

# Samenvatting kolomtest

## 1 Haalbaarheidstest

Ten behoeve van het ontwerp van het ijzerscherm en voor het vaststellen van de juiste dimensionering is in september 2004 tot december 2004 door Vito een haalbaarheidstest uitgevoerd. De haalbaarheidstest bestaat uit een kolomtest, waarmee op laboratoriumschaal het ijzerscherm is nagebootst. In deze kolomtest is grondwater van de locatie geleid door een met ijzergranulaat gevulde kolom. Op verschillende plaatsen langs de kolom zijn periodiek de VOCl-concentraties gemeten. Op basis hiervan zijn de halfwaardetijden van de verschillende stoffen afgeleid. Aan de hand van de halfwaardetijden, de concentraties in het grondwater en de terugsaneerwaarden van de VOCl is een inschatting van de benodigde verblijftijd in het ijzerscherm gegeven. Deze verblijftijd vermenigvuldigd met de stroomsnelheid van het grondwater bepaald de minimaal benodigde dikte van het ijzerscherm. Een juiste bepaling van de verblijftijd en de stroomsnelheid is dus van cruciaal belang voor het vaststellen van de benodigde dikte van het ijzerscherm vast te stellen. Tevens kan aan de hand van de kolomtest de benodigde verhouding van ijzer en zand in het ijzerscherm worden vastgesteld. Uit onderzoek van ETI blijkt dat er sprake is van een lineair verband tussen de halfwaardetijd van TRI en het benodigde percentage ijzer<sup>1</sup>. De kolomtesten worden door VITO daarom standaard uitgevoerd met 100% ijzer.

Hieronder zijn de resultaten van de kolomtest samengevat aan de hand van de eindrapportage van Vito: "Haalbaarheidstest zerovalent ijzer voor de behandeling van grondwater verontreinigd met VOCl (Katwijk, NL)", kenmerk 2005/MPT/R/018, maart 2005). De resultaten vormen het uitgangspunt voor de dimensionering van het ijzerscherm.

### 1.1 Doelstelling

De kolomtest is uitgevoerd met grondwater van de locatie Katwijk en heeft de volgende drie doelstellingen:

- Bepaling van de afbraaksnelheden van VOCl die bereikt kunnen worden met het te gebruiken (granulaire) ijzer voor het ijzerscherm.
- Berekening van de benodigde verblijftijd van het grondwater in het ijzerscherm op basis van de kolomtest.
- Vaststellen in welke mate neerslagen (precipitaties) van mineralen kunnen ontstaan die het afbraakproces kunnen beïnvloeden.

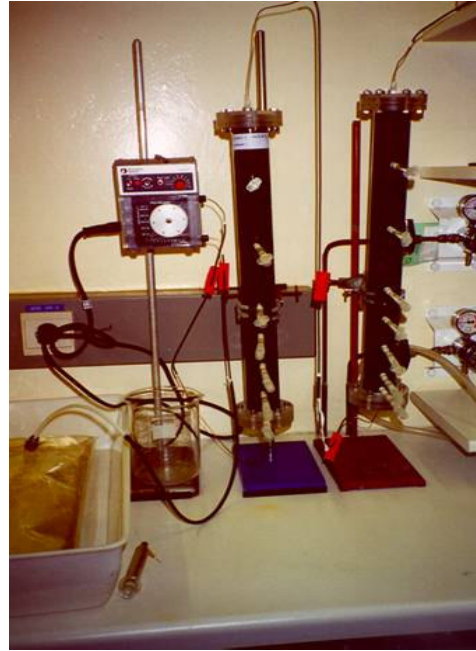
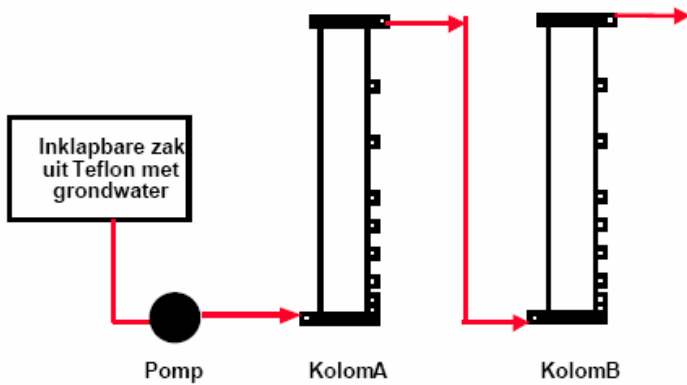
### 1.2 Uitvoering

Voor de kolomtest is gebruik gemaakt van twee kolommen (L=50 cm, D= 4 cm) die in serie geschakeld zijn. De kolommen zijn gevuld met 100 % ijzergranulaat uit Duitsland (type FeA4, 0,3-2,0 mm, Gotthart Maier) met een specifiek oppervlak van 0,7 m<sup>2</sup>/g. De gemiddelde porositeit en doorlatendheid in de kolommen bedroeg respectievelijk 0,53 en 20,6 m/dag. In figuur 1.1 is de opstelling van de kolomtest weergegeven. Beide kolommen zijn voorzien van monsternamepunten aan de in- en uitgang en op 7 intermediaire hoogten.

Gedurende 3 maanden is grondwater van de locatie in Katwijk door de met ijzer gevulde kolommen geleid met een snelheid van 50 cm/dag. Hierbij zijn circa 95 poriënvolumes (PV) door de kolommen verpompt, hetgeen overeenkomt met circa 31 l water (0,330 l x 95 PV). Voor de kolomtest is circa 50 l grondwater bemonsterd uit peilbuis 40-2 (diepte 3-4 m –mv), die ter plaatse van het beoogde scherm is gelegen. De gemiddelde concentraties van het grondwater bedroegen 717 µg/l aan CIS en 32 µg/l aan VC. Voor de kolomtest is de concentratie aan CIS verhoogd tot ongeveer 2000-3000 µg/l om een nauwkeurige bepaling van de halfwaardetijden te kunnen realiseren. Bij een lagere startconcentratie is namelijk een afname door afbraak minder duidelijk zichtbaar. Het verhogen van de concentratie heeft overigens geen nadelig effect op de resultaten en berekeningen.

---

<sup>1</sup> TN 3.07 Rationale for the use of Iron/Sand mixtures in PRB installations en publicatie Effect on Temperature and Iron Content on PRB design, May 2004, Fourth International Congress on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey California (zie bijlage 2)



**Figuur 1.1** Schematische weergave en foto van de kolomtest

In functie van de tijd werd de kolom bemonsterd tot steady state concentratieprofielen verkregen werden. De volgende analyses en metingen zijn verricht op de grondwatermonsters:

- VOCl-analyses op verschillende hoogten bij elke bemonstering;
- Redoxpotentiaal en pH op verschillende hoogten bij elke bemonstering;
- Anorganische analyses op het influent en effluent na 65 PV

### 1.3 Resultaten

#### Concentratieprofielen

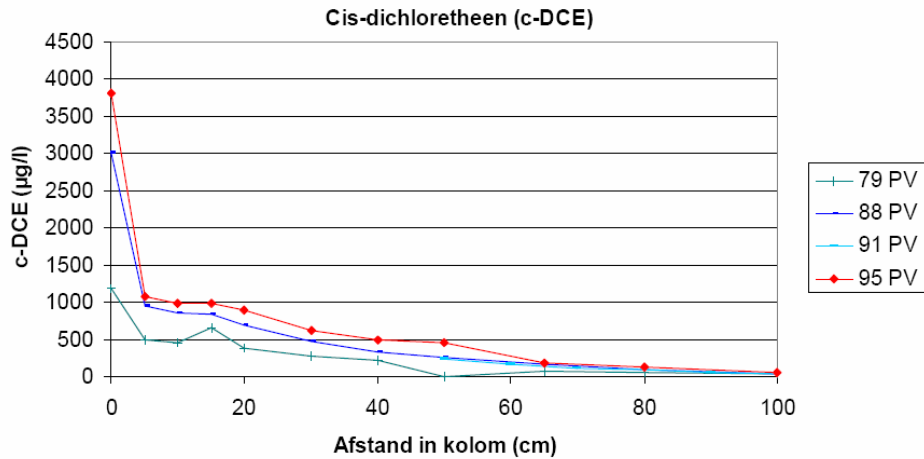
In figuur 1.2 en 1.3 is een selectie van de concentratieprofielen van CIS en VC weergegeven na 65 PV, die gebruikt zijn voor de berekeningen van de halfwaardetijden. De kolomtest is langer uitgevoerd dan voorzien, waarbij extra meetrondes zijn verricht om tot betrouwbare concentratieprofielen te komen.

De concentratie aan de CIS daalde zeer snel in de eerste 5 cm van de kolom. Daarna werd een tragere daling vastgesteld. De eerste snelle daling was niet verwacht en is mogelijk toe te schrijven aan biologische afbraak juist voor of in de eerste cm van de kolom. Tussen 5 en 100 cm daalde de concentratie zeer geleidelijk met aan de uitgang van de kolom een restconcentratie van 30-50  $\mu\text{g/l}$ .

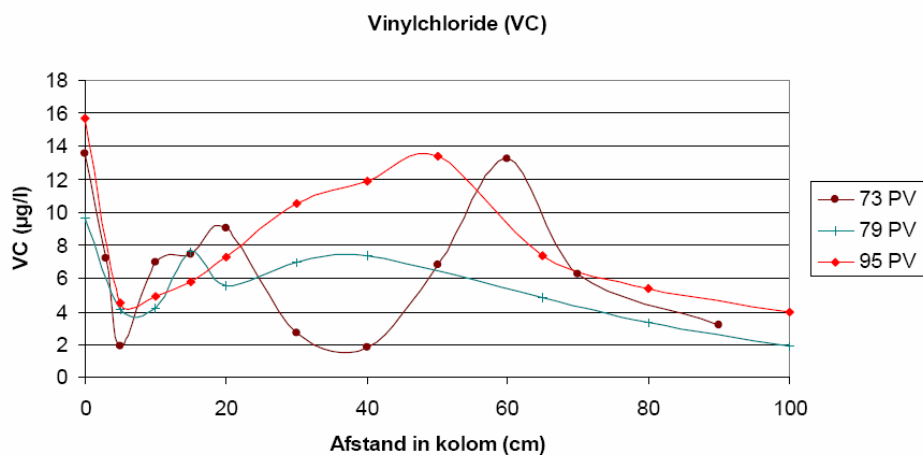
De concentratieprofielen van vinylchloride vertonen een grillig verloop. De in het influent aanwezig VC-concentratie werd gereduceerd in de eerste 5 cm van de kolom. De stijging die tussen 5 en 40-50 cm in de kolom werd vastgesteld is verklaarbaar door de afbraak van CIS waarbij VC wordt gevormd. De piekwaarde die bereikt werd bedroeg maximaal 13  $\mu\text{g/l}$ . De gevormde VC werd nadien verder afgebroken in de kolom.

Aan de uitgang van de kolom bedroeg de VC-concentratie 2 tot 6  $\mu\text{g/l}$ . Bij de afbraak van CIS (ook wel cDCE) werd dus een tijdelijke accumulatie van VC vastgesteld.

De sterke schommeling die na 73 PV werden gezien zijn waarschijnlijk verklaarbaar door het fragiele evenwicht tussen vorming en afbraak van VC. Verder kunnen artefacten tijdens monsternamen en analyse ook niet volledig uitgesloten worden gezien de vluchtigheid van VC.



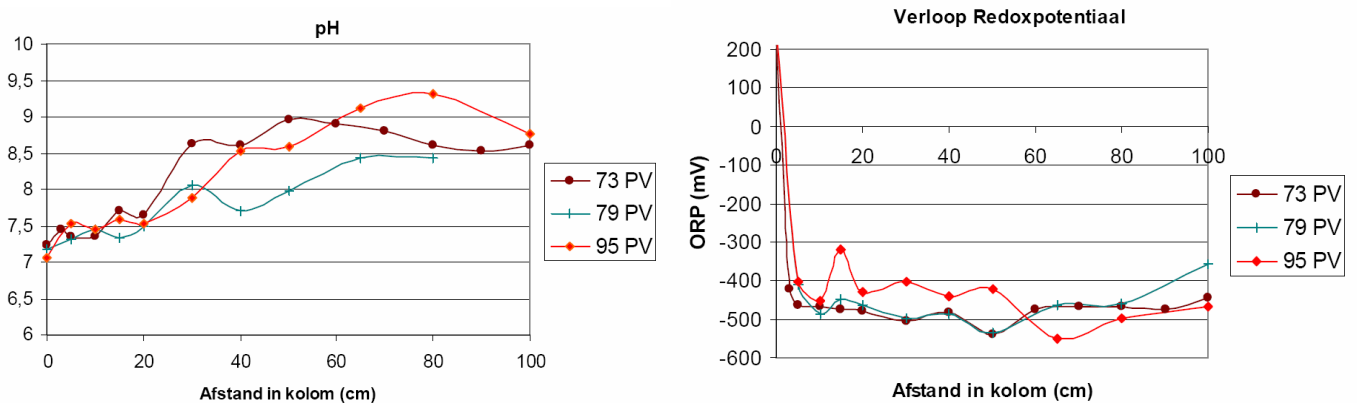
**Figuur 1.2 Concentratieprofielen CIS**



**Figuur 1.3 Concentratieprofielen VC**

**pH- en redoxmetingen**

In figuur 1.4 is het verloop van de pH- en redoxmetingen weergegeven. Hieruit blijkt dat over de kolommen een sterke daling in redox en stijging in pH werd gemeten. De redoxpotentiaal ten opzichte van de waterstof referentie electrode (Ag/AgCl) daalde van meer dan 200 mV tot een -500 mV. Er heersten duidelijk reducerende condities in de kolommen. In de kolom met FeA4 werd een pH-stijging tot een waarde hoger dan pH 9.0 waargenomen. De pH-stijging houdt verband met de hydrolyse van water, waarbij OH<sup>-</sup>-ionen vrijkomen.



**Figuur 1.4 Gemeten verloop van pH- en redoxmetingen**

## Halfwaardetijden

Op basis van de concentratieprofielen van CIS en VC zijn afbraakcoëfficiënten en halfwaardetijden berekend gebruikmakend van een eerste-orde kinetisch model. In tabel 1.1 zijn de halfwaardetijden weergegeven die berekend werden op basis de in figuur 1.2 en 1.3 weergegeven steady state concentratieprofielen. Hiervoor werd zowel gebruik gemaakt van lineaire regressie van ln-getransformeerde data als van fitting via de kleinste kwadraat methode.

Voor CIS is de variatie op de halfwaardetijd relatief gering. Voor VC is de variatie hoger. De hoge correlatiecoëfficiënten die verkregen werden, geven aan dat de benadering van de afbraak via een eerste-orde kinetiek correct was. De vermelde halfwaardetijden zijn bepaald op basis van de verhoogde concentratie aan CIS en gelden ook voor de werkelijke concentraties in het grondwater. Bij de berekening van de halfwaardetijden is de influentconcentratie aan het begin van de kolom buiten beschouwing gelaten, aangezien het vermoeden bestond dat in de eerste cm van de kolom sprake was van biologische afbraak en dit tot een overschatting van de halfwaardetijden zou kunnen leiden.

**Tabel 1.1 Halfwaardetijden berekend op basis van resultaten kolomtest**

Component	Halfwaardetijden Vito-kolom <sup>a</sup> (h)	Correlatiecoëfficiënt r <sup>2</sup> (range)
<b>Lineaire regressie<sup>a</sup>:</b>		
Cis-1.2 dichlooretheen (CIS)	8,9 ± 0,5	0,933 – 0,995
Vinylchloride (VC)	11,0 ± 3,0	0,950 – 0,960
<b>Kleinste kwadratenmethode<sup>b</sup>:</b>		
Cis-1.2 dichlooretheen (CIS)	11,9 ± 1,1	0,850 – 0,968
Vinylchloride (VC)	8,6 ± 1,6	0,717 – 0,819

<sup>a</sup> Gemiddelde berekend op basis van 3 tot 4 steady state concentratieprofielen

<sup>b</sup> Gemiddelde berekend op basis van 2 tot 3 steady state concentratieprofielen

De halfwaardetijden en de verblijftijden die voor de verontreiniging met CIS en VC zijn bepaald, vallen gunstiger uit dan de referentiewaarden die in de studie beheersmaatregelen beschikbaar waren voor het ijzer uit Duitsland (referentiewaarden ETI: 21 h CIS en 30 h VC).

## Anorganische analyses

Bij steady state werd de anorganische samenstelling na 65 PV van het influent en het effluent vergeleken. De concentraties aan natrium, kalium, ammonium en sulfaat bleven constant. Anderzijds werd een daling in het effluent van barium, calcium, magnesium, mangaan, ijzer, DOC, DIC, bicarbonaten en de buffercapaciteit (pH 4,3) vastgesteld.

Dit alles, als ook de sterke daling in de droogrest, wijst erop dat carbonaat- en hydroxide-precipitaten gevormd werden in de kolom die op termijn de permeabiliteit en reactiviteit van de ijzerwand negatief kunnen beïnvloeden.

Tijdens het kolomexperiment, waarbij 95.5 PV door de kolom werden gepompt, werden geen duidelijke indicaties van een dalende reactiviteit vastgesteld. Door de dechlorering stijgt normaal de concentratie aan chloride bij het doorlopen van de kolom. Aangezien in de kolomtest relatieve lage concentraties van laag gechlorideerde verbindingen aanwezig waren, werd echter geen verhoging van chloride gemeten.

Op basis van de resultaten van de anorganische analyses werd een theoretische inschatting gemaakt van de levensduur van een reactieve ijzerwand in Katwijk.

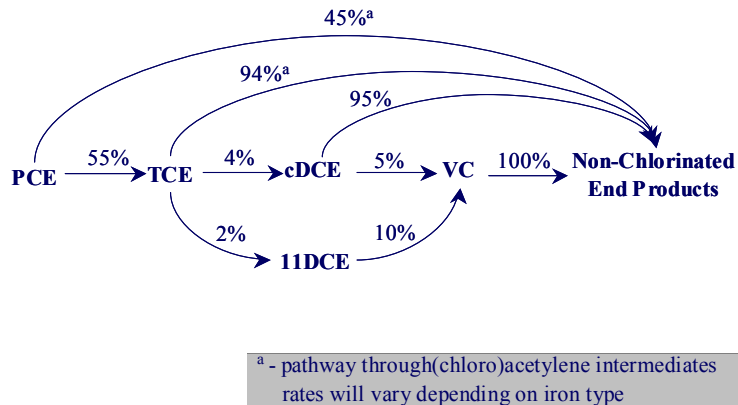
- Uitgaande van (i) het feit dat 96 PV efficiënt behandeld werden in de kolom, en (ii) een stroomsnelheid van het grondwater in situ van 6 m/jaar (+/- 10 PV per jaar), kan afgeleid worden dat de wand voor minstens 10 jaar reactief zal zijn, en vermoedelijk nog langer. Voor een stroomsnelheid van 1,6 m/jaar zal dit vermoedelijk minstens 20 jaar zijn.
- De anorganische samenstelling van het grondwater werd vergeleken met een 3-tal terreinen waar reeds een wand werd geïnstalleerd. ETI schat in dat de wand in Katwijk gedurende minstens 10 tot 15 jaar zal kunnen opereren zonder onderhoud.

### Benodigde verblijftijd van grondwater in het ijzerscherm

Aan de hand van de halfwaardetijden zijn door Vito simulaties uitgevoerd om de benodigde verblijftijd in het ijzerscherm te berekenen. Hierbij is uitgegaan van:

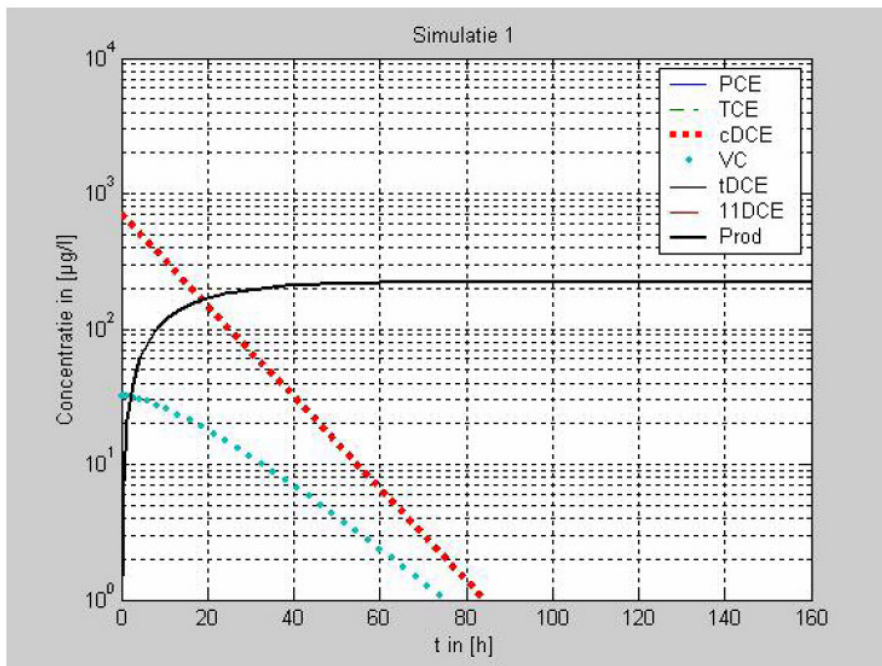
1. een eerste orde afbraakkinetiek;
2. een molair conversiemodel waarbij 5 % van CIS via VC wordt afgebroken (zie figuur 1.5);
3. de concentraties die in het scherm verwacht worden;
4. de in de kolomtest bepaalde halfwaardetijden en
5. de van toepassing zijn de terugsaneerwaarden.

Voor de terugsaneerwaarden is uitgegaan van de tussenwaarde ( $\frac{1}{2}(S+1)$ ) voor de VOCl-componenten. Deze komt overeen met de signaalwaarde uit het monitoringsplan van 2002.



**Figuur 1.5 Molair conversiemodel (ETI, Canada)**

In totaal zijn 8 simulaties uitgevoerd, 4 gebruikmakend van halfwaardetijden die verkregen zijn via lineaire regressie en 4 met halfwaardetijden die verkregen zijn via de kleinste kwadraat methode. In de simulaties zijn telkens de gemiddelde halfwaardetijden en de halfwaardetijden vermeerderd met 1 standaarddeviatie. Andere variabelen zijn de verwachte concentraties aan CIS en VC die het scherm instromen. Er zijn simulaties uitgevoerd met de VOCl-concentraties die oorspronkelijk in het opgepompte grondwater van peilbuis 40-2 zijn gemeten en met de voor de kolomtest verhoogde concentraties. In figuur 1.6 is ter illustratie de verblijftijd in relatie tot de concentratie voor simulatie 1 weergegeven.



**Figuur 1.6 Resultaten simulatie 1 verblijftijd in relatie tot concentraties VOCl**

In tabel 1.2 zijn de benodigde verblijftijden van het grondwater in een scherm met 100 % ijzer weergegeven van de 8 simulaties die Vito heeft uitgevoerd.

**Tabel 1.2 Benodigde verblijftijden in uren, berekend op basis van de kolomtest**

	Simulatie 1	Simulatie 2	Simulatie 3	Simulatie 4	Simulatie 5	Simulatie 6	Simulatie 7	Simulatie 8
Berekening	Lineaire	Lineaire	Lineaire	Lineaire	Kleinste	Kleinste	Kleinste	Kleinste
halfwaardetijd	regressie	regressie	regressie	regressie	kwadraten	kwadraten	kwadraten	kwadraten
Halfwaardetijd	Gemiddeld	Gemiddeld	Gemiddeld	Gemiddeld	gemiddeld	Gemiddeld	Gemiddeld	Gemiddeld
		+ SD <sup>1</sup>		+ SD <sup>1</sup>		+ SD <sup>1</sup>		+ SD <sup>1</sup>
Concentraties	Werkelijk <sup>2</sup>	Werkelijk <sup>2</sup>	Verhoogd <sup>3</sup>	Verhoogd <sup>3</sup>	Werkelijk <sup>2</sup>	Werkelijk <sup>2</sup>	Verhoogd <sup>3</sup>	Verhoogd <sup>3</sup>
Terugsaneerwaarde CIS < 10 µg/l	<b>55</b>	<b>58</b>	68	72	<b>74</b>	<b>81</b>	91	99
Terugsaneerwaarde VC < 2,5 µg/l	<b>59</b>	<b>73</b>	75	91	<b>52</b>	<b>61</b>	70	80

<sup>1)</sup> gemiddelde vermeerderd met standaard deviatie

<sup>2)</sup> werkelijke concentraties op locatie 717 µg/l CIS en 32 µg/l VC

<sup>3)</sup> verhoogde concentraties in kolomtest 2000 µg/l CIS en 50 µg/l VC

De verblijftijden die bepaald zijn voor de werkelijke concentraties op de locatie in de simulaties 1, 2, 5 en 6 variëren tussen 55 en 81 uur voor CIS. Deze verblijftijden worden maatgevend geacht voor de dimensionering van het ijzerscherm. De gemiddelde verblijftijd voor CIS bedraagt  $67 \pm 12,5$  uur.

De verblijftijden die bepaald zijn voor de verhoogde concentraties in de kolomtest met gehalten van 2.000 µg/l CIS en 50 µg/l VC zijn niet relevant voor de dimensionering van het ijzerscherm, aangezien deze concentraties op de locatie niet voorkomen.

## Conclusies

Op basis van de chemische samenstelling van het water en de resultaten van de uitgevoerde kolomtest heeft Vito geconcludeerd dat een reactief ijzerscherm haalbaar is voor de locatie in Katwijk. Vito heeft experimenteel vastgesteld dat de belangrijkste VOCl-componenten in het grondwater (CIS en VC) kunnen worden afgebroken tot onder de gestelde normen na een gemiddelde verblijftijd van  $67 \pm 12,5$  uur in reactief scherm met 100 % ijzer.

De halfwaardetijden en de verblijftijden die voor de verontreiniging met CIS en VC zijn bepaald, vallen over het algemeen gunstiger uit dan de literatuurwaarden die in de studie beheersmaatregelen beschikbaar waren voor het ijzer uit Duitsland. De kolomtest is langer uitgevoerd dan voorzien, waarbij extra meetrondes zijn verricht om tot betrouwbare concentratieprofielen te komen.

Vito heeft de dikte van het ijzerscherm indicatief berekend op circa 2 cm voor een scherm met 100 % ijzer en 10 cm voor een scherm met 20% ijzer.

De berekening is gebaseerd op een stroomsnelheid van 2,4 m/jaar, die Grontmij indicatief heeft berekend in de studie beheersmaatregelen. Op basis van doorlatendheidsmetingen, die in de volgende paragraaf worden besproken, kan een nauwkeurigere berekening worden gemaakt van de dikte van het scherm.

De levensduur van een ijzerscherm wordt ondermeer bepaald door de anorganische samenstelling van het grondwater en de stroomsnelheid van het grondwater door het ijzerscherm. Het grondwater in Katwijk is tamelijk rijk aan opgeloste stoffen en heeft een relatief hoge alkaliniteit, wat de levensduur op termijn kan beperken. De levensduur van het ijzerscherm wordt zonder onderhoud geschat op minstens 10 tot 15 jaar door Vito en ETI op basis van de anorganische analyses van het grondwater en uitgaande van een stroomsnelheid van 6 m/jaar. Bij een lagere stroomsnelheid is de levensduur naar verwachting minstens 20 jaar.