pluim, daar waar het brongebied overgaat in de pluim, een scherm wordt geplaatst met de genoemde ISCO-techniek.

Volume-aanpak houdt in dat de gehele pluim wordt aangepakt met de genoemde ISCO-techniek.

2



ISCO en de opdrachtgever

Dit deel van het cahier is bedoeld om een algemeen beeld te krijgen van de techniek. Algemene vragen zoals: hoe werkt de techniek, welke uitvoeringsvormen vallen onder de term ISCO en waar kan de techniek worden ingezet, komen kort aan de orde. Omdat er bij het schrijven van dit cahier rekening mee is gehouden dat een bedrijf met een verontreiniging ook de mogelijke opdrachtgever van een ISCO-sanering kan zijn, zijn er ook onderwerpen opgenomen die de bedrijfsvoering kunnen raken.

Hoe werkt chemische oxidatie?

Bij in-situ chemische oxidatie (ISCO) wordt een sterk oxidatiemiddel als vaste stof, verdund met water of samen met lucht in de bodem gebracht. Wanneer het oxidatiemiddel in de bodem in contact komt met de verontreiniging wordt deze via chemische weg afgebroken (geoxideerd) tot onschuldige verbindingen, waaronder water en koolstofdioxide. Er worden binnen de bodemsanering verschillende oxidatiemiddelen toegepast waarbij, afhankelijk van het oxidatiemiddel, de afbraak van de verontreiniging indirect via zeer krachtige oxiderende deeltjes verloopt, of direct met de verontreiniging. De verschillende oxidatiemiddelen komen later in het cahier aan de orde.

Welke verontreinigingen kunnen worden aangepakt?

Met ISCO kan een groot aantal verontreinigingen worden afgebroken. Welke verontreinigingen dat zijn is afhankelijk van het oxidatiemiddel. In de overzichtstabel (tabel 1) is aangegeven welke verontreiniging met welk oxidatiemiddel kan worden verwijderd. Minder vaak voorkomende verontreinigingen zijn niet in de overzichtstabel opgenomen, maar kunnen mogelijk wel worden gesaneerd met behulp van ISCO. Een haalbaarheidsproef door een gespecialiseerd laboratorium kan uitkomst bieden.

Een verontreiniging in de bodem kent vaak twee verschillende zone's: een brongebied en een pluimgebied. Een brongebied kenmerkt zich door hoge concentraties verontreiniging in de bodem en het grondwater. Soms komt in een brongebied van een verontreiniging ook nog puur product voor in de vorm van een zogenaamde drijf- of zaklaag. Het pluimgebied kenmerkt zich door, in verhouding tot het brongebied, lagere concentraties in het grondwater en niet tot nauwelijks in de grond. ISCO kan zowel worden ingezet in een brongebied van de verontreiniging als in het pluimgebied. De keuze om een bepaald oxidatiemiddel in te zetten in een bron- of pluimgebied hangt af van de plaats waar de verontreiniging zich in de bodem bevindt en of er puur product aanwezig is, de tijdsduur die voor een sanering staat en de kosten. Sommige oxidatiemiddelen zijn te duur om in te zetten bij lage concentraties in een pluimgebied. In de overzichtstabel (tabel 1) is samengevat waar welk oxidatiemiddel kan worden ingezet. Een globale afweging om dit vast te stellen kan worden verkregen met behulp van de twee stroomschema's (figuur 1 en 2).

Welke oxidatiemiddelen worden er gebruikt?

Er zijn een aantal oxidatiemiddelen die gebruikt worden voor het saneren van bodemverontreinigingen. In tabel 2 zijn de verschillende oxidatiemiddelen, die tot nu toe in Nederland bij bodemsaneringen in de praktijk zijn toegepast, gerangschikt naar relatieve sterkte op basis van de oxidatiepotentiaal. In de overzichtstabel (tabel 1) is een uitgebreider overzicht gegeven waarin ook de specifieke toepassingsgebieden zijn opgenomen.

Persulfaat is in beide tabellen opgenomen omdat het een aantal voordelen heeft ten opzichte van de andere oxidatiemiddelen. Het is nog niet toegepast in Nederland. Daarnaast zijn er zogenaamde vaste peroxiden, vooral afkomstig uit de wasmiddelenindustrie, die langzaam hun toepassingen vinden in de bodemsanering. Zowel persulfaat als de vaste peroxiden worden in dit cahier niet beschreven vanwege de geringe ervaring in Nederland.

Tabel 2

De relatieve sterkte van de verschillende oxidatiemiddelen.

Oxidatiemiddel	Relatieve sterkte	Oxidatiepotentiaal (mV) ¹⁾	Vorm
Fenton's reagens	Zeer sterk	2.800	Vloeistof
Ozon/peroxide	↑	2.800	Gas
Persulfaat		2.700 (geactiveerd) ²⁾	Vast / Oplossing
Ozon		2.600	Gas
Persulfaat		2.010 (niet geactiveerd) ²⁾	Vast / Oplossing
Peroxide		1.800	Vloeistof
Permanganaat		1.700	Vast / Oplossing
Vaste peroxiden	Zwak	-	Vast

¹⁾ Is de standaard oxidatiepotentiaal die geldt bij een druk van 1 atmosfeer, een temperatuur van 25°C en voor 1 mol.

²⁾ Persulfaat kan geactiveerd worden door de temperatuur te verhogen of een katalysator toe te voegen.

Bij sommige oxidatiemiddelen moeten ook bepaalde hulpstoffen in de bodem worden gebracht om de reactie optimaal te laten verlopen. Bijvoorbeeld bij Fenton's reagens wordt opgelost ijzer in de bodem gebracht, óf als zout óf gebonden aan een organische complexvormer. Persulfaat werkt beter als het geactiveerd wordt, dat wil zeggen dat de oxidatiereactie op gang moet worden gebracht. Ook hier worden hulpstoffen voor gebruikt.

Permanganaat bevat kleine hoeveelheden onzuiverheden, vooral zware metalen, als gevolg van het productieproces. De concentraties van zowel de hulpstoffen als de onzuiverheden zijn verhoudingsgewijs klein waardoor niet de kans bestaat dat er een nieuwe verontreiniging ontstaat.

Wat is de invloed op bovengrondse activiteiten van een ISCO-sanering?

Of een ISCO-sanering invloed heeft op bovengrondse activiteiten is afhankelijk van het oxidatiemiddel dat wordt gebruikt, de manier waarop het oxidatiemiddel in de bodem wordt gebracht en of het om

een sanering van een bron- of pluimgebied gaat. Over het algemeen is de overlast bij de sanering van een brongebied groter dan bij de sanering van een pluimgebied. Fenton's reagens kan bij de sanering van een brongebied voor overlast zorgen, omdat de locatie waar geïnjecteerd wordt gedurende meerdere dagen volledig afgezet moet worden en daardoor niet toegankelijk is. Dit in verband met de mogelijkheid van heftige ondergrondse reacties aan het begin van een injectie. Bij de overige oxidatiemiddelen zijn er meerdere mogelijkheden om deze in de bodem te brengen. Er kunnen bijvoorbeeld delen ondergronds worden afgewerkt en daarmee kan de overlast worden beperkt tot een korte periode.

Hoeveel tijd neemt een ISCO-sanering in beslag?

Een aantrekkelijk voordeel van ISCO is de korte tijdsduur van de sanering. Dit in tegenstelling tot een aantal andere bodemsanerings-technieken. De tijd die voor een ISCO-sanering nodig is, is afhankelijk van de hoeveelheid verontreiniging, het bodemvolume waarin de verontreiniging zit, het oxidatiemiddel en de snelheid waarmee het oxidatiemiddel kan worden geïnjecteerd. De eerste twee factoren zijn specifiek voor een bepaalde locatie. Wel kan op basis van het oxidatiemiddel een gemiddelde tijd van een sanering aangegeven worden. Een ISCO-sanering van een brongebied neemt een tijd in beslag variërend van drie maanden tot twee jaar. Een ISCO-sanering van een pluimgebied neemt meestal meer tijd in beslag. In de overzichtstabel (tabel 1) is per oxidatiemiddel aangegeven wat de gemiddelde tijdsduur is voor een sanering van een kleine tot middelgrote verontreiniging.

Wat kost een ISCO-sanering?

Een algemene tijdsduur van een ISCO-sanering is moeilijk aan te geven. Nog moeilijker is het om de kosten van een ISCO-sanering in te schatten zonder daarbij rekening te houden met de hoeveelheid verontreiniging, en het bodemvolume waarin de verontreiniging zit. Per oxidatiemiddel worden de kosten bepaald door verschillende factoren. Voor permanganaat is de belangrijkste kostenpost het oxidatiemiddel zelf. Dit geldt in meer of mindere mate ook bij ozon en ozon/peroxide. Bij Fenton's reagens zijn vaak de uitvoeringskosten de belangrijkste kostenpost. Verderop in het cahier wordt dieper ingegaan op de kosten van een ISCO-sanering.

Breng je met ISCO middelen in die gevaarlijk kunnen zijn?

Ja, maar alléén wanneer de aannemer die de ISCO-sanering uitvoert niet deskundig is. Aan een ISCO-sanering zijn potentiële veiligheidsrisico's verbonden omdat er nu eenmaal gewerkt wordt met sterke oxidatiemiddelen, sterke zuren of andere chemicaliën. Al deze risico's zijn goed beheersbaar wanneer de aannemer deskundig is, en alle veiligheidsmaatregelen neemt die de risico's tot een aanvaardbaar niveau terugbrengen en daar ook naar handelt. Toezicht door een onpartijdige derde partij op het naleven van deze veiligheidsmaatregelen is onderdeel van het veilig werken tijdens een ISCO-sanering. Eenmaal geïnjecteerd reageren de oxidatiemiddelen weg waarbij voornamelijk water en koolstofdioxide ontstaan. Verderop in het cahier wordt dieper ingegaan op de veiligheidsaspecten.

Is een ISCO-sanering te verzekeren?

Ja. De uitvoerende aannemer moet hoe dan ook beschikken over een aansprakelijkheids- of CAR-verzekering. Daarnaast kan voor elke bodemsanering een zogenaamde BOSA-verzekering worden afgesloten, dus ook voor een ISCO-sanering. Deze verzekering vergoedt de specifieke bodemsaneringsonderdelen van de werkzaamheden. Wel kan de verzekeraar aanvullende eisen stellen met betrekking tot de verzekering. Het is voorgevallen dat een verzekeraar een sanering niet wilde verzekeren vanwege de aanwezigheid van kabels en leidingen en de mogelijke aantasting daarvan door het oxidatiemiddel.



ISCO-sanering van een verontreiniging met gechloreerde koolwaterstoffen onder een bedrijfspand

Op een bedrijfsterrein van een metaalverwerkend bedrijf in het Nederlandse deel van De Kempen (Noord-Brabant) is een verontreiniging met trichlooretheen (Tri) en 1,2-cis-dichlooretheen (Cis) aanwezig. Op het bedrijfsterrein staat een bedrijfspand waar naast productie ook opslag plaatsvindt. Het bedrijfspand wordt zeer intensief gebruikt. De verontreiniging is diffuus onder het pand aanwezig in concentraties tot $1,000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ en in een aantal brongebieden tot maximaal $30,000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Tri. De verontreiniging is hardnekkig aanwezig. Alleen Cis is als afbraakproduct van de verontreiniging aanwezig. Andere afbraakproducten die kunnen wijzen op biologische afbraak -vinylchloride, etheen en ethaan- worden niet aangetroffen op de locatie. Er is geen puur product aanwezig.

In-situ chemische oxidatie is voor deze locatie al snel overwogen vanwege het niet optreden van biologische afbraak. In het kader van de saneringsafweging zijn twee proefsanerings met verschillende ISCO-technieken uitgevoerd in verschillende brongebieden. De technieken die zijn toegepast zijn klassieke Fenton's reagens en ozon/peroxide. Naast de haalbaarheid van de ISCO-techniek is veel aandacht besteed aan de overlast voor het bedrijf, de veiligheid van de werknemers tijdens het toepassen van de technieken en de monitoring van de voortgang van de sanering. Met de ISCO-proefsanering met het klassieke



Fenton's reagens zijn de grondwaterconcentraties aan verontreiniging tussen de 63 en 99% gereduceerd. De reductie is vastgesteld na een periode van circa zes maanden na het beëindigen van de actieve fase van de proefsanering. Voor de ISCO-proefsanering met ozon/perozone is een reductie van de grondwaterconcentraties tussen de 78 en 90% geconstateerd. De grondwaterconcentraties blijken na beide proefsanerings langzaam weer toe te nemen. Dat wijst op nalevering van de verontreiniging vanuit delen van de bodem die niet bereikt zijn door het oxidatiemiddel. Ook de instroom van verontreinigd grondwater van andere delen van de locatie zorgt voor toename van de grondwaterconcentraties. De overlast op de bedrijfsvoering is tijdens beide proefsanerings beperkt gebleven tot een klein oppervlak waar de bedrijfsactiviteiten geen last van ondervonden. Ook de veiligheid van de werknemers is gedurende de beide proefsanerings voldoende gegarandeerd door een intensieve proces- en risicomonitoring.

3



ISCO en het bevoegde gezag

In dit deel van het cahier wordt voornamelijk aandacht besteed aan de aspecten van een ISCO-sanering die voor het bevoegde gezag van belang zijn. Voor het bevoegde gezag is het voornamelijk zaak te bepalen of een ISCO-sanering haalbaar is en de gemaakte afspraken over de sanering handhaafbaar zijn.

Om zowel de haalbaarheid als de handhaafbaarheid van een saneringsplan op basis van een ISCO-sanering te kunnen beoordelen moet ondermeer worden gelet op:

- Is er voldoende inzicht in de hoeveelheid verontreiniging?
- Zijn er laboratoriumtesten uitgevoerd waaruit de haalbaarheid van de techniek blijkt?
- Is er een proefsanering uitgevoerd? Of wordt deze nog uitgevoerd om de definitieve dimensionering van de *full-scale* sanering te bepalen?
- Wordt er voldoende gemonitord op het eindresultaat van de sanering?

Op basis van bovengenoemde vragen kan door het bevoegde gezag worden bepaald of er goed is nagedacht over de haalbaarheid en de afweging van de techniek op de locatie. De vragen zijn niet specifiek alleen van toepassing op ISCO-saneringen, maar gelden in meer of mindere mate voor alle bodemsaneringen. Wanneer de techniek wordt gebruikt om in een brongebied de verontreinigingsvracht te reduceren, wijkt ISCO ten opzichte van andere in-situ technieken af in de haalbare teruganeerwaarden. Voor de handhaafbaarheid is de monitoring van groot belang. Voor het bevoegde gezag is het belangrijk om goed naar de intensiteit van de monitoring te kijken, maar ook naar waar en wanneer de monitoring plaatsvindt. Naast deze twee belangrijke aspecten komen nog een aantal andere zaken kort aan de orde.

Is de ISCO-sanering haalbaar?

De haalbaarheid van een ISCO-sanering wordt net als bij alle andere in-situ technieken door meerdere factoren bepaald. Sommige van deze factoren zijn niet te beïnvloeden, bijvoorbeeld de bodemopbouw. De invloed die deze factoren hebben op de haalbaarheid zijn echter wel voor het uitvoeren van de sanering in te schatten. Bij de verschillende uitvoeringsvormen van ISCO kan door het uitvoeren van een laboratoriumproef worden geschat of de toepassing van een bepaald oxidatiemiddel leidt tot afbraak van de verontreiniging in een bepaalde bodem. Een proefsanering op de locatie kan inzicht geven of het, op basis van het laboratoriumonderzoek, geselecteerde oxidatiemiddel wel in contact kan worden gebracht met de verontreiniging.

Daarnaast worden, in het enthousiasme over de mogelijkheden van een nieuwe techniek, realistische terugsaneerwaarden nog wel eens uit het oog verloren. Zo ook bij ISCO. Omdat een ISCO-sanering vaak gericht is op het verwijderen van verontreinigingsvracht is het beter te denken in termen van vrachtreductie dan in terugsaneerwaarden.

De terugsaneerwaarde moet worden afgeleid op basis van de vrachtverwijdering die haalbaar wordt geacht. Voor alle ISCO-uitvoeringsvormen ligt de haalbare vrachtreductie tussen de 70 en 95% of hoger. Echter bij een vrachtreductie van bijvoorbeeld 95% kunnen de grondwaterconcentraties nog boven de toetsings- of interventiewaarden liggen. Vooraf aan de ISCO-sanering moet er dan wel overeenstemming zijn over de hoeveelheid vracht die aanwezig is in het te saneren gebied.

**Een haalbare terugsaneerwaarde?**

Is het mogelijk een haalbare terugsaneerwaarde voor een ISCO-sanering vast te stellen? Ja, maar traditionele terugsaneerwaarden als een streef- of interventiewaarde zijn met bijna alle oxidatiemiddelen niet haalbaar tegen acceptabele kosten of inspanningen. Dit geldt voornamelijk bij de toepassing van ISCO in brongebieden. Op basis van de vrachtverwijdering die haalbaar wordt geacht kan een haalbare terugsaneerwaarde worden afgeleid. Het liefst gebaseerd op basis van een proefsanering. Aan de hand van het overgebleven gehalte in de grond kan, op basis van evenwichtsberekeningen, worden berekend wat de concentratie in het grondwater wordt. Bij de toepassing van ISCO in pluin gebieden gaat het om veel lagere uitgangconcentraties en is het eenvoudiger om op basis van een proefsanering een haalbare terugsaneerwaarde af te leiden. Ook hier geldt dat een streefwaarde zeer waarschijnlijk geen haalbare terugsaneerwaarde is.

En dan nog kan in sommige stukken van het gesaneerde gebied de terugsaneerwaarde niet worden bereikt, ondanks alle inspanningen. In zo'n geval kan een zogenaamde *polishing step* worden toegepast. Hierbij kan door het gebruik van een ander oxidatiemiddel, met een langere verblijftijd in de bodem, de verontreiniging langzaam worden afgebroken. Permanganaat kan worden gebruikt na een Fenton's reagens ISCO-sanering om overgebleven gechloreerde koolwaterstoffen af te breken. In het geval van een verontreiniging met minerale olie kunnen vaste peroxiden worden toegepast. Hierbij ontstaat zuurstof waardoor er biologische afbraak van de restverontreiniging optreedt.

Meer informatie over de verschillende aspecten met betrekking tot de laboratoriumtesten en proefsaneringen zijn opgenomen in het deel ISCO en het adviesbureau (hoofdstuk 4).

Is de ISCO-sanering handhaafbaar?

Een ISCO-sanering door het bevoegde gezag gehandhaafd worden door de monitoringsgegevens goed te controleren. Hierbij moet vooral gelet worden op de gehaalde eindconcentraties omdat er nog sprake kan zijn van nalevering van de verontreiniging.

Het kan voorkomen dat gedurende de sanering niet alle verontreiniging op de locatie door het oxidatiemiddel is bereikt. Dit kan het gevolg zijn van een niet optimale dimensionering; er kan te weinig oxidatiemiddel zijn geïnjecteerd om de vracht te verwijderen, of de verontreiniging is deels verplaatst door de injectie. Dit zijn punten waarop het bevoegde gezag kan handhaven. Daarnaast is het voor het bevoegde gezag van belang dat op de veiligheid wordt gelet. Hiervoor kan handhaving op de procesmonitoring worden gebruikt.

Het bevoegde gezag kan op de volgende punten handhaven:

- Om te controleren of alle verontreiniging in het te saneren gebied is verwijderd mag niet alleen worden gemeten in de injectoren. Juist in de injectoren is er een goed contact geweest tussen het oxidatiemiddel en de verontreiniging en daarom moet monitoring hoofdzakelijk plaatsvinden in nieuw te plaatsen peilbuizen;
- Om te bepalen of de verontreiniging is verplaatst moet er tijdens de injectie- en rustperioden van een ISCO-sanering zowel stroomop- als stroomafwaarts van het gebied worden gemonitord. Aangeraden wordt om ook aan de randen van de verontreiniging te controleren;
- Vanuit veiligheidsoverwegingen moet tijdens de injectie van de oxidatiemiddelen de grondwaterstand worden gemeten, de temperatuur en de vorming van explosieve gassen uitgedrukt als de LEL-waarde (*lower explosion limit*). Wanneer blijkt dat er veel gasvorming plaatsvindt, kunnen eventuele risico's aan de hand van binnenluchtmetingen in omliggende gebouwen worden geïnventariseerd;
- Bij metingen van de nalevering moet rekening worden gehouden met de stabiliteit van de verschillende oxidatiemiddelen in de bodem. Bij het gebruik van Fenton's reagens kan de nalevering snel worden gecontroleerd omdat peroxide snel uit de bodem



verdwenen is. Permanganaat heeft een veel grotere stabiliteit in de bodem, waardoor de effecten van nalevering pas veel later zichtbaar zullen zijn. Ook bij afspraken over wanneer wordt bepaald of de terugsaneerwaarden zijn gehaald is het nodig rekening te houden met de stabiliteit van de verschillende oxidatiemiddelen in de bodem.

Meer informatie over de verschillende aspecten met betrekking tot monitoring is opgenomen in hoofdstuk 4.

Is er overlast voor andere bovengrondse activiteiten?

Een taak van het bevoegde gezag is om te bepalen of een ISCO-sanering overlast veroorzaakt voor andere bovengrondse activiteiten in de directe omgeving van de saneringslocatie. Een greep uit de praktijk:

- Bedreigde objecten, zoals een grondwateronttrekking, kunnen door een ISCO-sanering nadelig worden beïnvloed. Zo kleurt permanganaat het grondwater intens paars, een onschadelijk maar vaak ongewenst bijeffect.
- Bebouwing. Uitdamping van schadelijke stoffen, zowel reactieproducten als verontreiniging, naar omliggende gebouwen kan optreden. In het ontwerp kan hier eenvoudig rekening mee worden gehouden om mogelijke risico's te ondervangen, bijvoorbeeld door het plaatsen van een bodemluchtonttrekkingssysteem.
- Productieproces. Verstoring van het productieproces kan optreden als de sanering plaatsvindt in een bedrijf. Het is niet altijd

zo dat de opdrachtgever ook de eigenaar is van het bedrijf op de locatie waar de sanering moet worden uitgevoerd.

- Andere contactmogelijkheden naar de omgeving. Dit kan bijvoorbeeld door het snel stijgen van de grondwaterstand tijdens injectie van het oxidatiemiddel. Bij grondwaterstandstijging bestaat de mogelijkheid dat de omgeving in contact komt met verontreinigd grondwater of met het oxidatiemiddel zelf.
- Wegomleidingen. Wanneer de verontreiniging zich bijvoorbeeld onder een weg bevindt, is verkeer tijdens de injectieperioden uit veiligheidsoverwegingen niet wenselijk.
- Ecologie. Wanneer op een saneringslocatie sprake is van beschermde flora of fauna kan dit leiden tot extra beschermende maatregelen. In een geval waarbij monumentale bomen vlakbij de saneringslocatie aanwezig waren, zijn extra bodemluchtonttrekkingsfilters geplaatst en is intensiever gemonitord om eventuele schade te voorkomen.

Zijn er specifieke vergunningen nodig voor chemische oxidatie?

Nee. Bij uitvoering van kortdurende saneringen (korter dan zes maanden) op een terrein waarvoor geen vergunning in het kader van de Wet Milieubeheer is afgegeven, wordt de installatie om de oxidatiemiddelen in de bodem te brengen niet beschouwd als een zogenaamde inrichting. Echter, omdat bij een ISCO-sanering opslag van gevaarlijke stoffen plaatsvindt, is voor langere saneringen meestal wel een vergunning nodig. Wanneer de installatie wordt ingezet op een bedrijfsterrein dat beschikt over een vergunning in het kader van de Wet Milieubeheer volstaat een schriftelijke melding van de activiteiten door de vergunninghouder. Dit moet minimaal een maand van te voren plaatsvinden.

Naast de Wet Milieubeheer kunnen andere vergunningen van toepassing zijn bij een ISCO-sanering. Op basis van ervaring zijn in sommige gevallen de volgende vergunningen aangevraagd:

- Ontheffing bij Waterschap of Hoogheemraadschap voor het plaatsen van peilbuizen en injectoren.
- Ontheffing bij het Waterschap of Hoogheemraadschap voor het injecteren van een vloeistof.
- WVO-vergunning als tegelijkertijd grondwater wordt onttrokken en geloosd.
- Vergunning voor de opslag van chemicaliën op openbaar terrein.

Vanzelfsprekend moet ook een ISCO-sanering vooraf aan de start van de sanering worden gemeld aan het bevoegde gezag. In sommige gevallen geldt dit ook voor proefsaneringen.



ISCO-sanering van een aromaten/ minerale olie verontreiniging onder twee woonhuizen



Ter hoogte van twee woningen in een stad in de provincie Overijssel heeft in het verleden een olietank gelegen. Hoewel de olietank vooraf aan de bouw van de woningen is verwijderd, is een deel van de verontreiniging in de grond achtergebleven. De verontreiniging bestond uit met minerale olie verontreinigde grond met als gevolg hoge grondwaterconcentraties aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen (BTEX) tot circa 26.000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Omdat de grondwaterverontreiniging met BTEX actuele humane risico's voor de bewoners met zich meebrengt, is besloten de bodem functiegericht te saneren. Uit de afweging van de verschillende saneringsopties, waarbij door de aanwezigheid van de woningen de voorkeur uitging naar een in-situ sanering, kwam een ISCO-sanering met klassieke Fenton's reagens als beste naar voren. Bij de afweging speelde de korte saneringsduur en daarmee de korte periode van overlast voor de bewoners een belangrijke rol. Het saneringsplan koppelt een vrachtverwijdering van minimaal 80% aan een gewenste grondwaterconcentratie van 65 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ of lager per individuele component.

Besloten is geen proefsanering uit te voeren maar direct over te gaan tot een volledige sanering. Naast een intensief systeem voor het injecteren van het oxidatiemiddel is ook een bodemluchtexttractiesysteem

geïnstalleerd tegen de gevels van de huizen. Circa 3 m³ 50% peroxide is geïnjecteerd gedurende twee injectieperiodes. Na de eerste injectieperiode zijn de grondwaterconcentraties aan verontreiniging met meer dan 90% gereduceerd. Tijdens de tweede injectieperiode, circa 4 weken na de eerste periode, zijn de grondwaterconcentraties gereduceerd tot de gewenste concentratie van 65 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ voor benzeen. Gedurende de actieve saneringsperioden is een intensieve risicomonitoring uitgevoerd. In de perioden is de LEL-waarde niet overschreden en zijn er geen verhoogde concentraties aan zuurstof, minerale olie of vluchtige aromatische koolwaterstoffen in de lucht van de kruipruimten van de huizen gemeten. Na twaalf weken is een monitoringronde gehouden om de nalevering te bepalen. Hierin is geconstateerd dat de BTEX-concentraties zijn toegenomen als gevolg van nalevering. De overall reductie van de grondwaterconcentratie was nog steeds meer dan 90%.

Direct na de ISCO sanering werd, als positief neveneffect, geconstateerd dat de redoxomstandigheden van het grondwater van zuurstof-arm naar zuurstofrijk waren gestegen. Dit is gunstig voor biologische afbraak van de restverontreiniging. Een definitieve monitoring van de kruipruimtes om de humane risico's vast te stellen dient nog te worden uitgevoerd.

4



ISCO en het adviesbureau

4.1 ISCO in theorie

In de vorige delen van het cahier is in grote lijnen beschreven hoe de techniek werkt, welke verschillende oxidatiemiddelen of uitvoeringsvormen er zijn en welke verontreinigingen daarmee kunnen worden afgebroken. In dit deel van het cahier wordt deze informatie uitgediept en de chemische werking van de verschillende oxidatiemiddelen beschreven. Een overzicht van deze informatie is gegeven in tabel 1. In tabel 2 worden de oxidatiemiddelen gerangschikt naar relatieve sterkte. De keuze waar welk oxidatiemiddel is in te zetten, in het bron- of pluimgebied kan worden gemaakt aan de hand van stroomschema's (figuur 1 en 2).

Welke oxidatiemiddelen worden er gebruikt?

Fenton's reagens

Fenton's reagens is het sterkste oxidatiemiddel dat op het ogenblik binnen de bodemsanering wordt ingezet. Fenton's reagens is een combinatie van waterstofperoxide en ijzer(II). Het ijzer(II) is nodig als katalysator en kan op een tweetal manieren worden toegevoegd aan de bodem. In wat wel de klassieke of zure Fenton's wordt genoemd wordt ijzer(II) als ijzersulfaatoplossing toegediend en moet de bodem worden aangezuurd met een sterk zuur om het ijzer(II) in oplossing te houden. In de uitvoeringsvorm die *modified* Fenton's wordt genoemd wordt het ijzer(II) samen met een organische complexvormer toegevoegd. Aanzuren van de bodem is hierbij niet nodig. Het risico van mobilisatie van zware metalen, dat bij de klassieke uitvoeringsvorm bestaat, wordt daarmee ook voorkomen. De complexvormer die in de Verenigde Staten vaak gebruikt wordt is EDTA. In Nederland is dit niet toegestaan. In Nederland wordt door een aantal aannemers citraat als complexvormer gebruikt. Het peroxide in beide uitvoeringsvormen ISCO met Fenton's reagens is een geconcentreerde oplossing van 35 of 50% die wordt verdund tot een peroxide-oplossing van 5



tot 15%. Afbraak van een verontreiniging met Fenton's reagens vindt via een directe chemische reactie plaats of via zogenaamde hydroxyl-radicalen. Door deze combinatie van reacties is de afbraak snel en effectief, maar niet erg specifiek. Alles in de bodem dat geoxideerd kan worden wordt geoxideerd. Fenton's reagens is dan ook in staat om een breed scala aan organische verbindingen af te breken. Omdat de reactie snel is neemt de injectie van het oxidatiemiddel en de hulpstoffen in veel gevallen slechts enkele dagen tot weken in beslag. De hoeveelheid Fenton's reagens die wordt geïnjecteerd op een locatie hangt af van de oxidatievraag van de bodem, de verontreiniging en de vracht. Aan de basis van een ISCO-sanering met Fenton's reagens staat op zijn minst een laboratoriumproef waarin beide bepalende factoren worden bepaald. Bij de klassieke Fenton's reagens wordt ook bepaald welk zuur en in welke hoeveelheden dit moet worden geïnjecteerd. Eenmaal geïnjecteerd in de bodem is de stabiliteit van het oxidatiemiddel minder dan een dag.

Ozon/peroxide

Oxidatie van een verontreiniging op basis van een gecombineerde injectie van vloeistof, peroxide, en een gas, ozon, wordt in Nederland vrij recent toegepast en wordt op de markt gebracht als Perozone™. Het mengsel van peroxide én ozon is een sterker oxidatiemiddel dan beide afzonderlijk. Het ozon/peroxide mengsel, waarbij ozon eerst wordt gemengd met lucht, wordt via speciaal ontworpen injectiepunten in de bodem gebracht. Net als bij Fenton's reagens vindt de afbraak plaats via hydroxylradicalen met als gevolg een snelle, maar

niet specifieke, afbraak. Ozon/peroxide kan dan ook gebruikt worden voor een breed scala aan verontreinigingen. Eenmaal geïnjecteerd in de bodem is de stabiliteit van het oxidatiemiddel rond een dag, maximaal twee.

Persulfaat

Persulfaat kent twee uitvoeringsvormen: ongeactiveerd en geactiveerd. Ongeactiveerd is persulfaat een mild oxidatiemiddel en heeft geen toepassing in de bodemsanering. Geactiveerd is het echter een bijna net zo sterk oxidatiemiddel als ozon/peroxide en Fenton's reagens. Activering houdt in dat de chemische oxidatiereactie wordt gekatalyseerd waardoor zowel hydroxyl- als sulfaatradicalen ontstaan. Activering kan op vier manieren: 1) toevoegen van warmte (tot ongeveer 45°C), 2) toevoegen van een katalysator zoals ijzer(II), 3) toevoegen van een complexvormer zoals EDTA of 4) de bodem zeer basisch maken (tot een pH van 11,5).

Persulfaat is in de bodem erg stabiel met een verblijftijd van enkele maanden, afhankelijk van de bodem en de verontreinigingssituatie. Daarnaast kan met persulfaat een breed scala aan verontreinigingen worden afgebroken. In het laboratorium worden deze mogelijkheden al gebruikt en in de Verenigde Staten wordt het oxidatiemiddel ook al ingezet. Persulfaat is in de overzichtstabel (tabel 1) en tabel 2 opgenomen ondanks dat het nog niet toegepast is in Nederland. Persulfaat heeft een aantal voordelen ten opzichte van de andere oxidatiemiddelen en de verwachting is dat het op korte termijn ook in Nederland zal worden toegepast. Omdat er nog weinig ervaring is met persulfaat wordt dit oxidatiemiddel verder niet besproken.

Ozon

Net als bij Fenton's reagens kan ozon direct met een verontreiniging reageren of via de gevormde hydroxylradicalen. De oxidatie door radicalen is sneller dan de oxidatie door ozon zelf. Ozon is echter zo reactief dat het niet getransporteerd mag worden. Het gevolg hiervan is dat al het oxidatiemiddel op de locatie waar het gebruikt wordt ook geproduceerd moet worden. Daar staat tegenover dat ozon (omdat het een gas is) het enige oxidatiemiddel is dat in het onverzadigde deel van de bodem kan worden gebruikt. De stabiliteit van het oxidatie-

middel in de bodem is één à twee dagen, vergelijkbaar met die van ozon/peroxide. In Nederland is ozon als oxidatiemiddel al meerdere jaren op de markt als de C-Sparge™ techniek. Net als bij ozon/peroxide wordt bij deze toepassingsvorm het ozon vooraf aan injectie gemengd met lucht.

Permanganaat

Permanganaat is een mild oxidatiemiddel, maar in tegenstelling tot de hiervoor genoemde oxidatiemiddelen is de afbraakreactie zeer specifiek. Bijvoorbeeld voor een dubbele koolstofbinding zoals die te vinden is in veel voorkomende verontreinigingen, zoals tetrachlooretheen (ook wel perchlooretheen, Per) en de in de bodem voorkomende afbraakproducten. Daarnaast is de stabiliteit van het oxidatiemiddel in de bodem groot. Afhankelijk van de bodem en de verontreinigingssituatie kan permanganaat meerdere weken reactief zijn en de verontreinigingen afbreken.

Permanganaat kan in meerdere uitvoeringsvormen worden toegepast. De meest gangbare vormen zijn kalium- of natriumpermanganaat. Natriumpermanganaat heeft als voordeel dat het als een oplossing kan worden geleverd. Voor de bodemsaneringsmarkt is een standaard 40% oplossing verkrijgbaar met lage concentraties aan zware metalen als onzuiverheden (RemOx™). Kaliumpermanganaat is goedkoper, maar alleen verkrijgbaar als een vaste stof waardoor het voor injectie moet worden opgelost met een aantal nadelige neven-effecten zoals stofvorming. Ook is de maximale oplosbaarheid van kaliumpermanganaat lager (oplosbaarheid van circa 6%) dan die van natriumpermanganaat. Alle permanganaatoplossingen hebben een diep paarse kleur.

Vaste peroxiden

Onder de vaste peroxiden vallen verbindingen zoals calcium- en magnesiumperoxide en magnesiumpercarbonaat. Verbindingen die onder andere in schoonmaakmiddelen en waspoeders al langer worden gebruikt. In de bodemsaneringswereld worden de vaste peroxiden vaak onder de verzamelnaam *oxygen release compounds* (ORC®) geschaard. Vaste peroxiden zijn vaak milde of zelfs zwakke oxidatiemiddelen en worden over het algemeen gebruikt om zuurstof

toe te voegen aan het grondwater om aerobe biologische afbraak te stimuleren. De oxidatiekracht van de vaste peroxiden is vaak niet hoog genoeg om verontreinigingen direct te oxideren. De werking en toepassingsmogelijkheden van de vaste peroxiden worden verder niet meegenomen in dit cahier.

Wat is de invloed van een ISCO-sanering op de bodem?

Bij een ISCO-sanering wordt een verontreiniging afgebroken, beter gezegd: geoxideerd. Gevolg hiervan is dat de omstandigheden in de bodem ook oxischer of zuurstofrijker worden terwijl in Nederland, vooral enkele meters onder de grondwaterstand, bodems meestal anoxisch of zuurstofarm zijn. Bij het gebruik van Fenton's reagens, peroxide en ozon worden de zuurstofconcentraties in het grondwater zo hoog dat het een positief effect kan hebben op biologische afbraakprocessen. Daar staat tegenover dat bacteriën bestaan uit organisch materiaal en dus ook geoxideerd zijn. Toch is een bodem na een ISCO-sanering niet biologisch dood. In de bodem blijven zeer kleine poriën onbereikbaar voor het oxidatiemiddel en hierin kunnen bacteriën overleven.

Naast het oxischer worden van de bodem vindt bij de toepassing van alle oxidatiemiddelen zuurvorming plaats, waardoor de pH van de bodem en het grondwater daalt. Bij verontreinigingen met gechlorideerde koolwaterstoffen is dit effect sterker omdat er zoutzuur (HCl) ontstaat. Daar staat tegenover dat bij de klassieke Fenton's reagens de pH juist verlaagd wordt om de chemische oxidatiereactie te verbeteren. De verlaging van de pH heeft een ongunstig effect op het gedrag van metalen, omdat bij een lage pH de mobiliteit toeneemt. Vooral wanneer naast een organische verontreiniging ook een zware metalen verontreiniging aanwezig is, moet met deze processen rekening worden gehouden. Vaak is de mobilisatie van korte duur, na de actieve fase van de ISCO-sanering neemt de mobiliteit weer af. Bij permanganaat moet men gespitst zijn op de gehalten aan zware metalen in het oxidatiemiddel zelf als gevolg van het productieproces. Voor bodemsaneringstoepassingen is speciale permanganaat verkrijgbaar met lage gehalten aan zware metalen.

Het toepassen van permanganaat heeft in laboratoriumtesten geleid tot verlaging van de doorlaatbaarheid van de bodem door de vorming

van mangaanoxiden (ook wel bruinsteen genoemd). In het veld is dit niet waargenomen bij de gebruikte permanganaatoplossingen, tot maximaal 4%.

In het veld is gebleken dat bij het gebruik van Fenton's reagens de doorlaatbaarheid van de bodem sterk kan worden verhoogd. Het Fenton's reagens oxideert organische stof en verhoogt hierdoor de porositeit wat tot een hogere doorlatendheid van de bodem leidt. Voordeel is dat het oxidatiemiddel zich beter verspreidt door de bodem. Nadeel is dat in een bodem met een hoog organisch stofgehalte heftige reacties kunnen optreden, waardoor de bodemtemperatuur te veel kan stijgen en er onacceptabele veiligheidsrisico's ontstaan. Alle oxidatiemiddelen oxideren organische stof, waardoor naast heftige reacties ook kans bestaat op zettingen bij de aanwezigheid van veenlagen. Maar ook wanneer bijvoorbeeld in binnenstedelijk gebied oude, houten funderingen aanwezig zijn kunnen zettingen optreden. Ook andere ondergrondse infrastructuur, zoals kabels en leidingen, kunnen worden aangetast.

4.2 ISCO in de praktijk

Alleen de kennis over hoe een techniek werkt en welke verontreiniging er mee kan worden gesaneerd is voor een adviesbureau onvoldoende. Er is een breed scala aan technieken waaronder andere in-situ saneringstechnieken waarmee hetzelfde kan worden bereikt. In dit deel van het cahier komen praktische zaken aan de orde die nodig zijn om de toepassing van ISCO af te wegen ten opzichte van andere saneringsopties.

Welke bodemparameters bepalen de haalbaarheid van ISCO?

Voor een eerste afweging of een sanering met ISCO op een bepaalde locatie haalbaar is, is informatie over de onderstaande bodemparameters nodig.

- **Bodemopbouw**
Het belangrijkste aspect bij een ISCO-sanering is het in contact brengen van het oxidatiemiddel met de verontreiniging.

Hoewel homogene bodems niet bestaan is een bodem die bestaat uit voornamelijk goed doorlatend zand beter geschikt voor een in-situ sanering dan een bodem die bestaat uit een opeenvolging van zand en klei. Hoe afwisselender of heterogener de bodemopbouw hoe moeilijker de toepassing van ISCO wordt. In een heterogene bodem ontstaan sneller voorkeurskanalen waardoor de geïnjecteerde oxidatiemiddelen een deel van de verontreiniging niet zullen bereiken.

- **Doorlaatbaarheid van de bodem**
Hoe doorlatender de bodem hoe beter. In een goed doorlatende bodem zal het oxidatiemiddel zich beter en gelijkmatiger kunnen verspreiden dan in een slechter doorlatende bodem.
- **Grondwaterstand**
Omdat er bij ISCO vloeistoffen of gassen worden geïnjecteerd moet er voor de injectie een zekere tegendruk zijn als gevolg van de bodem en de grondwaterkolom. Bij een grondwaterstand van minder dan 1,5 m -mv is er onvoldoende tegendruk en is injectie onmogelijk. Bij ondiepe grondwaterstanden is verder de kans dat het grondwater door injectie omhoog komt groter waardoor wateroverlast kan ontstaan. Wanneer er op maaiveld een afdichting aanwezig is, bijvoorbeeld bestrating, kan mogelijk bij een ondiepere grondwaterstand gewerkt worden.
- **Bodemverbruik aan oxidatiemiddel**
De oxidatiemiddelen die in de bodemsanering worden gebruikt zijn over het algemeen weinig specifiek in wat ze oxideren. Het is belangrijk te weten wat de bodem gaat verbruiken aan oxidatiemiddel zodat er voldoende kan worden geïnjecteerd om ook nog de verontreiniging te oxideren. Voor elk oxidatiemiddel is het raadzaam om vooraf aan een ISCO-sanering op basis van een laboratoriumtest te bepalen wat het bodemverbruik zal zijn. Bodemparameters die van belang zijn om vooraf een ISCO-sanering te bepalen zijn: gehalte organisch materiaal, chemisch zuurstof verbruik (CZV), *natural soil oxygen demand* (NOD). Niet alle parameters zijn van belang bij alle toepassingsvormen van ISCO.

- **Buffervermogen**
Vooral bij gebruik van de klassieke Fenton's reagens is het van belang om te weten hoeveel zuur moet worden geïnjecteerd om de optimale omstandigheden te krijgen voor de oxidatiereactie. Dit buffervermogen wordt ondermeer bepaald door de aanwezigheid van kalk en de pH van het grondwater.
- **Ondergrondse infrastructuur**
In Nederland, zeker in stedelijk gebied is dit een onderdeel van de bodemparameters. Langs ondergrondse infrastructuur zoals kabels/leidingen, maar ook betonnen funderingen, is de kans op voorkeursstromingen groter en de kans dat de verontreiniging bereikt wordt kleiner.

In het kader hieronder wordt voor de verschillende oxidatiemiddelen aangegeven binnen welke range sommige bodemparameters zich mogen bevinden om te kunnen worden toegepast.

Fenton's reagens

Oxidatie met de klassieke uitvoeringsvorm van het Fenton's reagens is het meest effectief onder zure omstandigheden, -pH tussen 2 en 4-, maar kan worden ingezet tot een pH van 7. Boven een pH van 8 is het niet zinvol om de klassieke vorm van Fenton's reagens in te zetten. Dit heeft te maken met het ijzer(II) dat bij de klassieke Fenton's reagens als katalysator optreedt en in oplossing moet worden gehouden. Boven een pH van 7 ontleedt peroxide en wordt er te weinig gebruikt voor de oxidatiereactie. Bij nog hogere pH's met hoge carbonaatconcentraties in het grondwater worden de hydroxylradicalen afgevangen door het carbonaat. Bij de neutrale uitvoeringsvorm van Fenton's reagens speelt de pH en de aanwezigheid van carbonaten een minder bepalende rol omdat het ijzer(II) door de complexvormers in oplossing wordt gehouden. Vooraf aan een ISCO-sanering met Fenton's reagens is het nodig het verbruik aan oxidatiemiddel door de bodem te bepalen.

Ozon en peroxide/ozon

Net als de klassieke Fenton's reagens reacties zijn ozonreacties het meest effectief in een zuur milieu vanwege de vorming van radicalen. Omdat ozon als gas wordt geïnjecteerd, is oxidatie met ozon ook een optie voor ISCO in de onverzadigde zone. Bij toepassing in de onverzadigde zone is het vochtgehalte van belang. Ozon verspreidt zich beter in de onverzadigde zone bij een laag vochtgehalte dan bij een hoog vochtgehalte. Bij de toepassing van ozon in de verzadigde zone komt de vorming van voorkeursstroming door ondergrondse heterogeniteiten sneller voor omdat het gas zich omhoog beweegt en bodems overwegend een horizontale gelaagdheid hebben. Voor zowel ozon als ozon/peroxide is het bodemgebruik aan oxidatiemiddel van ondergeschikt belang en wordt meestal geen laboratoriumproef uitgevoerd om dit te bepalen. In de regel wordt circa 15 g ozon per m³ grond gebruikt. De pH ligt idealiter tussen pH 5 en 8. Een pH van 9 wordt als bovengrens gehanteerd.

Permanganaat

Permanganaat is bruikbaar in een breed pH-gebied. Permanganaat is echter gevoelig voor de bodemopbouw omdat door de oxidatie met permanganaat mangaanoxiden (ook wel bruinsteen) ontstaat waardoor bij een hoge verontreinigingsvracht de doorlaatbaarheid kan worden verminderd. Bij permanganaat is het van essentieel belang om vooraf aan de sanering een laboratoriumtest uit te voeren om het bodemgebruik aan oxidatiemiddel te bepalen. Dit is een zogenaamde *natural soil oxygen demand* (SOD of NOD) test. De NOD van een bodem is afhankelijk van de permanganaatconcentratie waarbij de test wordt uitgevoerd. Hierdoor moet de test bij meerdere permanganaatconcentraties worden bepaald, waaronder de concentratie die bij de sanering wordt gebruikt. Als vuistregel geldt dat wanneer de NOD-waarde boven de 2 g MnO₄⁻·kg⁻¹ bodem komt, de toepassing van permanganaat niet meer kosteneffectief is. In de Verenigde Staten wordt de uitkomst van een laboratorium NOD-test vaak gecorrigeerd omdat het contact tussen oxidatiemiddel en bodem idealer is dan in het veld. Een dergelijke correctie lijkt in de Nederlandse situatie niet gerechtvaardigd.

- **Verontreinigingsvracht**

Strikt genomen is dit geen bodemparameter, maar wel belangrijk bij het bepalen of een ISCO-sanering het overwegen waard is. Omdat de meeste oxidatiemiddelen erg geschikt zijn voor het verwijderen van de bulk van de verontreinigingsvracht is het van belang te weten in welke concentraties de verontreiniging aanwezig is en of er puur product aanwezig is of niet.

Vervolgens kan de toepasbaarheid worden bepaald op basis van de volgende punten:

- **Een ISCO-sanering is toepasbaar als:**

- de verontreiniging te oxideren is met één van de oxidatiemiddelen;
- de hydraulische doorlaatbaarheid van de bodem groter is dan 10^{-6} cm per seconde;
- het grondwater dieper is dan 1,5 m -mv;
- als er puur product aanwezig is, is dat geen bezwaar mits een eventuele drijflaag niet dikker is dan 15 cm.

- **Een ISCO-sanering is niet toepasbaar als:**

- de verontreiniging niet oxideerbaar is met één van de oxidatiemiddelen;
- uit de bodemopbouw blijkt dat de verontreiniging voornamelijk aanwezig is in een bodemlaag met een hoog organisch stofgehalte, bijvoorbeeld veen of sterk humeuse bodem;
- er een drijflaag van meer dan 15 cm aanwezig is. Bij meer dan 15 cm drijflaag is het aan te raden eerst de drijflaag met een andere techniek te verwijderen;
- er puur product vlakbij ondergrondse infrastructuur bijvoorbeeld kabels/leidingen aanwezig is.



Waar wordt de effectiviteit van een ISCO-sanering door bepaald?

De effectiviteit en het succes van een ISCO-sanering worden bepaald door het contact tussen het oxidatiemiddel en de verontreinigingen. Voor het effectief in contact brengen van het oxidatiemiddel met de verontreiniging is een op de locatiespecifieke omstandigheden afgestemd injectiesysteem nodig. Een goede karakterisatie van de locatie, de bodemopbouw en de hiervoor genoemde bodemparameters en de afbakening van de verontreiniging zijn dus belangrijk. Daarnaast is het van belang een goede inschatting van de verontreinigingsvracht en het verbruik aan oxidatiemiddel van de bodem te maken, omdat de hoeveelheid toe te voegen oxidatiemiddel hiervan afhankelijk is.

Om duidelijkheid te krijgen over de mate waarin contact plaatsvindt tussen het oxidatiemiddel en de verontreiniging en de hoeveelheid oxidatiemiddel die nodig is, is vooraf aan een *full-scale* sanering een aantal laboratoriumtesten onontbeerlijk. Daarnaast heeft het de voorkeur ook een proefsanering (veldproef op kleine schaal) uit te voeren, vooral bij grotere verontreinigingen. Op basis van beide resultaten kan vervolgens de kosteneffectiviteit voor een *full-scale* ISCO sanering worden bepaald.

Wat is het milieurendement van een ISCO-sanering?

Het milieurendement van een sanering wordt bepaald door een aantal factoren. Bij een ISCO-sanering kunnen de volgende factoren van invloed zijn op het milieurendement:

- **Vrijkomen van schadelijke stoffen**

Bij de oxidatie van verontreinigingen worden voornamelijk water en koolstofdioxide gevormd. Er komen in principe geen schadelijke stoffen vrij. Wel kan de chemische afbraak van de verontreiniging gepaard gaan met de productie van warmte waardoor de bodem licht opwarmt, tot circa 30°C. Hierdoor kunnen verontreinigingen uitdampen.

- **Productie van afvalstoffen**

Om blootstelling aan eventuele verontreinigingen door uitdampen te voorkomen wordt bij bijna alle oxidatiemiddelen (met

uitzondering van permanganaat) een bodemluchtonttrekkings-systeem aangelegd. De onttrokken lucht moet worden gezuiverd waarbij als afvalstof actief kool wordt geproduceerd.

- **Onttrekken van grondwater**

Om het oxidatiemiddel optimaal in contact te brengen met de verontreiniging kan gericht grondwater worden onttrokken. Dit houdt in dat op één punt wordt geïnjecteerd en dat op één of meerdere punten eenzelfde hoeveelheid grondwater wordt onttrokken. Op deze manier kan de verspreiding van het oxidatiemiddel gestuurd worden. Bij het onttrekken van grondwater wordt echter wel een afvalstroom van verontreinigd grondwater gecreëerd. Dit grondwater dient te worden gereinigd voordat het geloosd kan worden.

- **Watergebruik**

Het watergebruik, dit kan kraanwater zijn of onttrokken grondwater, verschilt sterk per oxidatiemiddel. Bij de injectie van Fenton's reagens en permanganaat wordt verhoudingsgewijs veel water gebruikt om de injectiemiddelen te verdunnen. Voor de injectie van ozon en ozon/peroxide is echter maar weinig water nodig.

- **Energieverbruik**

Het energieverbruik van een ISCO-sanering verschilt sterk per oxidatiemiddel. Voor de injectie van Fenton's reagens of permanganaat is het energieverbruik laag. Bij ozon en ozon/peroxide moet er op locatie ozon worden gegenereerd waardoor het energieverbruik hoger is in vergelijking tot de andere uitvoeringsvormen.

Wat kost een ISCO-sanering?

In het eerste deel van het cahier is al even stil gestaan bij de kosten van een ISCO-sanering, maar dan in algemene termen. Over het algemeen geldt dat voor permanganaat de belangrijkste kostenpost het oxidatiemiddel zelf is. Dit geldt in meer of mindere mate ook voor ozon en ozon/peroxide. Bij Fenton's reagens zijn de uitvoeringskosten de belangrijkste kostenpost. In tabel 3 zijn indicatieve prijzen gegeven op basis van een aantal grotere en kleinere ISCO-saneringen met

de verschillende oxidatiemiddelen. Ook is de kale kostprijs van het oxidatiemiddel opgenomen, dus zonder de kosten verbonden aan een injectiesysteem, uitvoeringskosten enz.

Tabel 3

De indicatieve prijs per kubieke meter verontreinigde bodem en kostprijs voor de verschillende oxidatiemiddelen.

Oxidatiemiddel	Prijs per m ³ bodem (€)	Kostprijs (€/kg)	Vorm
Fenton's reagens	15 - 120	0,7 - 1	5 - 15% oplossing
Ozon/peroxide	2 - 20 pluimaanpak 20 - 60 bronaanpak	1 - 1,5	Gas/vloeistof
Ozon	40 - 60	1 - 1,5	Gas
Permanganaat ¹	25 - 100	4 - 6	40% oplossing

¹ Op basis van natriumpermanganaat.

Benadrukt moet worden dat de prijzen in de tabel niet vast staan. Het gaat hierbij om een inschatting van de kosten. De daadwerkelijke kosten zijn sterk afhankelijk van de locatiespecifieke omstandigheden en de soort verontreiniging en kunnen dus afwijken van wat in de tabel is opgenomen. In de geschatte prijs per m³ bodem zijn de kosten voor de milieukundige begeleiding en directievoering niet meegenomen.

Hoe verhoudt ISCO zich ten opzichte van andere in-situ saneringstechnieken?

ISCO is een in-situ saneringstechniek die op verschillende manieren ingezet kan worden in zowel het brongebied als het pluimgebied van een verontreiniging. De techniek wordt in Nederland vooral ingezet als bronverwijderingstechniek. In tabel 4 is aangegeven hoe een ISCO-sanering zich verhoudt ten opzichte van andere technieken in het geval van een verontreinigd brongebied waarin geen puur product voorkomt.

Tabel 4

Een relatieve afweging van verschillende in-situ saneringstechnieken.

	ISCO	Pump and treat	Perslucht-injectie	Gestimuleerde biologische afbraak
Saneringsduur	Kort <5 jaar	Zeer lang >30 jaar	Lang <10 jaar	Lang >10 jaar
Kosten	Laag	Hoog	Hoog	Laag
Overlast	Afhankelijk van toepassingvorm	Geen	Laag	Geen
Milieurendement	Hoog	Laag	Laag	Hoog

De tabel geeft slechts een indicatie hoe de verschillende technieken zich ten opzichte van elkaar verhouden. Ten opzichte van de andere technieken heeft ISCO als groot voordeel dat het een korte saneringsduur heeft tegen relatief lage kosten. Ook het milieurendement van de techniek is hoog vergeleken met bijvoorbeeld een grondwateronttrekking (*pump and treat*) of persluchtinjectie. Daar staat tegenover dat de overlast bij een ISCO-sanering groter kan zijn ten opzichte van de overige technieken. Dit is echter wel afhankelijk van het soort oxidatiemiddel dat wordt gebruikt. Als belangrijkste argument tegen een snelle ISCO-sanering kan worden gebruikt dat, in geval van een sanering in een brongebied, een restverontreiniging achterblijft. Deze moet vervolgens met een andere techniek, bijvoorbeeld gestimuleerde biologische afbraak, in concentratie verder worden teruggebracht.

4.3 ISCO en het ontwerp

De kennis over de techniek en de afweging om ISCO daadwerkelijk op een locatie toe te passen is in vorige paragrafen besproken. Nu is het nodig om stil te staan bij onderwerpen die met het ontwerp te maken hebben. In dit deel van het cahier komen onderwerpen aan de orde die nodig zijn om een ontwerp van een aannemer te kunnen beoordelen, de uitvoering te begeleiden en de resultaten te toetsen.

Wat zijn de belangrijkste ontwerpparameters en hoe bepaal ik die?

Veel van de ontwerpparameters voor een ISCO-sanering komen over- en over met de eerder genoemde bodemparameters om de haalbaarheid van de sanering te bepalen. Naast deze parameters moet er voor het injectiesysteem een aantal ontwerpparameters worden bepaald.

- Horizontale afstand tussen de injectiepunten**
 De afstand tussen de injectiepunten wordt bepaald door de invloedstraal die men denkt te kunnen halen. De invloedstraal is afhankelijk van vooral de bodemopbouw en de diepte waarop wordt geïnjecteerd. Als vuistregel wordt de *15 feet rule* gehanteerd, dat wil zeggen dat de injectiepunten op een maximale afstand van circa 5 m geplaatst worden. Voor ozon en ozon/peroxide worden grotere invloedstralen, van 10 tot 20 m, gehanteerd.
- Diepte filterstelling injectiepunten**
 Deze wordt volledig bepaald aan de hand van eerdere onderzoeksgegevens en de bodemopbouw. Naast de horizontale doorlatendheid heeft een bodem ook een verticale doorlatendheid. De filters moeten zo worden geplaatst dat het gehele verontreinigde bodemtraject in contact komt met het oxidatiemiddel.
- Hoeveelheid te injecteren oxidatiemiddel**
 De hoeveelheid oxidatiemiddel die moet worden geïnjecteerd bestaat uit de hoeveelheid van de aanwezige verontreinigingsvracht plus het verbruik aan oxidatiemiddel door de bodem. De eerste kan op basis van de chemische reactie tussen het oxidatiemiddel en de verontreiniging worden bepaald wanneer de verontreinigingsvracht bekend is. Het verbruik van de bodem kan vooraf op grondmonsters met een laboratoriumtest worden bepaald. Het organisch stof en de CZV kunnen hiervoor ook gebruikt worden. Bij Fenton's reagents moet daarnaast ook rekening worden gehouden met het feit dat van de hoeveelheid peroxide die wordt geïnjecteerd slechts 10 à 20% daadwerkelijk aan de reacties mee doet.

- **Injectiehoeveelheden per dag**

Hoeveel er per dag kan worden geïnjecteerd is bepalend voor de tijdsduur van de sanering en daarmee ook grotendeels voor de kosten. In een goed doorlatende bodem liggen de injectiehoeveelheden voor Fenton's reagens en permanganaat rond de 1 à 1½ m³ onverdunde oplossing.

De ontwerpparameters kunnen worden verkregen door:

- chemische analyses en geohydrologische data uit de vooronderzoeken te combineren met eventueel een aanvullend bodemonderzoek, gericht op de uitvoer van de sanering. Op basis van deze gegevens kan de algemene toepasbaarheid van ISCO worden bepaald;
- speciale laboratoriumtesten, waaronder kolom- en batch-experimenten, om de toepasbaarheid te controleren en bepaalde aannames voor de toepassing van de techniek te verifiëren of te onderbouwen. Bijvoorbeeld een NOD-bepaling vooraf aan een ISCO-sanering met permanganaat.
- een proefsanering op locatie om de toepasbaarheid onder locatiespecifieke omstandigheden en belangrijke parameters voor het ontwerp van de *full-scale* sanering te bepalen.

Is een proefsanering nodig?

Ja, in principe is het nodig om vooraf aan elke in-situ saneringstechniek een proefsanering uit te voeren. Hoeveel ervaring het adviesbureau of de uitvoerende aannemer ook hebben elke locatie is anders en de ontwerpparameters kunnen per locatie erg verschillen. Op basis van de resultaten van de proefsanering kunnen de ontwerpparameters worden bepaald en geoptimaliseerd. Dit leidt tot een beter saneringssysteem, optimalisering van de kosten - ook die van de *full-scale* sanering - en daarmee tot de grotere slagingskansen van de ISCO-sanering.

De resultaten van een doorsnee proefsanering moeten antwoord geven op ondermeer de onderstaande vragen:

- Wat is de invloedstraal van de injectiepunten, zowel horizontaal als verticaal, en daarmee de benodigde afstand tussen de injectiepunten?

- Wat is het verspreidingsbeeld en de invloed van de bodemopbouw, bijvoorbeeld het optreden van voorkeursstromen?
- Wat is de maximaal te bereiken vrachtreductie? Zijn de terugsanerwaarden voor de full-scale sanering haalbaar met het beoogde systeem?
- Hoe groot is de dosering van het oxidatiemiddel en hulpstoffen om de gewenste vrachtreductie te bereiken?
- Wat is de samenstelling van de verontreinigingen na de proefsanering? Is de verontreiniging echt afgebroken of alleen verplaatst door de injectie?
- Is er nalevering na een (eerste) fase van injectie?
- Is het gekozen oxidatiemiddel kosteneffectief?

Bij een goede proefsanering worden vooraf de doelstellingen en de vragen waarop de proefsanering antwoord moet geven vastgelegd. Intensief monitoren van het injectiesysteem en de resultaten in de bodem is bij een proefsanering onontbeerlijk omdat deze gegevens de antwoorden geven op de vragen. Een proefsanering hoeft niet per se te slagen om aan de geformuleerde doelstellingen te voldoen. Vaak wordt er meer geleerd van een mislukte proefsanering dan van een gelukte. In beide gevallen kunnen er veel kosten worden bespaard voor de opdrachtgever.

Voor een proefsanering is er, net als voor een *full-scale* sanering, een beschikking en een melding, nodig van het bevoegde gezag.

De risico's en veiligheidsmaatregelen bij een ISCO-sanering

Geen enkele sanering is zonder risico's. Door voldoende ervaring van het adviesbureau, de aannemer en eventuele onderaannemers, samen met een goede risico-inventarisatie vooraf aan de ISCO-sanering, zijn de risico's goed beheersbaar. Er kan sprake zijn van verschillende soorten risico's bij een ISCO-sanering waarbij gezondheid- en veiligheidsrisico's veruit de meeste aandacht verdienen. Daarnaast zijn er mogelijk ecologische risico's en kwaliteitsrisico's. Op de laatste twee wordt niet verder ingegaan.



Omdat gebruik gemaakt wordt van chemicaliën die inherent gevaarlijk zijn voor de menselijke gezondheid zijn er tijdens een ISCO-sanering bepaalde gezondheidsrisico's. Wat betreft toxiciteit zijn oxidatiemiddelen zoals peroxide en permanganaat relatief veilig. De gevaren die verbonden zijn aan oxiderende chemicaliën dienen wel onderkend en geminimaliseerd te worden. Huidcontact en het inademen moeten hoe dan ook voorkomen worden. Daarnaast mogen de oxidatiemiddelen **nooit** worden gemengd met reducerende stoffen en ontvlambare materialen. Oxidatiemiddelen reageren zeer sterk met gereduceerde en ontvlambare materialen. Bij de reactie wordt zuurstof gevormd dat brandbevorderend werkt.

Bij ozon kunnen hoge concentraties in de lucht, meer dan 2 ppm, leiden tot irritatie en schade aan de ogen en luchtwegen. Lucht met een hoog ozongehalte kan zich ophopen in een afgesloten gebied of ruimte waar de sanering plaatsvindt. Goede ventilatie van afgesloten gebieden of ruimten is belangrijk. Er wordt detectieapparatuur geplaatst waarmee ophoping in een vroeg stadium kan worden gedetecteerd. Daarnaast moeten alle ontstekingsbronnen weg worden gehouden van de gebruikte apparaten.

De veiligheidsmaatregelen van een ISCO-sanering komen grotendeels overeen met ieder andere sanering. De standaard veiligheidsmaatregelen bij de uitvoering van een sanering staan omschreven in de CROW-publicatie 132. Vooraf aan de uitvoering van een ISCO-sanering, ook van een proefsanering, moet een V&G plan worden

opgesteld. Verder moet de injectie-installatie met een zogenaamde HAZOP zijn getest op eventuele storingen en de effecten hiervan.

Veiligheidsmaatregelen voor een aantal ISCO-specifieke onderwerpen:

- Oxidatiemiddelen worden meestal op de saneringslocatie zelf verdund vanuit een geconcentreerdere oplossing, geleverd door een fabrikant. Het verdunnen van de chemicaliën moet gebeuren in een speciaal hiervoor opgestelde procescontainer die goed afgesloten kan worden. Hetzelfde geldt voor de productie van ozon op de locatie. In het geval van permanganaat kan een speciaal deel van de locatie worden ingericht voor het aanmaken van de injectieoplossingen.
- De oxidatiemiddelen moeten worden opgeslagen in een goed afgesloten container, voorzien van veiligheidsmaatregelen, zoals lekbakken, om verspreiding bij een eventuele calamiteit te voorkomen.
- Voor injectiewerkzaamheden mag alleen daarvoor gekwalificeerd en ervaren personeel worden ingezet.
- Tijdens de injectie van de oxidatiemiddelen moeten steeds twee personeelsleden op de locatie aanwezig te zijn.

Waarop selecteer ik een aannemer?

Een aannemer die inschrijft op een ISCO-sanering moet vooral kunnen laten zien dat hij ervaring heeft met de techniek. Werken met een chemisch oxidatiemiddel is niet zonder risico. Het is daarom belangrijk dat het ervaringsniveau van de aannemer, en eventuele onderaannemers, voldoende is. Het ervaringsniveau kan blijken uit ondermeer referentieprojecten, maar ook uit de benodigde accreditaties en certificering van het bedrijf zelf of de te gebruiken installaties. Verder is er een hele waslijst van allerlei mogelijke zaken die kunnen meewegen in de selectie waaronder, niet onbelangrijk, de prijs.

Een kleine greep uit de selectiecriteria die niet meteen voor de hand liggen, maar wel belangrijk zijn:

- De plaatsing en het ontwerp van het injectiesysteem en de hoeveelheden die men denkt te kunnen injecteren. Is er sprake van één of meerdere injectieronden van oxidatiemiddel. Zo ja, op basis

van welke criteria wil men opnieuw injecteren?

- Zijn resultaten uit vooronderzoek, waaronder laboratoriumtesten, opgenomen en ook daadwerkelijk verwerkt in het ontwerp?
- Is er rekening gehouden met de wens, of noodzaak, van een proef-sanering?
- Het monitoringsplan. Hierin wordt idealiter onderscheid gemaakt tussen de verschillende soorten van monitoring zoals proces- en prestatie-monitoring. Hoe wil men de vrachtverwijdering monitoren of vaststellen?
- Zijn er voldoende overlegmomenten? Wanneer levert men voortgangsrapportages en het evaluatierapport?

Wat meet ik vooraf, tijdens en na een ISCO-sanering?

Er zijn bij elke sanering drie tijdstippen om te gaan meten:

1. vóór de sanering om de uitgangssituatie te bepalen,
2. tijdens de sanering om de voortgang te controleren en
3. na de sanering om de resultaten van de sanering vast te leggen.

In het cahier wordt niet verder ingegaan op de monitoring vooraf aan de sanering, de zogenaamde referentiemonitoring. Op de voortgangsmonitoring die tijdens de sanering wordt uitgevoerd en de monitoring na het beëindigen van de sanering zal wel worden ingegaan.

Voortgangsmonitoring

De monitoring die tijdens een sanering, en dus ook tijdens een ISCO-sanering wordt uitgevoerd staat bekend als de voortgangsmonitoring. Deze voortgangsmonitoring bestaat bij een ISCO-sanering uit drie verschillende onderdelen.

- Procesmonitoring om de technische prestatie van het sanerings-systeem te volgen en te toetsen;
- Risicomonitoring om de veiligheids- en gezondheidsrisico's te volgen gedurende de sanering;
- Prestatiemonitoring om het behaalde resultaat te volgen en te toetsen.

Wanneer een saneringsplan in de uitvoering gaat moet worden gemonitord om te bepalen of de techniek en het ontwerp toepasbaar zijn op de locatie. **Procesmonitoring** wordt uitgevoerd als een kwaliteits-

controlemeting voor, tijdens en direct na injectie van oxidatiemiddel. De primaire delen van procesmonitoring zijn:

- De bevestiging van geïnjecteerde volumina, debieten en contracties aan oxidatiemiddel;
- Het meten van de stabiliteit van het oxidatiemiddel in de bodem;
- Het meten van oxidatiemiddelconcentraties in grondwater of bodemluchtmonsters.

Tijdens de procesmonitoring worden bij het gebruik van alle oxidatiemiddelen vaak de pH, temperatuur, druk, zuurstof- en koolstofdioxideconcentratie gemeten. Deze parameters ter controle van het proces worden dagelijks met een hoge frequentie gemeten. Verder wordt met een lagere frequentie de verontreinigingen in de grond, in het grondwater en in de bodemlucht gemeten. Daarnaast is het belangrijk om vast te stellen of er voorkeursstromen optreden en te bepalen hoe het oxidatiemiddel en de eventuele andere benodigde stoffen zich verspreiden. Hiervoor kunnen na afloop peilbuizen worden geplaatst om te bepalen of het gehele saneringsgebied is behandeld.

Omdat gewerkt wordt met sterke oxidatiemiddelen moet er op locaties met bebouwing als veiligheidsmaatregel zogenaamde **risicomonitoring** plaatsvinden. Parameters zoals temperatuur, zuurstof, druk enz. worden dagelijks met een vast interval gemeten, bijvoorbeeld elk uur of om de drie uur, na de laatste toevoeging van oxidatiemiddel voor die dag. De meting vindt bij voorkeur plaats in de binnenlucht. Dit is vooral van belang bij ISCO-saneringen met Fenton's reagens. Wordt er ozon geïnjecteerd dan wordt vanzelfsprekend ook de ozonconcentratie gemeten. Wanneer een bodemluchtextractiesysteem aanwezig is wordt met een vaste frequentie de vorming van schadelijke gassen (*photometric ionisation detector*, kortweg PID-meting) en explosieve gassen (*lower explosion limit*, kortweg LEL-meting) in het onttrekkingssysteem gecontroleerd. Permanganaat is een milder oxidatiemiddel en zal daardoor ook minder risico's met zich meebrengen waardoor ook de risicomonitoring minder uitvoerig is.

In sommige gevallen kan de risicomonitoring ook de invloed van chemische oxidatie op het biologische leven in de bodem omvatten. Hiervoor kunnen bacterietellingen worden uitgevoerd.

Enkele weken na een injectiefase wordt de **prestatie monitoring** of **verificatiemonitoring** uitgevoerd. Om de prestatie te kunnen bepalen, moet eerst een goede definitie worden gegeven van wanneer de sanering een succes is. Voor een ISCO-sanering zijn chemische analyses in zowel de grond, het grondwater en de bodemlucht van belang omdat er drie manieren zijn waarop ISCO bijdraagt aan reductie van de verontreinigingen:

- chemische oxidatie en dus afbraak van de verontreiniging;
- vervluchtiging van de verontreiniging;
- verdunning van de verontreinigingen door injectie van de diverse oplossingen.

Analyse van het grondwater alleen geeft géén uitsluitsel over de verontreinigingsvracht die is afgebroken. Omdat ook het organische stof wordt afgebroken komen verontreinigingen, gebonden aan het organische stof, aan het begin van de behandeling vrij. Het gevolg hiervan is dat, en dat is bij meerdere ISCO-saneringen ook waargenomen, de concentratie in het grondwater aan het begin van de sanering toeneemt. Vervolgens neemt de concentratie af en zal permanent af blijven nemen als ook de verontreinigingsvracht aan het afnemen is. Monitoring tijdens de periode dat het oxidatiemiddel wordt geïnjecteerd is vaak overbodig.

Als gevolg van de grote hoeveelheden oplossing die worden geïnjecteerd kan een verontreiniging in het grondwater worden weggedrukt. Dit kan worden voorkomen door afwisselend in verschillende injectiepunten te injecteren waardoor het grondwater niet in één richting wordt verplaatst. Desondanks is het verstandig om op verspreiding aan de randen van het injectiegebied te monitoren.

Prestatie monitoring dient om te bepalen of een ISCO-sanering ook dat doet wat zij moet doen. Een aantal onderdelen uit die prestatie monitoring kunnen direct in het veld worden gemeten:

- de verontreinigingen en eventuele afbraakproducten van de verontreinigingen, bijvoorbeeld chloride als indicator voor de afbraak bij de sanering van gechloreerde koolwaterstoffen;
- het oxidatiemiddel, bijvoorbeeld voor permanganaat is een snelle, simpele kleurbepaling beschikbaar;
- hulpstoffen, bijvoorbeeld de ijzer(II)concentratie en pH bij Fenton's reagens.

Na de sanering

Allereerst moeten de omvang van de verontreiniging en de concentraties worden vastgesteld. Bij een ISCO-sanering met Fenton's reagens, ozon en ozon/peroxide moet de eindmonitoring kort op de laatste injectieronde plaatsvinden vanwege de geringe stabiliteit van het oxidatiemiddel in de bodem. Bij permanganaat mag de periode tot de eindbemonstering langer zijn. Na de ISCO-sanering moeten idealiter de bodemomstandigheden weer teruggaan naar de Ausgangssituatie. Parameters die helpen dat vast te stellen zijn: temperatuur, aanwezigheid van een residu van het oxidatiemiddel en redoxomstandigheden.

Bij elke in-situ sanering treedt nalevering van de verontreiniging op. Door diffusie uit de kleinere en slechter toegankelijke poriën neemt de concentratie van de verontreiniging in het grondwater langzaam weer toe. Daarom is het zinvol om over een lange periode na de laatste injectieperiode grondwatermonsters te analyseren. De perioden die hiervoor kunnen worden aangehouden zijn drie en zes maanden. Bij permanganaat wordt aangeraden om deze tijdsperioden aan te houden nadat de paarskleuring in het gesaneerde gebied is verdwenen.



ISCO-sanering met permanganaat van een restverontreiniging bij een chemische wasserij

De activiteiten van een chemische wasserij zijn de oorzaak van een grond- en grondwaterverontreiniging met tetrachlooretheen (Per). Vanwege de relatieve diepe stand van het grondwater op circa 4 m -mv, bevindt de verontreiniging zich in hoge concentraties in zowel de onverzadigde als verzadigde zone van de bodem. Het saneringsplan beoogde dan ook de aanpak van de verontreiniging met een bodemluchtexttractiesysteem voor de onverzadigde zone en een grondwateronttrekking voor de verzadigde zone. Beide systemen zijn in 1997 opgestart. De sanering van de onverzadigde bodem is gestopt in 2000. De grondwateronttrekking onttrok in 2004 nog gemiddeld 200-300 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. In het brongebied werden incidenteel nog concentraties van 5.000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ aangetroffen. Het geschatte oppervlak van de restverontreiniging was circa 75 - 100 m².

Vervolgens is een afweging gedaan om ISCO toe te passen. Vanwege de geringe biologische activiteit, de zuurstofrijke omstandigheden in het grondwater, de wens van de opdrachtgever voor minimale overlast en de lage NOD-waarde (0,5 - 1,9 g $\text{MnO}_4\cdot\text{kg}^{-1}$ bodem) is besloten de restverontreiniging met permanganaat aan te pakken. Het injectiesysteem bestond uit drie injectiepunten en twee extractiepunten. Met deze configuratie kon het oxidatiemiddel gericht door de



restverontreiniging worden gestuurd. Het onttrokken grondwater met eventuele sporen permanganaat werd gezuiverd op een zuivering met daarin actieve kool. Gedurende twee injectieperiodes is 2.700 kg permanganaat geïnjecteerd als een 4% oplossing met een debiet van 1 m³·u⁻¹ en een grondwaterextractie van 5 m³·u⁻¹. De verificatiemonitoring bestond uit veldmetingen voor pH, temperatuur, redoxcondities, geleidbaarheid en permanganaatconcentraties, aangevuld met chemische analyses op Per en zware metalen. Na injectie werd een duidelijk effect gemeten op de redoxcondities en geleidbaarheid. Op basis van de permanganaat-metingen in het veld, aangevuld met boringen, werd geconstateerd dat de invloed van permanganaat op 10 m van de injectiefilters was uitgewerkt. Dit mogelijk als gevolg van de behoefte aan oxidatiemiddel van de bodem. Tijdens de actieve fase van de ISCO-sanering daalde de Per-concentratie in het grondwater beneden de detectielimiet. Tussen de eerste en tweede injectiefase stegen de Per-concentratie snel terug naar concentraties tussen de 1.000 en 2.000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Na de tweede injectiefase werd eveneens nalevering geconstateerd maar de grondwaterconcentraties bleven steken tussen de 280 en 360 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ in het brongebied. In het brongebied werd een vrachtreductie geconstateerd van meer dan 90% drie maanden na het beëindigen van de actieve saneringsfase.

5



Aanvullende informatie

Voor het schrijven van het cahier is geput uit eigen praktijkervaring en een enorme hoeveelheid literatuur, zoals abstracts van conferenties, wetenschappelijke- en tijdschriftartikelen en rapporten van verschillende ISCO-saneringen. Ook is gebruik gemaakt van diverse internetbronnen waaronder die van gespecialiseerde aannemers. Hieronder een greep uit de diverse bronnen waar aanvullende informatie over ISCO te vinden is.

Congressen zijn een goede gelegenheid om op de hoogte te blijven van de meest recente ontwikkelingen op het gebied van in-situ saneringen. Specifieke congressen helemaal gericht op ISCO of congressen waar ISCO-saneringen een vast onderdeel uitmaken van het programma zijn:

- het tweejaarlijkse FZK/TNO congres *Contaminated Soil*, ook wel ConSoil. Richt zich voornamelijk op de Europese ontwikkelingen. Zie ook www.consoil.de;
- eveneens tweejaarlijks, maar dan in de Verenigde Staten: *The International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Een congres waar vaak de laatste ontwikkelingen op het gebied van bodemsanering aan de orde komen waaronder ISCO. Zie ook www.battelle.org/conferences;
- het jaarlijkse *European Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Ex-Situ Treatment of Water, Air and Soil and In-Situ treatment of Soil and Groundwater* (kortweg ECOR) in Göttingen, Duitsland. ECOR specialiseert zich in ex-situ en in-situ oxidatie en reductie saneringstechnieken, waaronder ISCO in al haar uitvoeringsvormen. Zie ook www.terratech.com.

In Nederland verschijnen gespecialiseerde tijdschriften waarin de belangrijkste ontwikkelingen op milieugebied worden gepubliceerd, deze tijdschriften zijn: *Bodem, Land + Water* en *Milieumagazine*. Ook in andere vakbladen, zoals het *Technisch Weekblad* en *Cobouw*,

worden regelmatig interessante artikelen over in-situ saneringen, waaronder ISCO, gepubliceerd. Voor de in-situ saneerder die meer wil weten zijn de wetenschappelijke tijdschriften *Environmental Science and Technology* (ES&T), *Groundwater Monitoring and Remediation* (GWMR) en *Water, Air and Soil Pollution* (WASP) aan te bevelen.

Internet is de laatste paar jaar sterk in opkomst als informatiebron voor de technische ontwikkelingen op het gebied van in-situ saneringen. Naast dat aannemers gedetailleerde informatie over de door hen aangeboden technieken publiceren, zijn ook de websites van diverse overheidsinstellingen (vooral in de USA) goede informatiebronnen waar ook zeer recente gegevens over ISCO opvraagbaar zijn. Een kleine greep:

- www.bodemrichtlijn.nl - de digitale uitgave van het Handboek bodemsaneringstechnieken heeft een sectie over ISCO. Zie onder het hoofdstuk Bibliotheek;
- bodem.pagina.nl - dé startpagina op het gebied van bodem, ook op het gebied van saneringstechnieken;
- www.epa.gov - *US Environmental Protection Agency (EPA)*;
- clu-in.org - *Hazardous Waste Clean-up Information*, eveneens van de EPA, maar dan specifiek op het technische vlak heeft een breed scala aan documenten over ISCO toepassingen en ontwikkelingen;
- www.frtr.gov - *Federal Remediation Technology Roundtable* technologie website is net als de clu-in website goed voorzien van up-to-date informatie;
- www.itrcweb.org - *Interstate Technology and Regulatory Council* website biedt documenten over verschillende technieken en wat haalbaar is, ook vanuit bevoegde gezag bekeken.

Naast deze bronnen bestaan er natuurlijk ook nog boeken waarin ISCO als saneringstechniek wordt beschreven. Een kleine greep:

- CGJM Pijls, ThJS Keijzer, ECL Marnette, M Sumann, F Volkering, M van Zutphen (2005). *In-situ bodemsanering, theorie en praktijk*. Tauw, Deventer;
- RL Siegrist, MA Urynowics, OR West (2001). *Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate*. Battelle Press, Monterey CA, USA;
- ITRC (2005). *Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater*. Interstate Technology & Regulatory Council, USA.



Lezersgroep:

Gerrit Boer	<i>BSB Zuid</i>
John Braam	<i>KBBL</i>
Hans Groot	<i>Wareco</i>
Hans Niemeijer	<i>Provincie Gelderland</i>

Met dank aan:

Twan Kanen	<i>Mourik Groot-Ammers</i>
Rudi Pelgrum	<i>In Situ Technieken</i>
Charles Pijls	<i>Tauw</i>
Bert Scheffer	<i>Verhoeve Milieu Oost</i>
Roland de Wit	<i>Mateboer Milieutechniek</i>

Colofon*Tekst*

Thomas Keijzer en Martine van Gool, Tauw

Vormgeving

Van Lint Vormgeving, Zierikzee

Druk

Quantes, Rijswijk

Beeldmateriaal

Tauw	pagina's 10, 15, 18, 20, 23, 25, 27, 28, 46, 50, 53 en 57
KBBL	pagina's 15 en 25
IST	pagina 17 en 38
Verhoeve	pagina 30
SKB	pagina's 7, 46 en 54

November 2006