

In-situ chemische oxidatie BOGAS-terrein te Coevorden

Eindrapport SKB-project PT5107

Concept

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Grontmij Nederland bv
Assen, 2 juni 2009

Verantwoording

Titel	:	In-situ chemische oxidatie BOGAS-terrein te Coevorden
Subtitel	:	Eindrapport SKB-project PT5107
Projectnummer	:	167028
Referentienummer	:	167028-5107
Revisie	:	0
Datum	:	2 juni 2009
Trefwoorden (gecontroleerd)	:	bodemsanering, PAK, cyanide, in-situ, technologie
Trefwoorden (vrij)	:	chemische oxidatie, biologische afbraak

Uitvoerende organisaties (consortium)



Grontmij Nederland bv	:	de heer ing. J.W.J. Truijen MSc Postbus 29, 9400 AA Assen
In-Situ technieken	:	mevrouw ir. T.A. Pancras Nudepark 97A, 6702 DZ Wageningen
Gemeente Coevorden	:	de heer ing. R. Bezemer Postbus 2, 7740 AA Coevorden
Provincie Drenthe	:	de heer ing. H. Booy Postbus 122, 9400 AC Assen
Weusthuis bv	:	de heer drs. M. Hormann Postbus 1040, 9701 BA Groningen
Stichting Kennisontwikkeling Bodem	:	de heer ir. H.J. Vermeulen

Autorisatie

Auteur(s)	:	ing. A. Weijer & ing. J.W.J. Truijen MSc (Grontmij)
Gecontroleerd door	:	ir. T.A. Pancras (In-Situ technieken), ing. R. Bezemer (gemeente Coevorden), ing. H. Booy (Provincie Drenthe)
Goedgekeurd door	:	drs. R.F.M. Onck (Grontmij)
Paraaf goedgekeurd	:	

Inhoudsopgave

1	Inleiding.....	5
1.1	De saneringslocatie	5
1.2	Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem	5
1.3	SKB-project PT5107	6
1.4	Doelstellingen en verwachtingen SKB-project PT5107	6
1.5	Wijzigingen in SKB-project PT5107	7
1.6	Aanleiding en doel van de bodemsanering.....	7
1.7	Leeswijzer	9
2	Kader van het project.....	10
2.1	Beschrijving van de locatie	10
2.2	Bodemverontreiniging voorafgaand aan sanering	11
2.2.1	Verontreinigingssituatie.....	11
2.2.2	Karakterisatie verontreinigingen	12
2.3	Geohydrologische schematisering.....	13
2.4	Geohydrologie en grondwaterstroming.....	14
3	Saneringstechniek	15
3.1	Saneringsvariant	15
3.2	Gerealiseerde saneringsmaatregelen buiten het SKB-project	15
3.2.1	Grondsanering	15
3.2.2	Grondwateronttrekking.....	16
3.2.3	Grondwatersanering met biosparging.....	16
3.3	Toepassing chemische oxidatie en biologische afbraak	16
3.4	Aanpassing opzet sanering met chemische oxidatie.....	17
4	Chemische oxidatie.....	18
4.1	Inleiding.....	18
4.2	Werking van Fenton's reagens	18
4.3	Afbraak van PAK door Fenton's reagens	20
4.4	Afbraak van cyanide	20
4.5	Werking van calciumperoxide.....	21
4.6	Biologische afbraak van de reactieproducten.....	21
5	Laboratoriumproeven.....	22
5.1	Inleiding.....	22
5.2	Monstername	22
5.3	Buffercapaciteit	24
5.4	Behandelbaarheidstesten Fenton's reagens	25
5.5	Matrixbehoefte	25
5.6	Biobeschikbaarheid van de verontreiniging	25
5.7	Oxidatietesten	27
5.8	Teerkarakterisaties PAK-verontreiniging voor en na oxidatie.....	32
5.9	Conclusies.....	33
6	Uitvoering.....	35
6.1	Inleiding.....	35

6.2	Afwijkingen en oplossingen.....	36
6.3	Monitoring	36
7	Bespreking resultaten	38
7.1	Algemeen.....	38
7.2	Redoxomstandigheden	38
7.3	Zuurstofgehalte	39
7.4	Temperatuurverloop.....	40
7.5	Zuurgraad.....	40
7.6	Kiemgetal	41
7.7	Concentraties vluchtige aromaten	42
7.8	Concentraties PAK.....	43
7.9	Verloop van de vracht	44
7.10	Verloop van de overige verontreinigingen	46
7.11	Verloop van de overige procesparameters.....	46
8	Conclusies.....	48
8.1	De hypothesen en verwachtingen.....	48
8.2	Toetsing van de hypothesen	48
8.3	Onderzoeksvragen.....	49
8.4	Conclusies.....	52
9	Literatuurlijst.....	53

Bijlage 1: Overzicht locatie met ligging injectiefilters

Bijlage 2: Analysecertificaten laboratoriumproeven

Bijlage 3: Resultaten biobeschikbaarheidsbepaling

Bijlage 4: Boorstaten injectiefilters

Bijlage 5: Overzicht analyseresultaten monitoring en toetsing

1 Inleiding

1.1 De saneringslocatie

Het BOGAS-terrein bevindt zich aan de zuidrand van het Coevorder centrum, grenzend aan de stadsgracht. Op het terrein was de voormalige gasfabriek gevestigd. Ter plaatse van het voormalige gasfabrieksterrein is sprake van een geval van ernstige bodemverontreiniging. Vanwege milieuhygiënische redenen in combinatie met de herinrichting van het BOGAS-terrein, is het terrein gesaneerd. Gelijktijdig met de herinrichting - de realisatie van niet-grondgebonden woningen en een binnenhaven - is de sanering in 2005 gestart.



Figuur 1.1: Ligging saneringslocatie

Als onderdeel van de sanering op het BOGAS-terrein, is de bron van de verontreiniging onder de eerste scheidende laag, ter plaatse van de voormalige teerput, verwijderd met behulp van chemische oxidatie en biologische aerobe afbraak. Voor deze saneringstechniek is destijds gekozen omdat verwacht werd dat de sterke grondverontreiniging niet geheel door ontgraving verwijderd zou kunnen worden, vanwege de zettingsgevoeligheid van de bodem.

Het voorliggende eindrapport behandelt de resultaten van het demonstratieproject, waarbij de bodem is gesaneerd door chemische oxidatie en biologische afbraak.

De saneringsvariant met chemische oxidatie en biologische aerobe afbraak is gekozen op basis van de saneringsdoelstelling, de kosteneffectiviteit van de techniek en de maatschappelijke verantwoordelijkheid van de opdrachtgever van de sanering, de gemeente Coevorden.

1.2 Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

De Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem (SKB) draagt zorg voor de kennisontwikkeling en kennisoverdracht met betrekking tot bodemverontreiniging en bodemsanering. 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.

1.3 SKB-project PT5107

Bij bodemsanering door chemische oxidatie kan gebruik worden gemaakt van verschillende oxidatoren, zoals Fenton's reagens, ozon, kalium- en natriumpermanganaat. Het Fenton's reagens is het meest geschikt voor het oxideren van verschillende verontreinigingen en is in staat hoge concentraties aan te pakken. Chemische oxidatie met Fenton's reagens is een effectieve bronreducerder, maar bevordert indirect daarnaast ook de biologische aerobe activiteit van de bodem. Dit komt doordat de bodem minder toxisch is geworden en het nutriënten- en zuurstofgehalte sterk worden verbeterd, danwel beschikbaar komt.

In Nederland zijn zeer veel (duizenden) locaties aanwezig waar de combinatie van chemische oxidatie en biologische vervolgafbraak opportuun is. Te denken valt in eerste instantie aan de aerob afbreekbare verontreinigingen zoals PAK en BTEX op bijvoorbeeld gasfabrieksterreinen en benzinstations. In Nederland waren bij de start van het project in 2005 ruim 20 oxidatieve saneringen met behulp van Fenton's reagens uitgevoerd. Hierbij zijn in sommige gevallen direct waarden tot beneden de tussenwaarden bereikt. Maar ook bij anaerobe afbreekbare verontreinigingen (zoals VOCl) is het vaak wenselijk om eerst de hoge vrachten te verwijderen om daarna de biologie aan zet te laten.



Het effect van chemische oxidatie op het bodemleven is echter nog nauwelijks vastgelegd. De sanering van de verontreiniging op het BOGAS-terrein is dan ook gebruikt als een demonstratieproject. Het positieve effect op het milieu en de risicoreductie zijn naar verwachting groot, waardoor deze techniek ook voor andere locaties geschikt zal zijn. Het innovatieve karakter van het project ligt daarin dat het de resultaten van de chemische oxidatie koppelt aan de monitoring van de omstandigheden die voor het bodemleven van belang zijn.

De praktijkdemonstratie is daarom uitgevoerd als SKB-project PT5107 onder het thema "Praktijkprojecten Technologie". Voor de uitvoering is een consortium opgericht, waarbij een optimalisatie is verkregen van ervaring met chemische oxidatietechnieken en ervaring met gestimuleerde afbraak en procesgerichte monitoring. In navolgend overzicht zijn de leden van het consortium benoemd.

Tabel 1.1: Overzicht consortium SKB-project PT5107

Bedrijf/Instantie	Contactpersoon	Rol
Provincie Drenthe	ing. H. Booij	Bevoegd gezag/eindgebruiker
Gemeente Coevorden	ing. R. Bezemer	eigenaar/eindgebruiker
In-Situ Technieken	ir. T.A. Pancras	ontwerp chemische oxidatie, procesmonitoring, expert
Bureau Weusthuis bv	drs. M. Hormann	procesregie, communicatie
Grontmij	ing. J.W.J. Truijen MSc	adviseur, projectmanagement, penvoerder

1.4 Doelstellingen en verwachtingen SKB-project PT5107

De doelstellingen van het demonstratieproject zijn bij de start als volgt geformuleerd:

- bekendheid geven aan de techniek van chemische oxidatie in het algemeen;
- demonstratie van de invloed van chemische oxidatie op de mogelijkheden voor verdere natuurlijke afbraak van verontreinigingen in de bodem;
- aanzet geven tot daadwerkelijke sanering van het terrein en gebruik makend van de demonstratiesanering ook een nadere dimensionering van de sanering te bepalen. Hiertoe zullen een groot aantal onderzoeksvragen beantwoord dienen te worden.

In het kader van de praktijkdemonstratie zijn de volgende hypothesen gesteld ten aanzien van de saneringstechniek:

- het overgrote deel (90%) van de aanwezige vracht in het te behandelen bodempakket is na twee oxidatieronden verwijderd;
- de biologie overleeft dit “chemische geweld” en kan na enige tijd in het gecreëerde aerobe milieu toenemen.

Door de chemische oxidatie wordt verwacht:

- Een vrachtreductie van minimaal 90% na twee oxidatieronden;
- Een positief effect op het aantal bacteriën na afloop van de injectie met chemicaliën;
- Een doorvertaling naar de full-scale sanering.

Op basis van de in de praktijk behaalde resultaten worden bovenstaande hypothese en verwachtingen in dit rapport behandeld.

1.5 Wijzigingen in SKB-project PT5107

In de uitvoering van de in-situ sanering en het demonstratieproject zijn, ten opzichte van het saneringsplan (lit 8 en 9) en het projectplan (lit.10), een aantal wijzigingen opgetreden. Deze uitvoeringsaspecten worden besproken in het evaluatieverslag (lit. 19) en in § 6.2 van dit rapport. Ten opzichte van demonstratieproject en de daarbij behorende doelstellingen en verwachtingen zijn de volgende aspecten van belang.

Het met chemische oxidatie behandelde gebied betrof het grootste deel van de bodem (grond en grondwater) onder de bronzone. Een doorvertaling naar de full-scale sanering (zie § 1.4) is daarom niet meer aan de orde.

De sterk verontreinigde grond onder grondwatervniveau is grotendeels verwijderd bij de grondsanering (lit. 15). De chemische oxidatie is daarom toegepast op een bodemverontreiniging met licht verhoogde concentraties in de grond en sterk verhoogde concentraties in het grondwater (zie ook § 3.4). Deze wijziging in mate en verdeling van de verontreiniging is niet van invloed op de beoogde werking van de chemische oxidatie en de koppeling aan de omstandigheden die voor de biologische afbraak van belang zijn. Immers, voor zowel chemische oxidatie als biologische afbraak is de gehele bodemmatrix van belang.

Om de totale sanering te optimaliseren is, aan de hand van de resultaten van de monitoring van de parameters voor de aerobe afbraak, besloten een extra chemische biologische oxidator toe te voegen. Dit wordt uitgebreid toegelicht in § 3.4 en § 4.5. Deze fine-tuning van de sanering is mede ingegeven om de herontwikkeling van het gebied niet te belemmeren en kan worden beschouwd als een eerste resultaat van de koppeling van de bodemleven-monitoring aan de chemische oxidatie.

1.6 Aanleiding en doel van de bodemsanering

De bodem ter plaatse van het BOGAS-terrein was sterk verontreinigd met cyanide en polycyclische aromatische koolwaterstoffen, vluchtige aromaten en cresolen. De verontreiniging heeft zich verspreid tot een diepte van circa 10 m –mv. De herinrichting van het terrein en de milieuhygiënische risico's van de bodemverontreiniging vormen de aanleiding tot het saneren van de bodem.

Doel van de bodemsanering is het wegnemen van aan de verontreinigingen verbonden gebruiksrisico's bij het beoogde gebruik. Daarnaast moet door de bodemsanering de locatie duurzaam ontwikkeld kunnen worden en dient de te realiseren bodemkwaliteit geen belemmering te vormen voor verkoop van de woningen. Deze wensen van de eindgebruiker (gemeente Coevorden) hebben geresulteerd in de volgende doelstelling:

Voor de bodemverontreiniging op het BOGAS-terrein dienen *kosteneffectieve* saneringsmaatregelen te worden getroffen, zodat *risico's* worden weggenomen en na 30 jaar een *stabiele (nazorgloze) eindsituatie* is gecreëerd.



Figuur 1.2: Voorgenomen indeling BOGAS-terrein
(bron: Khandekar bv)

In concreto leidt deze doelstelling tot een nagenoeg volledige verwijdering van de bronnen en de pluim. Dit heeft, samen met een groot aantal andere uitgangspunten, randvoorwaarden en lokale aspecten, geleid tot een combinatie van verschillende saneringstechnieken. Voor de grond en het ondiepe grondwater betreft dit het ontgraven tot circa 1 m –mv van de ondiepe verontreinigingsbronnen en tot 5 m –mv van de meest verontreinigde kernen, gevolgd door het saneren van de diepere bronzones door chemische oxidatie. De warmteontwikkeling en de in-breng van zuurstof door de chemische oxidatie zorgden vervolgens voor gunstige omstandigheden voor biologische aerobe afbraak.

Het diepere grondwater is gesaneerd door persluchtinjectie, gevolgd door monitoring. De resultaten van het diepere grondwater worden niet besproken in dit rapport evenmin als de resultaten van de grondsanering; hiervoor wordt verwezen naar de betreffende evaluatieverslagen van de saneringen (lit. 15 en 16).



Afbeelding 1.3: Luchtfoto van het BOGAS-terrein na de grondsanering

1.7 Leeswijzer

In dit rapport worden de volgende aspecten behandeld:

- Het kader van het project met de locatiegegevens (hoofdstuk 2);
- Keuze en beschrijving van de toe te passen saneringstechnieken (hoofdstuk 3);
- Achtergrondinformatie over chemische oxidatie (hoofdstuk 4);
- Laboratoriumproeven (hoofdstuk 5);
- De uitvoering van de chemische oxidatie en monitoring (hoofdstuk 6);
- Bespreking van de resultaten (hoofdstuk 7);
- Conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 8).

Een overzicht van de voor de sanering relevante rapporten is opgenomen in hoofdstuk 9.

2 Kader van het project

2.1 Beschrijving van de locatie

Op de saneringslocatie aan de zuidrand van het centrum van Coevorden, bevindt zich een terrein waar een gasfabriek op gevestigd is geweest, het zogenaamde BOGAS-terrein. In onderstaand figuur is de oude situatie op het voormalige gasfabrieksterrein aangegeven.



Figuur 2.1: Voormalige indeling van de gasfabriek Coevorden

Ter plaatse van het voormalige gasfabrieksterrein is de bodem ernstig verontreinigd. Om milieuhygiënische redenen is sanering van de bodem noodzakelijk. De sanering wordt gecombineerd met herinrichting van het terrein. Bij de herinrichting worden niet-grondgebonden woningen en een binnenhaven gerealiseerd. In figuur 2.2 is de toekomstige inrichting van het BOGAS-terrein weergegeven.



Figuur 2.2: Toekomstige inrichting

2.2 Bodemverontreiniging voorafgaand aan sanering

2.2.1 Verontreinigingssituatie

Als gevolg van de productie van gas uit steenkool aan het eind van de 19^e en begin van de 20^{ste} eeuw is op het Bogas-terrein bodemverontreiniging ontstaan. Het Bogas-terrein is verontreinigd met de voor gasfabrieken kenmerkende stoffen polycyclische aromatische koolwaterstoffen, cyanide en aromaten. Onderstaand wordt de verontreinigingssituatie in de grond en in het grondwater besproken.

Grond

De bovengrond op het gehele terrein was licht tot sterk diffuus verontreinigd met cyanide en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK). De grond was verontreinigd tot een diepte van circa 1 à 3,5 m –mv. Rondom het voormalige bedrijfsgebouw was de verticale verspreiding groter en werden tot een diepte van circa 5 m –mv sterk verhoogde gehalten aan PAK, cyanide, fenolen en aromaten aangetroffen.

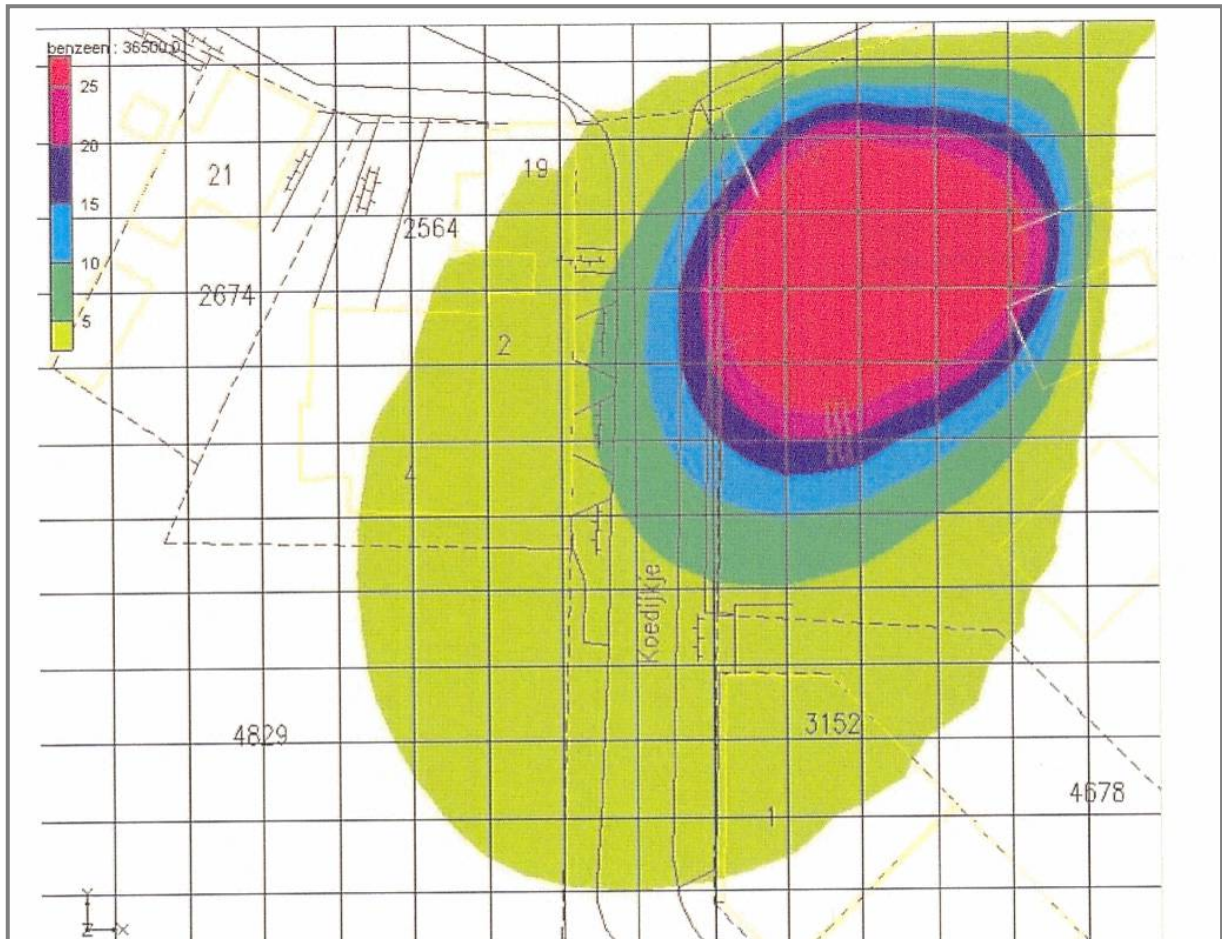
Zware metalen zijn vooral in de bovengrond aangetroffen, ook te relateren aan het eeuwenoude stedelijke gebruik.

Grondwater

Het freatisch grondwater en het grondwater in het 1^e watervoerende pakket waren sterk verontreinigd met PAK, cyanide, vluchtige aromaten en cresolen tot een diepte van maximaal 10 m -mv. Daaronder was tot circa 20 m –mv het grondwater licht verontreinigd. De kern van de deze grondwaterverontreiniging was aanwezig bij de voormalige teerkelder op het noordwestelijke deel van het BOGAS-terrein. In figuur 2.3 is de verontreinigingssituatie met benzeen weergegeven voorafgaande aan de grondsanering.

Na de grondsanering is de verspreiding van de grondwaterverontreiniging opnieuw vastgesteld. De grondsanering en de daarbij behorende grondwaterbemaling, om de ontgraving in den droge uit te kunnen voeren, kunnen immers van invloed zijn geweest op de grondwaterverontreiniging.

Uit de metingen van oktober 2005 en januari 2006 blijkt dat het bodemvolume met sterk verontreinigd grondwater circa 2.300 m³ bedraagt en dat het grondwater tot een diepte van circa 16 m –mv sterk verontreinigd is.



Figuur 2.3: Verontreinigingssituatie benzeen in het 1^o watervoerende pakket vóór grondsanering

2.2.2 Karakterisatie verontreinigingen

De verontreinigingen kunnen qua structuur in drie groepen worden ingedeeld:

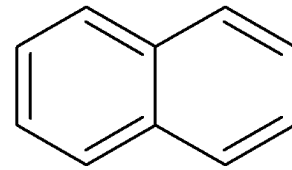
- Creosootverbindingen: enkelvoudige aromatische verbindingen (zoals benzeen en toluene), polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en fenolen;
- Cyaniden: zowel vrij (oplosbare) cyaniden, complexe cyaniden, organische cyaniden en thiocynaat;
- Zware metalen.

Door de vorm waarin deze verontreinigingen veelal in de bodem voorkomen, zoals teerlagen, PAK-sintels en berlijns blauw, is de oplosbaarheid en mobiliteit gering. Daarnaast hechten sommige verontreinigingen, zoals PAK, sterk aan de bodem. Deze eigenschappen hebben, vooral voor de diepere grondlagen en het grondwater, de keuze van de in te zetten saneringstechnieken beïnvloed.

Voorafgaand aan de sanering van de aangetroffen verontreinigingen is het van belang vast te stellen hoe de verontreinigingen in de bodem voorkomen.

PAK

De PAK-verbindingen op de locatie gedragen zich relatief immobiel. Vooral de verontreinigen in de bovengrond zijn als immobiel te beschouwen. Alleen ter plaatse van het voormalige bedrijfsgebouw is sprake van een sterke verontreiniging van het grondwater met een PAK-verbinding (naftaleen). De teerkelder kan als bron worden beschouwd van deze meest vluchtige PAK-verbinding. De naftaleenverontreiniging wordt als een mobiel beschouwd. Deze component wordt ook in het grondwater aangetroffen.



Structuurformule naftaleen

Cyanide

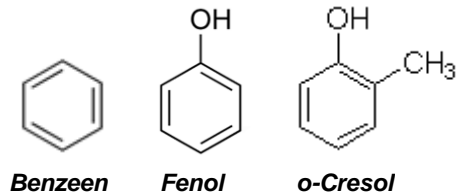
Voor cyanide geldt nagenoeg hetzelfde als voor PAK; de diffuus aangetroffen verontreiniging met cyanide in de bovengrond is als immobiel te beschouwen. Ter plaatse van het voormalige bedrijfsgebouw is wel sprake van een sterke verontreiniging van het ondiepe grondwater met cyanide. Gezien de aanwezigheid van cyanide in het grondwater is er sprake van mobiliteit maar de verspreiding is beperkt.



Blauwzuur

Aromaten, fenolen en cresolen

De verontreiniging met aromaten, fenolen en cresolen is gezien de fysisch-chemische kenmerken als mobiel te beschouwen. Hierbij moet worden opgemerkt dat aromaten mobieler zijn dan cresolen. Dit blijkt ook uit het verspreidingspatroon van benzeen op onderhavige locatie. De bron van deze verontreinigingen is de teerkelder ter plaatse van het voormalige bedrijfsgebouw.



Benzeen

Fenol

o-Cresol

Overige verontreinigingen

Overige diffuus aangetroffen verontreinigingen zoals zware metalen in de bovengrond kunnen als immobiel worden beschouwd.

2.3 Geohydrologische schematisering

In tabel 2.1 is de lokale bodemopbouw en geohydrologische schematisatie weergegeven.

Tabel 2.1 Geohydrologische schematisatie

Diepte in m -mv	Samenstelling	Horizontale doorlatendheid (k, m/dag)	Lithografie
0,0 - 2,0 à 3,8	Leemhoudend matig fijn zand	0,75	Formatie van Twente
2,0 à 3,8 - 4,0	Sterk lemig matig fijn zand	0,25 (scheidende laag)	Formatie van Twente
4,0 - 5,25	Leemhoudende matig fijn zand met venige lagen	0,75	Formatie van Twente
5,25 - 6,1	Keileem	0,10 (scheidende laag)	Formatie van Drenthe
6,1 - 9,0	Leemhoudend matig fijn tot matig grof zand	1,5	Formatie van Eindhoven
9,0 - 27,0	Matig leemhoudend matig fijn zand	0,75	Formatie van Peelo
27,0 - 37,0	Leemhoudend matig fijn zand	0,75	Formatie van Urk I
37,0 - 41,0	Grovere zandlagen	10 à 15 (?)	Mengzone Formatie van Urk I en formatie van Enschede

Vermoedelijk is, plaatselijk, op een diepte van circa 30 m -mv nog een slecht doorlatende laag aanwezig met een dikte van circa 1,0 m.

De bovenzijde van de geohydrologische basis is in Coevorden zeer variabel. In het noorden ligt deze rond de NAP –40 m. Ter plaatse van het industrieterrein “De Holwert” ligt deze mogelijk dieper dan NAP –115 m. Ten zuiden hiervan ligt de bovenzijde van de geohydrologische basis vermoedelijk rond de NAP –80 m.

Het zoet-zout grensvlak bevindt zich volgens de Grondwaterkaart rond de geohydrologische basis.

2.4 Geohydrologie en grondwaterstroming

De locatie grenst aan een gracht die de verbinding vormt tussen het Stieltjeskanaal, het Coevorden Piccardiekanaal, het Coevorden-Vechtkanaal, de Lutterhoofdwijk en het Kanaal Coevorden-Zwinderen.

Het oppervlaktewaterpeil bedraagt gemiddeld NAP +9,1 m. De waterdiepte is circa 1,0 m. De weerstand van de grachtbodem is onbekend. Ter hoogte van de voormalige gasfabriek zou de bodem van de gracht zich nog boven de keileemlaag bevinden.

Het lokale freatisch grondwater heeft geen eenduidige stromingsrichting. De stromingsrichting is globaal westelijk tot noordelijk en wordt vooral bepaald door de aanwezigheid van vloeren, puinfundaties, putranden, een gedempte stadsgracht en een voormalig riviertje.

Lokaal is in het eerste watervoerend pakket een zuidwestelijke grondwaterstromingsrichting bepaald. De stromingssnelheid is gering, enkele meters per jaar.

Uit de bodemonderzoeken op de saneringslocatie blijkt dat sprake is van wegzijging naar het 1^e watervoerend pakket. De infiltratiesnelheid bedraagt circa 0,3 m/jaar (= globaal het gemiddeld neerslagoverschot). In de winterperiode zijn in het verleden de volgende stijghoogten waargenomen:

- Freatisch pakket: NAP +9,0 à 9,5 m (1,5 à 2,0 m –mv);
- 1^e Watervoerend pakket: NAP +8,8 à 9,1 m.

3 Saneringstechniek

3.1 Saneringsvariant

Door de gemeente Coevorden als opdrachtgever is aangegeven dat de locatie gesaneerd moet worden tot een dusdanig niveau dat de risico's voor het beoogde gebruik zijn weggenomen. Daarnaast moet het mogelijk zijn de locatie duurzaam tot ontwikkeling te brengen en de te handhaven en te realiseren woningen dienen goed verkoopbaar te blijven. Op basis van deze wensen is de saneringsdoelstelling geformuleerd, zoals al is vermeld in hoofdstuk 1. In concreto komt het neer op het nagenoeg volledig verwijderen van de bron(nen) en de pluim.

De voorkeursvariant, uitgewerkt in een saneringsplan, bestaat uit een combinatie van verschillende saneringsmaatregelen die in deze specifieke situatie de meest optimale oplossing is. De in het saneringsplan (lit. 8) voorziene maatregelen voor grond en grondwater zijn hierna beschreven.

Maatregelen grond

De verontreinigingsbronnen in de grond (smeerzone) worden tot circa 1 m ontgraven. Ter plaatse van de meest verontreinigde kernen wordt tot 5 m –mv ontgraven.

De aanwezige diepere verontreinigingen in de grond (resterende bronzones van de mobiele verontreiniging) wordt met *chemische oxidatie* gesaneerd. De hierbij ontstane warmteontwikkeling en de inbreng van zuurstof, zullen vervolgens zorgen voor gunstige omstandigheden voor de *biologische afbraak* van verontreinigingen.

Maatregelen grondwater

Het freatisch grondwater wordt door de saneringsmaatregelen van de grond gesaneerd.

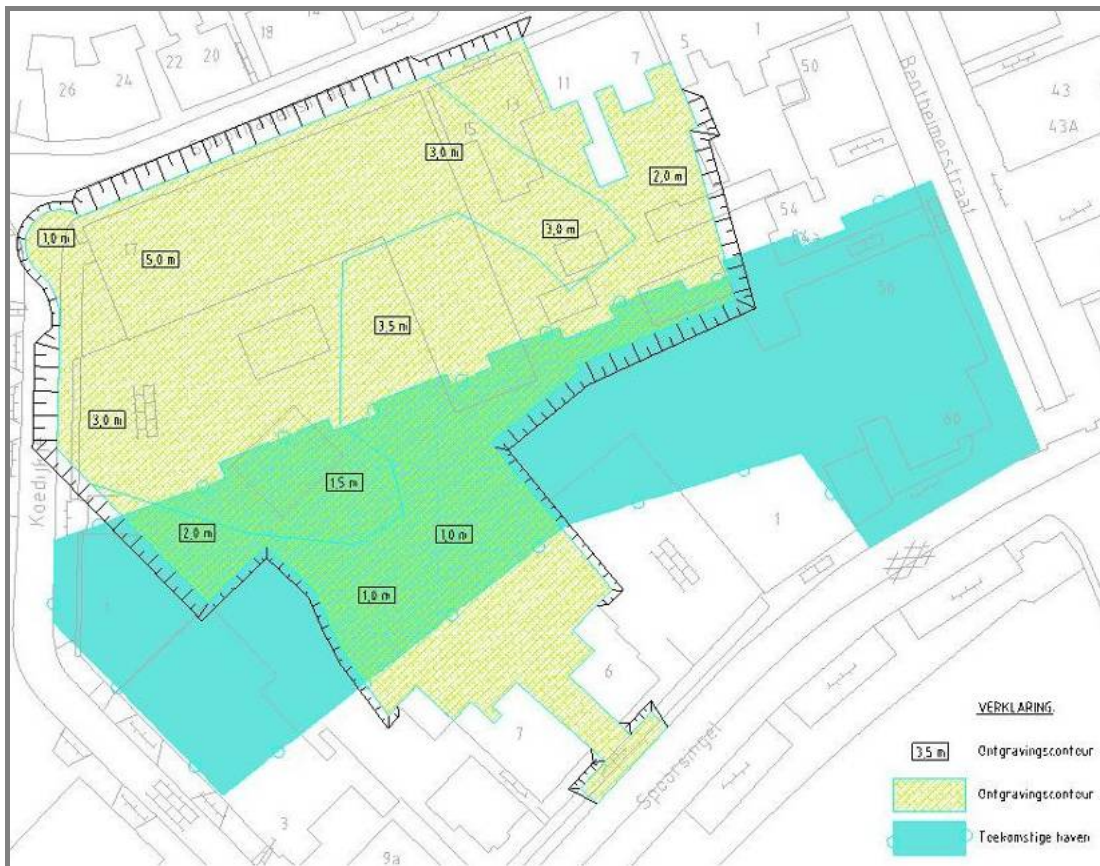
Het diepere grondwater zal worden gesaneerd door persluchtinjectie en zonodig grondwateronttrekking, gevolgd door de passieve fase (monitoring).

De resultaten van de grondontgraving en de sanering van het diepere grondwater langs het Koedijkje worden beknopt in dit rapport besproken.

3.2 Gerealiseerde saneringsmaatregelen buiten het SKB-project

3.2.1 Grondsanering

In het saneringsplan (lit. 8) was voorzien in ontgraving van circa 9.820 m³ verontreinigde grond, waarvan 8.550 m³ sterk verontreinigd was. In de periode van 9 mei tot en met 14 oktober 2005 is de grondverontreiniging gesaneerd (lit. 15). Aangezien langs de saneringslocatie een damwand als grondkering is aangebracht konden ook de diepere grondverontreiniging ter plaatse van de teerkelder tot 5,0 m –mv worden ontgraven. Tot een diepte tussen 1,0 en 5,0 m –mv is verontreinigde grond ontgraven. Op twee restverontreinigingen buiten de ontgravingscontour na zijn met de grondsanering de sterke verontreinigingen volledig verwijderd. In totaal is 11.078 ton verontreinigde grond afgevoerd. In figuur 3.1 zijn de ontgravingscontour en de ontgravingsdiepten weergegeven. Voor de resultaten van de grondsanering wordt verwezen naar het Evaluatieverslag van de grondsanering (lit. 15).



Figuur 3.1: Ontgravingscontouren

3.2.2 Grondwateronttrekking

Om bij de grondsanering in den droge te kunnen ontgraven is met bronnering de grondwaterstand verlaagd. In totaal is 821 m³ grondwater onttrokken in bijna 4 maanden. Met deze bemaling is de grondwaterverontreiniging gedeeltelijk verwijderd. Na de grondsanering is de nulsituatie van de grondwaterverontreiniging op de saneringslocatie opnieuw vastgesteld. De details van de grondwateronttrekking tijdens de grondsanering zijn besproken in het evaluatieverslag van de grondsanering (lit. 15).

3.2.3 Grondwatersanering met biosparging

Parallel aan de sanering van het brongebied van de grondwatersanering middels chemische oxidatie is in de benedenstroomse richting van het diepe grondwater (dieper dan 13 m –mv) een grondwatersanering middels biosparging uitgevoerd langs het Koedijkje. Deze grondwatersanering is met succes afgerond. De resultaten van de grondwatersanering met biosparging zijn besproken in het evaluatieverslag van de grondwatersanering op het Bogasterrein (lit. 19).

3.3 Toepassing chemische oxidatie en biologische afbraak

Uit onderzoek naar de biologisch afbraakcapaciteit van de bodem (lit. 5) blijkt dat in het frea-tisch grondwater en het dieper grondwater van het 1^e watervoerend sprake is van ijzerreducerende, sulfaatreducerende en methanogene omstandigheden. Onder deze omstandigheden is de afbraak van BTEX en vrij cyanide in principe mogelijk. Deze afbraak zal onder de heersende condities echter traag verlopen. Afbraak van naftaleen, thiocynaat en cyanide complex zal naar verwachting onder de huidige condities niet of nauwelijks plaatsvinden.

Om deze biologische afbraak optimaal te laten verlopen dienen zuurstof en nutriënten (fosfaat en nitraat) aan de bodem te worden toegevoegd. Daarnaast dienen de verontreinigingsconcentraties op een zodanig niveau te zijn dat deze de biologie niet vergifigen. Vanwege deze omstandigheden is, voorafgaande aan de grondsanering, beoordeeld dat de (gestimuleerde) biologische afbraak niet alleen toepasbaar is in de bronzone; aanvulling met een andere saneringstechniek is nodig. Om de typerende gasfabriekverontreinigingen aan te pakken is gekozen voor chemische oxidatie met Fenton's reagens, gevolgd door biologische afbraak.

Omdat bij chemische oxidatie ook de organische verbindingen in de bodem worden geoxideerd, bestaat de vrees op zettingen bij chemische oxidatie in venige lagen. Op de Bogas-locatie is plaatselijk ook sprake van venige lagen. Bij andere oxidatieve saneringen bleek dat chemische oxidatie van venige lagen leidde tot zettingen van maximaal enkele millimeters. Daarnaast bevindt zich ter plaatse van de uit te voeren chemische oxidatie geen bebouwing, waardoor zettingen van het maaiveld niet tot problemen leiden.

3.4 Aanpassing opzet sanering met chemische oxidatie

Bij de grondsanering is meer verontreinigde grond verwijderd dan voorzien was. Deze meevaler in de saneringsuitvoering, heeft voor de chemische oxidatie tot gevolg gehad dat sprake is van een andere verdeling van verontreiniging over grond en grondwater dan voorafgaande aan de chemische oxidatie was voorzien. In bodem onder de ontgraven bodem was, bij start van de chemische oxidatie, sprake van lichte grondverontreinigingen met een vracht van circa 300 kg en sterke grondwaterverontreinigingen met een vracht van circa 1,5 en 3 kg.

Na het vastleggen van de resultaten van de grondsanering, werd het zinvoller geacht de kwaliteit van het grondwater te monitoren. Metingen in grondwater zijn immers nauwkeuriger (lagere detectiegrenzen). Tijdens de chemische oxidatie en de vervolgfase is daarom uitsluitend de kwaliteit van het grondwater gemonitord. De sanering door middel van chemische oxidatie heeft echter niet alleen betrekking gehad op de sterke grondwaterverontreiniging maar ook op de resterende lichte grondverontreiniging. De verwachting is immers dat de chemische oxidatie er voor zorgt dat de biologie toeneemt in het gecreëerde aerobe milieu. Dit zal effect hebben op de totale verontreinigde bodem (grondwater en grond).

Uit de monitoring, die ook betrekking heeft op de parameters die voor de biologische aerobe afbraak van belang zijn, is na twee injectieronden met het Fenton's reagens geconcludeerd dat aanvulling met een ander type oxidator nodig is. Gekozen is voor calciumperoxide, een biologische chemische oxidator. Deze oxidator vervalt langzamer waardoor de werkingstijd langer is en brengt zuurstof in de bodem.

De gerealiseerde chemische oxidatie heeft betrekking op de bodem met een sterke grondwaterverontreiniging ter plaatse van het brongebied van de gasfabriekverontreiniging. De oppervlakte van het behandelde gebied bedraagt circa 600 m². Het behandelde deelgebied is weergegeven in bijlage 1.

4 Chemische oxidatie

4.1 Inleiding

Bij chemische oxidatie kan gebruik gemaakt worden van verschillende oxidatoren. Voor bodemsanering komen waterstofperoxide, ozon, kalium- en natriumpermanganaat in aanmerking.

In combinatie met tweewaardig ijzer vormt waterstofperoxide het Fenton's reagens. Dit reagens is de meest geschikte oxidator voor de aanpak van verontreinigde gasfabrieksterreinen. Na de injecties van het Fenton's reagens is, op basis van de resultaten, in de vervolgfase geïnjecteerd met een ander type oxidator, namelijk calciumperoxide. Calciumperoxide kan de biologie stimuleren door de langzame afgifte van zuurstof.

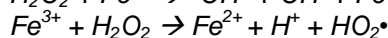
In de navolgende paragrafen wordt achtereenvolgens ingegaan op het Fenton's reagens (§ 4.2) de oxidatie van PAK-verbindingen door het Fenton's reagens (§ 4.3), de werking van calciumperoxide (§ 4.5) en de biologische afbreekbaarheid van de reactieproducten (§ 4.4)

4.2 Werking van Fenton's reagens

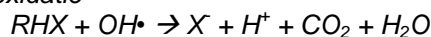
De toepassing van Fenton's reagens is gericht op het verwijderen van organische verbindingen. Zoals aangegeven bestaat het Fenton's reagens uit de combinatie van waterstofperoxide H_2O_2 en tweewaardig ijzer Fe^{2+} . Fe^{2+} fungeert als katalysator bij de oxidatie tussen de verontreiniging en de waterstofperoxide. Tijdens de reactie ontstaan (zeer) reactieve hydroxylradicalen. De kracht van de gevormde hydroxylradicalen schuilt namelijk in het direct verbreken van de C=C en C-H bindingen, die volop aanwezig zijn in organische verbindingen. Door deze hydroxylradicalen kunnen zeer uiteenlopende (organische) verontreinigingen worden geoxideerd, zoals vluchtige aromaten, fenolen, minerale olie en PAK. Daarnaast is het ook mogelijk om cyaniden af te breken.

Wanneer Fenton's reagens in de bodem geïnjecteerd wordt, reageert het direct met de verontreinigingen waarbij onschadelijke stoffen als koolstofdioxide, water en zuurstof vrijkomen. De afbraak van organische verontreinigingen door waterstofperoxide met Fe^{2+} als katalysator levert de volgende reactie producten:

Radicaalvorming



Acute oxidatie

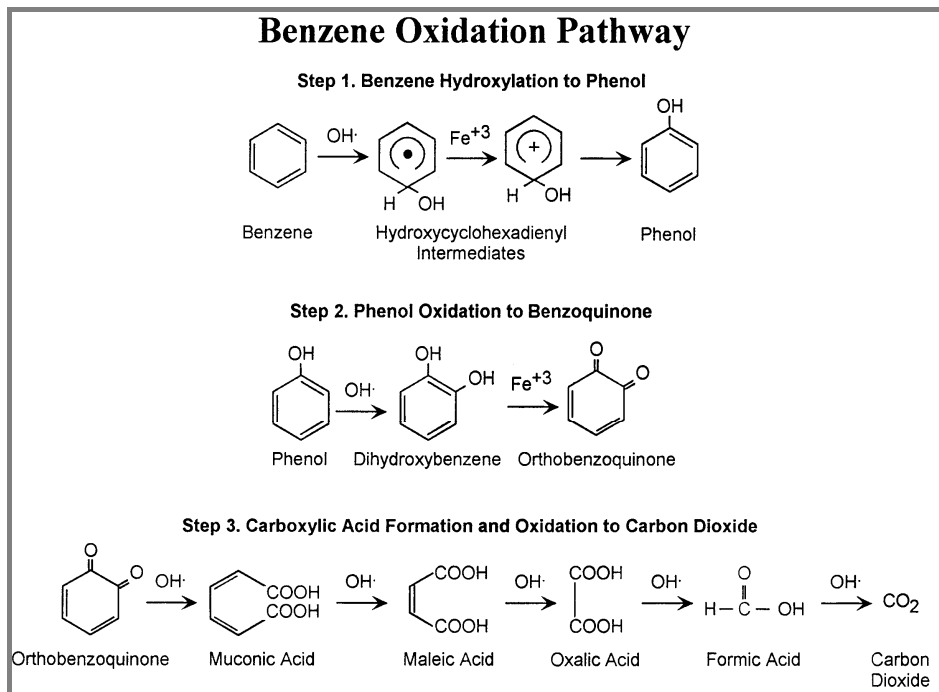


Waarin: X halogeen (zoals chloride)
RH organische verbinding

Indien de verontreiniging (RH) geen halogenen (X) bevat, worden het halogeen anion (X⁻) en het waterstof ion (H⁺) niet gevormd.

Uit deze vergelijking blijkt dat de organische verontreiniging tot niet-schadelijke restproducten wordt afgebroken. De reactie vindt direct plaats en is desgewenst te vertragen door het inbrengen van hulpstoffen.

Veel van de verbindingen die op voormalige gasfabrieksterreinen voorkomen bestaan uit één of meerdere benzeenringen. De afbraakroute van benzeen met behulp van chemische oxidatie is bekend en kan dienen als model voor de afbraakroute van aromatische verbindingen, zoals toluen, ethylbenzeen, xylenen, fenolen, cresolen en PAK, omdat deze uit een of meer benzeenringen zijn opgebouwd. Figuur 4.1 geeft de afbraakroute van benzeen weer.



Figuur 4.1: Afbraakroute benzeen met Fenton's reagens

Tijdens de reactie van benzeen met het Fenton's reagens wordt benzeen eerst omgezet in fenol. Het fenol wordt daarna geoxideerd tot orthobenzoquinone dat via verschillende organische zuren wordt omgezet in CO_2 .

De reactiesnelheid van het hydroxylradicaal met benzeen is $7,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Deze reactiesnelheid is ongeveer gelijk aan de diffusiesnelheid van het hydroxylradicaal. Het hydroxylradicaal zal dus direct met benzeen reageren als het hiermee in aanraking komt. De reactiesnelheden van de intermediären in de oxidatie van benzeen zijn opgesomd in tabel 4.1.

Tabel 4.1: Reactiesnelheden van tussenproducten bij de oxidatie van benzeen met hydroxylradicalen

Tussenproduct	reactiesnelheid met hydroxylradicaal ($\text{OH}\cdot$) ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
fenol	$6,6 \cdot 10^9$
dihydroxybenzeen	$1,1 \cdot 10^{10}$
maleïnezuur	$6,0 \cdot 10^9$
oxaalzuur	$1,4 \cdot 10^6$
formiaatzuur	$1,3 \cdot 10^8$

De reactiesnelheid van 1,2-benzoquinone (orthobenzoquinone) is onbekend. De reactiesnelheid van 1,4-benzoquinone is wel bekend en is $1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Waarschijnlijk ligt de reactiesnelheid van 1,2-benzoquinone in deze orde van grootte.











De reactiesnelheid van oxaalzuur met hydroxylradicalen is relatief laag. Hierdoor is het mogelijk dat bij de oxidatie van benzeen, oxaalzuur gemeten kan worden. Oxaalzuur is een onschuldig product en zal in de bodem eenvoudig door biologische processen omgezet worden in CO_2 en water.

De overige reactiesnelheden liggen in de range van $1,3 \cdot 10^8$ tot $1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De reactiesnelheden zijn hoog, de reactie tussen het hydroxylradicaal en het tussenproduct zal vrijwel meteen plaatsvinden als deze met elkaar in contact komen.

4.3 Afbraak van PAK door Fenton's reagens

De structuur van de verschillende PAK-verbindingen komt overeen met die van benzeen. PAK-moleculen zijn opgebouwd uit meerdere benzeenringen (zie tabel 4.2). De afbraakroute van benzeen staat dan ook model voor de afbraak van de diverse PAK-verbindingen.

Tabel 4.2: Molecuul- en structuurformule van 10 PAK

Naam	Molecuulformule	structuurformule	Naam	Molecuulformule	structuurformule
Naftaleen	C_{10}H_8		chryseen	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	
Antraceen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$		benzo(k)fluorantheen	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	
Fenantreen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$		benzo(a)pyreen	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	
Fluorantheen	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$		benzo(ghi)peryleen	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	
benzo(a)antraceen	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		indeno-1,2,3-cd-pyreen	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	

Uit onderzoek blijkt dat al na een korte blootstelling van de PAK-verbindingen aan het Fenton's reagens verschillende vormen van quinonen ontstaan:

- benzo(a)pyreen oxideert in de reactieproducten:
 - benzo(a)pyreen-1,6-dione
 - benzo(a)pyreen-3,6-dione
 - benzo(a)pyreen-6,12-dione;
- benzo(a)antraceen oxideert in benzo(a)antraceen-7,12-dione.

PAK-verbindingen lijken erg gevoelig voor de oxidatie met het Fenton's reagens. De reactiesnelheid van het hydroxylradicaal met PAK is zeer hoog (ongeveer $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). PAK in de waterfase en PAK-verbindingen gebonden aan het organisch bodemcomplex, kunnen goed met behulp van het Fenton's reagens afgebroken worden.

Over het algemeen kan worden gezegd dat PAK met een lager molecuulgewicht makkelijker te oxideren zijn dan PAK met een hoger molecuulgewicht. De reactiviteit van PAK met het hydroxylradicaal neemt af met toenemend molecuulgewicht: 2 ringen > 3 ringen > 4 en 5 ringen. Dit komt voornamelijk door de hoge adsorptie van de zwaardere PAK aan de organische stof in de bodem. Hierdoor zijn de PAK-verbindingen minder goed bereikbaar dan wanneer ze opgelost in water voorkomen.

4.4 Afbraak van cyanide

Naast PAK, BTEX en fenolen komen op voormalige gasfabrieken veelal cyanideverontreinigingen voor. Cyaniden (CN-verbindingen) kunnen in veel verschillende vormen voorkomen. De meest bekende vormen zijn de vaste vormen (bijvoorbeeld Berlijns Blauw), complexgebonden cyaniden, thiocyanaten en vrije cyaniden. Vrij cyanide is van deze verbindingen de meest toxische vorm. Het kan voorkomen in de vorm van waterstofcyanide (HCN) en gedissocieerd cyanide (CN⁻), afhankelijk van de pH. Waterstofcyanide is zeer toxisch en zeer vluchtig.

Vrij cyanide kan bij een pH van 7,2 tot 10 snel door het Fenton's reagens worden afgebroken. Dit wordt bevestigd door de reactiesnelheid van CN^- met het hydroxylradicaal, deze is gelijk aan $7,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. De reactiesnelheid van HCN met het hydroxylradicaal is echter lager: $6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dit betekent dat Fenton's reagens langer toegepast moet worden om HCN te oxideren.

Voor de oxidatie van vrij cyanide is een pH hoger dan 9,2 wenselijk zodat het vrije cyanide als CN^- in oplossing voorkomt, zodat het makkelijker geoxideerd kan worden. Chemische oxidatie van organische stoffen zoals PAK vindt echter voornamelijk plaats bij een pH van maximaal 6. Een pH van 3 à 4 is voor deze reactie optimaal. Bij deze pH zal het vrije cyanide in de HCN-vorm voorkomen en zal de oxidatie een langere reactietijd vergen.

De vaste cyanidevormen en gecomplexeerde ijzercyaniden zijn persistenter voor oxidatie met Fenton's reagens. Thiocyanaten reageren waarschijnlijk zeer snel met het Fenton's reagens, gezien de structuur van de verbindingen. Er is echter geen literatuur bekend om dit vermoeden te bevestigen.

4.5 Werking van calciumperoxide

Door toevoeging van calciumperoxide CaO_2 in de bodem wordt zuurstof afgegeven aan de bodem waardoor de biologische aerobe afbraak van organische verontreinigingen wordt gestimuleerd. Calciumperoxide is een zout dat langzaam zuurstof afgeeft (3 tot 12 maanden). Behalve de afgifte van zuurstof kan calciumperoxide ook verontreinigingen oxideren door de afgifte van waterstofperoxide. Dit is echter een zeer zwakke bijkomende werking en door de oxidatie met peroxide kunnen alleen simpele verontreinigingen (de reactieproducten van de oxidatie met Fenton's reagens) worden gereduceerd. Calciumperoxide wordt op basis van deze twee werkingen, dan ook wel een chemische biologische oxidator genoemd.

4.6 Biologische afbraak van de reactieproducten

Chemische oxidatie kan als voorbehandelingsstap vóór biologische afbraak worden toegepast. Hierbij worden stoffen die biologisch moeilijk afbreekbaar zijn, met behulp van Fenton's reagens omgezet in verbindingen die minder toxisch zijn en makkelijker afbreekbaar. De intermediaire reactieproducten zijn biologisch veel beter afbreekbaar dan de oorspronkelijke PAK-verbindingen. Een biologisch afbraakpercentage van 90% van de verschillende dionen werd aangetroffen na:

- 112 dagen voor benzo(a)pyreen-1,6-dione;
- 119 dagen voor benzo(a)pyreen-3,6-dione;
- 133 dagen voor benzo(a)pyreen-6,12-dione.

Voor benzo(a)pyreen is de biologische afbraak slechts 20% na 150 dagen.

Ook de toxiciteit van de reactieproducten is veel lager.

Tabel 4.3: Toxiciteitsgegevens van benzo(a)pyreen en zijn reactieproducten

Stof	Toxiciteitsgrens (TDL ₀ , muizenvel) (µg/kg)
benzo(a)pyreen	25
benzo(a)pyreen-1,6-dione	4520
benzo(a)pyreen-3,6-dione	4520
benzo(a)pyreen-6,12-dione	4520

De toxiciteitsgrens is de laagste dosis van een stof waaraan (op een andere manier dan inhalatie) gedurende een bepaalde tijd, mensen of dieren zijn blootgesteld, waarbij niet-significante toxische effecten zijn gesignaleerd.

Door toediening van CaO_2 is zuurstof aan de bodem toegevoegd om de aerobe omstandigheden te creëren voor de biologische afbraak van de reactieproducten. Daarnaast stimuleert de chemische oxidatie de biologische afbraak doordat de bodem minder toxisch is geworden en het nutriëntengehalte verbeterd is. Chemische oxidatie heeft een, in tegenstelling tot wat de naam doet vermoeden, niet-steriliserende werking op de microbiële activiteit.

5 Laboratoriumproeven

5.1 Inleiding

Om de toepasbaarheid van chemische oxidatie met het Fenton's reagens ter plaatse van de gasfabriek Coevorden te testen, zijn door In-Situ Technieken een aantal laboratoriumproeven uitgevoerd (lit. 14).



Het laboratoriumonderzoek had als doel om te bepalen in welke mate de aanwezige verontreinigingen door chemische oxidatie verwijderd kon worden en in welke mate hebben de omstandigheden in de bodem (de geochemie) effect op de oxidatiereactie.

Voor de uitvoering van de laboratoriumproeven zijn grondmonsters genomen op de locatie in Coevorden. Hierbij zijn monsters genomen van de bodemlaag onder de keileem (6 tot 12 m -mv) en sterk verontreinigde monsters van 1 tot 2 m -mv ter hoogte van de voormalige teerput. De grondmonsters zijn genomen vóór ontgraving van de bronzones.

In dit hoofdstuk worden de onderstaande experimenten en gegevens besproken:

- Basisgegevens grondmonsters;
- Buffercapaciteit grondmonsters;
- Bepaling matrixbehoefte waterstofperoxide;
- Beschikbaarheidstesten PAK-verontreiniging;
- Oxidatie van de PAK-verontreiniging;
- Teerkarakterisaties PAK-verontreiniging voor en na oxidatie met het Fenton's reagens.

5.2 Monstername

Op 3 maart 2005 zijn ten behoeve van de laboratoriumexperimenten zes boringen (B1 t/m B6) uitgevoerd tot een diepte waar de chemische oxidatie voorzien was (vóór de grondsanering). De grondmonsters bevatten geen zichtbare verontreinigingen. Voorafgaande aan de laboratoriumproeven is van een drietal monsters het PAK-gehalte bepaald (zie ook bijlage 2).

Voor de uitvoering van sommige laboratoriumproeven (oxidatietesten en biobeschikbaarheidstesten) zijn zeer sterk verontreinigde grondmonsters nodig. Bij lage concentraties zou in de laboratoriumproeven alle verontreiniging geoxideerd worden en kan niets gezegd worden over het effect op de samenstelling van de verontreiniging.

Aanvullend zijn om deze reden op 22 april 2005 drie handmatige boringen om extra grondmonsters te verzamelen. Van deze boringen zijn de meest verontreinigde trajecten bemonsterd, welke zich tussen 1,0 en 2,0 m -mv bevonden. Tevens is van deze trajecten de PID-waarde bepaald. Een overzicht van de grondmonsters die genomen zijn, is weergegeven in tabel 5.1.

Tabel 5.1: Overzicht grondmonsters

03-03-2005			
Boring	Diepte	Beschrijving textuur	PAK-gehalte (10 VROM)
B1	9 m -mv	Lichtgrijs lemig fijn zand	<d
	11 m -mv	Lichtgrijs lemig fijn zand	0,22 mg/kg ds
B2	7 m -mv	Grijs zandige leem	-
	8 en 9 m -mv	Lichtgrijs fijn zand	-
B3	7 en 8 m -mv	Grijs zandige leem	-
	9 m -mv	Lichtgrijs fijn zand	-
B4	7 m -mv	Grijs zandige leem	-
	8,5 en 9,5 m -mv	Lichtgrijs fijn zand	-
B5	8-12 m -mv	Lichtgrijs fijn zand	<d
B6	8 m -mv	Bruin venig zand	-
	9 en 10 m -mv	Lichtgrijs zeer fijn zand	-
	11 m -mv	Lichtgrijs fijn zand	-
22-04-2005			
Boring	Diepte	Beschrijving textuur	PID-waarde (ppm)
B7 (2 boringen)	1,0-1,2 m -mv	Zand met zwart plakkerige teer, kolengruis	140
	1,2-1,8 m -mv	Zand met zwart plakkerige teer, kolengruis	20
	1,2-2,0 m -mv	Zand met bruin/zwart plakkerige teer, kolengruis	165/200
B8 (2 boringen)	1,6-1,8 m -mv	Zwart zandige leem	11
	1,5-2,0 m -mv	Zwart zandige leem	7
B9	1,5-1,9 m -mv	Zwart zandige leem, bevat venig materiaal	245

Van de monsters B7 t/m B9 zijn uit elk van de boringen de monsters geselecteerd met de hoogste PID-waarden. Van deze monsters zijn de gehalten PAK, BTEX, minerale olie C₁₀-C₄₀ en minerale olie vluchtig bepaald. De gehalten zijn opgesomd in tabel 5.2. De volledige resultaten zijn weergegeven in bijlage 2

Tabel 5.2: Concentraties verontreinigingen (mg/kg d.s.)

Stoffen	B7 (1,0-1,2 m -mv)	B7 (1,2-2,0 m -mv)	B8 (1,5-2,0 m -mv)	B9 (1,5-1,9 m -mv)
PAK (incl. naftaleen)	41.000	22.000	1.600	99
BTEX	5.800	9.200	13	13
Naftaleen	42.000*	62.000*	900	90
Minerale olie C ₁₀ -C ₄₀	13.000	6.500	190	330
Minerale olie vluchtig	24.000	11.000	<20	58
Totaal gehalte**	105.000	99.000	2.000	540

* Gehalte is indicatief

** Totaal gehalte is som van gehalten BTEXN, PAK (zonder naftaleen), minerale olie (totaal)

Opvallend is dat beide monsters afkomstig van boring B7 extreem hoge verontreinigingsgehalten bevatten, in de orde grootte van 100.000 mg/kg d.s. (10% van het droge stof gehalte). Daarnaast valt op dat het gehalte naftaleen bepaald met de BTEXN-analysemethode hoger is dan het totaalgehalte PAK (10 VROM). Het gehalte naftaleen via de BTEXN-methode is in monster B7 (1,2-2,0) zelfs een factor 5 hoger dan het gehalte naftaleen via de PAK-methode. Deze verschillen hebben te maken met de monstervoorbehandeling, conservering en voorbehandeling voor analyse. Naftaleen is een vluchtige stof, met deze vluchtigheid wordt meer rekening gehouden bij de BTEXN-analyse dan bij de PAK-analyse. Voor het totale gehalte verontreiniging zoals weergegeven in de tabel zijn de concentraties bij elkaar opgeteld en is voor naftaleen de hoogst gemeten waarde aangehouden.

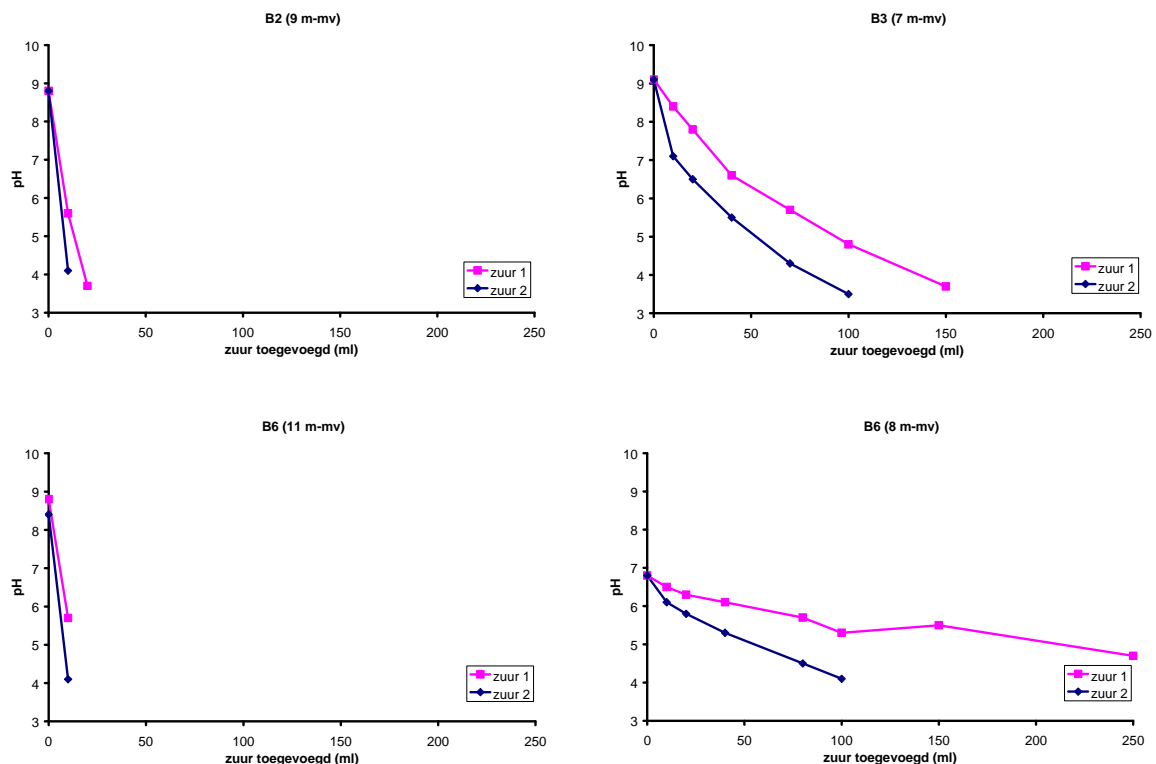
Tijdens de grondsanering is het sterk verontreinigde traject, waarvan bovenstaande monsters afkomstig zijn, ontgraven. Chemische oxidatie is voorzien voor de diepere verontreiniging, die afkomstig is van de bovenliggende verontreiniging en zich door verschillende transportmechanismen naar het diepere pakket heeft verplaatst.

De sterk verontreinigde monsters (B7 t/m B9) zijn gebruikt voor de laboratoriumproeven omdat met deze monsters beter het effect van chemische oxidatie op de aanwezige verontreiniging kan worden bepaald dan met licht verontreinigde monsters uit diepere lagen. Met de licht verontreinigde monsters (B1 t/m B6) zijn de proeven uitgevoerd die gericht zijn op de eigenschappen van de bodem.

5.3 Buffercapaciteit

De optimale zuurgraad voor de gewenste oxidatiereactie van PAK met behulp van het Fenton's reagens ligt tussen pH 3 en pH 6. Een effectieve grond- of grondwatersanering is alleen mogelijk indien de pH in de te behandelen bodem in ieder geval kortdurend te verlagen is. Derhalve is de buffercapaciteit van de bodem bepaald om een indruk te verkrijgen van de mogelijkheden om de pH te kunnen verlagen. Hiertoe zijn titratietesten voor de grond uitgevoerd. De grondmonsters zijn hierbij getitreerd met zure oplossingen.

Voorafgaand aan de titratietesten zijn alle grondmonsters indicatief getest voor de aanwezigheid van carbonaten. Hieruit is gebleken dat in de grondmonsters een laag tot matig gehalte carbonaten aanwezig is. Voor de uitvoering van de titratietesten is van de grondmonsters d.d. 03-03-2005 (B1 t/m B6) een viertal monsters geselecteerd. De resultaten van de titratietesten zijn weergegeven in de onderstaande figuren.



Figuren 5.1-5.5: pH als functie van de hoeveelheid zuur toegevoegd

De pH in de monsters B2 (9 m -mv), B3 (7 m -mv) en B6 (11 m -mv) is voor aanvang van de proeven ongeveer 9. In het monster B6 (8 m -mv) is de initiële pH lager, namelijk 6,8. Dit monster bestaat uit meer venig materiaal (gehalte organische stof is 14%).

De pH daalt zeer sterk in de grondmonsters die bestaan uit lichtgrijs fijn zand (B2 (9 m -mv) en B6 (11 m -mv)) als gevolg van de toevoeging van de zuuroplossingen. In grondmonster B3 (7 m -mv) daalt de pH minder sterk, maar gestaag. Een optimale pH voor Fenton oxidatie is bereikt door de toevoeging van meer zuur. Dit grondmonster bestaat uit zandige leem. In grondmonster B6 (8 m -mv) daalt de pH het minst sterk, waarschijnlijk door de hogere buffercapaciteit van het venige materiaal. In alle monsters is een pH bereikt waarbij Fenton oxidatie uitgevoerd kan worden.

5.4 Behandelbaarheidstesten Fenton's reagens

Behandelbaarheidstesten zijn uitgevoerd voor de bovenstaande selectie van grondmonsters om de intensiteit van de reactie na de toevoeging van waterstofperoxide te bepalen. Hierbij wordt bepaald of de bodem grote hoeveelheden oxidant kan ontvangen (wat uiteindelijk de injectiesnelheid bepaalt).

De reactie was zeer rustig in de monsters B2 (9 m -mv) en B6 (11 m -mv), de monsters die bestaan uit lichtgrijs fijn zand. In B3 (7 m -mv) en B6 (8 m -mv) is de reactie sterker, waardoor in dit gebied tijdens opstart van de chemisch oxidatieve sanering gestart moet worden met een lage injectiesnelheid.

Aanvullend zijn de monsters B2 (7 m -mv), B3 (8 m -mv) en B4 (7 m -mv) getest, die alle uit zandige leem bestaan. Voor deze monsters is tevens een sterkere reactie waargenomen.

5.5 Matrixbehoefte

Doordat het hydroxylradicaal dat uit het Fenton's reagens ontstaat, een a-selectieve oxidant is, reageert het Fenton's reagens niet alleen met de verontreiniging, maar tevens met ander oxidierbaar materiaal dat in de bodem aanwezig is. De hoeveelheid Fenton's reagens die door de bodem verbruikt wordt noemen we de matrixbehoefte van de bodem.

Van een aantal monsters is de matrixbehoefte bepaald. De bepaalde waarde geeft een indicatie van de hoeveelheid Fenton's reagens die in het veld nodig is om aan de matrixbehoefte van de bodem te voldoen.

Tabel 5.3: Matrixbehoefte

Grondmonsters	Matrixbehoefte (g/kg d.s.)
B2 (9 m -mv)	1,2
B3 (7 m -mv)	5,7
B6 (8 m -mv)	520
B6 (11 m -mv)	1,2
B7 (1,0-1,2 m -mv)	>400
B7 (1,2-2,0 m -mv)	>400
B8 (1,5-2,0 m -mv)	340
B9 (1,5-1,9 m -mv)	400

De matrixbehoefte in de monsters die uit zand tot leem bestaan ligt tussen 1,2 en 5,7 gram per kg droge stof. Dit zijn normale waarden die vaker in het veld gemeten worden. De overige waarden, welke alle boven de 300 gram per kg droge stof liggen zijn zeer hoog. In monster B6 (8 m -mv) wordt dit veroorzaakt door de aanwezigheid van organisch materiaal. In de andere monsters wordt het niet alleen door de matrixbehoefte van de bodem bepaald, maar tevens door de aanwezige verontreiniging. Normaal wordt de matrixbehoefte bepaald met monsters die niet verontreinigd zijn. Het hoge verbruik van deze monsters kwam tot uiting in de reactie met het Fenton's reagens. Deze was sterk en vertoonde veel warmteontwikkeling. Deze sterke verontreiniging is echter afgegraven bij de grondsanering en de hoge matrixbehoefte is derhalve minder van belang.

5.6 Biobeschikbaarheid van de verontreiniging

Van een selectie van de grondmonsters is de biobeschikbaarheid van de PAK-verontreiniging bepaald. De biobeschikbaarheid van een verontreiniging is een uitermate belangrijke parameter, vooral voor verontreinigingen die sterk aan de bodemmatrix (o.a. organische stof) adsorberen. De biobeschikbaarheid van een verontreiniging geeft aan in welke mate de aangetroffen verontreiniging ook daadwerkelijk kan worden afgebroken of verwijderd.

De biobeschikbaarheid kan op verschillende wijzen gedefinieerd worden. De hier gebruikte definitie (lit. 4) is als volgt:

De biobeschikbaarheid van een PAK-verontreiniging is de mogelijkheid van die verontreiniging om in de waterfase te desorberen, onder oneindig verdunde condities en in de tijdspan van het experiment

In de voornoemde definitie is biobeschikbaarheid gelijkgesteld aan beschikbaarheid. Daarmee is deze parameter ook voor niet-biologische saneringstechnieken van belang. De mate van desorptie van de PAK-verontreiniging is zowel voor biologische als niet-biologische saneringstechnieken van belang.

Om de biobeschikbaarheid van PAK te bepalen zijn methoden ontwikkeld die gebaseerd zijn op de bepaling van de daadwerkelijke biologische afbraak en methoden die gebaseerd zijn op extractie. Beide methodieken zijn bewerkelijk.

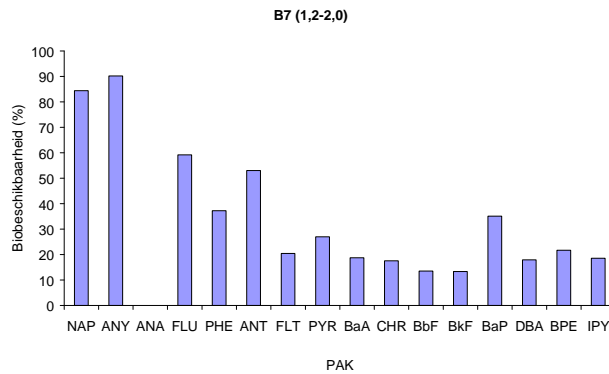
Bij de Sectie Milieutechnologie van Wageningen Universiteit is door Cuypers (lit. 4) een snellere methode ontwikkeld. Deze methode is gebaseerd op de oxidatie van een verontreinigd grondmonster met kaliumpersulfaat. Bij een specifiek combinatie van het concentratieniveau van het persulfaat, de reactietemperatuur en de reactietijd kon de biobeschikbaarheid van de verontreiniging bepaald worden.

De hoeveelheid persulfaat die is toegepast bij deze testen is gebaseerd op de hoeveelheid organische stof, niet op de hoeveelheid verontreiniging.

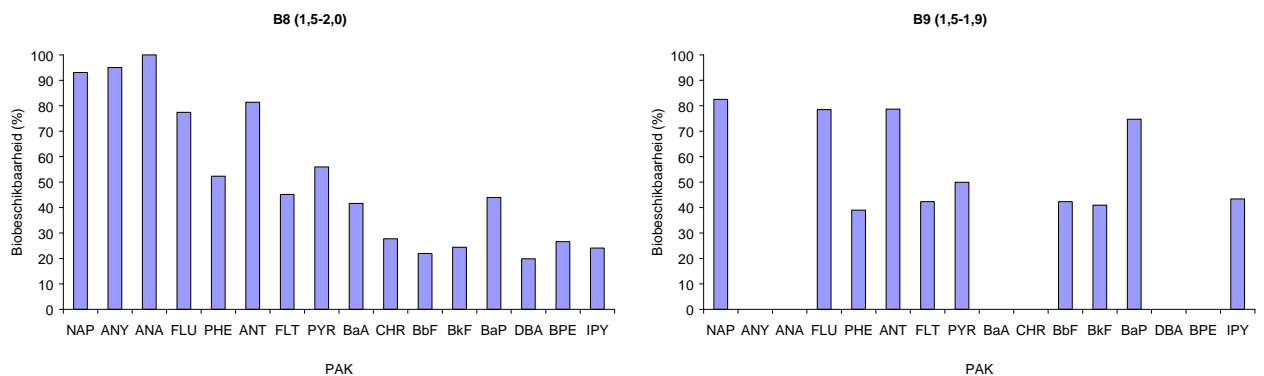
De biobeschikbaarheidstesten zijn uitgevoerd voor de monsters B7 (1,2-2,0 m -mv), B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv). De uitvoering van de proeven is gedaan volgens de beschrijving in Cuypers (lit. 4). De proeven zijn uitgevoerd in drievoud.

De concentratie PAK is bepaald voorafgaande aan de persulfaatoxidaties (nulmonsters) en na afloop van de persulfaatoxidaties. Het verschil in concentraties geeft het biobeschikbare deel van de PAK-verontreiniging weer. De biobeschikbaarheid is alleen bepaald voor de PAK-verontreiniging, niet voor de minerale olie en BTEX verontreiniging. PAK-analyses hebben plaatsgevonden door middel van HPLC (high performance liquid chromatography) bij de sectie Milieutechnologie van Wageningen Universiteit.

De concentraties voor en na de biobeschikbaarheidsbepaling zijn weergegeven in bijlage 3. Een overzicht van de resultaten van de biobeschikbaarheidsbepalingen is in onderstaande figuren weergegeven:



Figuur 5.5: Biobeschikbaarheid per PAK voor grondmonster B7 (1,2-2,0 m -mv).



Figuren 5.6 en 5.7: Biobeschikbaarheid per PAK voor de grondmonsters B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv).

NAP=naftaleen

ANY=acenaftyleen

ANA=acenaften

FLU=fluoreen

PHE=fenanthreen

ANT=antraceen

FLT=fluoranteen

PYR=pyreen

BaA=benzo(a)antraceen

CHR=chryseen

BbF=benzo(b)fluoranteen

BkF=benzo(k)fluoranteen

BaP=benzo(a)pyreen

DBA=dibenzo(a,h)antraceen

BPE=benzo(ghi)peryleen

IPE=indeno(1,2,3-cd)pyreen

Voor de PAK zonder waarde is de biobeschikbaarheid niet bepaald vanwege een te lage concentratie.

In de grondmonsters is een duidelijk verschil te zien in de biobeschikbaarheid voor de verschillende PAK. De lagere PAK (waaruit de monsters voor het grootste deel bestaan), zijn erg goed biobeschikbaar. De biobeschikbaarheid neemt over het algemeen af bij toename van het molecuulgewicht. De zwaardere PAK zijn sterker aan de bodem gebonden dan de lichtere PAK.

De monsters B7 (1,2-2,0 m -mv) en B8 (1,5-2,0 m -mv) geven voor de verschillende PAK een vergelijkbaar beeld, ook al is de hoogte van de concentraties in deze monsters totaal verschillend. De biobeschikbaarheid varieert van 13 tot 90% in B7 (1,2-2,0 m -mv) en van 20 tot 100% in B8 (1,5-2,0 m -mv). De biobeschikbaarheid van de verontreiniging in monster B9 (1,5-1,9 m -mv) geeft een minder eenduidig beeld door de lagere concentraties die in het monster aanwezig zijn. De biobeschikbaarheid lijkt voor de lagere PAK hoger dan voor de hogere PAK. Benzo(a)pyreen is hierop een uitzondering. De biobeschikbaarheid varieert voor het monster B9 (1,5-1,9 m -mv) tussen ongeveer 40% en 80%.

Doordat de uiteindelijke chemische oxidatieve sanering zich niet meer op de grondverontreiniging, maar op de grondwaterverontreiniging richtte, is de biobeschikbaarheid van de verontreiniging van ondergeschikt belang.

5.7 Oxidatietesten

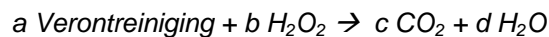
Voor de monsters B7 (1,0-1,2 m -mv), B7 (1,2-2,0 m -mv), B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv) zijn oxidatietesten ingezet om te bepalen wat het effect is van chemische oxidatie op de verontreiniging in de grondmonsters.

De oxidatietesten zijn uitgevoerd in grote potten. Van de grondmonsters zijn reeksen ingezet met verschillende hoeveelheden waterstofperoxide (tabel 5.4). Het totale volume vloeistof was voor de monsters binnen een reeks gelijk. De monsters van B7 (1,0-1,2 m -mv), B7 (1,2-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv) zijn in enkelvoud ingezet, de monsters van B8 (1,5-2,0 m -mv) zijn in duplo ingezet met uitzondering van de toevoeging 32 x stoichiometrisch.

Tabel 5.4: Hoeveelheden waterstofperoxide toegevoegd in oxidatietesten (x stoichiometrisch).

B7 (1,0-1,2 m -mv)	B7 (1,2-2,0 m -mv)	B8 (1,5-2,0 m -mv)	B9 (1,5-1,9 m -mv)
Blanco (0 x)	Blanco (0 x)	Blanco (0 x)	Blanco (0 x)
4 x	4 x	4 x	4 x
8 x	8 x	8 x	8 x
		16 x	16 x
		32 x	32 x

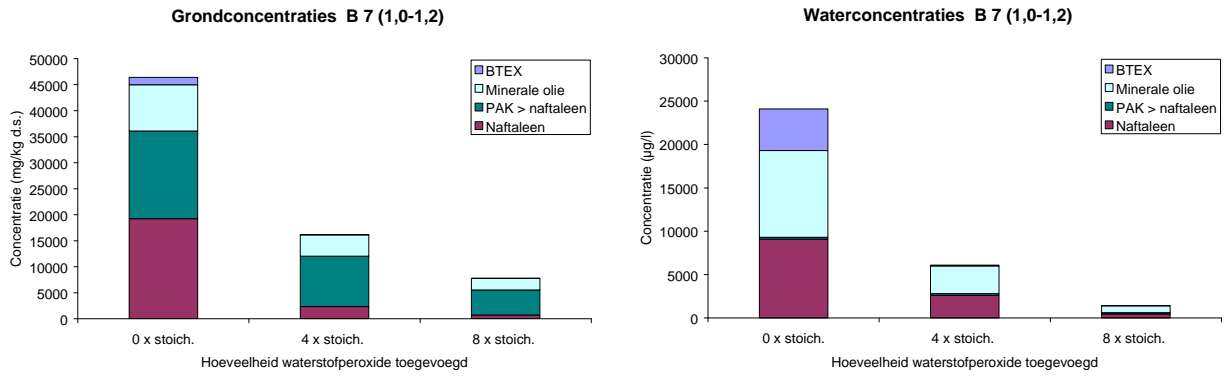
De stoichiometrische hoeveelheid zoals weergegeven in de tabel is de hoeveelheid waterstofperoxide die nodig is voor de oxidatie van de hoeveelheid verontreiniging in het grondmonster, gebaseerd op de volgende vergelijking:



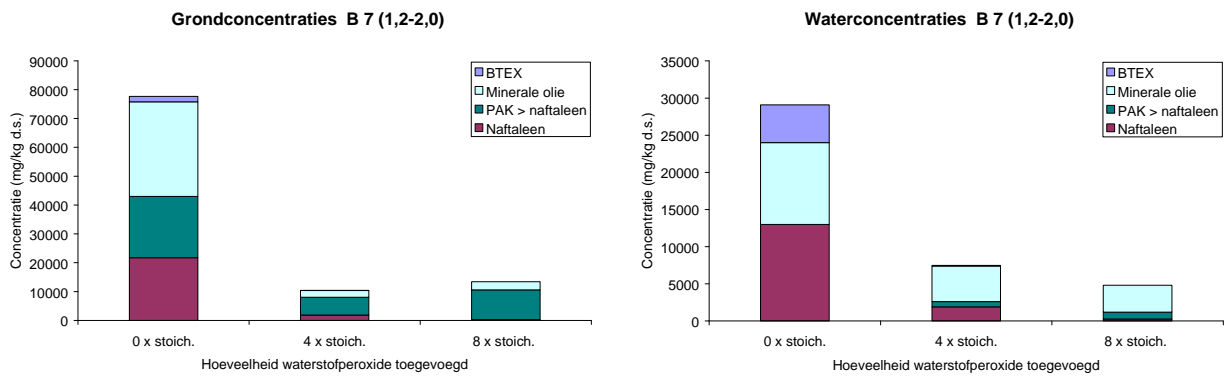
De stoichiometrische factor (hoeveelheid waterstofperoxide die nodig is per gram verontreiniging, getal b / getal a) varieert per stof en ligt voor PAK, BTEX en minerale olie verontreinigingen tussen 5,8 en 7,4 gram per gram. Voor de verontreinigingen in de grondmonsters is gerekend met gewogen stoichiometrische factoren, welke vermenigvuldigd zijn met de gemeten concentraties in de monsters (tabel 5.2). Door de grote verschillen in concentraties is aan de monsters B7 (1,0-1,2 m -mv) en B7 (1,2-2,0 m -mv) beduidend meer waterstofperoxide toegevoegd per gram grond dan aan de monsters B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv). De stoichiometrische factor houdt geen rekening met de matrixbehoefte van de grond (welke in deze grondmonsters hoog is) en met het feit dat Fenton oxidatie gebaseerd is op de reactie van hydroxylradicalen in plaats van waterstofperoxide.

Voor de monsters B7 (1,0-1,2 m -mv) en B7 (1,2-2,0 m -mv) zijn geen potten met concentraties van 16 en 32 x stoichiometrisch ingezet omdat dit praktisch niet uitvoerbaar was, aangezien meer waterstofperoxide nodig was dan de pot groot was. De hoeveelheden die bij 4 en 8 x stoichiometrisch toegevoegd zijn, zijn al groot ten opzichte van het volume van de potten. Daarnaast zijn voor de uitvoering van de proeven met B7 (1,0-1,2 m -mv) en B7 (1,2-2,0 m -mv) de grondmonsters verdund met zand (in een verhouding van 1:1, natte grond) om de hoeveelheid waterstofperoxide die nodig was iets terug te brengen.

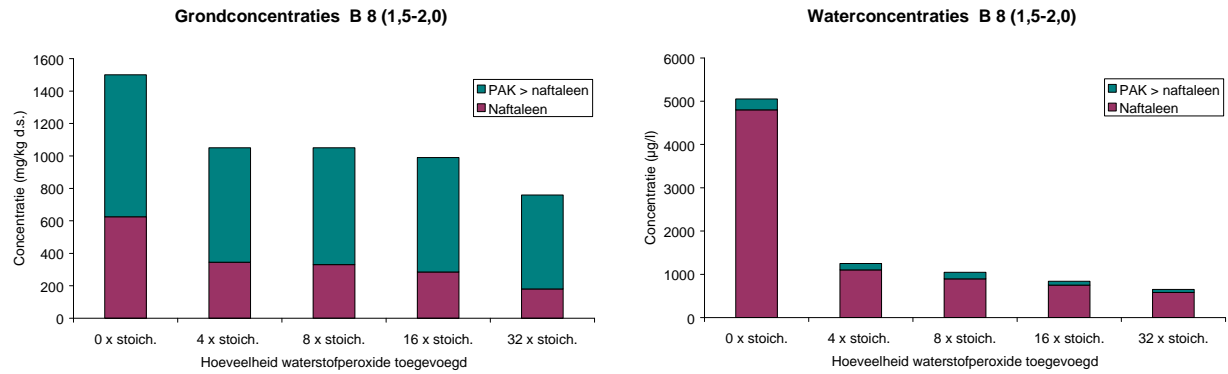
De resultaten van de oxidatietesten staan weergegeven in bijlage 2 en in de volgende figuren. In verband met het verdunnen van de grondmonsters van B7 (1,0-1,2 m -mv) en B7 (1,2-2,0 m -mv) in combinatie met het droge stofgehalte van de monsters, zijn de concentraties in de grondmonsters na oxidatie vermenigvuldigd met respectievelijk een factor 2,4 en 2,5 om te komen tot de concentraties in de grondmonsters zonder verdunning (in mg/kg d.s.).



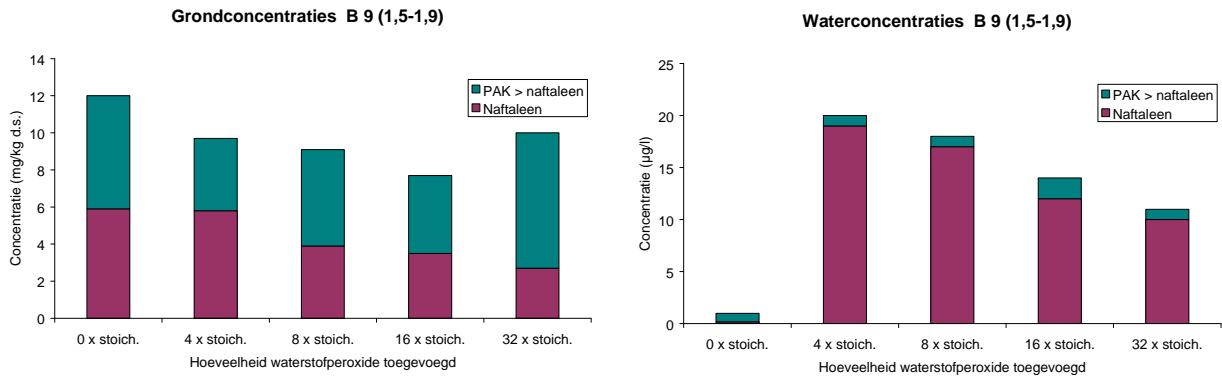
Figuren 5.8 en 5.9: Concentraties verontreiniging in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B7 (1,0-1,2 m -mv)



Figuren 5.10 en 5.11: Concentraties verontreiniging in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B7 (1,2-2,0 m -mv)



Figuren 5.12 en 5.13: Concentraties verontreiniging in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B8 (1,5-2,0 m -mv)



Figuren 5.14 en 5.15: Concentraties verontreiniging in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B9 (1,5-1,9 m -mv)

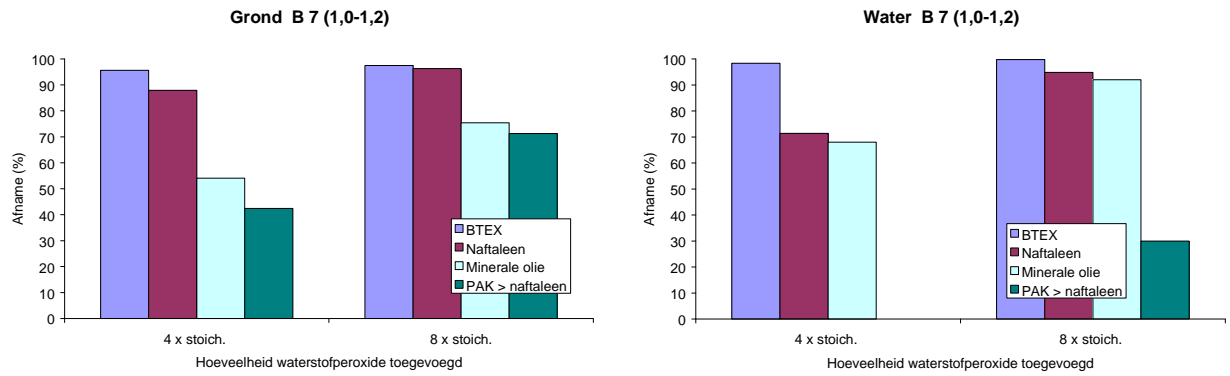
De concentraties in de monsters B7 (1,0-1,2 m -mv) en B7 (1,2-2,0 m -mv) nemen sterk af ten gevolge van de toepassing van chemische oxidatie. In de monsters B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv) nemen de concentraties in de grondmonsters minder sterk af, ook al is tot 32 x stoichiometrisch toegevoegd. Dit verschil tussen de monsters B7 en de monsters B8 en B9 wordt verklaard door de hoge matrixbehoefte van de grondmonsters, waardoor veel waterstofperoxide verloren gaat aan de reactie met de grond. In de monsters B8 en B9 is relatief gezien minder verontreiniging aanwezig dan in de monsters van B7, waardoor de matrixbehoefte relatief zwaarder weegt en relatief meer waterstofperoxide verloren gaat aan de matrixbehoefte. In het traject waar op de locatie in Coevorden daadwerkelijk chemische oxidatie is toegepast, ligt de matrixbehoefte rond een normale waarde.

De concentraties in het poriewater nemen in deze monsters wel sterk af, vooral in monster B8 (1,5-2,0 m -mv). De concentraties in het poriewater van B9 (1,5-1,9 m -mv) waren laag en zijn verder afgenomen.

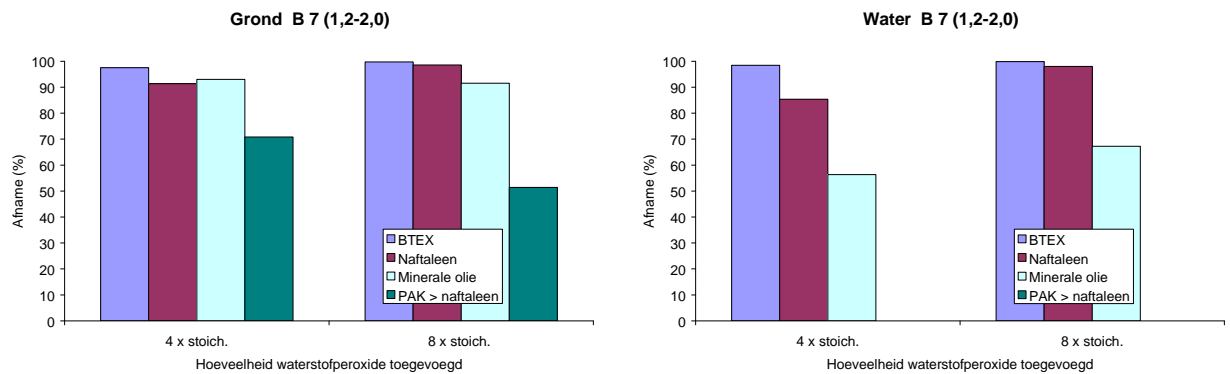
Opmerkelijk is dat in alle grondmonsters de concentratie aan PAK groter dan naftaleen een groot deel inneemt van de totale PAK-gehalte in de grondmonsters, maar dat deze componenten in het water nauwelijks aangetroffen worden. De mobielere stoffen (BTEX en naftaleen) komen in relatief hoge concentraties in het water voor, maar nemen door chemische oxidatie ook sterk af. Hiermee worden de verspreidingsmogelijkheden van de verontreiniging sterk gereduceerd.

Tijdens de sanering richtte de chemische oxidatie zich vooral op de mobiele verontreiniging, die in de loop van de tijd uit de bovenliggende teerverontreiniging is doorgedrongen tot de diepere lagen. Bovenstaande resultaten tonen aan dat juist de mobiele verontreiniging bij voorkeur wordt aangepakt door het Fenton's reagens.

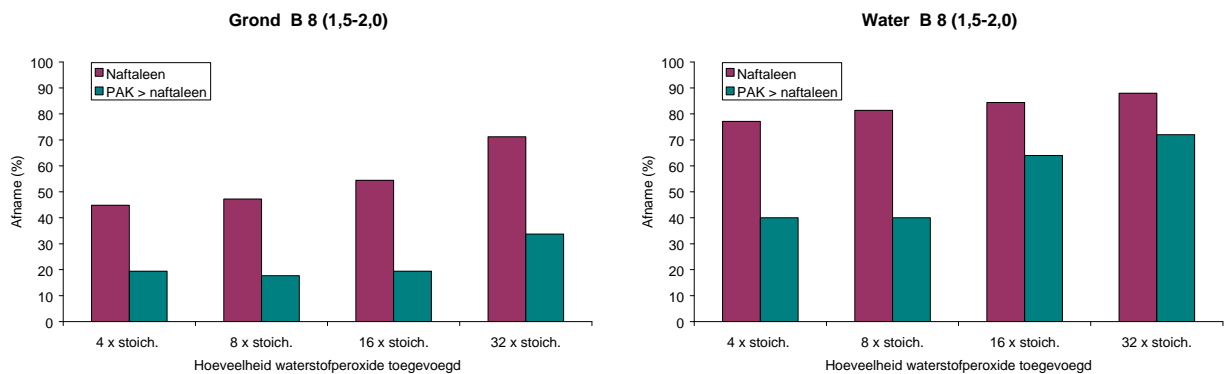
Voor een vergelijking van de vrachtverwijdering zijn de resultaten weergegeven als percentage afbraak ten opzichte van de blanco. Dit is weergegeven in de volgende figuren.



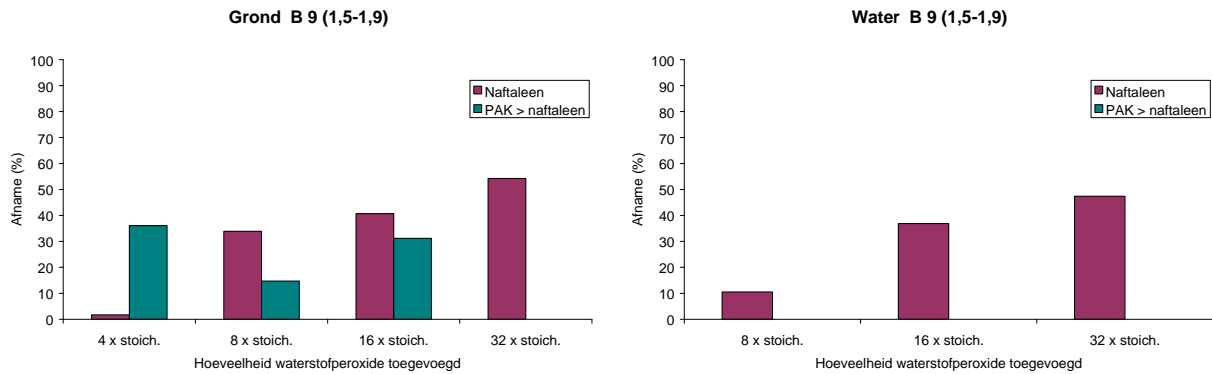
Figuren 5.16 en 5.17: Percentage afbraak ten opzichte van blanco in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B7 (1,0-1,2 m -mv)



Figuren 5.18 en 5.19: Percentage afbraak ten opzichte van blanco in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B7 (1,2-2,0 m -mv)



Figuren 5.20 en 5.21: Percentage afbraak ten opzichte van blanco in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B8 (1,5-2,0 m -mv)



Figuren 5.22 en 5.23: Percentage afbraak ten opzichte van blanco in grond (links) en poriewater (rechts) na afloop van de proef voor monster B9 (1,5-1,9 m -mv).

Voor de rechter figuur is het percentage afbraak uitgedrukt ten opzichte van de concentratie bij 4 x stoichiometrisch omdat de waarden van de blanco niet betrouwbaar waren. Uit de figuren blijkt duidelijk dat het Fenton's reagens voor de verschillende verontreinigingen een verschil in voorkeur heeft. Het blijkt dat de afbraak van de lichtere componenten gemakkelijker verloopt dan de afbraak van de zwaardere componenten. De afbraak verloopt met de volgende voorkeur: BTEX > naftaleen > minerale olie (C₁₀-C₄₀) > PAK zonder naftaleen.

Worden de afnames van de concentraties vergeleken met de uitkomsten van de biobeschikbaarheidstesten, dan valt op dat in het monster B7 (1,2-2,0 m -mv) een hogere afbraak van naftaleen en de overige PAK is behaald dan biobeschikbaar zou zijn volgens de biobeschikbaarheidstesten. Het Fenton's reagens is een sterkere oxidant dan de oxidant die is toegepast tijdens de biobeschikbaarheidstesten. Dit wijst er op dat er met Fenton oxidatie meer afgebroken kan worden dan er biobeschikbaar is. De resultaten van de verschillen zijn echter moeilijk te vergelijken omdat de toegepaste analysemethoden verschillen.

Voor de monsters B8 (1,5-2,0 m -mv) en B9 (1,5-1,9 m -mv) is een minder vergaande afbraak met chemische oxidatie behaald dan biobeschikbaar is volgens de biobeschikbaarheidstesten. In deze monsters weegt echter de matrixbehoefte van de grondmonsters zwaarder dan in de monsters van B7, waardoor waarschijnlijk bij een verdergaande oxidatie (meer waterstofperoxide) meer verontreiniging afgebroken zal worden.

5.8 Teerkarakterisaties PAK-verontreiniging voor en na oxidatie

Op de grondmonsters zijn voor en na de chemische oxidatie teerkarakterisaties uitgevoerd.

Een teerkarakterisatie geeft meer inzicht in de samenstelling van de teerverontreiniging dan een combinatie van PAK, minerale olie en BTEX analyses. Tijdens een teerkarakterisatie wordt de verontreiniging ingedeeld in groepen op basis van het kookpunt en de oplosbaarheid van ieder individuele component. De verontreiniging wordt hierbij opgedeeld in de volgende groepen met specifieke eigenschappen:

- Vluchtige alifaten
- Niet-vluchtige alifaten
- Vluchtige aromaten
- Niet-vluchtige aromaten
- 2-ring polycyclische verbindingen
- 3-ring polycyclische verbindingen
- 4+-ring polycyclische verbindingen
- Heterocyclische N-verbindingen
- Heterocyclische S- en O-verbindingen
- Anilinen en fenolen
- Geoxideerde verbindingen
- Organische zuren
- Asfaltene en wassen
- Niet geclassificeerd

Voor de teercharacterisatie zijn monsters ingezet van B7 (1,2-2,0 m -mv) en B8 (1,5-2,0 m -mv). Voor B7 is een hoeveelheid waterstofperoxide toegepast van 4 x stoichiometrisch, voor B8 is een hoeveelheid toegepast van 16 x stoichiometrisch. Ook tijdens dit experiment is het grondmonster van B7 1:1 verdund met zand (nat gewicht). De gehalten zoals weergegeven in de rapportage moeten met een factor 2,5 vermenigvuldigd worden om te komen tot de gehalten in het oorspronkelijke monster B7 (1,2-2,0 m -mv) in mg/kg d.s.

De teercharacterisaties zijn uitgevoerd door TTE (lit. 13). Hieronder worden de conclusies weergegeven.

Conclusies teercharacterisaties

De grondverontreiniging in de onderzochte monsters bestaat voor een groot deel uit polycyclische verbindingen. De verontreiniging is potentieel in-situ verwijderbaar met behulp van chemische oxidatie. De te verwachten grondwaterverontreiniging is bijna geheel chemisch te oxideren. Wat eventueel overblijft zijn de >4 ring polycyclische verbindingen. Deze kunnen nog concentraties aan minerale olie van maximaal 100-200 µg/l veroorzaken.

De oliecharacterisaties met bijbehorende oxidatieproeven zijn uitgevoerd met grondmonsters die zich in het traject bevinden waarvan is voorzien dat het tijdens de sanering ontgraven gaat worden. Indien tijdens de ontgraving een restverontreiniging in de bodem achter zou blijven, is de concentratie minerale olie die na chemische oxidatie maximaal in het grondwater kan worden verwacht bij deze verontreiniging (er vanuit gaande dat de lichtere verontreiniging geoxideerd wordt) 100 tot 200 µg/l.

Op de onderhavige locatie is chemische oxidatie niet toegepast op de grondverontreiniging in de kern, maar op de mobielere grondwaterverontreiniging die zich dieper in het pakket bevindt.

5.9 Conclusies

De conclusies uit het laboratoriumonderzoek zijn onderverdeeld in conclusies die betrekking hebben op de geschiktheid van de locatie, conclusies die betrekking hebben op de eigenschappen van de verontreiniging en conclusies die betrekking hebben op het effect van chemische oxidatie op de samenstelling van de aanwezige verontreiniging.

Toepasbaarheid op de locatie

- De geteste grondmonsters bevatten een laag tot matig gehalte carbonaten wat mogelijk het verlagen van de pH kan belemmeren. Uit de titratietesten is vervolgens gebleken dat de pH zeer sterk daalt in de monsters die bestaan uit lichtgrijs fijn zand. In het grondmonster bestaande uit zandige leem daalt de pH minder snel, net als in het grondmonster dat meer organisch materiaal bevat. In alle geteste grondmonsters is een pH bereikt waarbij Fenton oxidatie toegepast kan worden.
- De reactie van de met waterstofperoxide geteste grondmonsters was zeer rustig in de monsters die bestaan uit lichtgrijs fijn zand. In de grondmonsters bestaande uit zandige leem en in het grondmonster wat meer uit organisch materiaal bestaat is de reactie sterker. Tijdens de daadwerkelijke injectie dient daarom gestart te worden met een lage injectiesnelheid om heftige reacties te voorkomen.
- De matrixbehoefte in de monsters die bestaan uit zand tot leem ligt tussen 1,2 en 5,7 gram per kg droge stof. Dit zijn normale waarden. In het monster dat bestaat uit meer organisch materiaal en de monsters die sterk verontreinigd zijn is de matrixbehoefte zeer hoog. Dit komt door de aanwezigheid van dit organisch materiaal en de verontreiniging in deze monsters. Voor de zeer sterke ondiep verontreiniging is een ontgraving voorzien.

Eigenschappen van de verontreiniging

- In de grondmonsters is een duidelijk verschil te zien in biobeschikbaarheid voor de verschillende PAK. De lagere PAK, waaruit de PAK-verontreiniging voor het grootste deel bestaat, zijn goed beschikbaar. De biobeschikbaarheid neemt over het algemeen af bij toename van het molecuulgewicht.

- De biobeschikbaarheid varieert voor de verschillende PAK van 13 tot 90% in het monster B7 (1,2-2,0 m -mv) en van 20 tot 100% in het monster B8 (1,5-2,0 m -mv). Voor het monster B9 (1,5-1,9 m -mv) varieert de biobeschikbaarheid van ongeveer 40 tot 80% voor de PAK die in het grondmonster aangetroffen zijn.

Effecten van chemische oxidatie op de verontreiniging

- Chemische oxidatie heeft een sterk effect gehad op de PAK-concentraties in de grondmonsters. Dit sterke effect is zowel in de grond als in het poriewater waargenomen. De concentraties in de meest verontreinigde monsters namen het sterkst af. Door de toevoeging van meer waterstofperoxide aan de minder verontreinigde monsters wordt verwacht dat de PAK-concentraties verder af zullen nemen. In deze monsters was de hoeveelheid waterstofperoxide nodig voor de matrixbehoefte relatief groot ten opzichte van de hoeveelheid waterstofperoxide nodig voor de verontreiniging, waardoor relatief minder waterstofperoxide beschikbaar was voor afbraak van de verontreiniging.
- In de grondmonsters neemt de PAK-concentratie een relatief groot deel in van de totale verontreiniging, maar in het poriewater worden de PAK (> naftaleen) nauwelijks aangetroffen. Vooral de mobielere stoffen (BTEX en naftaleen) komen in relatief hoge concentraties in het water voor, maar nemen door chemische oxidatie ook sterker af. Hiermee worden de verspreidingsmogelijkheden van de verontreiniging sterk gereduceerd.
- De afbraak van de verontreinigingen door het Fenton's reagens verloopt volgens de reeks BTEX > naftaleen > minerale olie (C10-C40) > PAK zonder naftaleen.
- Uit de teerkarakterisatie van de monsters voor en na chemische oxidatie is geconcludeerd dat de verontreiniging potentieel in-situ verwijderbaar is met behulp van chemisch oxidatie. De te verwachte grondwaterverontreiniging is bijna geheel chemisch te oxideren. Wat eventueel overblijft zijn de > 4 ring polycyclische verbindingen.

De experimenten zijn uitgevoerd met grondmonsters die afkomstig zijn uit een traject dat tijdens de uitvoering van de sanering ontgraven zal worden. De grondmonsters zijn derhalve gebruikt ter illustratie van de effecten van chemische oxidatie op de verontreiniging. Tijdens de sanering zal chemische oxidatie toegepast gaan worden op de dieper gelegen verontreiniging die is ontstaan na verplaatsing uit de daarboven gelegen verontreiniging.

Uit het onderzoek is gebleken dat chemische oxidatie een sterk effect heeft op de verontreiniging in de verontreinigde grondmonsters. Het effect is vooral groot op de mobiele componenten van de verontreiniging zoals de BTEX en naftaleen. De mobiliteit van de verontreiniging wordt door toepassing van chemische oxidatie sterk gereduceerd. Door verwijdering van de kern van de verontreiniging zal de verspreiding van de verontreiniging worden geminimaliseerd.

6 Uitvoering

6.1 Inleiding

De injecties van oxidatoren en de monitoringgronden zijn volgens het tijdschema in tabel 6.1 uitgevoerd.

Tabel 6.1: Overzicht injectie- en monitoringgronden

Periode/data	Fase
3 en 4 oktober 2005	plaatsen 46 filters
20 oktober 2005	nulrondemonstering
24 oktober t/m 4 november 2005	1 ^e injectie Fenton's reagens
30 november 2005, 19 januari en 4 februari 2006	monitoring
begin februari 2006	bijplaatsen 8 filters
14 februari t/m 6 april 2006	2 ^e injectie Fenton's reagens
28 februari, 2 mei, 23 juni, 12-13 september en 10 november 2006	monitoring
20 t/m 21 november 2006	1 ^e injectie calciumperoxide in 17 tijdelijke en 25 bestaande filters
15 december 2006, 20 maart en 2-4 mei 2007	monitoring
14 t/m 24 mei 2007	2 ^e injectie calciumperoxide in 6 filters
11 juli en 1 november 2007 en 30 mei 2008	monitoring

De boorstaten van zeven representatieve boringen van de injectiefilters zijn opgenomen in bijlage 4. Een overzicht van de injectiefilters is weergegeven in bijlage 1.

In totaal is 33 ton Fenton's reagens (50% waterstofperoxide en ijzer) geïnjecteerd waarvan 8,7 ton in de eerste fase en 24,3 ton in de tweede fase. Deze volumina zijn verdund (met circa een factor 10) toegepast in de injectiefilters.

Tijdens de injectie was het maaiveld door de grondontgraving ten behoeve van sanering circa 1,5 m lager dan de omliggende terreinen. Een aantal ondiepe injectiefilters bleken bij injectie onvoldoende gronddekking te hebben. Er ontstonden kortsluitstromen van reagentia naar het werkkerrein. In de ondiepe injectiefilters is daarom slechts minimaal geïnjecteerd.

Na beoordeling van de resultaten van de twee injecties met het Fenton's reagens is besloten calciumperoxide toe te voegen om de biologische afbraak te stimuleren. Bij de eerste injectie is 900 kg calciumperoxide ingebracht, verdund in water in een verhouding van 1:3. Om kortsluitstromen te voorkomen is het terrein circa 0,3 m opgehoogd met zand.

Bij de tweede injectieronde is 600 kg geïnjecteerd in het brongebied onder de voormalige teerput en 300 kg in een 4-tal andere gebieden met sterk ver-



hoogde gehalten, buiten het demonstratieproject.

6.2 Afwijkingen en oplossingen

In het kader van de grondsanering voorafgaande aan de chemische oxidatie van de diepere bronzones in de grond, is de bovengrond ontgraven. Lokaal is tot circa 5,0 m –mv ontgraven. De ontgraving is aangevuld met zand en leem zodat uiteindelijk een werkkerrein ontstond waarvan de bodem circa 1,5 m lager ligt dan de omgeving.

Tijdens plaatsing van de injectiefilters bleek dat de verontreiniging zich niet alleen in het traject van 5 tot 8 m –mv bevond, maar dat ondieper en dieper ook verontreiniging aanwezig was. Hier is de filterstelling op aangepast. De filters zijn geplaatst in het traject van 3 tot 13 m –mv (oorspronkelijk maaiveld). De filters tot 4 m –mv bleken onvoldoende geconsolideerde dekking te hebben. Bij injectie van het Fenton's reagens ontstonden kortsluitstromen van de reagentia naar het werkkerrein. In de injectiefilters waarop dit betrekking had is slechts in minimale mate geïnjecteerd. Om voldoende verspreiding van de reagentia te kunnen bewerkstelligen zijn na de eerste injectie met Fenton's reagens extra injectiefilters bijgeplaatst en is besloten na de tweede injectie de vervolgsanering op een andere wijze uit te voeren.

Een belangrijk verschil met de uitgangspunten van het saneringsplan bleek de diepte van de keileemlaag te zijn. Uit de boorstaten van de injectiefilters (bijlage 4) blijkt dat deze lokaal tot circa 8 m –mv in plaats van 6 m –mv aanwezig is. Plaatselijk is de keileemlaag afwezig.

Na de ontgraving is het werkkerrein onvoldoende opgehoogd om in den droge te kunnen werken. Na regenval kwam het werkkerrein onder water te staan. Tijdens uitvoering van de chemisch oxidatieve sanering is tijdelijk gezorgd voor 'droge voeten' door middel van een onttrekking met een pomp.

6.3 Monitoring

Tijdens de uitvoering van het chemische oxidatieve proces is de voortgang intensief gemonitord. Tijdens de injectie met Fenton's reagens zijn met het oog op de processturing door In Situ Technieken de volgende zaken gemonitord:

- Verspreiding van Fe^{2+} en Fe^{3+} en pH-verlagingen in het grondwater uit de omliggende filters;
- Verspreiding waterstofperoxide in grondwater uit de omliggende filters;
- Controleren zuurstof, LEL en koolstofdioxide in de headspace van de filters en in de bodemluchtonttrekkingsfilters;
- Verontreinigingsconcentraties door PID-meting headspace (indicatieve bepaling concentratie) in omliggende filters;
- Kortsluitstromen naar het maaiveld (visueel).

Daarnaast is tussen de injectieronden in het grondwater bemonsterd om de verontreinigingconcentraties en de biologie te meten. Over het algemeen zijn de grondwatermonsters geanalyseerd op de concentraties aan vluchtige aromaten (BTEXN), minerale olie en olie vluchtig. Waar dat relevant was is tevens geanalyseerd op de concentratie aan cyanide (vrij). In een aantal rondes zijn de macroparameters temperatuur, zuurgraad, geleidbaarheid, zuurstofgehalte en redoxpotentiaal meegenomen in de bepalingen. Enkele malen zijn de aantallen kolonievormende eenheden van aerobe mesofiele bacteriën (het kiemgetal) bepaald.



De doelstelling van de monitoring is:

- het aantonen van de werking van de ISCO-sanering;
- het volgen van de concentraties in de bron en in de pluim om vast te stellen of deze wordt afgebroken;
- het volgen van de macroparameters in het grondwater om vast te stellen dat de bodem als gevolg van ISCO niet steriel wordt;
- het eventueel bijsturen van het saneringsproces.

De bemonsteringsdata van het grondwater zijn afgestemd op de planning van de injecties voor de ISCO-sanering. Tussen de beide geplande injecties lag een periode van drie maanden. In tabel 6.1 is het tijdschema van de injecties en de daaraan gekoppelde monitoringsronden weergegeven.

Het overzicht van de analyseresultaten is weergegeven in bijlage 5.



7 Bespreking resultaten

7.1 Algemeen

Het overzicht van de analyseresultaten van de monitoringronden is opgenomen in bijlage 5. In de onderstaande paragrafen worden de resultaten besproken. In de onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven welke parameter inzicht geeft of aan de randvoorwaarde voor afbraak wordt voldaan.

Tabel 7.1: Randvoorwaarde met analyse parameters

Randvoorwaarde	Parameter
Werking chemische oxidatie	temperatuur, zuurgraad, zuurstofgehalte, redoxpotentiaal
Voortgang aerobe afbraak	zuurgraad, zuurstofgehalte, redoxpotentiaal, kiemgetal, nutriënten
Saneringsresultaat	vluchtige aromaten, minerale olie, olie vluchtig, cyanide (vrij)

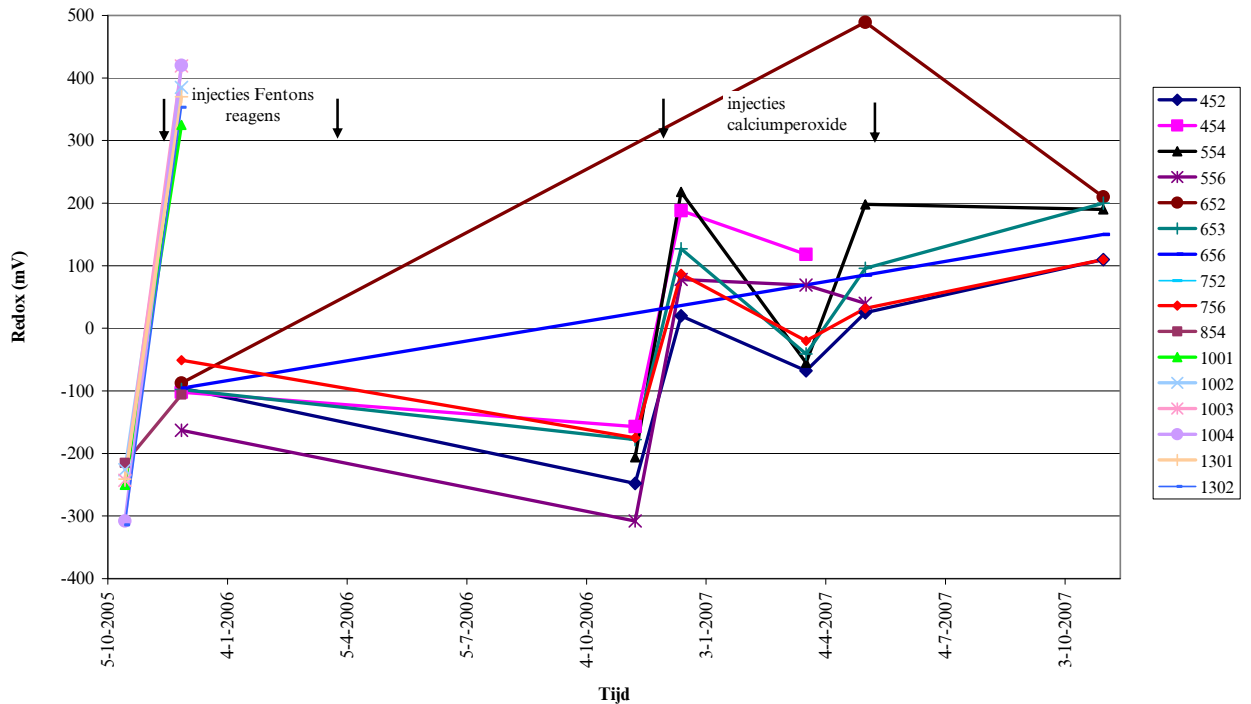
Niet alle parameters worden gepresenteerd in dit hoofdstuk, daarvoor wordt verwezen naar bijlage 5. Deze bespreking beperkt zich tot het gebied waar de chemische oxidatie is uitgevoerd (voor de overige saneringsresultaten wordt verwezen naar lit. 14 en 19). Dit betreft het gebied waar de filters 311 tot en met 1302 zijn geplaatst (zie bijlage 1).

7.2 Redoxomstandigheden

Voorafgaande aan de injecties met Fenton's reagens was sprake van een lage redoxpotentiaal (waarden tussen -100 en -314 mV) en dus van anaerobe, reducerende omstandigheden. Na de eerste injectie met Fenton's reagens ligt de redoxpotentiaal tussen -100 en +420 mV. De lage waarden zijn gemeten bij de filters tot circa 8 m –mv, de hoge waarden bij de diepere filters. De oorzaak van de lage waarden kan gezocht worden in de snelle reactie met de verontreiniging, het verbruik van reagens door de bodemmatrix en bij de ondiepe filters het optreden van kortsluitstromen naar het maaiveld.

Het verloop van de redoxpotentiaal in een aantal filters is weergegeven in figuur 7.1. Aangezien direct na de tweede injectie geen redoxmetingen zijn uitgevoerd is het effect van de tweede injectie niet in de grafiek te zien.

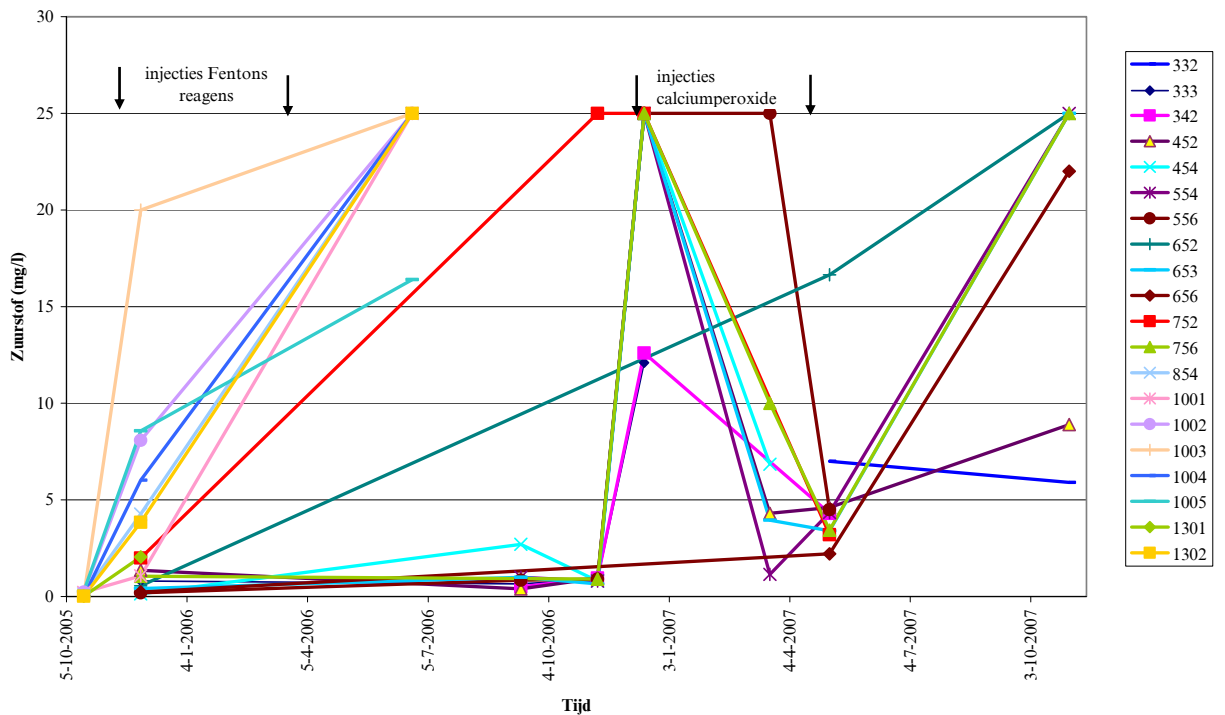
Uit het verloop blijkt dat na de injecties na verloop van tijd de redoxpotentiaal terugzakt tot waarden die ongunstig zijn voor de voortgang van de aerobe afbraak. Met de twee injectie met calciumperoxide die in de tweede fase van de sanering is uitgevoerd wordt, zoals zichtbaar is in de figuur, voor langere tijd het redoxniveau verhoogd.



Figuur 7.1: Verloop redoxpotentiaal

7.3 Zuurstofgehalte

In figuur 7.2 is het verloop van de zuurstofconcentraties in het grondwater weergegeven. De verwachting is dat de zuurstofconcentraties direct na de injecties sterk stijgen om daarna geleidelijk te dalen als gevolg van het zuurstofgebruik voor de afbraak van de verontreiniging en de bodemmatrix.

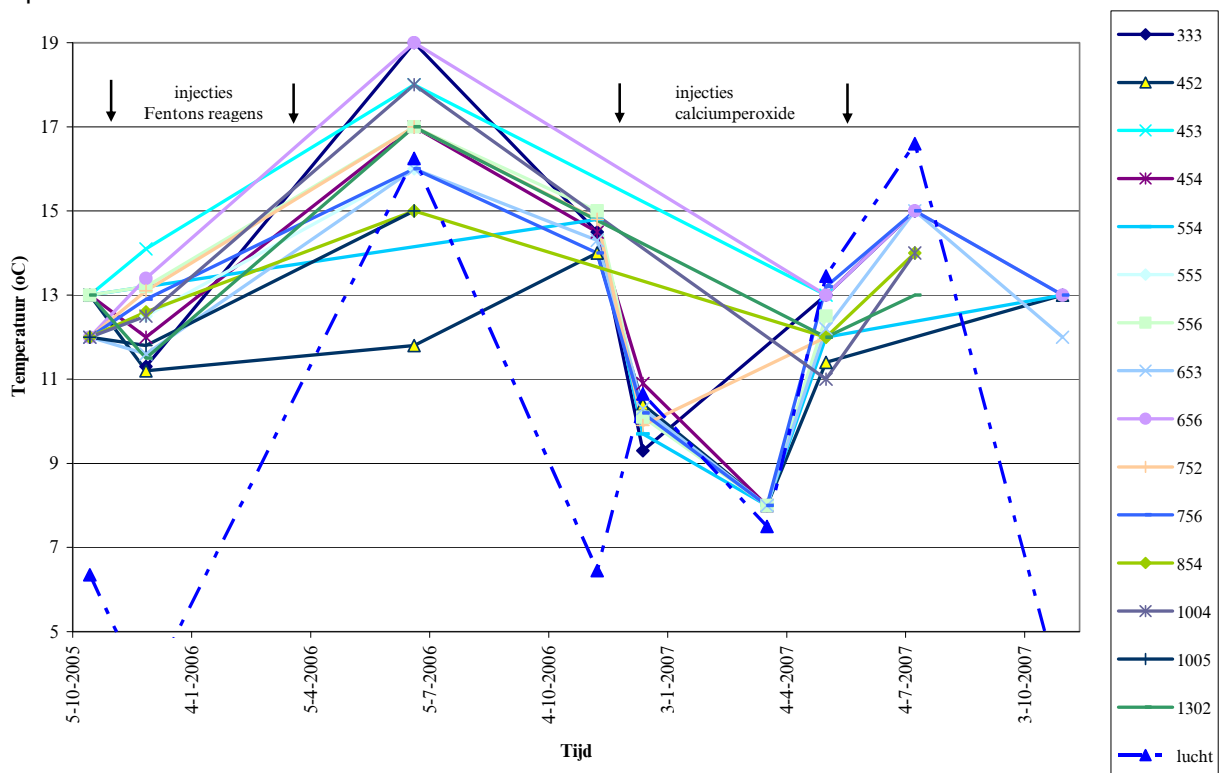


Figuur 7.2: Verloop zuurstofconcentraties

Uit figuur 7.2 blijkt dat de zuurstofconcentraties in het diepe grondwater sterk stijgen na de injecties met Fenton's reagens, waarna de hoge concentratie gedurende enkele maanden hoog blijven. In het gebied waar de meeste verontreiniging aanwezig is, tussen 4,5 en 8,5 m –mv, blijken de zuurstofconcentraties nauwelijks te stijgen. De zuurstof wordt direct verbruikt in de afbraak van de verontreiniging en de bodemmatrix. Na de eerste injectie met calciumperoxide zijn wel sterk verhoogde zuurstofconcentraties te zien, maar deze dalen snel. Na de tweede injectie blijven de verhoogde zuurstofconcentraties langer beschikbaar. Dit is een signaal dat het zuurstofverbruik in de bodem is teruggelopen.

7.4 Temperatuurverloop

Omdat bij de chemische reacties van het Fenton's reagens veel warmte vrijkomt stijgt de temperatuur van de bodem. Bij de injecties met calciumperoxide is dit effect niet of nauwelijks aanwezig. De temperatuur in het grondwater wordt behalve door het inbrengen van Fenton's reagens ook beïnvloed door de luchttemperatuur, al is deze invloed gedempt. Het verloop van de grondwatertemperatuur is weergegeven in figuur 7.3. Op dezelfde meetdata is in de tabel de luchttemperatuur weergegeven als het gemiddelde van de maandgemiddelde luchttemperatuur op de meetstations Twente en Eelde.

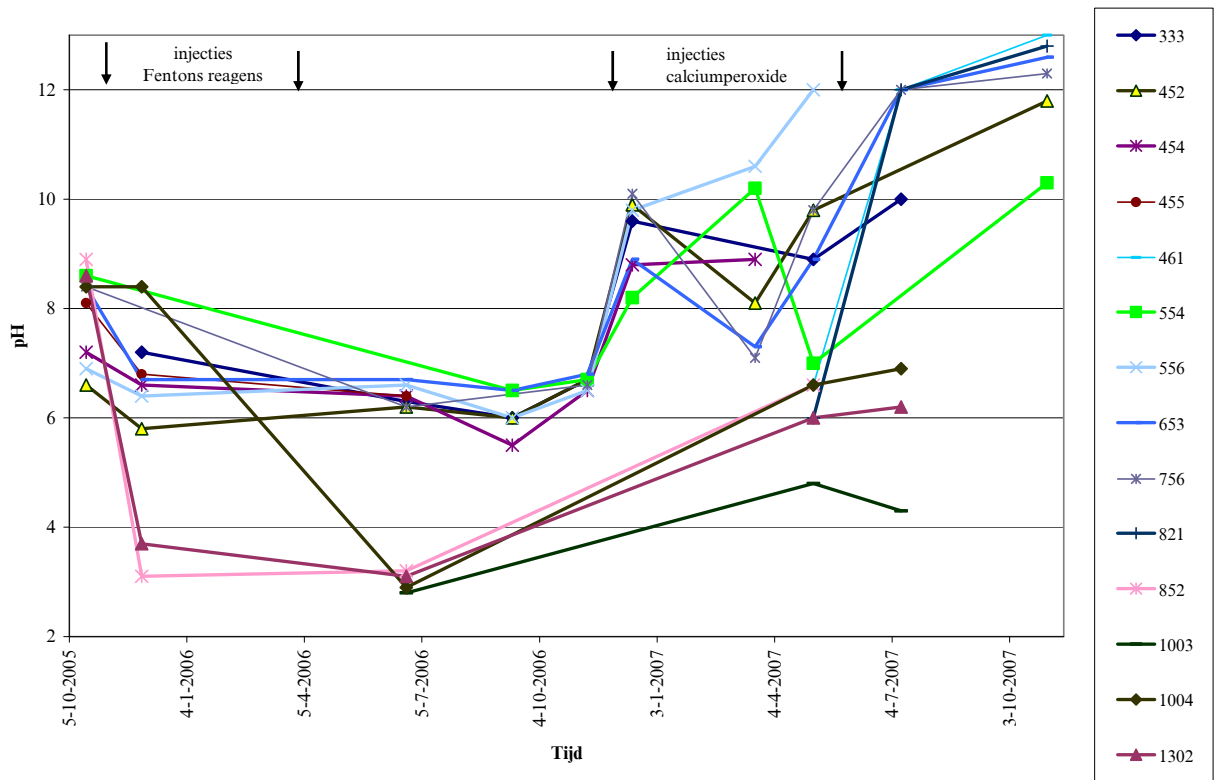


Figuur 7.3: Verloop grondwatertemperatuur

Uit figuur 7.3 blijkt dat de grondwatertemperatuur stijgt na de injecties met Fenton's reagens. Aangezien deze temperatuur hoger ligt dan de gemiddelde luchttemperatuur kan dit effect worden toegeschreven aan de chemische reacties. Bij de injecties met calciumperoxide is geen duidelijk effect waar te nemen.

7.5 Zuurgraad

De optimale zuurgraad voor de gewenste oxidatiereactie met behulp van Fenton's reagens ligt tussen pH 3 en pH 6. De optimale zuurgraad voor bacteriegroei ligt tussen pH 5,5 en pH 7,5. In figuur 7.4 is het verloop van de zuurgraad weergegeven.



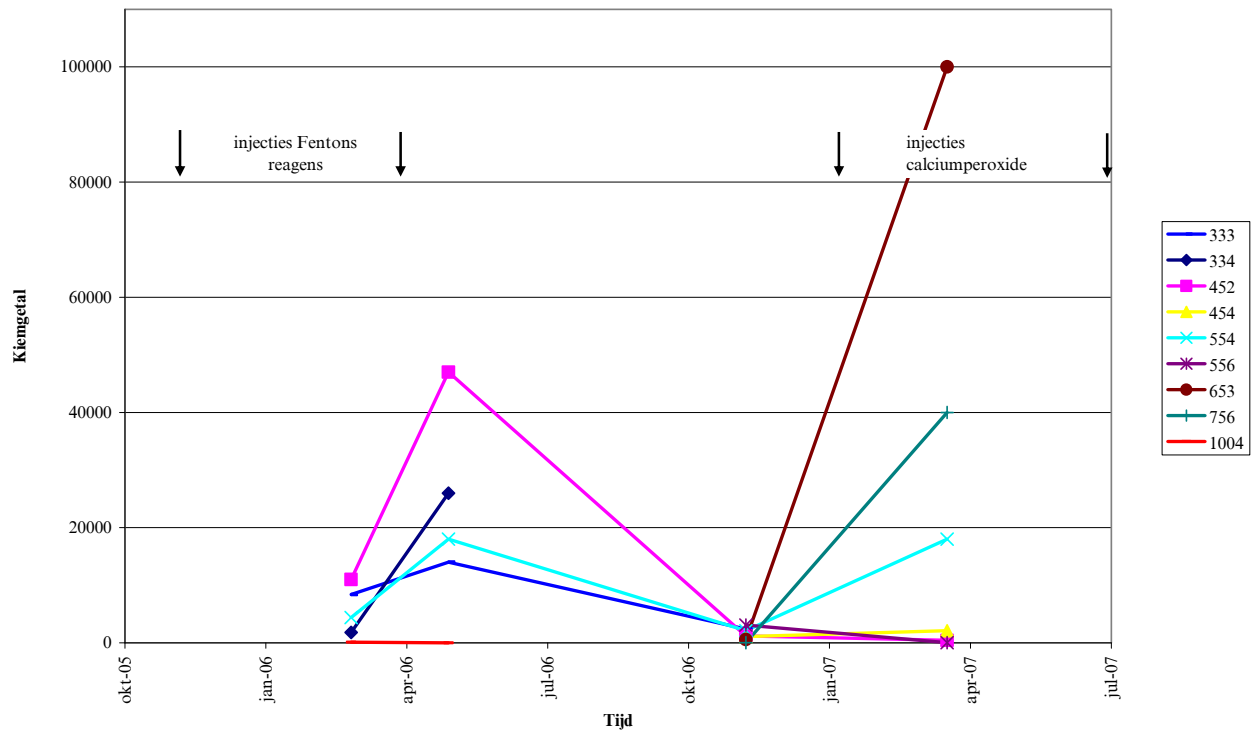
Figuur 7.4: Verloop zuurgraad

Uit het verloop van de zuurgraad na de eerste injectie met Fenton's reagens blijkt dat in een groot aantal peilbuizen de zuurgraad onvoldoende daalt voor een optimale werking van de chemische oxidatie. Uitsluitend bij een lage pH blijft Fe^{2+} stabiel en daardoor langer actief. Na de tweede injectie daalt de zuurgraad in meer peilbuizen beneden pH 6. Voor biologische afbraak blijft de zuurgraad voldoende. Na de injecties met calciumperoxide stijgt de zuurgraad en deze blijft in de meeste peilbuizen verder stijgen. Dit is een signaal dat nog steeds calciumperoxide beschikbaar blijft voor de levering van zuurstof. Dit wordt bevestigd door het verloop van de zuurstofgehalten.

De hoge pH na de injectie van calciumperoxide is een direct en verwacht gevolg van deze injectie. Vanwege de aanwezigheid van de calciumperoxidekorrels in de directe omgeving van het filter wordt in de filters een hoge zuurgraad (tot pH 13) gemeten. Voor het bodemleven is deze zuurgraad te hoog. Buiten de directe omgeving van de injectiefilters is de zuurgraad lager en heeft geen nadelige invloed op het bodemleven.

7.6 Kiemgetal

Met de meting van de aantallen kolonievormende eenheden (kiemgetal) van aerobe mesofiele bacteriën per gram is gecontroleerd of het bodemleven de chemische oxidatie overleeft. De eerste meting is uitgevoerd voor de tweede injectie met Fenton's reagens. In totaal zijn vier metingen uitgevoerd. In figuur 7.5 is het verloop van het kiemgetal weergegeven.



Figuur 7.5 Verloop kiemgetal

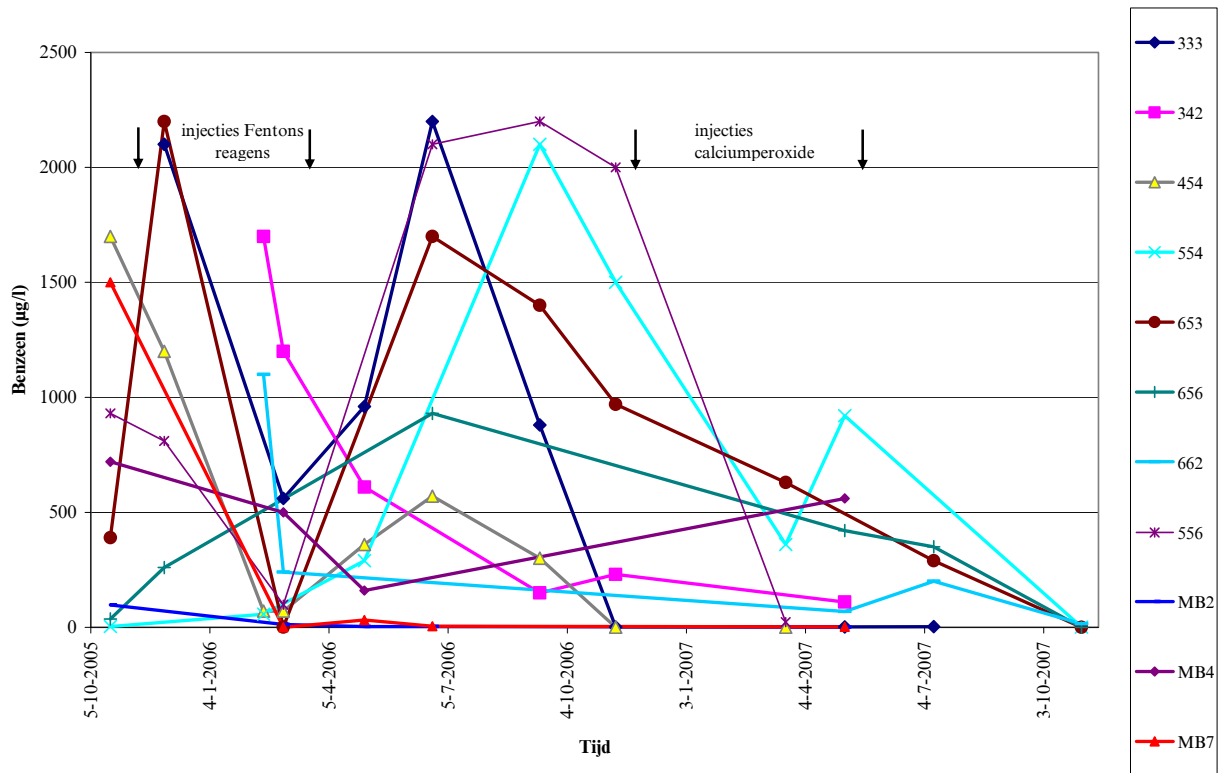
Uit de figuur blijkt dat de tweede injectie met Fenton's reagens het bodemleven niet kapot maakt maar stimuleert. Na verloop van tijd leidt het zuurstoftekort tot een afname van het kiemgetal. Na de eerste injectie met calciumperoxide neemt het kiemgetal weer sterk toe.

Opgemerkt moet worden dat de zuurgraad in de meeste filters niet voldoende gedaald is om een optimale werking van de chemische oxidatie te verkrijgen. Het effect van de gewenste zuurgraad (pH 3 tot pH 6) op het kiemgetal is zodoende ook niet vastgesteld.

7.7 Concentraties vluchtige aromaten

Een enkele uitzondering daargelaten is de verontreiniging met benzeen in alle analysesresultaten de meest kritische verontreiniging. Alleen bij injectiefilter 341 liggen de concentraties ethylbenzeen en xylenen hoger (lichte verontreiniging).

In figuur 7.6 is het verloop van de benzeenconcentraties in een selectie van de injectiefilters weergegeven.

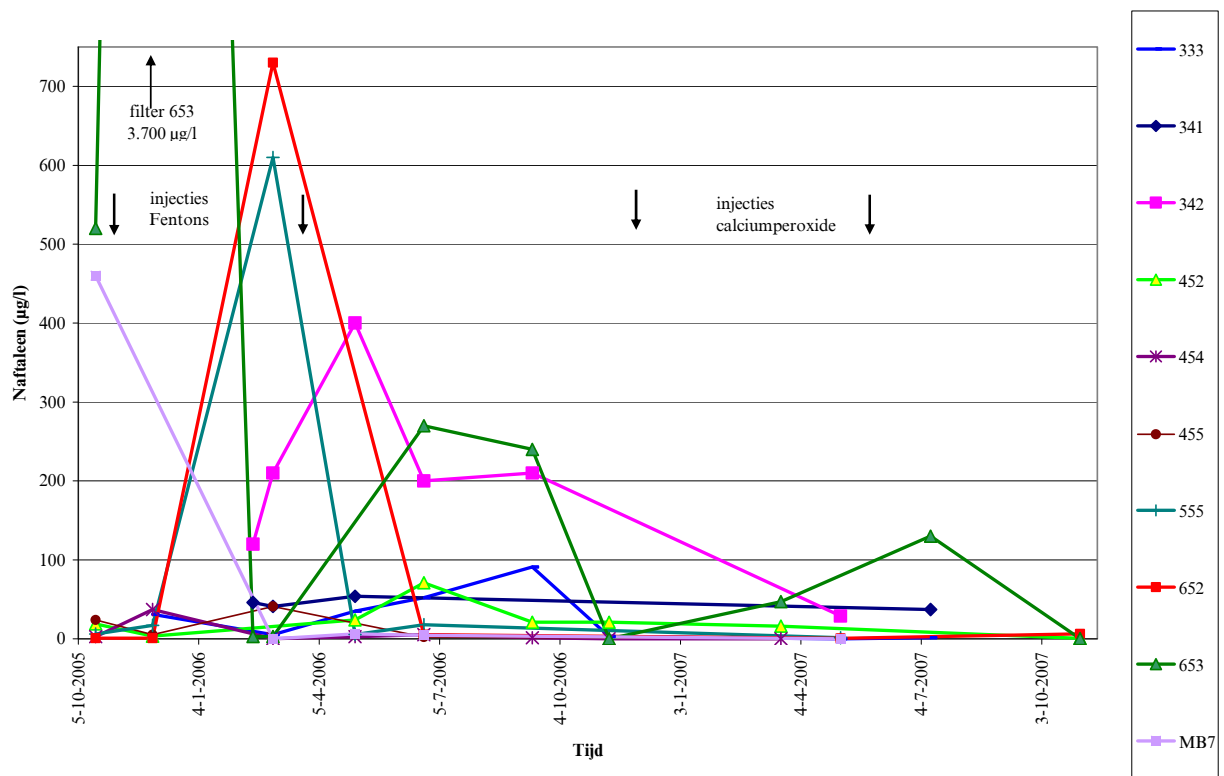


Figuur 7.6: Verloop benzeenconcentraties

Uit figuur 7.6 blijkt dat de benzeenconcentraties direct na de injecties teruglopen. Enige tijd na de injecties stijgen de concentraties weer, vermoedelijk doordat door oxidatie ook verontreiniging wordt gemobiliseerd maar ook als gevolg van desorptie van benzeen en nalevering uit de omgeving van de injectiefilters. Ofschoon met behulp van de nog aanwezige zuurstof de afbraak doorgraat, zet de daling van de benzeenconcentraties pas in de tweede fase van de sanering, na de eerste injectie met calciumperoxide, door.

7.8 Concentraties PAK

Na de grondsanering zijn uitsluitend de mobiele PAK achtergebleven in de grond (ten hoogste licht verontreinigd) en in het grondwater. Bij de monitoring van de grondwaterkwaliteit is uitsluitend de naftaleenconcentratie gevolgd. In figuur 7.7 is het verloop weergegeven.



Figuur 7.7: Verloop naftaleenconcentraties

Uit het verloop van de naftaleenconcentraties blijkt een verloop dat vergelijkbaar is met dat van benzeen. Enige tijd na de injecties met Fenton's reagens stijgen de naftaleenconcentraties. Na de injecties met calciumperoxide zet een blijvende daling in.

7.9 Verloop van de vracht

Aangezien bij de monitoringgronden het grondwater uit afwisselende groepen filters is bemonsterd en op afwisselende combinaties van parameters is onderzocht zijn niet alle vrachtberekeningen bruikbaar om een betrouwbaar verloop van de vracht aan verontreinigingen in het grondwater weer te geven. In tabel 7.2 zijn weergegeven de aantallen filters waaruit het grondwater is bemonsterd, de parameters waarop het grondwater is onderzocht en de totale vracht van verontreinigende stoffen (cyanide (vrij), vluchtige aromaten, minerale olie en olie vluchtig).

Tabel 7.2: Resultaten vrachtberekening

Fase	periode bemonstering	aantal filters	analyses	opmerkingen	vracht (kg)
nulronde	11/18-10-2005	47	CN, BTEXN, MO, olie vluchtig		1,580
1° injectieronde Fenton's reagens	24/30-11-2005	27	CN, BTEXN, MO, olie vluchtig		3,174
	14/28-2-2006	26	BTEXN, MO, olie vluchtig		1,100
2° injectieronde Fenton's reagens	2-5-2006	15	BTEXN, MO, olie vluchtig	niet in traject 6,5-9,0 m –mv	0,744
	23/26-6-2006	31	CN, BTEXN, MO, olie vluchtig		1,875
	10-11-2006	9 ¹⁾	BTEXN	traject 2,3-7,5 m –mv	0,826
1° injectieronde calciumperoxide	20-3-2007	9 ¹⁾	BTEXN	traject 2,3-7,5 m –mv	0,118
	2/4-5-2007	54	BTEXN, MO, olie vluchtig		0,441
1° injectieronde calciumperoxide	6/11-7-2007	16	CN, BTEXN, MO, olie vluchtig	uitschieter olie vluchtig in filter 341	1,411
	1-11-2007	14	BTEXN	traject 2,3-8,5 m –mv	0,055

1) betreft dezelfde groep filters

In tabel 7.3 is de totale vracht als percentage voor de verschillende diepten uitgesplitst.

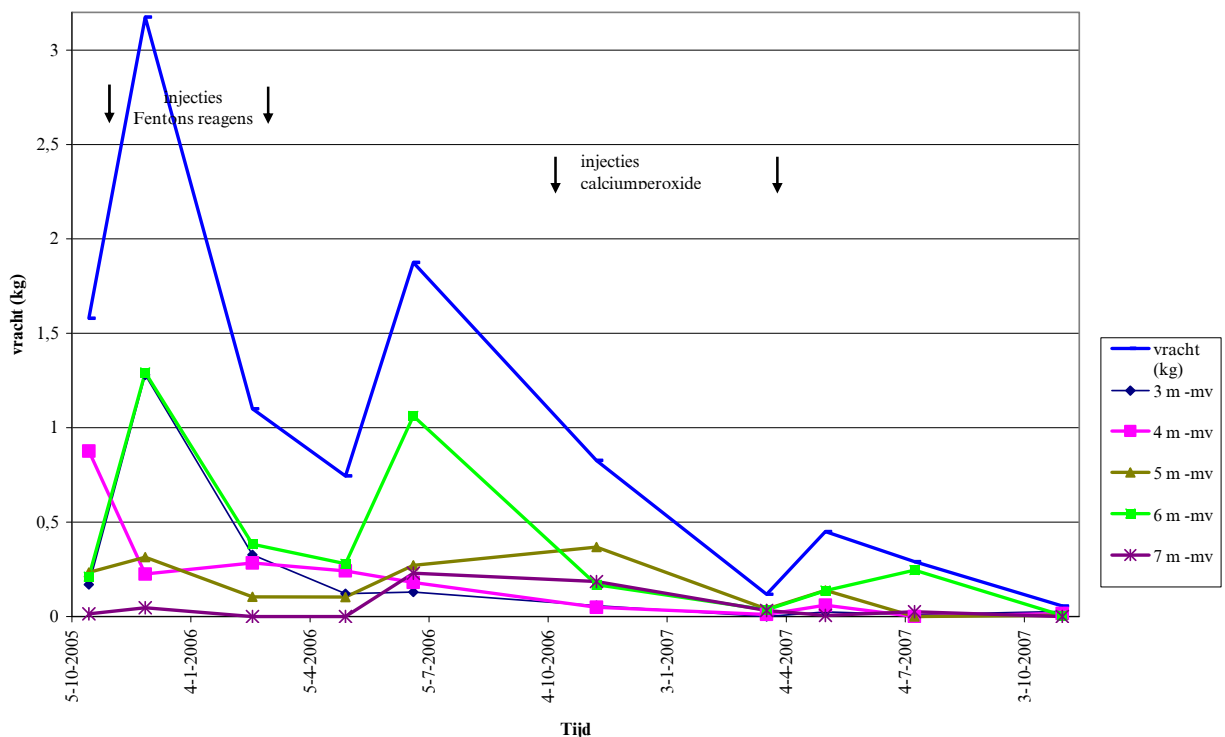
Tabel 7.3: Uitsplitsing vrachtberekening

Fase	periode bemonstering	aantal filters	vracht (kg)	percentage vracht in laag (m -mv)							
				3	4	5	6	7	8	10	13
nulronde	11/18-10-2005	47	1,580	11	55	15	13	1	1	2	1
1 ^e injectie	Fenton's reagens										
	24/30-11-2005	27	3,174	40	7	10	41	1	0	0	0
	14/28-2-2006	26	1,100	30	26	9	35	-	0	0	0
2 ^e injectie	Fenton's reagens										
	2-5-2006	15	0,744	16	32	14	38	-	-	0	0
	23/26-6-2006	31	1,875	7	10	14	57	12	0	0	0
	10-11-2006	9 ¹⁾	0,826	7	6	44	20	22	-	-	-
1 ^e injectieronde	calciumperoxide										
	20-3-2007	9 ¹⁾	0,118	0	9	34	30	27	-	-	-
	2/4-5-2007	54	0,441	6	12	31	31	1	19	0	0
2 ^e injectieronde	calciumperoxide										
	6/11-7-2007	16	1,411	80	0	-	17	2	0	0	0
	1-11-2007	14	0,055	48	29	11	10	1	1	-	-

1) betreft dezelfde groep filters

- = niet bemonsterd

Eén en ander is geïllustreerd in figuur 7.8. Vanwege de geringe (absolute) bijdrage in de vracht van de lagen dieper dan 7 m -mv zijn deze niet in de figuur weergegeven.



Figuur 7.7: Verloop vracht

Ondanks de wisselende samenstelling van de groep filters, waaruit het grondwater is bemonsterd, geven de monitoringronden waarbij grote aantallen filters betrokken waren (oktober en november 2005, februari en juni 2006 en mei 2007) een goede indicatie van het verloop van de sanering. Daarnaast geven de monitoringresultaten van november 2006 en maart 2007 het verloop van dezelfde groep van 9 filters.

Uit het berekende verloop van de vracht aan verontreinigingen in het grondwater blijkt dat na de eerste injectie met Fenton's reagens sprake is van een opvallende toename van de vracht. Blijkbaar zorgt het Fenton's reagens dat meer van de aan de vaste fase geadsorbeerde verontreinigingen wordt gemobiliseerd dan direct kan worden afgebroken. De invloed van geadsorbeerde verontreiniging die wordt gemobiliseerd mag niet worden onderschat. Een oliegehalte in de grond op streefwaardeniveau (50 mg/kg d.s.) in een laag met een dikte van twee meter leidt op deze locatie (ca. 600 m²) bij volledige mobilisatie tot een toename van de vracht in het grondwater met ca. 100 kg (vracht = 50*10⁻⁶*600*2*1700 = 102 kg). Een geringe verschuiving in het adsorptie-evenwicht kan dus leiden tot een grote toename in de concentraties in het grondwater.

De afname in de vracht aan verontreiniging in het grondwater verloopt dus schoksgewijs. Korte tijd na de injectie met Fenton's reagens neemt de hoeveelheid vracht in het grondwater toe om vervolgens weer geleidelijk af te nemen. De piek in de vracht in juli 2007 komt geheel voor rekening van een uitschieter in de concentratie aan vluchtige olie (16.000 µg/l) bij filter 341. De oorzaak van de uitschieter is niet bekend.

7.10 Verloop van de overige verontreinigingen

Naast de verontreinigingen met vluchtige aromaten en PAK bevatte het grondwater na de grondsanering nog verontreinigingen met cyanide en minerale olie. Bij de monitoringgronden zijn grondwatermonsters tevens geanalyseerd op de gehalten aan cyanide (vrij), minerale olie en vluchtige olie.

Cyanide

Uit de nulmeting, voorafgaande aan de chemische oxidatie, of uit latere metingen blijkt dat nog slechts sprake was van streefwaardeoverschrijdingen. Bij de filters die na de injecties opnieuw zijn bemonsterd zijn de licht verhoogde concentraties sterk afgenomen of is geen cyanide meer aangetoond.

Minerale olie

Uit de nulmeting of uit latere metingen blijkt dat in het kerngebied plaatselijk sprake was van hoge concentraties minerale olie, tot boven de interventiewaarde. De interventiewaardeoverschrijdingen betreffen de injectiefilters 331, 652, 653 en 659. Bij de laatste monitoringgronden zijn ten hoogste nog licht verhoogde gehalten aangetoond of was de betreffende peilbuis (659) niet meer bruikbaar.

Zware metalen

Aangezien bij chemische oxidatie het risico aanwezig is dat zware metalen in de bodem worden gemobiliseerd als gevolg van de lagere zuurgraad zijn in de diepe injectiefilters (854 en de filters op 10 en 13 m -mv) de concentraties aan zware metalen in het grondwater gevolgd. Voor zware metalen heeft geen nulmeting plaatsgevonden. De eerste meting is kort na de eerste injectie, namelijk op 15 november 2005, uitgevoerd. Op dat moment was sprake van ten hoogste licht verhoogde gehalten aan chroom, nikkel en zink in het diepe grondwater. Op 24 november 2005 vond de vervolgmeting plaats, waaruit blijkt dat de concentraties aan chroom, koper en nikkel sterk verhoogd (overschrijding interventiewaarden) en de zinkconcentraties tot matig verhoogd waren. Zeven maanden later, in juni 2006, waren de concentraties nog sterk verhoogd. Een jaar daarna, in juli 2007, was het algemene beeld dat ten hoogste nog licht verhoogde concentraties aanwezig zijn. Een uitzondering vormen dan nog de sterk verhoogde concentraties aan cadmium, chroom, koper en nikkel en de matig verhoogde concentratie aan zink bij peilbuis 1004. Bij voortgaande monitoring in de loop van 2009 zal deze peilbuis nogmaals worden bemonsterd.

7.11 Verloop van de overige procesparameters

Voorafgaand aan de eerste injectie, drie weken na de eerste injectie en drie maanden na de tweede injectie met Fenton's reagens zijn door In Situ technieken tevens in een aantal injectiefilters de concentraties aan opgelost organisch koolstof (DOC) en de nutriënten ammonium, fosfaat en nitraat gemeten.

Uit deze metingen blijkt dat de concentraties aan nutriënten als gevolg van de chemische oxidatie wel sterk afnemen maar niet volledig verdwijnen. Drie maanden na de tweede injectie blijken deze concentraties zich weer gedeeltelijk hersteld te hebben. De voorwaarden voor het bodemleven zijn wel aanwezig maar nog niet optimaal. De DOC-concentratie is eveneens sterk gedaald en zal verder dalen in aanwezigheid van zuurstof.

8 Conclusies

8.1 De hypothesen en verwachtingen

Op het terrein van de voormalige gasfabriek van Coevorden is het SKB Demonstratieproject In Situ Chemische Oxidatie BOGAS Coevorden uitgevoerd.

In het kader van het SKB-demonstratieproject zijn de volgende hypothesen gesteld ten aanzien van de saneringstechniek

- het overgrote deel (90%) van de aanwezige vracht in het te behandelen bodempakket is na twee oxidatieronden verwijderd;
- de biologie overleeft dit "chemische geweld" en kan na enige tijd in het gecreëerde aerobe milieu toenemen.

Door de chemische oxidatie wordt het volgende verwacht:

- Een vrachtreductie van minimaal 90% na twee oxidatieronden;
- Een positief effect op het aantal bacteriën na afloop van de injectie met chemicaliën..

8.2 Toetsing van de hypothesen

Hypothese 1: Het overgrote deel (90%) van de aanwezige vracht in het te behandelen bodempakket is na twee oxidatieronden verwijderd.

Uit het verloop van vooral de benzeenconcentraties (zie figuur 7.6) blijkt dat de twee injectierondes met Fenton's reagens niet bij alle injectiefilters hebben geleid tot een blijvende terugloop in concentraties. Een groot deel van de vracht is verwijderd maar ook is verontreiniging gemobiliseerd door de chemische oxidatie met Fenton's reagens. Hierdoor is na 2 injectieronden met Fenton's reagens nog geen 90% van de vracht verwijderd. Hiervoor kunnen de volgende mogelijke oorzaken worden aangewezen:

- Door onvoldoende gronddekking zijn lekstromen ontstaan, waardoor een niet optimale verdeling van het oxidatiemiddel in de bodem ontstond. Het bijplaatsen van filters ten behoeve van de tweede injectie heeft mogelijk niet voldoende bijgedragen aan de oplossing.
- De korte tijd dat het oxidatiemiddel stabiel is, circa 1 dag, is mogelijk te kort om de gehele grondwaterverontreiniging in de leemlaag tijdig te bereiken. Kort na de injectie stijgen de concentraties opnieuw door nalevering vanuit de leemlaag. Bij de plaatsing van de filters bleek dat de leemlaag op veel plaatsen circa 2,0 meter dikker was dan waar in het saneringsplan van uit was gegaan.
- Uit pH-metingen blijkt dat de zuurgraad na de injecties met Fenton's reagens niet voldoende was gedaald om de chemische oxidatie optimaal te laten verlopen. Een lage pH is nodig om Fe^{2+} stabiel en daardoor langer actief te houden. In enkele diepere filters is de zuurgraad wel voldoende gedaald (pH 3). Omdat de zuurgraad in de meeste filters niet voldoende is gedaald is ook niet voldoende vastgesteld wat het effect van een lage zuurgraad op het bodemleven is.
- Bij de laboratoriumexperimenten bleek dat bij venige grondmonsters de bodemmatrix veel oxidatiemiddel gebruikt, waardoor minder beschikbaar is voor de verontreiniging. Dit effect kan plaatselijk een rol hebben gespeeld.

Een half jaar na de tweede injectie met Fenton's reagens is naar aanleiding van de monitoringresultaten besloten dat het opnieuw injecteren van Fenton's reagens weinig effectief zou zijn. De complexere verbindingen waren inmiddels totaal of deels gereduceerd en verontreinigingen waren gemobiliseerd. De biologische aerobe afbraak kon van start, echter de zuurstofgehalten waren te laag. De benzeenconcentraties in een aantal filters lagen op dat moment nog boven 1.000 µg/l.

Door het inbrengen van calciumperoxide kon het zuurstofgehalte in het bodempakket langdurig worden verhoogd, waardoor de biologische afbraak zou worden gestimuleerd. Door middel van twee injectierondes is de tweede fase van de sanering gestimuleerd. De langdurige verhoging van het zuurstofgehalte door het geleidelijk vrijkomen van zuurstof uit calciumperoxide maakt het mogelijk alle verontreiniging in de leemlaag te bereiken en biologisch af te breken. Uit de monitoringresultaten na de injecties met calciumperoxide blijkt ook dat deze opzet geslaagd is. Door de combinatie van deze technieken (chemische oxidatie met Fenton's reagens en (door calciumperoxide stimulering van) biologische afbraak) is circa 97% van de vracht is verwijderd.

Hypothese 2: de biologie overleeft dit "chemische geweld" en kan na enige tijd in het gecreëerde aerobe milieu toenemen

In bodemkringen heerst de veronderstelling dat chemische oxidatie het bodemleven zodanig aantast dat na chemische oxidatie de bodem steriel is gemaakt. Behalve de bacteriën zelf worden ook de nutriënten en het DOC geoxideerd, waardoor de bodem na chemische oxidatie zou lijken op een woestijn. Uit de monitoringresultaten van de procesparameters blijkt dat dit beeld onjuist is. Weliswaar daalt het niveau van de nutriënten, het DOC en het kiemgetal na de injectie met Fenton's reagens, maar deze niveaus herstellen zich snel door de nog aanwezige zuurstof en nutriënten. Drie weken na de tweede injectieronde is het kiemgetal in de meest verontreinigde bodemlaag duidelijk toegenomen. Dat de aanwezige zuurstof belangrijker is voor het voortbestaan van de betreffende bacteriën blijkt wanneer zeven maanden na de tweede injectieronde het kiemgetal lager ligt dan in de periode tussen de beide injectierondes. Na de eerste injectie met calciumperoxide stijgt het kiemgetal nog veel sterker.

8.3 Onderzoeksvragen

In deze paragraaf wordt ingegaan op de onderzoeksvragen, zoals die zijn geformuleerd in bijlage 2 van het projectplan.

- Wat is de maximaal te bereiken vrachtreductie die met de oxidatieve behandeling voor de verschillende geconstateerde componenten te bereiken is?

De vracht in het grondwater werd voorafgaand aan de chemische oxidatie geschat op 1,5 à 3 kg. Op basis van analyseresultaten van eind 2007, na chemische oxidatie en stimulering van de biologische afbraak wordt de vracht geschat op 55 gram. De vrachtreductie in het grondwater bedraagt derhalve meer dan 95%. Vanwege de stimulering van de biologische afbraak na de chemische oxidatie is niet goed vast te stellen welke bijdrage in de vrachtreductie wordt geleverd door de chemische oxidatie. De vracht bij de start van de calciumperoxideinjectie, die diende om de biologische afbraak te stimuleren, bedraagt circa 830 gram. Tot dat moment bedraagt de vrachtreductie, op basis van concentraties in 9 filters, 50 à 75%. Een dergelijke vrachtreductie geldt voor alle gasfabriekverontreinigingen. Bij cyanide past de kanttekening dat de concentraties bij de start van de chemische oxidatie nog slechts licht verhoogd waren. De vrachtreductie voor cyanide is niet te bepalen omdat de gehalten rond de detectiegrens (=streefwaarde) van 5 µg/l liggen.

- Wat is de noodzakelijke dosering van het Fenton's reagens teneinde voornoemde vrachtreductie te bereiken?

De dosering van Fenton's reagens is afhankelijk van de vracht aan te oxideren verontreinigingen en de matrixbehoefte. Op basis van de matrixbehoefte (tot 6 g/kg d.s. in leem en tot 520 g/kg d.s. in venig zand), de hoeveelheid verontreiniging en de omvang van het te behandelen gebied (600 m² in het traject 3-13 m -mv) is in twee injectierondes 8,7 respectievelijk 24,3 ton 50% waterstofperoxide toegediend. Door problemen met kortsluitstromen naar het maaiveld en onvoldoende verspreiding van het Fenton's reagens in de leemlaag is de werking niet optimaal geweest. Naar aanleiding van deze problemen is ten behoeve van de tweede injectie het filternetwerk verdicht (h.o.h. circa 5 meter naar h.o.h. circa 3 meter). De dosering van het Fenton's reagens is in dit geval meer afhankelijk geweest van de matrixbehoefte en de omvang van het verontreinigde gebied dan van de vracht aan verontreiniging.

- Wat is de invloed van de geochemie op de effectiviteit van de oxidatieve maatregel, en indien dit effect negatief is, welke maatregelen kunnen genomen worden om dit effect teniet te doen.

De geochemie heeft direct invloed op de matrixbehoefte. Bij een hoge matrixbehoefte is een relatief groot deel van het te injecteren oxidatiemiddel nodig om de bodem te oxideren. Leem heeft een hogere matrixbehoefte dan zand (op deze locatie een factor 5). Voor venig zand draagt de matrixbehoefte een veelvoud van die van zand (op deze locatie een factor 450). Daarnaast hebben lemige en venige bodems een hogere buffercapaciteit. Aan deze bodems moet meer zuur worden toegevoegd om de pH te verlagen voor de oxidatiereactie met Fenton's reagens. Als maatregel voor lemige en venige bodems geldt de toevoeging van meer zuur en Fenton's reagens.

- Wat is het maximaal te bereiken invloedsgebied van een injectiefilter, dit zowel in de verticaal als de horizontaal.

Voor de eerste injectieronde waren filters geplaatst in trajecten van één meter, tussen 2,5 en 13 m -mv. De horizontale afstanden tussen de filters binnen hetzelfde traject bedroegen in het intensiefst behandelde gebied (de voormalige teerkelder) 5 à 10 meter. Na de eerste injectieronde is vanwege de kortsluitstromen naar het maaiveld en de slechte verspreiding in de leemlaag het filternetwerk verdicht, waardoor het te bereiken horizontale invloedsgebied werd verminderd tot 1,5 à 2,0 meter. Bij de plaatsing is rekening gehouden met een verticaal invloedsgebied van de filters. Het geschatte verticale invloedsgebied is de filterlengte plus tweemaal 20% van de horizontale invloedsstraal, op basis van de verhouding in horizontale en verticale doorlatendheid. Het verticale invloedsgebied ligt dus rond 1,7 meter. Hierbij is nog geen rekening gehouden met de lichte overdruk die in de bodem ontstaat als gevolg van het gas dat vrijkomt bij de chemische reactie.

- Kan met behulp van de verschillende injectiefilters een volledige overlappend verspreidingsbeeld worden verkregen, en wat is de invloed van de bodemstructuur en eventueel aanwezige anomaliteiten op dit verspreidingspatroon.

Binnen het intensiefst behandelde gebied zou op basis van de toegepaste volumina het gehele bodemvolume bereikt moeten zijn. Naar aanleiding van de resultaten wordt vermoed dat dit in de leemlaag niet het geval is geweest, bijvoorbeeld door voorkeursstromen. Door kortsluitstromen naar het maaiveld en het reduceren van het debiet is in het ondiepe grondwater vermoedelijk ook niet het volledige bodemvolume bereikt. Voor bodemlagen met een slechte doorlatendheid is een nog grotere filterdichtheid noodzakelijk.

- Speelt "rebound" (nalevering na een (eerste) oxidatieve stap) een rol op deze locatie, en indien ja, op welke wijze dient de procesvoering hierop te worden aangepast.

Nalevering na de injectierondes speelt een grote rol op deze locatie. De nalevering wordt veroorzaakt door verschillende mechanismen. Vermoed wordt dat door oxidatie meer geadsorbeerde verontreiniging wordt gemobiliseerd dan door het oxidatiemiddel kan worden geoxideerd. Daardoor worden na de injectierondes hogere concentraties in het grondwater gemeten dan bij de nulmeting. Deze mobilisatie heeft een positief effect: de verontreiniging is hierdoor beter beschikbaar voor afbraak of voor een andere saneringstechniek.

Daarnaast ontstaat nalevering omdat het oxidatiemiddel niet het volledige bodemvolume bereikt. Vanuit de gedeelten die niet bereikt zijn met het oxidatiemiddel verspreidt de grondwaterverontreiniging zich door desorptie, convectie, diffusie en dispersie, waardoor deze bij monstername in de filters kan worden gemeten.

- Is de voorziene bodemlucht-extractiemaatregel in staat om alle ontwikkelde gassen af te vangen en te zuiveren en kan worden aangegeven welke gassen geproduceerd worden. Bij de bodemsanering op het Bogasterrein is uitsluitend bodemlucht onttrokken langs de randen van het behandelde gebied, aan de zijde van de woningen. Dit is niet als saneringsmaatregel gebeurd maar als extra veiligheidsmaatregel. Tijdens de oxidatiereactie vormt zich het onschadelijke kooldioxide. Door kortsluitstromen naar het maaiveld konden tijdelijk zuurstof en eventueel vluchtige verontreinigingen ontwijken. Uit metingen (PID en LEL) blijkt dat de bodemlucht niet verontreinigd was en daarom ook niet gezuiverd hoefde te worden.

- Zijn er op de bewuste locatie nog specifieke (veiligheids)maatregelen noodzakelijk die tijdens een full-scale sanering doorgevoerd zouden moeten worden.

Tijdens de injecties zijn de volgende veiligheidsmaatregelen in acht genomen:

- * Verdunning van de oxidatiemiddelen en aanmaak van de katalysatorvloeistof vond op het afgesloten terrein plaats in een procescontainer.
- * Opslag van oxidatiemiddelen in een goed afgesloten container, voorzien van veiligheidsmaatregelen.
- * Inzet van gekwalificeerd en ervaren personeel voor de injectiewerkzaamheden.
- * Aanwezigheid van ten minste twee medewerkers tijdens de injectie.
- * Alle leidingen waarin oxidatiemiddel kan stromen waren uitgevoerd in RVS 316 of peroxide- en zuurbestendige materialen.
- * Drukopbouw in het systeem is tegengegaan.
- * Frequente metingen van de concentraties zuurstof en de LEL zijn uitgevoerd.

Veiligheid is zeer belangrijk bij chemische oxidatieve saneringen. Ervaring met het proces en een goed inzicht in de mogelijke risico's zijn van groot belang.

- Wat is de toename van het zuurstofgehalte in het grondwater ter plaatse van de demonstratielocatie.

Direct na injectie met Fenton's reagens loopt het zuurstofgehalte in het grondwater op tot (ruim) boven 20 mg/l. Door zuurstofgebruik voor biologische afbraak neemt het gehalte daarna weer af en blijkt een beperkende factor in de voortzetting van de afbraak.

- Wat is de afbraaksnelheid van minerale olie, olie vluchtig en aromaten (BTEXN) in samenhang met de zuurstofconsumptie.

De afbraaksnelheid bij chemische oxidatie is in een beperkt gebied rondom de injectiefilters direct na injectie zeer hoog. Daarna kan de afbraak dankzij de aanwezige zuurstof een lager tempo worden voortgezet totdat de zuurstof is verbruikt. Op deze locatie is in een vervolgfase na de oxidatieve sanering overgestapt op gestimuleerde biologische afbraak met calciumperoxide, waarmee het zuurstofgehalte in het te behandelen pakket langdurig kon worden verhoogd.

- Welke verandering wordt vast gesteld in de geochemische afbraakcondities als gevolg van chemische oxidatie.

Direct na injectie met Fenton's reagens stijgt het zuurstofgehalte en de redoxpotentiaal. Door de oxidatie van alles wat geoxideerd kan worden dalen de D.O.C. en de concentraties aan nutriënten. Na het direct oxidatieve effect van het Fenton's reagens is nog voldoende zuurstof aanwezig voor biologische afbraak. Het nutriëntenniveau herstelt zich door instromend grondwater. Met het opraken van de zuurstof is zeven maanden na de tweede injectie de aerobe biologische afbraak ook grotendeels tot stilstand gekomen. De redoxpotentiaal is dienovereenkomstig gezakt tot het niveau in de uitgangssituatie. In de tweede fase wordt met de toediening van calciumperoxide door een langzame afgifte van zuurstof de situatie voor een langere periode verbeterd.

- Wat is de invloed op het (herstel) van het bodemleven op de demonstratielocatie. Door de chemische oxidatie ontstaat enige terugval in het bodemleven. Aangezien na de chemische oxidatie in ruime mate zuurstof aanwezig is en ook nog voldoende nutriënten kan het bodemleven zich snel herstellen. Uiteindelijk is zuurstofgebrek de beperkende factor voor de aerobe bacteriën. Door de overstap op gestimuleerde biologische afbraak met calciumperoxide, kon het zuurstofgehalte in het te behandelen pakket langdurig worden verhoogd.

8.4 Conclusies

Samenvattend kan worden gesteld dat chemische oxidatie en biologische afbraak goed gecombineerd kunnen worden. Door de chemische oxidatie is de bodem niet steriel geworden, is er voldoende zuurstof in de bodem gebracht om het bodemleven te laten overleven en is verontreiniging gemobiliseerd en daardoor beter beschikbaar gemaakt voor het bodemleven.

Door al tijdens de chemische oxidatie-fase te monitoren op parameters die voor de aerobe biologische afbraak van belang zijn, konden aanvullende maatregelen worden genomen om de biologische afbraak te stimuleren. In dit geval was het zuurstofgehalte te laag en is gebruik gemaakt van een chemische biologische oxidator om enerzijds het zuurstofgehalte te verhogen en anderzijds om de biologische afbraak te ondersteunen door de eenvoudige restverontreinigingen te reduceren.

Door deze totaalaanpak is de saneringsdoelstelling gehaald en is nagenoeg de gehele verontreiniging verwijderd.

9 Literatuurlijst

- 1 *Saneringsonderzoek gasfabriek Coevorden (DR/025/005)*, Heidemij Advies, in opdracht van Provincie Drenthe, rapport 631/NA94/A890/3.4569, juli 1994.
- 2 *Actualisatieonderzoek voormalige gasfabriek Coevorden (DR/025/005)*, Arcadis, in opdracht van Provincie Drenthe, 1999.
- 3 *Uitwerking functiegerichte saneringsvarianten voormalige gasfabriek Coevorden*, Grontmij Nederland bv, in opdracht van provincie Drenthe, 2001.
- 4 *Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Sediments*, C. Cuypers, Thesis Wageningen Universiteit, 2001.
- 5 *Onderzoek biologische parameters voormalige gasfabriek in Coevorden*, Grontmij Nederland bv, in opdracht van Provincie Drenthe, 2002.
- 6 *Grondwatermodellering gasfabriek Coevorden*, Grontmij, rapport 132682/150462, 6 december 2003.
- 7 *Aanvullend nader bodemonderzoek*, Grontmij, rapport 132682, 9 juni 2004.
- 8 *Saneringsplan voormalige gasfabriek Coevorden*, Grontmij, rapport 132682, 10 juni 2004.
- 9 *Aanvullende notitie op het saneringsplan*, Grontmij, kenmerk 01/116551-RKL/rd, 9 september 2004.
- 10 *Projectplan in-situ chemische oxidatie BOGAS-terrein te Coevorden*, Grontmij Nederland bv, in opdracht van SKB, project 167028, rev. 0, 20 oktober 2004.
- 11 *Beschikking saneringsplan DR010900005*, provincie Drenthe, kenmerk Bo/A8/2004007306, 9 november 2004.
- 12 *Chemische oxidatie terrein voormalige gasfabriek te Coevorden – bestek 20.04*, Grontmij Nederland bv, in opdracht van Gemeente Coevorden, project 171686, 22 december 2004.
- 13 *Coevorden teerkarakterisatie*, TTE, projectnummer C0524, mei 2005.
- 14 *Rapportage Laboratoriumonderzoek chemische oxidatieve bodemsanering Gasfabrieksterrein te Coevorden*, In-Situ Technieken, project S-130-1, 7 juli 2005.
- 15 *Saneringsverslag – Grondsanering voormalige gasfabriek te Coevorden (DR/025/005)*, Grontmij Nederland bv, in opdracht van Gemeente Coevorden, definitief rapport 180565-rap03, rev. 0, 9 oktober 2006.
- 16 *Rapportage combinatie chemische oxidatie en biologische bodemsanering*, In-Situ Technieken, project S-130-3, conceptrapport, 13 februari 2007.
- 17 *Tussenrapportage In Situ Chemische Oxidatie Bogas terrein te Coevorden – Aanvullende injecties in het ondiepe bodempakket*, In-Situ Technieken, project S-130-3, conceptrapportage, 3 januari 2007 (betreft 1^e injectieronde calciumperoxide).
- 18 *Tussenrapportage In Situ Chemische Oxidatie Bogas terrein te Coevorden – Aanvullende injecties in het ondiepe bodempakket*, In-Situ Technieken, project S-130-3, conceptrapportage, 11 juni 2007 (betreft 2^e injectieronde calciumperoxide).
- 19 *Evaluatieverslag In-situ sanering voormalige gasfabriek te Coevorden*, Grontmij Nederland bv in opdracht van de gemeente Coevorden, conceptrapport 180565-ER, rev. 1, 18 augustus 2008.

Bijlage 1

Overzicht locatie met ligging injectiefilters

In deze bijlage is opgenomen:

- Tekeningnummer 01-08-0777, formaat A3, schaal 1:200, d.d. 30-10-2008

Op bijgevoegde tekening zijn de locaties van de injectiefilters opgenomen. De filters zijn zo genummerd dat het laatste cijfer een volgnummer betreft en de cijfers daarvoor de diepte van onderzijde van het filter ten opzichte van het oorspronkelijke maaiveld in decimeters aangeeft. Het filter 342 bijvoorbeeld is het tweede filter met de onderzijde van het filter op 3,4 m-mv. De filters tot een diepte van 6 m -mv worden de ondiepe filters genoemd (freatisch grondwater en leemlaag), de overige zijn de diepe filters.

Bijlage 2

Analysecertificaten laboratoriumproeven

In deze bijlage zijn de volgende analysecertificaten van ALcontrol Laboratoires opgenomen:

- Certificaat 051422M, d.d. 06-04-05, 2 pagina's;
- Certificaat 051941H, d.d. 19-05-05, 3 pagina's;
- Certificaat 051941C, d.d. 19-05-05, 3 pagina's;
- Certificaat 051941J, d.d. 19-05-05, 4 pagina's;
- Certificaat 051941F, d.d. 19-05-05, 4 pagina's;
- Certificaat 051941G, d.d. 19-05-05, 3 pagina's;
- Certificaat 051941D, d.d. 20-05-05, 3 pagina's;
- Certificaat 05202F5, d.d. 26-05-05, 2 pagina's;
- Certificaat 05202F4, d.d. 26-05-05, 3 pagina's.

Bijlage 3

Resultaten biobeschikbaarheidsbepaling

In deze bijlage is opgenomen:

- 2 pagina's met resultaten.

Bijlage 4

Boorstaten injectiefilters

In deze bijlage is opgenomen:

- Twee pagina's met boorbeschrijvingen en boorstaten.

Bijlage 5

Overzicht analyseresultaten monitoring en toetsing

In deze bijlage is opgenomen:

- 7 pagina's A3 met analyseresultaten