

SV-418

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation
(SEAR)

Eindrapport

G. van der Sterren (The Three Engineers)
A. Alphenaar (The Three Engineers)
D. Visscher (The Three Engineers)
W. van der Zon (Geodelft)
M. Harkes (Geodelft)
J. Booster (Geodelft)
L. Schwarzmayr (AKZO-Nobel Surface Chemistry)
J. Sluys (AKZO-Nobel MPP Systems)
C. van Dijk (Solvay Pharmaceuticals)
A. Peene (Heijmans Milieutechniek)

september 2003

Gouda, SKB

Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem

Auteursrechten

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

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) - Eindrapport", september 2003, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) - Final report", September 2003, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

Titel rapport

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

Eindrapport

SKB rapportnummer

SV-418

Project rapportnummer

SV-418

Auteur(s)

G. van der Sterren, A. Alphenaar, D. Visscher
W. van der Zon, M. Harkes, J. Booster
L. Schwarzmayr, J. Sluys, C. van Dijk
A. Peene

Aantal bladzijden**Rapport:** 44**Bijlagen:** 35

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

The Three Engineers (G. van der Sterren, D. Visscher, A. Alphenaar tel. 0570 665878)
Geodelft (W. van der Zon, M. Harkes, J. Booster)
Heijmans Milieutechniek (A. Peene)
Solvay Pharmaceuticals (C. van Dijk)
AKZO-Nobel Surface Chemistry (L. Schwarzmayr)
AKZO-Nobel MPP systems (J. Sluys)

Uitgever

SKB, Gouda

Samenvatting

Het toevoegen van surfactants, zeepachtige stoffen aan het grondwater wordt vaak genoemd als mogelijkheid om drijf- of zinklagen van puur product via het grondwater af te pompen. Toch worden surfactants tot nu toe niet toegepast. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door onbekendheid / onzekerheid met de techniek als zodanig en anderzijds door het kostbare vooronderzoek dat per locatie noodzakelijk wordt geacht.

In dit onderzoek is de procedure voor het vóóronderzoek vereenvoudigd en wordt, voor zover in algemene termen mogelijk, aangegeven wanneer surfactants wél en niet kunnen worden ingezet. Ook wordt aangegeven hoe de haalbaarheid kan worden onderzocht.

Hét grote voordeel van surfactants is dat ze de oplosbaarheid van verontreiniging in water verhogen. Hierdoor kan de effectiviteit van saneringsvarianten als "pump & treat" en "bioremediatie" significant worden verbeterd. De nadelen van surfactants zijn vergelijkbaar met andere in-situ technieken: transportmogelijkheden in de bodem, heterogeniteit van de bodem, risico op restverontreiniging.

Surfactant sanering (of SEAR) is geen ei van Columbus voor vrachtverwijdering uit bronzone's, maar kan zeker beschouwd worden als een extra in-situ gereedschap voor de bodemsaneerder. Net als bij perslucht-injectie, chemische oxidatie, pump & treat etc. moet de adviseur bepalen of de saneringsdoelstelling door de techniek gehaald kan worden en of de daarmee gepaard gaande kosten effectief zijn.

Trefwoorden**Gecontroleerde termen**

biologische afbraak, bodemsanering, doorlatendheid, oppervlakte-actieve stoffen, perchloorethyleen, trichlooretheen, vinylchloride, waterzuivering

Vrije trefwoorden,

actief kool, bioremediatie, CMC
DNAPL, in-situ, MCB, micel,
monochloor benzeen, MPPE,
oplosbaarheid, PER, Pump & treat,
Push-Pull, SEAR, surfactant, zepen

Titel project

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

Projectleiding

The Three Engineers (A. Alphenaar, 0570 665878)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:

SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

SKB report number
SV-418

Final report

Project report number
SV-418

Author(s)

G. van der Sterren, A. Alphenaar, D. Visscher,
W. van der Zon, M. Harkes, J. Booster,
L. Schwarzmayr, J. Sluys, C. van Dijk
A. Peene

Number of pages

Report: 44
Appendices: 35

Executive organisation(s) (Consortium)

The Three Engineers (G. van der Sterren, D. Visscher, A. Alphenaar tel. 0570 665878)
Geodelft (W. van der Zon, M. Harkes, J. Booster)
Heijmans Milieutechniek (A. Peene)
Solvay Pharmaceuticals (C. van Dijk)
AKZO-Nobel Surface Chemistry (L. Schwarzmayr)
AKZO-Nobel MPP systems (J. Sluys)

Publisher

SKB, Gouda

Abstract

The addition of surfactants, soap-like substances, to the groundwater is often proposed as a means of pumping off floating or subsided layers of pure product via the groundwater. Nevertheless, surfactants have not been used to date. This is caused by unfamiliarity/uncertainty with the technology and also by the expensive preliminary research that is regarded as necessary for each site.

In this study, the procedure prior to preliminary research was simplified and it was indicated, in as far as is possible in general terms, when surfactants can or cannot be used. An indication of how feasibility can be studied was also provided.

The great advantage of surfactants is that they increase the solubility of contamination in water. This can significantly improve the effectiveness of remediation variants such as "pump & treat" and "bio-remediation". The disadvantages of surfactants are comparable with other on-site techniques – transport options in the soil, heterogeneity of the soil, risk of remnant contamination.

Surfactant remediation (or SEAR) is not the panacea for load removal from source zones, but it can certainly be regarded as an extra on-site tool for soil remediators. As is the case with compressed air injections, chemical oxidation, pump & treat etc., the consultant must determine whether the technique will achieve the remediation aim and whether the associated costs are effective.

Keywords

Controlled terms

biological degradation, soil remediation, permeability,
surface-active substances, perchloroethylene,
trichloroethylene, vinyl chloride, water purification

Uncontrolled terms

activated carbon, bio-remediation,
CMC, DNAPL, on-site, MCB, micelles,
monochlorobenzene, MPPE, solubility,
PER, Pump & treat, Push-pull, SEAR,
surfactant, soaps

Project title

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

Projectmanagement

The Three Engineers (A. Alphenaar,
0570 665878)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

VOORWOORD

Voor u ligt het eindrapport van het onderzoeksproject Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR). Het onderzoek werd door het consortium gestart vanuit onze overtuiging dat surfactant sanering een integraal onderdeel hoort te zijn van het gereedschap van de Nederlandse saneringsdeskundigen. De potentie van surfactants is eenvoudig te groot.

Er zijn vele oorzaken aan te wijzen voor het feit dat deze potentie tot op heden niet is waargemaakt. Met dit onderzoek hopen we de toepassing van surfactants een stuk dichterbij gebracht te hebben. Niet door in een juichend verhaal te schrijven dat surfactants inderdaad het gehoopte “ei van Columbus” zijn.

Een ieder die beweert dat surfactants een oplossing vormen voor een groot aantal van de huidige probleemlocaties heeft of dit rapport niet gelezen, of heeft het niet gesnapt. Surfactants zijn, net als alle in-situ technieken, slechts in een beperkt aantal situaties toepasbaar. Het belang van dit onderzoek is dat een juiste inschatting gemaakt kan worden met betrekking tot de toepassing van surfactants als saneringsalternatief. In-situ technieken kunnen hierdoor in méér situaties mogelijk worden.

Ook het onderzoek als zodanig vertoont overeenkomsten met de in-situ praktijk. Ook in dit onderzoek hebben we te maken gehad met tegenvallers, vertraging, complicaties, fall back scenario's en onzekerheden. We zijn tevreden dat we het onderzoek hebben kunnen afronden met een in de praktijk bruikbare rapportage. En (dat is dan toch een verschil met de in-situ praktijk) met het feit dat we binnen het budget zijn gebleven.

september 2003

INHOUD

		SAMENVATTING.....	VI
		SUMMARY.....	VII
		NOTATIES.....	VIII
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Het consortium.....	1
	1.2	Toepassingsgebied.....	1
	1.3	Leeswijzer.....	2
Hoofdstuk	2	DOEL.....	4
Hoofdstuk	3	OPZET VAN HET ONDERZOEK	5
	3.1	Probleemstelling	5
	3.2	Globale opzet onderzoek	6
Hoofdstuk	4	SELECTIE VAN DE SURFACTANTS	8
	4.1	Inleiding.....	8
	4.2	Generieke selectie geschikte families van surfactants.....	8
	4.2.1	Criteria	8
	4.2.2	Afweging	9
	4.2.3	Algemene kenmerken families	10
	4.2.4	Selectie bruikbare surfactant families	12
	4.3	Selectie specifieke surfactants.....	12
	4.3.1	Voorselectie	12
	4.3.2	Generieke selectiecriteria.....	13
	4.3.3	Specifieke selectiecriteria	14
	4.4	Selectie op basis van laboratoriumexperimenten.....	15
	4.4.1	Doelstelling experimenten.....	15
	4.4.2	Solubilisatie en mobilisatie	16
	4.4.3	Anaërobe afbraaktesten.....	18
	4.4.4	Sorptietesten.....	18
	4.4.5	Doorlatendheidstesten	18
	4.5	Evaluatie en voorstel selectieprocedure.....	19
Hoofdstuk	5	VELDPROEVEN	21
	5.1	Inleiding.....	21
	5.2	Doel	21
	5.3	Theoretische achtergrond	21
	5.3.1	Mobilisatie en solubilisatie	21
	5.3.2	Model	22
	5.4	Experimenteel (opzet push-pull)	24
	5.5	Resultaten.....	25
	5.6	Discussie van de resultaten	27
	5.6.1	Laboratoriumtesten versus veldtesten	27
	5.7	Doorlatendheid.....	28
	5.8	Sorptie en afbraak.....	28
	5.9	Effectiviteit van de surfactant	31
	5.10	Mobilisatie en solubilisatie	35
	5.11	Grondwaterzuivering	36
	5.12	Conclusies en aanbevelingen	38

Hoofdstuk	6	Afweging Saneringsvarianten	39
	6.1	Inleiding.....	39
	6.2	Case	39
Hoofdstuk	7	DISCUSSIE EN CONCLUSIES	42
		LITERATUUR	44
Bijlage	A	THEORETISCHE ACHTERGROND GEDRAG SURFACTANTS	
Bijlage	B	SCREENING AND SELECTION OF SURFACTANTS	
Bijlage	C	VELDPROEVEN	
Bijlage	D	TOELICHTING KOSTENSCHATTING SANERINGSVARIANTEN	
Bijlage	E	PRESENTATIE 8 MEI 2003: SAMENVATTING SKB-PROJECT SV-418: SEAR	

SAMENVATTING

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

Door het toevoegen van surfactants, zeepachtige stoffen aan het grondwater, kunnen drijf- of zinklagen van puur product mogelijk via het grondwater worden afgepompt. Surfactants kunnen op twee manieren het verwijderen van NAPL's in de bronzone versnellen: *mobilisatie* (het mobiel maken) van de pure NAPL-fase en anderzijds *solubilisatie* (het verhogen van de oplosbaarheid van de NAPL in de waterfase). Solubilisatie en mobilisatie treden meestal gelijktijdig op, maar één van beide mechanismen kan dominant zijn. Bij solubilisatie gaat het met name om het verhogen van de oplosbaarheid van de verontreiniging in water. Bij mobilisatie gaat het om het mobiel maken van de verontreiniging (dus als separate fase en niet in water opgeloste verontreiniging). Nadeel hiervan is dat de mobiel gemaakte pure fase zich als gevolg van massastroming verticaal zou kunnen verspreiden.

De keuze van een goede surfactant is belangrijk voor een effectieve toepassing. Onderzoek moet niet gericht zijn op het vinden van de beste surfactant, maar op een surfactant die goed genoeg is.

Nadat één of meerdere surfactants geselecteerd zijn, moeten deze in het veld nog getest worden om locatiespecifieke invloeden te meten. In dit onderzoeksproject zijn de veldexperimenten uitgevoerd als zogenaamde Push-Pull testen. Na afloop van de experimenten bleek het lastig om op basis van dit soort testen uitspraken te kunnen doen over de lange termijn effecten van surfactant toepassing. Geadviseerd wordt om de veldtesten in de toekomst uit te voeren als "mini-pilots", waarbij de push en pull in twee verschillende (peil) buizen plaatsvindt.

Surfactants kunnen in principe bij alle organische verontreinigingen worden toegepast. Er is altijd wel een surfactant te vinden op de wereldmarkt die voldoet. Net als bij alle andere in-situ technieken spelen de eigenschappen van de bodem een cruciale rol. De toepassing van surfactants is feitelijk het optimaliseren van andere saneringstechnieken: vergroten van de vrachtverwijdering bij pump&reat, verhogen van het rendement van drijfslagverwijdering en het versnellen van biologische afbraak door de biobeschikbaarheid te vergroten.

Surfactants lijken vooral interessant voor saneringen waar een (rest)verontreiniging voor lange nalevering kan zorgen, waar een grondwateronttrekkingssysteem wordt ingezet en in die gevallen waar extra vrachtverwijdering milieutechnisch effectief c.q. financieel wenselijk is. Surfactants kunnen eventueel worden toegepast op locaties waar nu eeuwigdurende beheersvarianten worden toegepast. Daarbij moet uiteraard zeer goed worden onderzocht of de verkregen extra vrachtverwijdering door surfactants daadwerkelijk leidt tot een zodanige reductie in nalevering dat vervolgens op natural attenuation kan worden vertrouwd.

Toepassen van SEAR zal altijd een financiële afweging blijven. De kosten voor het toepassen van surfactants in de Nederlandse situatie zijn nog niet bekend. De kosten van SEAR zijn sterk afhankelijk van de hoeveelheid surfactant die gebruikt moet worden en de kosten voor het zuiveren van het onttrokken water. Dit onderzoek heeft aangetoond dat surfactants een serieus alternatief kunnen zijn. Alleen maar door de toepassing van SEAR kan ook het gevoel voor de financiële en milieutechnische aspecten groeien.

Op een SKB-bijeenkomst, 8 mei 2003, is een samenvatting gepresenteerd van het onderzoeksproject. De hand-outs, opgenomen in bijlage E, vormen een "grafische" samenvatting van het project.

SUMMARY

Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)

Adding surfactants, soap-like chemicals, to the groundwater, may enhance the removal of pure contaminants by groundwater extraction. There are two possible mechanisms in which surfactants affect the removal rate of NAPL from the so called "source zone". *Mobilisation* of the NAPL-phase by itself (by decreasing the interface tension between contaminant and soil), and *solubilisation* (the increase of the solubility of the product in water). In most the Dutch situations with DNAPL contamination, mobilisation is unfavourable. The risk of increased spreading due to vertical mass transport is a serious drawback for the application.

You can't have solubilisation without mobilisation (and the other way round) but affected by the selected surfactant, one of the mechanisms may be dominant.

The selection of the right surfactant is important for an effective use of surfactant enhanced remediation. Finding the best surfactant however is a very expensive exercise. The optimal selection procedure consequently does not try to find the best surfactants, but aims to identify some good ones, fast and with minimal costs as possible.

Even when laboratory research is done well, field tests are essential to predict the influence of location specific conditions. In this study, we've applied so called "push-pull" experiments for the field tests. To predict long term effects of surfactant remediation, those tests are not optimal. "Mini-pilots", with spatially separated infiltration and extraction (sampling) wells are better fitting.

Surfactants are applicable to remove all organic contaminants from soil. For all kinds of contaminants a surfactant can be found on the world market. The major drawback of surfactant remediation is equal to the drawback of all other in-situ techniques. Soil characteristics may affect the effectiveness of the remediation process seriously. From that point of view, surfactant remediation is not an individual, separate technique. Surfactant remediation must be seen as an optimisation of in-situ techniques such as "Pump and treat" and "bioremediation". Those may operate much more effectively due to the increased solubility (in this research over 20 times), and consequently the bioavailability.

The application of surfactants may be of interest when (rest) contamination induces a long term risk for spreading or groundwater contamination. In other circumstances, the extra mass removal may change the remediation goal from eternal to finite. Main point of attention in such situations is the question or mass removal indeed decreases the groundwater pollution in such a way that natural attenuation is possible.

The decision to use of surfactant for remediation goals always is a financial one. The cost for application under Dutch conditions however is not known up till now. Not only the price and the amount of surfactants vary significantly, also the costs of the necessary water treatment depend strongly based on location specific items. Only the practical application of surfactants can replace that uncertainty.

NOTATIES

APG	Alkyl polyglucosiden
PCE	Tetrachlooretheen, ook wel per genoemd
TCE	Trichlooretheen, ook wel tri genoemd
cDCE	cis-dichlooretheen, ook wel cis genoemd
tDCE	trans-dichlooretheen
1,1,2DCE	1,1,2-dichlooretheen
VC	Vinylchloride
MCB	monochloorbenzeen
DNAPL	Dense NonAqueous Phase Liquid
CKW	Chloorkoolwaterstoffen
VOCI	Vluchtige Organische Chloorkoolwaterstoffen
m –mv.	meter beneden maaiveld
NAP	Nieuw Amsterdams Peil
k	doorlatendheid
Cl	Chloride
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
SEAR	Surfactant Enhanced Aquifer Remediation
CMC	Critical Micel Concentration (kritische micel concentratie)

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Het consortium

Dit is het eindrapport van het onderzoek naar de toepassing van surfactants bij bodemsanering. In de Verenigde Staten worden surfactants al toegepast bij bodemsanering. In Nederland vormen surfactants al jaren een belofte, maar worden nog steeds niet toegepast. Dit komt overigens niet (alleen) door een gebrek aan durf bij onze deskundigen. In de VS is de situatie vaak meer geschikt voor toepassing (o.a. door de aanwezigheid van een afsluitende “bedrock”). Door de schaarste aan schoon grondwater is het beleid bij ons veel sterker gericht op het beschermen van het grondwater dan in (grote delen van) de VS.

Om de toepasbaarheid van surfactants voor de Nederlandse markt te onderzoeken is er een consortium opgericht. Het consortium bestaat uit: The Three Engineers (TTE), Geodelft, AKZO-NOBEL, Solvay Pharmaceuticals en Heijmans Milieutechnologie. Dit consortium heeft het onderzoek uitgevoerd in het kader van de Stichting Kennistransfer Bodem (SKB). De resultaten van dit onderzoek staan beschreven in deze eindrapportage.

1.2 Toepassingsgebied

Bronnen en pluimen

In Nederland zijn honderden, misschien wel duizenden locaties verontreinigd met NAPL's (Non Aqueous Phase Liquids). Deze locaties worden gekenmerkt door een bron- en een pluimzone. In de bronzone is de verontreiniging aanwezig als puur product, de pluimzone bestaat uit opgeloste en geadsorbeerde moleculen. Verwijdering van puur product uit de bronzone is vaak lastig. Hoewel sanering van de pluimzone wel goed mogelijk is, (vooral biologische technieken zijn veelbelovend), kan nalevering van verontreiniging uit de bronzone deze sanering frustreren, lang(eeuwig)durig maken en (daarmee) de probleembezitter op kosten jagen. Met surfactants kan het brongebied zodanig worden gesaneerd dat deze nalevering wordt voorkomen of door middel van natuurlijke afbraak beheersbaar is.

Toepassing

Er wordt onderscheid gemaakt in LNAPL's en DNAPL's. LNAPL's als olie zijn lichter dan water en vormen een drijflaag op het grondwater, DNAPL's als gechlloreerde koolwaterstoffen (VOCI's) zijn juist zwaarder dan water en vormen zak- of zinklagen. Hoewel surfactants voor vrijwel alle NAPL-verontreinigingen toepasbaar zijn richten we ons in dit voorstel op het verwijderen van VOCI-zaklagen. Door het vrijwel ontbreken van reële alternatieven is dit een belangrijke “doelgroep” voor surfactant sanering.

Het specifieke aandachtsgebied van SEAR ligt in het relatief snel verwijderen van een groot deel van de vracht in de bronzone. Met name voor DNAPL's en diepliggende of anderszins onbereikbare LNAPL's bestaan hiervoor weinig of geen andere succesvolle alternatieven. De aanpak van de bronzone, en dus ook de aanpak van de bron met surfactants, moet altijd worden beoordeeld op de effecten op de pluimzone. Hierbij speelt de invloed op de bodembiologie een belangrijke rol.

In ieder geval moet worden voorkomen dat eventuele natuurlijke afbraak van verontreiniging in de pluim wordt verstoord. De interactie met de pluim biedt echter vooral kansen. Door een juiste surfactant keuze is het mogelijk de natuurlijke afbraak juist te stimuleren.

Voor wie een probleem

De aanwezigheid van VOCl-zaklagen is zowel in technisch als economisch opzicht één van de grote knelpunten in de huidige bodemproblematiek. Bodemverontreinigingen met VOCl vormen voor vrijwel alle overheden (gemeentes, provincies, rijk) en bedrijven een probleem. De veroorzakers zijn vaak kleine ondernemingen (chemische wasserijen, galvano-bedrijven), maar ook de grote chemieconcerns hebben te maken met dit type verontreinigingen.

Het voornaamste technische knelpunt is dat het veelal onmogelijk is de verontreiniging te verwijderen door ontgraving of extractieve reiniging, doordat het niet mogelijk is de exacte locatie van de zaklaag te bepalen en/of door de grote diepte waarop deze voorkomt. In de praktijk worden veel VOCl-verontreinigingen dan ook niet gesaneerd, maar beheerst, bijvoorbeeld door grondwateronttrekking.

Ook uit economisch oogpunt vormt de aanwezigheid van zaklagen een probleem. Door de grote verspreiding en de lange tijdschaal (zogenaamde “eeuwigdurende grondwaterbeheersingen”), waarop dit moet gebeuren is, dit een zeer kostbaar proces. Voor goedkopere alternatieven, zoals beheersing gebaseerd op ‘Natuurlijk Afbraak’ (NA), is het vrijwel altijd nodig de bron te verwijderen.

Mechanisme

Surfactants, zeepachtige stoffen, kunnen het verwijderen van NAPL's in de bronzone versnellen. In het algemeen geldt dat de sanerende werking berust op het mobieler maken (mobilisatie) van de pure NAPL-fase en het verhogen van de oplosbaarheid (solubilisatie) van de NAPL in de waterfase. Door het toevoegen van surfactants aan het grondwater kunnen drijf- of zinklagen van puur product via het grondwater worden afgepompt. Het toepassen van surfactants voor de verwijdering van NAPL-verontreinigingen staat in de VS (waar het al een aantal jaar wordt toegepast) bekend onder de term '*Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)*'. SEAR bestaat uit het uitzoeken van een geschikte surfactant, het in contact brengen van deze surfactant met de verontreiniging, het terugwinnen van de surfactant met de daarin aanwezige verontreiniging en het verwerken van het teruggewonnen product.

Solubilisatie en mobilisatie

Solubilisatie en mobilisatie treden meestal gelijktijdig op, maar één van beide mechanismen kan dominant zijn. Bij solubilisatie gaat het met name om het verhogen van de oplosbaarheid van de verontreiniging in water. Bij mobilisatie gaat het vooral om het mobiel maken van de verontreiniging (dus als separate fase en niet in water opgeloste verontreiniging). Hierdoor kan er puur product met het water worden onttrokken.

Binnen het SKB-project staat de mobiliserende werking van de verontreiniging centraal. Op deze wijze zijn veel minder surfactants nodig dan wanneer een sanering gebaseerd wordt op de solubiliserende werking en is het systeem significant goedkoper. Meer informatie over de werking en theorie van surfactants is te vinden in bijlage A.

1.3 Leeswijzer

De lezer, die nog niet voldoende bekend is met surfactants en met de achterliggende theorie, kan het beste beginnen met het lezen van bijlage A. Hierin wordt kort uitgelegd wat surfactants zijn en welke processen een rol spelen bij de toepassing van surfactants. Lezers, die wat meer bekend zijn met surfactants, kunnen direct met de eindrapportage beginnen.

Het rapport bestaat uit 6 onderdelen die grotendeels los van elkaar gelezen kunnen worden. Hierdoor kan de lezer met name die hoofdstukken lezen waarin die geïnteresseerd is. Het eerste deel, de onderzoeksopzet in hoofdstuk 3, beschrijft de rode lijn van het onderzoek. Dit kan beschouwd worden als het stappenplan om een haalbaarheidsstudie voor SEAR uit te voeren.

Hoofdstuk vier beschrijft de selectie van de surfactants. Als eerste worden de voor- en nadelen van de anno 2002 op de markt verkrijgbare typen surfactants beschreven. Het ligt niet in de lijn der verwachting dat deze opsomming snel zal veranderen. Dit gedeelte geeft, op basis van de ervaringen in dit onderzoek, een leidraad voor de keuze voor type(s) surfactant voor een willekeurige locatie. Vervolgens worden in dit hoofdstuk de labexperimenten met een aantal (type) surfactants beschreven. De labexperimenten worden gebruikt om een keuze te maken voor de toepassing van een surfactant op een specifieke locatie. Hiervoor worden experimenten uitgevoerd om de solubilisatie, afbraak, sorptie en doorlatendheid te onderzoeken. Zoals in paragraaf 1.2 beschreven is mobilisatie als verwijderingsmechanisme minder geschikt voor de Nederlandse situatie en als zodanig niet specifiek onderzocht. Na de keuze voor één of meerdere surfactant(s) dient de effectiviteit in de praktijk te worden bepaald.

De effectiviteit wordt met een zogenaamde push-pull test onderzocht. In de loop van het project bleek de push-pull als zodanig minder geschikt om de effectiviteit op langere termijn te voorspellen. Dit en een voorstel voor geoptimaliseerd veldonderzoek wordt in hoofdstuk vijf beschreven. In dit hoofdstuk wordt ook aandacht besteed aan de zuivering van het onttrokken water. Omdat in dit water surfactants aanwezig zijn, kunnen niet alle conventionele zuiveringstechnieken gebruikt worden. Daarnaast kan het economisch rendabel zijn om de surfactant terug te winnen.

Hoofdstuk zes gaat in op de afweging van SEAR als saneringsvariant. Op basis van alle opgedane kennis in het voorgaande onderzoek wordt beschreven hoe een sanering op basis van SEAR op deze locatie zou kunnen worden uitgevoerd. Daarbij worden ook andere varianten in ogenschouw genomen. Hoofdstuk zeven bestaat uit de conclusies en aanbevelingen. In dit hoofdstuk wordt teruggekeken op bijna twee jaar onderzoek. Wat zijn de sterke en zwakke kanten van SEAR en waar moet men bij het afwegen van een SEAR-variant voor een bepaalde locatie specifiek op letten.

HOOFDSTUK 2

DOEL

Veel onzekerheden met betrekking tot de toepassing van SEAR hangen samen met het ontbreken van praktische referenties met betrekking tot risico's en kosten. Het bevoegd gezag wil inzicht in het eindresultaat en in de risico's die met de toepassing van surfactants samenhangen. Aannemers en locatie-eigenaren willen inzicht in de kosten en de faalrisico's. Adviseurs tenslotte zouden graag handvatten voor het toepassen van SEAR hebben.

Doel van dit project is om in ieder geval een déél van de onzekerheid weg te nemen. Middels een veldexperiment willen we het effect van surfactants op de verwijdering van verontreiniging uit de bodem demonstreren. Belangrijker wellicht is dat we de selectie van de te gebruiken surfactant voor de toekomstige gebruiker gemakkelijker maken door de selectieprocedure toe te spitsen op de Nederlandse situatie.

Het hoofddoel van dit onderzoek is om surfactants toe te voegen aan het gereedschap van de bodemsaneringsprofessional, als één van de mogelijke in-situ technieken. Met nadruk stellen we dan ook dat we slechts een deel van de onzekerheden weg kunnen en willen nemen. Surfactant sanering heeft net als alle in-situ technieken voordelen, maar ook nadelen. Het maken van een goed afgewogen keuze voor een surfactant sanering vereist, net als van al die andere technieken, véél deskundigheid van de ontwerpers. Het realiseren van een surfactant sanering vereist, net als al die andere in-situ technieken, véél deskundigheid van de aannemer.

OPZET VAN HET ONDERZOEK

3.1 Probleemstelling

Langdurig onderzoekstraject

De werking van SEAR hangt sterk af van de interacties tussen surfactant, NAPL en bodem bij de op een locatie heersende (bodemchemische, bodemfysische en bodembioologische) condities. Hoewel veel van deze condities afzonderlijk goed kunnen worden onderzocht, blijkt het moeilijk om het gezamenlijk effect van de interacties te voorspellen. Het saneringsrendement van SEAR kan daardoor vaak alleen met veldproeven worden vastgesteld. Dit verklaart ook de reserves bij veel locatie-eigenaren om SEAR te overwegen. Men loopt de kans na langdurig onderzoek te moeten concluderen dat SEAR toch niet toepasbaar is.

Daarnaast brengt toepassing van SEAR nog een ander probleem met zich mee. De in het grondwater aanwezige surfactants kunnen sommige conventionele waterzuiveringstechnieken frustreren. Zo kan de werking van actief kool om het water te zuiveren sterk negatief beïnvloed worden. Vanuit economisch oogpunt kan het raadzaam zijn om te proberen de surfactant terug te winnen. Dit betekent dat er andere zuiveringstechnieken ingezet dienen te worden.

Risico's

Aan de toepassing van SEAR kleven een aantal potentiële nadelen / risico's die met gericht onderzoek en een juist ontwerp ondervangen moeten worden:

- de hogere concentraties in de waterfase kunnen leiden tot tijdelijk hogere concentraties in het grondwater en dus hogere blootstellingsrisico's;
- de fysische mobilisatie kan bij DNAPL leiden tot een grotere (verticale) verspreiding, waardoor (diepere) bodemlagen, die tot dusver schoon zijn gebleven, kunnen worden verontreinigd;
- de surfactants kunnen nooit volledig worden teruggewonnen en vormen derhalve een nieuwe "verontreiniging", waarvan de risico's afzonderlijk moeten worden afgewogen.

Toepassing bij DNAPL

Mede gezien het tijdsaspect van onderzoek en de sanering van DNAPL's wordt verondersteld dat het toepassingsgebied van surfactants in eerste instantie bij DNAPL- en diepliggende LNAPL-verontreinigingen ligt. Het in kaart brengen van bronzones bij DNAPL-locaties vergt tóch al veel tijd. Het is hier niet ongewoon dat eerst een geohydrologische beheersingsmaatregel wordt ingesteld met als belangrijkste doel de bronzone beter in kaart te brengen. De tijd, die hiermee gemoeid is, kan worden gebruikt om óók meer inzicht te verkrijgen in de toepassingsmogelijkheden van surfactants.

De hierboven geschetste problemen zijn onder andere de reden voor dit onderzoek. Het oplossen van deze problemen en het concretiseren van het onderzoek komt in de volgende paragraaf aan bod.

3.2 Globale opzet onderzoek

SEAR is, zeker in Europa, een technologie die nog in de onderzoeks- en demonstratiefase verkeert. Een stapsgewijze benadering is in deze fase gewenst om de keuzes en resultaten goed te kunnen beoordelen. In dit project wordt aangesloten op het in 'Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents' [Kueper, Pitts, Wyatt, Simpkin en Sale; 1997] gepresenteerde stappenplan. Gedurende elk van de zes stappen worden gegevens verzameld en vindt voortdurend bijstelling plaats van kennis over de optredende processen, de resultaatsverwachting en hoe daarmee om te gaan. Het stappenplan is schematisch weergegeven in figuur 1.

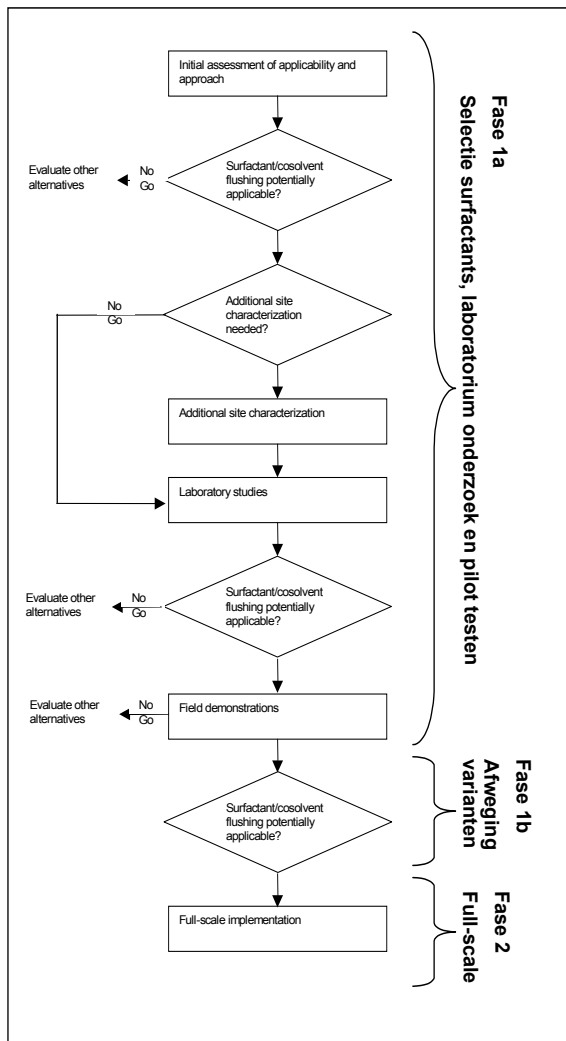


Fig. 1. Illustratie Amerikaanse stappenplan voor toepassing SEAR.

In de loop van dit onderzoek ontstond het besef dat deze werkwijze te rigide was en niet voldoende aansloot bij de toepassing van surfactants in de Nederlandse situatie. De kosten voor het vooronderzoek vormden een enorme blokkade voor toepassing van surfactants, terwijl het onderzoek nauwelijks onzekerheden weg kon nemen.

De Nederlandse markt voor surfactants kan gekenmerkt worden door het begrip “maatwerk”. Iedere locatie is anders, niet alleen technisch, maar ook m.b.t. de keuzes en afwegingen die moeten worden gemaakt. Een optimale surfactantkeuze is hierbij niet essentieel. Een “goede” surfactant is goed genoeg, het zoeken naar de beste is niet kosteneffectief.

In plaats van de in figuur 1 gegeven Engelstalige “SEAR” beslisboom wordt een eenvoudiger, meer op ervaring en kennis van de adviseur vertrouwend stappenplan voorgesteld:

1. De eerste stap, de selectie van geschikte surfactant families, is zodanig generiek dat de in dit rapport gepresenteerde resultaten algemeen toepasbaar zijn. Deze hoeft niet meer uitgevoerd te worden (paragraaf 4.2.4);
2. Een voorselectie van mogelijke surfactants (bij voorkeur op basis van theoretische afweging op basis van HLB (Hydrofiel – Lipofiel Balans, zie bijlage A). Meer pragmatische keuzes op basis van “expert judgement” van surfactantleverancier of beschikbaarheid op de site zijn op zich ook acceptabel, mist goed onderbouwd (paragraaf 4.3.1);
3. Vanuit de voorselectie moeten surfactants worden geselecteerd die middels laboratoriumonderzoek gescreend worden op hun toepasbaarheid voor het beoogde saneringsconcept. De meer generieke selectiecriteria kunnen in veel gevallen vanuit beschikbare data (verkrijgbaar bij de leverancier of via data sheets) of met eenvoudige laboratoriumtesten worden ingevuld (paragraaf 4.3.2 en paragraaf 4.3.3);
4. Meer locatiespecifieke- of saneringsconceptgebonden aspecten moeten middels laboratoriumtesten worden ingevuld. Afhankelijk van de relevantie voor het concept moet hierbij gedacht worden aan verhoging van de maximale oplosbaarheid, de sorptie aan grond, de invloed op de biologie, etc. (paragraaf 4.4). Op basis van bovenstaande kan een eerste inschatting van de effectiviteit van eventuele surfactant toepassing worden verkregen. Als surfactants milieutechnisch danwel financieel perspectief bieden moeten één of meerdere surfactants worden geselecteerd voor een veldexperiment (paragraaf 4.5);
5. Veldproeven gericht op de, voor de betreffende locatie, kritische factoren. Hierbij wordt gedacht aan mobilisatie (bij gevaar voor verticaal transport DNAPL), de invloed op de aanwezige bacteriepopulatie (bij ondersteuning van een bestaande biologisch sanering), de invloed op de (bestaande) waterzuivering, de sorptie (het verlies van surfactants), etc. Doel van dit veldonderzoek is enerzijds het testen van de haalbaarheid van surfactantsanering onder de heersende veldcondities en anderzijds het zodanig verkrijgen van dimensioneringsgegevens dat een meer onderbouwde financiële afweging kan worden opgesteld. De mogelijkheden voor zuivering en scheiding van het surfactant-/verontreiniging-/grondwater-mengsel, danwel de invloed van dat mengsel op de eventueel al aanwezige grondwaterzuivering moeten onderdeel uitmaken van dit veldwerk (hoofdstuk 5);
6. Definitieve afweging: of een op surfactant gebaseerde saneringsvariant technisch en financieel mogelijk is, en voordelen biedt ten opzichte van mogelijke, thans gebruikelijke, alternatieven. Bij een positieve keuze wordt vooralsnog geadviseerd om altijd (tot er meer ervaring is opgebouwd) te kiezen voor pilotonderzoek;

SELECTIE VAN DE SURFACTANTS

4.1 Inleiding

Surfactants worden voor veel verschillende toepassingen gebruikt (oliewinning, wasmiddelen, schoonmaakartikelen, levensmiddelen). Op de wereldmarkt zijn daardoor duizenden verschillende surfactants verkrijgbaar. Surfactants kunnen in een aantal verschillende typen / families worden onderverdeeld. De families hebben alle hun karakteristieke eigenschappen. Op basis van de eigenschappen kan een eerste selectie worden gemaakt. De selectie staat beschreven in paragraaf 4.2. Deze selectie is niet locatiespecifiek en kan dus in principe voor iedere locatie (en voor elke verontreiniging) worden overgenomen.

Vervolgens worden uit de overgebleven families enkele representatieve surfactants gekozen. Uit deze groep wordt op basis van de eigenschappen van de surfactants een aantal surfactants geselecteerd (paragraaf 4.3). Bij deze selectie worden zowel generieke als locatiespecifieke criteria gehanteerd. Het vervolgonderzoek richt zich op de selectie van één of meerdere surfactants voor een veldproef. De uiteindelijke selectie van de surfactant(s) voor de veldproef wordt gebaseerd op locatiespecifieke laboratoriumexperimenten. Deze experimenten meten de anaërobe afbreekbaarheid in de grond, het sorptiegedrag, mobiliserende en solubiliserende werking van de surfactants.

Het hoofdstuk wordt afgesloten met de evaluatie van de selectieprocedure en een voorstel voor een vernieuwde selectieprocedure op basis van de ervaringen in dit onderzoek.

4.2 Generieke selectie geschikte families van surfactants

De selectie op basis van karakteristieke kenmerken per familie kan op vele manieren worden ingevuld. De daarbij gehanteerde criteria bepalen voor een deel het resultaat. Het is daarom van belang om voor het toepassingsgebied bodemsanering de juiste criteria te formuleren. Er worden geen specifieke criteria gebruikt om dit deel van de selectie generiek te houden. De criteria hebben daarom alleen maar te maken met specifieke eigenschappen van de families zelf en/of het toepassingsgebied. Gekozen is voor de volgende criteria:

1. toxiciteit;
2. aërobe afbreekbaarheid;
3. sorptiegedrag;
4. schuimvorming.

4.2.1 *Criteria*

1. Toxiciteit

Indien een surfactant toxisch is, wordt verwacht dat deze niet toegepast mag worden bij bodemsanering, ook al kan er aangetoond worden dat de surfactant na verloop van tijd volledig uit de bodem verdwijnt. Er zijn zoveel surfactants op de wereldmarkt verkrijgbaar dat de extra inspanning die gemaakt moet worden om het bevoegd gezag te overtuigen beter besteed kan worden naar het zoeken van een alternatief;

2. Afbreekbaarheid

De afbreekbaarheid werkt twee kanten op. De surfactant mag niet geheel resistent zijn voor afbraak. Na afloop van de sanering is het niet de bedoeling dat de verontreiniging verdwenen is, maar dat er nog surfactant in de bodem is achtergebleven. Indien de surfactant afbreekbaar is, kan er van uit worden gegaan dat deze geheel zal verdwijnen na verloop van tijd. Een snel afbreekbare surfactant heeft ook nadelen. De concentratie neemt af tijdens de bodemsanering, waardoor het surfactantverbruik stijgt. Hierdoor nemen de kosten van het surfactantgebruik toe;

3. Sorptiegedrag

Sorptie van surfactant aan de bodem leidt tot verlies van surfactant. Daarnaast kan het in extreme gevallen zorgen voor een slechtere doorlatendheid van de bodem. Hierdoor wordt de sanering eerder gefrustreerd dan geholpen. Ook hier geldt dat er voldoende alternatieven zijn en dat beter op zoek kan worden gegaan naar surfactants die minder sorberen;

4. Schuimvorming

Schuimvorming kan op twee manieren dramatisch zijn voor de sanering. Schuimvorming in de bodem leidt tot sterk verminderde doorlatendheid en eventueel tot verstoppingen. Hierdoor gaat het hele idee van doorspoelen van de bron met surfactant verloren. Daarnaast kan schuimvorming in de zuivering tot problemen leiden.

4.2.2 Afweging

Er wordt niet gepretendeerd dat dit de enig mogelijke criteria zijn voor de eerste selectie. Maar met deze criteria is een balans gezocht tussen een zo groot mogelijke keuzevrijheid in het vervoltraject. Hierbij zijn met name de families die een lage verwachtingswaarde hebben om de eindstreep te halen uitgesloten. De achterliggende gedachte is dat er zoveel surfactants op de markt verkrijgbaar zijn dat het effectiever is om een alternatief te zoeken voor de families die nu uitgesloten worden dan te proberen de problemen (toxisch, sorptie, snel of niet afbreekbaar, schuimvorming) die deze surfactants kunnen veroorzaken technisch op te lossen.

Om de families te kunnen beoordelen is de volgende waardering gehanteerd, waarbij de families met de laagste score doorgaan:

Afbreekbaarheid:

- 1 = snel,
- 2 = waarschijnlijk snel,
- 4 = waarschijnlijk,
- 6 = niet waarschijnlijk;

Toxiciteit:

- 1 \geq 10 mg/L,
- 2 = 1-10mg/L,
- 3 \leq 1mg/L (concentratie is de EC50 of LC50 waarde);

EC50 = concentratie waarbij 50% van de testorganismen effect vertoont
LC50 = concentratie waarbij 50% van de testorganismen sterft

Verwachte sorptie aan de grond:

- 0 = geen sorptie,
- 1 = sorptie door reactie met bodem,
- 2 = gevoelig voor Ca²⁺ ionen,
- 3 = elektrostatistische adsorptie;

Verwachte schuimvorming:

- 1 = laag,
- 2 = gemiddeld,
- 3 = hoog.

In paragraaf 3.2.3 worden de verschillende families in algemene termen besproken. Op basis van deze beschrijving wordt oordeel gevormd met betrekking tot de bruikbaarheid bij surfactant-sanering. De score van de verschillende families is opgenomen in tabel 1.

4.2.3 Algemene kenmerken families

1. Kationische surfactants

Kationen zijn positief geladen deeltjes. De meeste kationische surfactants hebben een positief geladen stikstof atoom. Dat zijn bijvoorbeeld de amine derivaten. Door de positieve lading zullen ze over het algemeen aan de licht negatief geladen bodem kleven. Deze surfactants testen meestal negatief bij aquatisch organisme. Dat is een sterke indicatie dat deze familie ecotoxisch is. Over het algemeen scoren ze niet goed en in het verdere onderzoek worden ze niet meegenomen.

2. Amfoterische surfactants

Deze surfactants hebben zowel een positief (kation) geladen groep als een negatief geladen groep. Ze kunnen daarom zowel positief als negatief geladen zijn, afhankelijk van de pH. Bij lage pH positief en hoge pH negatief geladen. De lading kan er voor zorgen dat ze makkelijker aan de bodem blijven kleven. Daarnaast schuimen ze over het algemeen nogal sterk. De totale score voor deze groep is negatief en wordt niet meegenomen in verder onderzoek. (zie figuur 2)

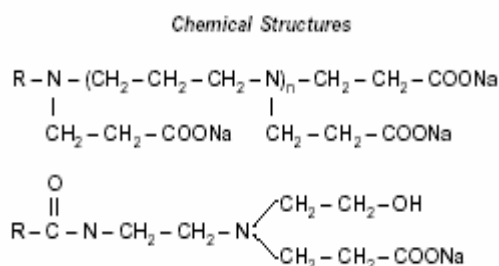


Fig. 2. Voorbeeld amfoterische surfactants.

3. Surfactants met een lange polyethyleen keten

Hoe langer de keten des te slechter scoren deze surfactants. Deze keten leidt tot een slechtere afbreekbaarheid en tot meer schuimvorming. Dit zijn de belangrijkste redenen om deze groep in het verdere onderzoek niet mee te nemen.

4. Nonylfenol ethoxilaten

Deze familie zijn de bekendere surfactants. Ze zijn effectief en goedkoop. Een nadeel is de slechtere afbreekbaarheid. Het grootste nadeel is dat ze waarschijnlijk een hormonaal effect hebben. Indien dit zo is, zal de toepassing in de Europese Unie verboden worden. Dit zijn twee belangrijke redenen om deze familie uit te sluiten van verder onderzoek. (zie figuur 3)

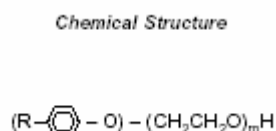


Fig. 3. Voorbeeld nonylfenol ethoxilaat (R= C₉H₁₉).

5. Alkyl polyglucosiden (APG)

De APG zijn gebaseerd op glucose en een vetalcohol. Kenmerkend is een goede afbreekbaarheid, niet of nauwelijks giftig en zal nauwelijks aan de bodem sorberen. Deze familie wordt in het verder onderzoek meegenomen. (zie figuur 4)

Chemical Structure

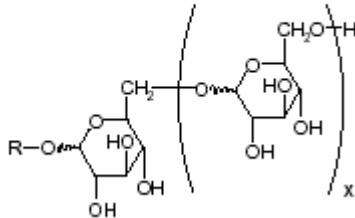


Fig. 4. Voorbeeld van APG.

6. Nionische surfactants

Deze familie wordt al vaak gebruikt voor bodemsanering in de Verenigde Staten. Over het algemeen scoren ze net iets slechter dan de APG-familie. Een aandachtspunt is de aquatische toxiciteit, dit kan voor sommige familieleden een probleem zijn. Deze familie wordt in het verdere onderzoek meegenomen. (zie figuur 5)

Chemical Structure

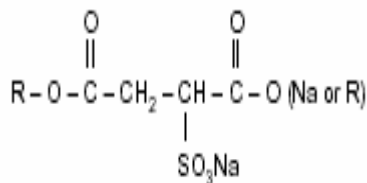


Fig. 5. Voorbeeld anionische surfactants.

7. Alcohol ethoxilaten

Deze familie scoort gemiddeld op de meeste criteria. Alleen biodegradatie kan een probleem zijn als de ethoxiketen (te) lang is. In het verdere onderzoek wordt deze familie meegenomen. (zie figuur 6)

Chemical Structure

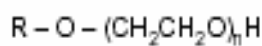


Fig. 6. Voorbeeld alcohol ethoxilaat.

8. Vetamide ethoxilaten

De amide vetten scoren goed op afbraak en sorptie en gemiddeld op toxiciteit en schuimen. (zie figuur 7)

In het verdere onderzoek wordt deze familie meegenomen.

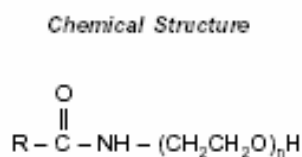


Fig. 7. Voorbeeld vetamide ethoxilaat.

4.2.4 Selectie bruikbare surfactant families

Tabel 1. Score per onderdeel en familie.

Familie	Afbraak	Toxiciteit	Sorptie	Schuimen	Score
Kationische	2,64	2,71	2,79	2,04	10,18
Amfoterische	1,00	2,00	3,00	3,00	9,00
Lange polyethyleen keten	4,00	1,00	1,00	3,00	9,00
Nonylfenol ethoxilaten	4,67	2,33	1,33	2,33	10,67
Alkyl polyglucosiden	1,00	1,00	0,00	2,00	4,00
Anionische	1,00	2,00	2,00	2,00	7,00
Alcohol ethoxilaten	2,00	1,25	0,75	1,50	5,50
Amide vetten ethoxilaten	1,00	2,00	1,00	2,00	6,00

Rood is afgevallen

Groen gaat verder

Vier van de acht families worden verder onderzocht: de alkyl polyglucosiden (APG), anionische, alcohol ethoxilaten en de amide vetten ethoxilaten. Deze keuze is generiek toepasbaar, ze bevatten meer dan voldoende geschikte surfactants voor alle situaties.

4.3 Selectie specifieke surfactants

4.3.1 Voorselectie

Bij de daadwerkelijke keuze van specifieke surfactants vanuit deze families moet rekening gehouden worden met een groot aantal aspecten, beschreven in paragraaf 4.3.2. Terwille van de efficiëntie is een grove voorselectie van potentieel geschikte surfactants uit de vele tientallen tot honderden per familie noodzakelijk.

Bij een optimale voorselectie wordt gezocht naar surfactants, waarvan de zogenaamde “hydrofiel–lipofiel balans” aansluit bij die van de verontreiniging. Voor veel surfactants kan deze HLB in de literatuur worden opgezocht. En ook voor de verontreiniging kan een HLB worden bepaald of worden geschat op basis van literatuurdata. De achtergronden van de HLB worden beschreven in bijlage A.

Dat de voorselectie in de praktijk vaak minder gefundeerd zal plaatsvinden hoeft op zich geen probleem te zijn. Vooruitlopend op de conclusies van dit onderzoek wordt gesteld dat men moet zoeken naar goed bruikbare surfactants. Zoeken naar het beste surfactant blijkt te veel tijd en geld te kosten om efficiënt te zijn.

Ook in dit onderzoek is gekozen voor een pragmatischer voorselectie. Een belangrijk “selectie-criterium” was de producent van de surfactant. Met AKZO-NOBEL als consortiumspartner, en AKZO-NOBEL surface chemistry in Zweden als één van de uitvoerende laboratoria ligt het voor

de hand om de daar beschikbare surfactants te gebruiken. AKZO-NOBEL heeft genoeg representatieve surfactants uit de gekozen families. Eén van de meest veelbelovende surfactants voor sanering (op basis van milieutechnische overwegingen) zijn de zogenaamde sugar bases surfactants (Alkyl polyglucosides). Op het moment van selectie waren er nog géén HLB (hydrofiel – lipofiel balans, zie bijlage A) gegevens over deze familie bekend en was er geen betrouwbare analytische bepalingsmethode beschikbaar, waarmee deze data snel konden worden bepaald. In overleg met het consortium en SKB is besloten om de voorselectie te baseren op de expert judgement van AKZO-NOBEL surface chemistry en met name op de oplosbaarheid van de surfactant in water. In dit onderzoek hebben we er daarbij vooral op gelet dat van alle mogelijke families in ieder geval één surfactant gekozen is voor verder onderzoek. De gekozen surfactants zijn opgenomen in tabel 2. Voor ieder toekomstige onderzoek c.q. toepassing van surfactants kan deze lijst er anders uitzien, óók als men monochloorbenzeen en/of PER wil verwijderen!

Tabel 2. Lijst met surfactants voor verder onderzoek.

Naam	Familie
AG6202	APG
AG6206	APG
AG6210	APG
Sarcosyl NL-30	Anionisch
Lankropol KO	Anionisch
Lankropol KO2	Anionisch
Berol 9969	Anionisch
SI 666	Alcohol ethoxilaat
GT 2624	Alcohol ethoxilaat
OMA-4	Amide vetten ethoxilaten
CMA-2	Amide vetten ethoxilaten

De selectie op de specifieke eigenschappen van de gekozen surfactants is de volgende stap in het zoeken naar een geschikte surfactant. Waar in het voorgaande vooral geselecteerd is op algemene kenmerken van de familie, wordt nu geselecteerd op de kenmerken van de surfactants zelf. Daarom zijn een aantal van de criteria hetzelfde als bij voorgaande selectie. Hierbij worden twee soorten criteria gehanteerd: generieke en specifieke. Oftewel welke zijn algemeen toepasbaar en welke zijn meer specifiek voor de verontreinigingssituatie op de locatie.

4.3.2 *Generieke selectiecriteria*

1. Beschikbaarheid en kostprijs

Beschikbaarheid is een redelijk triviaal criterium. Indien een bedrijf echter zelf een surfactant beschikbaar heeft kan dit een groot voordeel zijn. Kostprijs is iets moeilijker. Dat kan van het volume afhangen, waarin die wordt afgenomen en aan schommelingen onderhevig zijn. Daarnaast kan een dure, maar zeer effectieve en terugwinbare surfactant kosteneffectief zijn. Om toch enig inzicht te krijgen is op basis van praktijkervaring van AKZO uitgegaan van een maximale prijs van 10 €/kg actieve surfactant (de vorm kan variëren van 1 kg “waspoeder”, via pure vloeistof tot enkele liters van een “x” procentige oplossing). Hierbij zijn niet alleen de commercieel verkrijgbare surfactants bekeken, maar ook de surfactants die in potentie commercieel beschikbaar komen.

2. Aquatische toxiciteit

De surfactant zal nooit 100% uit de bodem teruggehaald kunnen worden. Het is daarom van belang om te onderzoeken of de surfactant schadelijke gevolgen kan hebben voor het ecosysteem. Voor de meeste surfactants worden standaard testen uitgevoerd om de aquatische toxiciteit te testen. Deze testen zijn een goede indicator of een surfactant potentieel ecotoxisch is.

3. Aërobe afbreekbaarheid

Zoals bij de vorige selectie beschreven is afbreekbaarheid belangrijk. Geen afbraak is niet goed, omdat er dan altijd een restconcentratie in de bodem achterblijft. Te snelle afbraak is niet goed, omdat er dan tijdens de sanering surfactant verloren gaat.

4. Wateroplosbaarheid

De surfactants worden in het grondwater toegepast. Een minimale vereiste is dat een surfactant in de gewenste concentraties in water oplosbaar is. Is dit niet het geval dan kan deze surfactant niet zonder hulpmiddelen, bijvoorbeeld een andere surfactant, eenvoudig toegepast worden. Dit is een nadeel, maar hoeft nog niet meteen uitsluiting te betekenen. Met name verontreinigingen die extreem slecht oplosbaar zijn in water, sterk hydrofoob, kunnen goed in dit soort surfactants oplossen. Om deze verontreiniging in de waterfase te krijgen is soms een combinatie van surfactants de enige oplossing.

5. Oppervlaktespanning en kritische micel concentratie (CMC)

De oppervlaktespanning is één van de belangrijkste parameters bij de toepassing van de surfactants. Een verlaging van de oppervlaktespanning resulteert in een lagere weerstand voor stroming door de bodem. Daardoor kunnen ook de kleinere poriën bereikt worden. De CMC is die concentratie, waarbij voor het eerst micellen optreden (meer over micellen in bijlage A). Vorming van micellen gaat gepaard met een grote toename in de concentratie van de verontreiniging in de waterfase. De CMC en de oppervlaktespanning zijn min of meer aan elkaar gekoppeld. Indien de CMC wordt bereikt, dan daalt de oppervlaktespanning niet of nauwelijks meer. Een lage oppervlaktespanning en lage CMC zijn beide van groot belang om de surfactant (kosten)effectief te kunnen toepassen.

4.3.3 *Specifieke selectiecriteria*

De specifieke criteria zouden ook in het volgende stadium, de laboratoriumexperimenten, kunnen worden onderzocht. Bij dit onderzoek is gekozen om ze in deze fase te onderzoeken. Ten eerste omdat het nog relatief goedkope proeven zijn (het betreft alleen visuele waarnemingen, er worden nog geen analyses uitgevoerd). Ten tweede uit praktische overwegingen, dit gedeelte kon gelijktijdig bij AKZO-NOBEL in Zweden worden uitgevoerd. De overige laboratoriumexperimenten (paragraaf 4.4) worden bij diverse laboratoria uitgevoerd. Bedacht moet worden dat dergelijke pragmatische keuzes in de praktijk nog veel vaker genomen zullen worden. Afwijken van de standaardprocedure is niet erg als er uiteindelijk maar een bruikbaar surfactant wordt geselecteerd (of de terechte "no-go" beslissing wordt genomen).

6. Fasescheiding en neerslagen (cloud point)

Sommige surfactants kunnen een neerslagreactie aangaan met ionen in het grondwater. Daarnaast kan het voorkomen dat de surfactant samen met de verontreiniging een aparte fase vormen. Beide zijn niet wenselijk bij de toepassing. De neerslagreactie niet omdat dit verstoppingen kan veroorzaken en de concentratie surfactant in het grondwater afneemt. De vorming van een aparte fase niet, omdat het niet zeker is dat deze 'nieuwe' fase onttrokken kan worden.

7. Solubilisatie en mobilisatie van de verontreiniging

Om een idee te krijgen over het gedrag van de surfactant op de locatie zijn er kolomproeven met tetrachloorethyleen (PER) en monochloorbenzeen (MCB) uitgevoerd. Het betreft proeven met demiwater en pure PER en MCB. Op basis van deze proeven kan bepaald worden welke surfactant de verontreiniging het beste mobiliseert en solubiliseert.

8. Fasegedrag, type micellen

De grensvlakspanning tussen twee vloeistoffen geeft aan hoe makkelijk deze mengen/ in elkaar oplossen. Hoe lager de grensvlakspanning des te beter lossen de stoffen in elkaar op. Surfactants verlagen de grensvlakspanning tussen water en de verontreiniging. De minimale grens-

vlakspanning wordt bereikt als er een zogenaamde driefase emulsie wordt gevormd. Deze driefase emulsie wordt over het algemeen pas bereikt bij concentraties van de surfactant in water van meer dan 20 gram/liter (2 massa%). Voor de toepassing bij bodemsanering is dit alleen kosteneffectief als de surfactant grotendeels kan worden teruggewonnen.

Waarom is dit dan toch belangrijk voor toepassing bij bodemsanering? Ten eerste moet bij micro-emulsies gedacht worden aan DNAPL-druppels in het onttrokken water wat resulteert in een nog veel grotere vrachtverwijdering per kubieke meter onttrokken water. Ten tweede kunnen volgens de literatuur deze micro-emulsies ook al ontstaan bij veel lagere concentraties surfactant in water, indien de juiste combinatie van surfactants wordt toegepast. Het vinden van deze combinaties is geen onderdeel van dit onderzoek geweest, maar voor de volledigheid wordt het wel genoemd.

9. Zuiveren van grondwater

Het onttrokken grondwater bevat naast de verontreiniging ook een surfactant. Door het gebruik van de surfactant zijn de concentraties hoger dan normaal in de zuivering, dit kan een probleem zijn voor bepaalde typen zuiveringen. Daarnaast is er ook nog surfactant aanwezig. Deze kan ook problemen veroorzaken in de zuivering. Te denken valt aan het minder effectief werken van koolfilters. Maar het belangrijkste is eigenlijk dat de zuivering zo ingericht dient te worden dat de surfactant gedeeltelijk teruggewonnen kan worden. In dit project is gekozen voor de MPPE zuivering, omdat de effectiviteit daarvan vooraf als meest positief werd beoordeeld. Onderzoek naar verschillende zuiveringssystemen vormde géén onderdeel van deze studie.

De elf gekozen surfactants worden op basis van deze criteria gewaardeerd. De surfactant kan positief (+), neutraal (+/-) of negatief (-) scoren op elk van de criteria. Een surfactant valt af indien die op meerdere criteria negatief scoort. De score is opgenomen in tabel 3. De drie AG surfactants scoren relatief goed. Omdat ze alle drie eenzelfde structuur en gedrag vertonen is er voor gekozen vanuit kostenopgumpunt om maar met één van de drie verder te gaan.

Tabel 3. Scoringstabel individuele surfactants.

Surfactant	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Go/stop
AG6202	+	+	+	+	-	?	-	+	+	Stop
AG6206	+	+	+	+	?	?	?	?	?	Stop
AG6210	+	+/-	+	+	+	?	+/-	+	+	Go
Sarcosyl NL-30	-	?	+	+/-	?	-	-	?	-	Stop
Lankropol KO	+	?	?	+/-	?	?	?	?	?	Stop
Lankropol KO2	+	?	?	+/-	-	?	-	+	-	Go
Berol 9969	+	+	+	+	+	?	+/-	?	-	Go
SI 666	+	?	+	+	+/-	?	+/-	+	+	Stop
GT 2624	+	+	+	+/-	+/-	?	-	+	+	Go
OMA-4	+	+/-	+	+/-	+	-	-	?	-	Go
CMA-2	+	+/-	+	+/-	?	?	?	?	?	Stop

(1) Beschikbaarheid en kostprijs, (2) Aquatische toxiciteit, (3) Aërobe afbreekbaarheid, (4) Wateroplosbaarheid, (5) Oppervlaktespanning en kritische micel concentratie (CMC), (6) Fasescheiding en neerslagen (cloud point), (7) Solubilisatie en mobilisatie van de verontreiniging, (8) Fasegedrag, (9) Zuiveren van grondwater

4.4 Selectie op basis van laboratoriumexperimenten

4.4.1 Doelstelling experimenten

Laboratoriumexperimenten zijn de volgende stap in de selectie van een surfactant. De resultaten van deze experimenten zijn vooral locatie specifiek. De opzet van de experimenten is dat niet. Er

zijn vier soorten experimenten uitgevoerd om tot de uiteindelijk selectie voor de veldproef te komen:

1. solubilisatie en mobilisatie experimenten om het effect van de surfactant op de wateroplosbaarheid uit te zoeken en de mobilisatie;
2. anaërobe afbraakproeven om het effect van de surfactant op de afbraak van de verontreiniging in te schatten en om de afbraak van de surfactant zelf te meten;
3. sorptie experimenten, hoeveel surfactant blijft aan de bodem 'plakken';
4. doorlatendheid experimenten, kan de surfactant makkelijk door de bodem gepompt worden.

4.4.2 *Solubilisatie en mobilisatie*

Solubilisatie (oplossen) en mobilisatie zijn de twee mechanismen die voor verwijdering van de verontreiniging zorgen. Om surfactants onderling goed te kunnen vergelijken zijn er twee mogelijkheden om deze experimenten uit te voeren. Dat is met gelijke concentraties aan actieve stoffen of met gelijke CMC (kritische micel concentratie). Hier is gekozen om bij gelijke CMC te meten.

Het voordeel hiervan is dat er gemeten wordt in hetzelfde chemisch/fysisch gebied van de surfactants. Verschillen in de metingen wijzen daarom direct op verschillen in de toepasbaarheid van een surfactant. Wordt er niet bij dezelfde CMC gemeten dan kan het zijn dat een concentratiereeks van de ene surfactant volledig onder de CMC ligt en de andere er geheel boven.

Om inzicht te krijgen in mobilisatie en solubilisatie zijn de volgende parameters gemeten:

1. viscositeit van water en DNAPL;
2. dichtheid van water en DNAPL;
3. grensvlakspanning water/DNAPL;
4. oppervlaktespanning water en DNAPL;
5. concentratie surfactant in water en DNAPL;
6. concentratie DNAPL in water.

Viscositeit en dichtheid zijn belangrijke parameters om het stromingsgedrag in de bodem te kunnen voorspellen. Toename van de dichtheid en viscositeit worden over het algemeen als negatief beschouwd. Grensvlakspanning en oppervlaktespanning zijn parameters die invloed hebben op de mobiliteit van de verontreiniging in de bodem. Hoe lager de grens- en oppervlaktespanning des te beter. De concentraties surfactant in water en DNAPL zeggen iets over het fasegedrag van de surfactant bij de betreffende verontreiniging. Hoge concentraties surfactant in de DNAPL wijzen erop dat de surfactant beter werkt om water in DNAPL op te lossen dan DNAPL in water. Tenslotte, de concentratie DNAPL in water is de indicator voor solubilisatie, hoe groter hoe beter.

Analyse van surfactants

Bedacht moet worden dat veel van deze bepalingen, anders dan wat de milieuadviseur gewend is, niet gestandaardiseerd zijn. Er bestaan verschillende methoden die elk hun voor en nadelen hebben, maar in feite allemaal even goed zijn. De keuze van het laboratorium bepaalt de gebruikte methodiek.

Hoewel dit schijnbaar een nadeel is voor de toepassing van surfactant kunnen we stellen dat ook hierbij de methode niet afwijkt van andere in-situ gereedschappen in de toolbox. Ook afbraaktesten, bepalingmethoden voor chemische oxidatie, de inschatting van natuurlijke afbraak zijn niet standaard, terwijl geaccepteerde methoden, zoals de minerale olie bepaling nauwelijks betrouwbare data opleveren voor de saneringspotentie. Moraal van dit verhaal: bedenk dat men zowel wat saneringsconcept als analysemethodiek betreft te maken heeft met niet standaard methoden. Extra kennis en ervaring zijn vereist voor een goede toepassing.

Op basis van de resultaten van deze metingen zijn de vijf surfactants in volgorde van toepasbaarheid gezet. Dat wil zeggen nummer 1 is de meest effectieve surfactant en nummer 5 de minst effectieve. Om tot een indeling te komen zijn de 6 verschillende metingen gebruikt. Niet alle parameters zijn even belangrijk. De concentratie en de oppervlaktespanning van water zijn de belangrijkste. Om tot een score te komen zijn de volgende waarderingen meegenomen:

- Viscositeit en dichtheid bij 5 CMC
 - o geen verschil = +1,
 - o kleiner = +2,
 - o >10% groter = -1

- Grensvlakspanning bij 1 CMC
 - o >30 mN/m = 0,
 - o <30 mN/m = +1,
 - o <20 mN/m = +2,
 - o <10 mN/m = +3

- Oppervlaktespanning bij 1 CMC
 - o <30 mN/m = +1,
 - o <20 mN/m = +2,
 - o <10 mN/m = +3

- Surfactant in water en DNAPL bij 1CMC
 - o $C_{sw}/C_{sDNAPL} \leq 0.5$ = -1,
 - o $C_{sw}/C_{sDNAPL} \leq 0.1$ = 0,
 - o $C_{sw}/C_{sDNAPL} \geq 0.1$ = 1

- DNAPL in water bij 5 CMC
 - o $\leq 1 \cdot S_{DNAPL}$ = -2,
 - o $\leq 2 \cdot S_{DNAPL}$ = 0,
 - o $\leq 5 \cdot S_{DNAPL}$ = 1,
 - o $\leq 10 \cdot S_{DNAPL}$ = 2,
 - o $\geq 10 \cdot S_{DNAPL}$ = 3

Indien deze waardering gehanteerd wordt, blijkt dat voor zowel PER als MCB de surfactants GT2624 en OMA-4 slecht scoren. Met name op de twee belangrijkste parameters, de grensvlakspanning en de concentratie van de DNAPL in water scoren deze twee slecht. Op basis van deze resultaten worden GT2624 en OMA-4 uitgesloten voor de veldexperimenten (zie ook de tabellen 4 en 5).

Tabel 4. Scoretabel surfactants met PER als DNAPL.

Surfactant	Viscositeit	Dichtheid	Grensvlakspanning	Oppervlaktespanning	C_{sw}/C_{sDNAPL}	C_{DNAPL}	Score
AG6210	1	1	3	0	1	2	8
Lankropol KO2	1	1	3	1	0	3	9
Berol 9969	1	1	3	0	0	3	8
GT 2624	1	1	2	0	-1	0	3
OMA-4	1	1	1	0	-1	2	4

Tabel 5. Scoretabel surfactants met MCB als DNAPL.

Surfactant	Viscositeit	Dichtheid	Grensvlakspanning	Oppervlakte-spanning	C_{sw}/C_{sDNAPL}	C_{DNAPL}	Score
AG6210	1	1	3	0	0	2	7
Lankropol KO2	1	1	3	1	0	3	9
Berol 9969	1	1	3	0	-1	3	7
GT 2624	1	1	2	0	-1	0	3
OMA-4	1	1	1	0	-1	2	4

Viscositeit en dichtheid verschillen, zoals ook verwacht, nauwelijks van die van water. De selectiecriteria blijven echter van belang. Bij eventuele toekomstige testen kan een afwijking van de nu gevonden waarden de effectiviteit sterk beïnvloeden!

4.4.3 Anaërobe afbraaktesten

De anaërobe afbraaktesten hebben twee doelen. Aantonen of anaërobe afbraak van de surfactant optreedt en of de anaërobe afbraak van PER wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de surfactant. Het tweede doel is met name voor deze locatie van belang, omdat er al een vrij actief biologisch systeem aanwezig is. Uit de testen blijkt dat AG6210, GT2624 en OMA-4 de afbraak niet nadelig beïnvloeden. Volgens deze testen vallen Lankropol KO2 en Berol 9969 af.

De afbraak van de surfactants is ook gemeten. Na de veldexperimenten is echter gebleken dat de concentratiemetingen van de surfactant voor de afbraak niet betrouwbaar zijn. Er kan daarom geen uitspraak worden gedaan over de afbraak van de surfactants. Een uitgebreidere beschrijving van deze testen is opgenomen in bijlage B. De resultaten van dit onderzoek worden nauwelijks beïnvloed door het gemis aan afbreekbaarheidsgegevens. Wel moet bedacht worden dat betrouwbare afbraakdata essentieel zijn om de totale hoeveelheid te gebruiken surfactants in te schatten voor een eventuele full-scale toepassing.

4.4.4 Sorptietesten

De sorptie testen zijn uitgevoerd om de invloed van sorptie op de surfactantconcentratie in water te meten. Hierdoor kan min of meer het verlies aan surfactant in de bodem worden geschat. Een groot verlies door sorptie zorgt niet alleen voor extra gebruik van surfactants, maar kan ook tot verstoppingen leiden. Bij deze testen is de concentratie surfactant op dezelfde manier gemeten als bij de afbraaktesten. Dit betekent dat de resultaten uit de sorptietesten niet meer kunnen worden genomen. Voor de sorptietesten geldt een vergelijkbare redenering als bij de afbraaktesten. De korte termijn resultaten worden niet beïnvloed. Wel zijn aanvullende experimenten nodig om de totale hoeveelheid surfactants te bepalen voor een eventuele full-scale toepassing.

4.4.5 Doorlatendheidstesten

De doorlatendheidstesten hebben twee doelen: verandert de doorlatendheid van de bodem voor water door het gebruik van surfactants en kan de slecht doorlatende kleilaag door het surfactant / DNAPL-mengsel doordrongen worden. Het eerste punt is iets dat voor alle locaties onderzocht moet worden. Als de doorlatendheid sterk afneemt, bestaat er een kans dat er voorkeursstroming optreedt. In het ergste geval kan het surfactant/watermengsel niet meer onttrokken worden.

Het tweede punt is locatiespecifiek. Op deze locatie is er onder de verontreiniging een afsluitende kleilaag aanwezig. Onder deze kleilaag is geen verontreiniging aangetroffen. Als gevolg van de veldproef of een sanering mag hieronder ook geen verontreiniging komen. Aangezien surfactants de verontreiniging mobieler maken, is het van belang om te weten of de DNAPL in die "mobielere vorm" wel in deze kleilaag kunnen doordringen. Als dat zo is kan surfactantsanering mogelijk leiden tot verontreiniging van deze laag en mogelijk zelfs van de onder deze laag gelegen bodem. De resultaten van de testen zijn opgenomen in tabel 6.

Uit de laboratoriumtesten volgt:

- de horizontale doorlatendheid is vijf tot tien keer groter dan de verticale;
- de doorlatendheid bij gebruik van surfactant is 2 tot 8 keer lager;
- de doorlatendheid bij gebruik van Lankropol KO2 neemt veel sterker af dan bij de andere surfactants, Lankropol KO2 wordt daarom uitgesloten voor de veldtest.

Tabel 6. Resultaten doorlatendheidstesten.

Surfactant	Verticale doorlatendheid m/s]		Afname	Horizontale doorlatendheid [m/s]		Afname (%)
	Water	Surfactant		Water	Surfactant	
Berol 9969	3.5E-10	1.9E-10	183%	4.9E-9	1.9E-9	256%
OMA 4	1.4E-07	6.7E-08	216%	2.3E-6	1.4E-6	164%
Lankropol KO2	1.9E-09	2.1E-10	882%	8.6E-9	1.4 ^E -9	614%
GT2624	6.6E-09	2.1E-09	322%	5.2E-8	1.8 ^E -8	289%
AG 6210	8.8E-10	3.3E-10	267%	9.0E-9	4.2 ^E -9	214%

De vier laboratoriumtesten zijn uitgevoerd om tot een selectie van een surfactant te komen voor de veldproeven (push-pull test). De testen zijn uitgevoerd voor de vijf surfactants die gekozen zijn op basis van de voorgaande selectieprocedure. Uit de solubilisatie- en mobilisatietesten blijkt dat de surfactant typen GT2624 en OMA-4 niet voldoen. Vervolgens blijkt uit de afbraakexperimenten dat Lankropol KO2 en Berol 9969 niet voldoen. Lankropol valt ook af op basis van de doorlatendheidstesten. Alleen AG6210 komt positief uit de testen voor zowel de MCB-als de PER-verontreiniging. Dit betekent dat de veldproeven met deze surfactant worden uitgevoerd.

4.5 Evaluatie en voorstel selectieprocedure

De voorgaande paragrafen beschrijven hoe uit alle op de wereldmarkt beschikbare surfactants een surfactant gekozen kan worden voor veldproeven. Een deel van de selectieprocedure is generiek, een ander deel is specifiek. De gehele selectieprocedure is zo opgezet dat er een goed toepasbare surfactant gekozen wordt en dat is niet persé de best beschikbare. Door deze opzet kunnen er surfactants afvallen die geschikt zijn.

Hiervoor is gekozen, omdat onderzoek naar de best beschikbare te kostbaar is. Dit, omdat tot ver in de selectieprocedure dan vele surfactants moeten worden meegenomen. Voor zeer specifieke toepassingen kan dit de moeite waard zijn, maar bij bodemsanering zal voor iedere locatie en verontreiniging deze procedure opnieuw gevolgd moeten worden. Investerings in verder onderzoek kunnen daarom niet terugverdiend worden bij toekomstige projecten.

De eerste selectie, zoals beschreven in paragraaf 4.2, op basis van eigenschappen van een bepaald type of familie surfactant kan voor iedere willekeurige locatie over worden genomen. Er kan meteen worden overgegaan naar de selectie van een aantal representatieve surfactants uit de overgebleven families. De generieke criteria voor de volgende selectie zijn gegevens van surfactants die bij de meeste leveranciers bekend zijn. De eerste stap is dan ook om bij verschillende leveranciers te vragen welke surfactants ze in huis hebben die aan deze selectiecriteria voldoen.

Uit deze surfactants worden vervolgens degene geselecteerd die het beste voldoen aan de specifieke selectiecriteria. Deze criteria houden al rekening met de verontreiniging, de locatie en met het type zuivering dat kan worden ingezet. Na deze stap worden er laboratoriumtesten uitgevoerd. Bij de laboratoriumtesten zijn de mobilisatie-en solubilisatie testen het belangrijkste. Een surfactant kan alleen kosteneffectief worden toegepast indien de sanering versneld kan worden.

Dat betekent bij surfactants vooral het vergroten van de oplosbaarheid en het mobieler maken van de verontreiniging.

In tegenstelling tot dit onderzoek wordt daarom aanbevolen om eerst mobilisatie-en solubilisatietesten uit te voeren. De surfactants die op dit onderdeel goed scoren zijn de moeite waard om verder te onderzoeken. In dit onderzoek worden dan de sorptie-en afbraaktesten uitgevoerd. Uit dit onderzoek is gebleken dat de doorlatendheid in het veld in het geheel niet overeenkomt met de laboratoriumtesten. Alleen indien er onderzocht moet worden of de surfactant een slecht doorlatende laag kan penetreren hebben laboratoriumtesten zin. De overige doorlatendheidstesten kunnen beter tijdens de veldproeven worden uitgevoerd.

Op basis van het bovenstaande wordt de volgende aangepaste selectieprocedure voor surfactants voorgesteld:

1. nagaan bij leveranciers/producenten welke surfactants in hun assortiment aan de generieke selectiecriteria voldoen;
2. surfactants toetsen aan specifieke selectiecriteria;
3. mobilisatie-en solubilisatie-experimenten uitvoeren met overgebleven surfactants;
4. testen van sorptie en afbraak met surfactants die goed uit de mobilisatie-en solubilisatietesten komen;
5. veldtesten met 1 of meerdere surfactants die overgebleven zijn.

HOOFDSTUK 5

VELDPROEVEN

5.1 Inleiding

Veldproeven zijn de volgende stap in de toepassing van SEAR op een locatie. Nadat één of meerdere surfactants geselecteerd zijn, moeten deze in het veld nog getest worden om locatie-specifieke invloeden te meten. De veldexperimenten bestaan uit zogenaamde Push-Pull testen. In dit onderzoek is ervoor gekozen voor om eerst water te onttrekken, te mengen met surfactant en tracer, te infiltreren (push) en daarna weer te onttrekken (pull). Na afloop van de experimenten bleek dit niet de meest optimale opzet te zijn.

In de resultaten van de push-pull test zijn alle processen, die zich in de bodem voordoen zoals convectief en dispersief transport, precipitatie, sorptie en afbraak verdisconteert, terwijl de rand-effecten, zoals die bij laboratoriumexperimenten optreden, worden geminimaliseerd. De Push-Pull test lijkt daarmee zeer bruikbaar bij de afweging van SEAR als saneringsvariant en voor de dimensionering van de full-scale SEAR-toepassing.

5.2 Doel

De veldproeven dienen om de werking van SEAR in een daadwerkelijke praktijksituatie te testen. Bij de toepassing van een surfactant treedt zowel mobilisatie en solubilisatie (zie ook bijlage A) op. Verticale mobilisatie kan als nadeel hebben dat DNAPL-verontreinigingen zich verticaal verspreiden. Uit de veldproef blijkt of dit daadwerkelijk optreedt. Daarnaast kunnen de resultaten gebruikt worden om een full-scale SEAR-toepassing op de locatie te dimensioneren en de kosten van deze saneringsvariant in te schatten.

5.3 Theoretische achtergrond

5.3.1 *Mobilisatie en solubilisatie*

Mobilisatie en solubilisatie zijn de twee mechanismen waarop het gebruik van surfactants gebaseerd is. Ze treden altijd naast elkaar op. Afhankelijk van de concentratie surfactant en het gedrag van de verontreiniging kan één van de twee mechanismen dominant zijn. Vaak wordt er van uitgegaan dat bij concentraties onder de CMC er vooral mobilisatie optreedt.

Het gewenste effect van beide mechanismen is een hogere 'concentratie' verontreiniging in het onttrokken water. Voor de verwijdering van de verontreiniging lijkt het onbelangrijk of het mechanisme mobilisatie, solubilisatie of een combinatie daarvan is. Bij DNAPL-verontreinigingen kan dit wel een rol spelen. Door mobilisatie kan de verontreiniging zich naast horizontaal (o.i.v. grondwaterstroming) ook verticaal verplaatsen (o.i.v. dichtheidstroming). De verticale verplaatsing kan leiden tot een vergroting van het verontreinigde volume bodem en dat kan nooit de bedoeling zijn van een sanering.

Onderscheid maken tussen solubilisatie, horizontale en verticale mobilisatie is daarom van belang. Om inzicht te krijgen in de mechanismen wordt eerst naar het effect van de surfactant gekeken. Dit effect is te meten in de monitorfilters door de 'concentratie' surfactant en DNAPL te volgen.

Uit het verschil in de concentratieprofielen tijdens de eerste pull (zonder surfactant), de push (met surfactant) en de tweede pull (met surfactant) kan dan geconcludeerd worden of mobilisatie of solubilisatie de belangrijkste rol speelt.

De twee volgende hypothesen worden daarvoor opgesteld en getoetst:

Hypothese 1: mobilisatie speelt de belangrijkste rol

Tijdens de push wordt de verontreiniging gemobiliseerd. Er wordt pure verontreiniging (PER/MCB) met het grondwater meegenomen. Daardoor neemt de concentratie verontreiniging in het water toe. Zolang er puur product aanwezig is, kan in principe de concentratie verontreiniging in het water toenemen. Vervolgens wordt er een tijd niets gedaan.

In die tijd kan de pure verontreiniging zich verticaal gaan verplaatsen. Gevolg: tijdens het onttrekken (pull) worden vervolgens lagere concentraties gemeten als tijdens de push. De concentraties tijdens de push zijn hoger dan de oplosbaarheid van de verontreiniging in water. Als de concentraties tijdens de push lager zijn dan de oplosbaarheid mag er namelijk van uit worden gegaan dat het opgeloste verontreiniging betreft en er dus geen sprake is van mobilisatie.

Hypothese 2: solubilisatie speelt de belangrijkste rol

Tijdens de push wordt de verontreiniging gesolubiliseerd. De concentratie verontreiniging neemt toe tijdens de push. Naarmate het surfactantfront verder van het injectiefilter gepushed wordt, neemt de concentratie verontreiniging toe. Tijdens de push ontstaat er een concentratieprofiel met de laagste concentraties bij het injectiefilter en de relatief hoge concentraties aan het front/rand invloedsgebied. Vervolgens wordt er een tijd niets gedaan.

Als gevolg van diffusie kan het concentratieprofiel afvlakken. Concentraties dicht bij injectiefilters nemen iets toe, terwijl de concentraties aan de rand van het invloedsgebied afnemen. Dit is dan ook het te verwachten concentratieprofiel tijdens de pull. Eerst de relatief lage concentraties en vervolgens de relatief hoge concentraties. Tijdens de push en de pull worden concentraties gemeten die kleiner zijn dan de oplosbaarheid van de verontreiniging in water (met surfactant).

5.3.2 Model

Het invloedsgebied van de push-pull is afhankelijk van de hoeveelheid grondwater die tijdens de test onttrokken en geïnfiltreerd wordt. De vorm van het gebied, bol of cilinder hangt af van de bodem en de manier waarop geïnfiltreerd en onttrokken wordt. Het onttrekkings-infiltratiefilter is geplaatst in een zandlaag op een afsluitende kleilaag. De gemeten verticale doorlatendheid van de kleilaag is gering ($8.8E-10$ m/s). De infiltratie kan worden voorgesteld als een zich horizontaal uitbreidende cilinder.

De grondwaterstroming is te verwaarlozen aangezien het hele terrein is omsloten door damwanden en alle bemalingspompen en overige onttrekkingen tijdens het experiment zijn stilgezet. Bij een debiet van 0.12 m³/uur en een filteroppervlak van 0.1 m² wordt de volumestroomdichtheid 1.2 m³/uur.

Bij infiltratie van 400 liter wordt een invloedsgebied van $1,14$ m³ berekend (porositeit van 0.35).

De indringdiepte vanaf het filter kan dan als volgt berekend worden:

$$\Delta R = \frac{\sqrt{\frac{4 * \text{volumeground}}{\pi * L_{\text{filter}}} - D_{\text{filter}}}}{2}$$

Op deze manier wordt een maximale indringdiepte na infiltratie van 400 liter van 82 cm berekend. Hierbij is uitgegaan van volledig homogene en radiale verspreiding. In werkelijkheid zal er altijd een iets andere verdeling optreden. Naast de indringdiepte van het geïnjecteerde water kan ook voor het onttrokken water voorspeld worden van welke afstand van het filter het afkomstig is.

Om de concentraties surfactant, tracer en verontreiniging te voorspellen, wordt uitgegaan van een constante concentratie verontreiniging op de locatie tijdens het experiment. Verwacht wordt dan dat tijdens de pull aanvankelijk een lagere concentratie MCB wordt gemeten (MCB is immers opgelost en of gemobiliseerd) en een constante concentratie surfactant (concentratie surfactant is constant tijdens de injectie).

Daarnaast zullen de concentraties MCB, surfactant en tracer op enige afstand van het injectiefilter geleidelijk afnemen door dispersie en diffusie in plaats van abrupt, zoals het eenvoudige hydrologische model veronderstelt. Deze gedachtegang wordt schematisch weergegeven in figuur 8. De verwachte concentratieprofielen (dwarsdoorsneden over het injectiefilter) van DNAPL, tracer en surfactant zijn weergegeven. Benadrukt wordt dat het een schets betreft om het verwachtingspatroon te visualiseren; er zijn geen modelberekeningen uitgevoerd ten behoeve van de constructie van deze figuur. Naast deze concentratieprofielen is de schematische indringdiepte te zien in figuur 8.

Linksboven het verwachte invloedsgebied. Op de x-as de afstand vanaf het filter en op de y-as het onttrokken volume grondwater. Zoals uit de figuur blijkt, moet er steeds relatief meer water worden onttrokken om het invloedsgebied te vergroten. Dit komt, omdat per centimeter dat het invloedsgebied toeneemt het volume van het invloedsgebied kwadratisch toeneemt.

Rechtsboven het te verwachten concentratieprofiel van de tracer tijdens de pull. Op de x-as weer de afstand tot het filter en op de y-as de te verwachten concentratie tracer. De concentratie in het filter zal gelijk zijn aan de geïnjecteerde concentratie. Na het injecteren wordt enkele dagen gewacht voordat er weer onttrokken wordt. In deze periode, maar ook al tijdens de injectie, zal er dispersie en verdunning van de tracer plaatsvinden. Hoe verder van het filter, hoe groter de invloed van dispersie en verdunning. Ook hier geldt dat met de toename van de afstand tot het filter het volume en daarmee de verdunning toeneemt.

Beneden de verwachte concentratieprofielen voor de surfactant (links) en de DNAPL (rechts) tijdens de pull. Voor beide geldt wederom op de x-as de afstand tot het injectiefilter en op de y-as de concentratie. De verontreiniging zal rondom het filter afnemen als gevolg van het spoelen met surfactants. Op een bepaalde afstand van het filter is de verontreiniging nog niet weggeduwd. Daar zal ophoping van verontreiniging plaatsvinden. Ophoping van verontreiniging, omdat de al aanwezige verontreiniging wordt verrijkt met door de surfactant aangevoerde verontreiniging. De surfactant zal zich min of meer hetzelfde gedragen als de tracer.

Waarschijnlijk neemt de concentratie surfactant iets sneller af als gevolg van sorptie en/of afbraak.

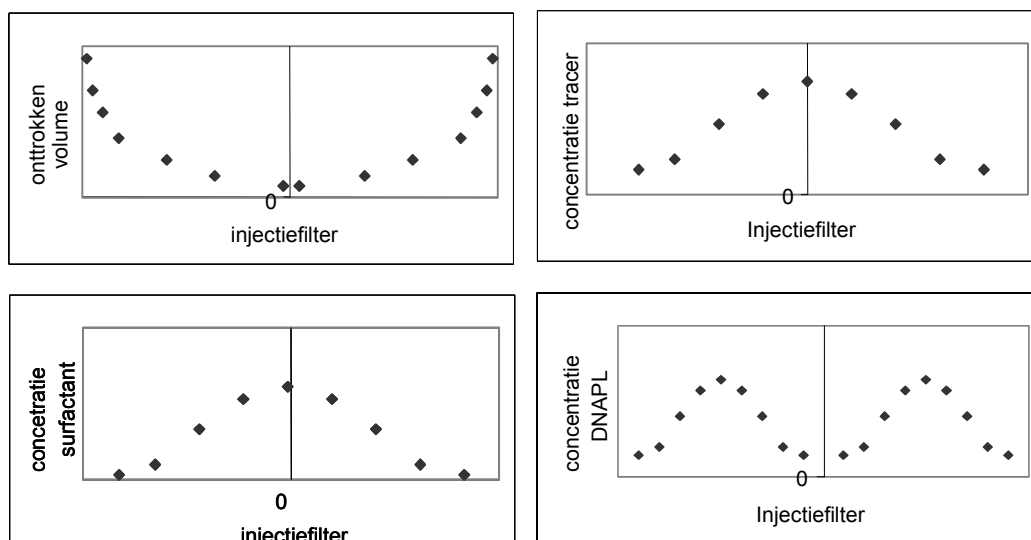


Fig. 8. Schematische weergave concentratieprofielen.

5.4 Experimenteel (opzet push-pull)

De veldexperimenten bestaan uit zogenaamde Push-Pull testen. Bij een push-pull test wordt eerst water geïnfiltrerd (push) en daarna weer onttrokken (pull). Bij het uitvoeren van de push-pull test moet rekening worden gehouden met:

1. grondwaterstroming, wordt hetzelfde water onttrokken als er geïnfiltrerd is;
2. het invloedsgebied, op welke punten worden monitoringsfilters geplaatst;
3. de tijdsduur, hoe lang moet de surfactant in de bodem blijven om te kunnen werken en kan er significante afbraak optreden tijdens de test.

Voor de toepassing bij dit onderzoek is gekozen om de push-pull test uit te breiden met een extra pull. Dus eigenlijk om een pull-push-pull test uit te voeren. Er kan dan gewerkt worden met locatiewater, waardoor de proef meer lijkt op de werkelijke omstandigheden tijdens een sanering. Een schematische weergave van de pull-push-pull is weergegeven in figuur 9. Tijdens de eerste pull wordt grondwater onttrokken. Dit grondwater wordt gedeeltelijk opgevangen in een voorraad-tank. De tank wordt anaëroob gehouden door middel van stikstofgas om: aërobe afbraakprocessen in de voorraadtank te voorkomen, het onttrokken grondwater anaëroob te houden en om geen zuurstof in de bodem te brengen tijdens de pull. Dit kan namelijk weer aërobe afbraakprocessen in de bodem tot gevolg hebben.

Tijdens de eerste pull wordt het onttrokken grondwater enkele malen bemonsterd. Het grondwater wordt geanalyseerd op VOCl, zodat er een beeld ontstaat van de verontreinigingssituatie in het grondwater en de natuurlijke spreiding van de verontreiniging. Deze metingen worden als de nulwaarden beschouwd.

Het onttrokken grondwater wordt gemengd met tracer (NaBr) en surfactant. Dit mengsel wordt tijdens de injectie (push) bemonsterd en geanalyseerd. Dit levert de nulwaarde van surfactantconcentratie, tracer en verontreiniging. Het debiet tijdens de push (en pull) moet laag genoeg zijn, zodat er sprake is van horizontale stroming van en naar het filter.

Alleen op die manier kan een eenvoudige inschatting van het invloedsgebied worden gemaakt en kan het proces worden gemonitord.

Monitoren van de push vindt plaats in filters die binnen het te verwachten invloedsgebied staan. Dit lijkt triviaal, maar gezien de beperkte debieten die gebruikt worden tijdens een push-pull test

moeten hiervoor vaak aparte filters worden geplaatst. Bij het invloedsgebied van een push-pull test moet eerder gedacht worden aan decimeters dan aan meters. Dit gebied kan natuurlijk groter worden naarmate er een groter volume wordt onttrokken en geïnjecteerd. Nadeel van een groter gebied is dat de proef minder gecontroleerd kan plaatsvinden (grotere voorkeursstroombanen, verschillen in gehalte verontreiniging).

Vervolgens wordt na een bepaalde tijd het water onttrokken, de tweede pull. Tijdens de pull wordt het onttrokken grondwater weer bemonsterd en geanalyseerd op concentratie surfactant, tracer en verontreiniging. Vergelijken van de resultaten tijdens de eerste pull (nulmeting verontreiniging), de push en de tweede pull geeft inzicht in de effectiviteit van de surfactant.

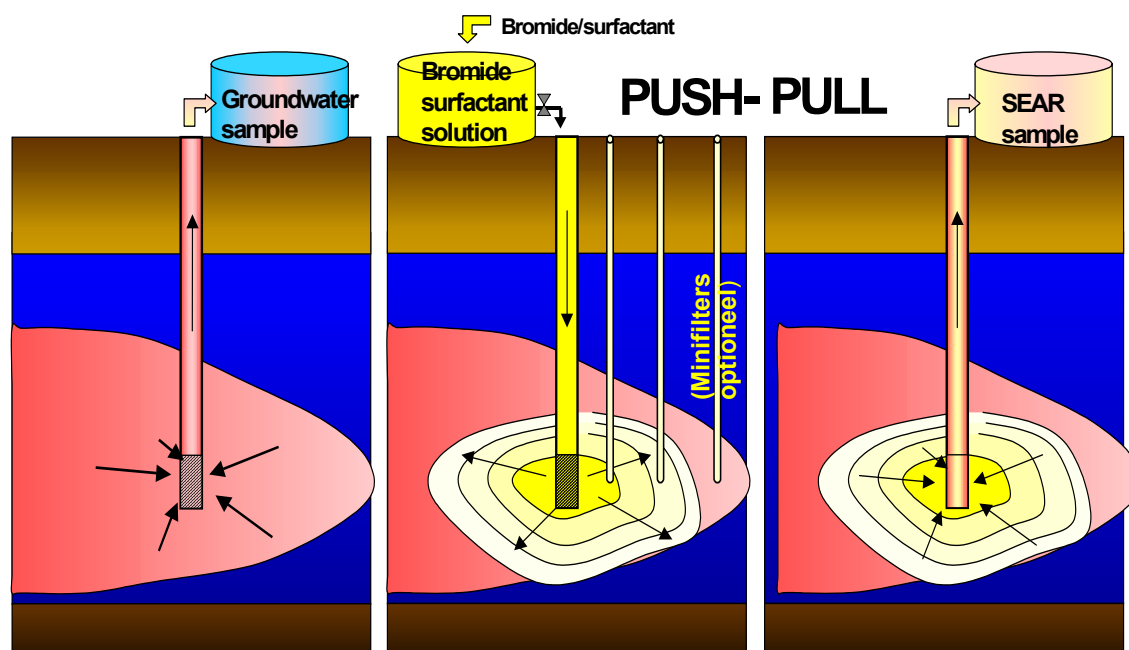


Fig. 9. Schematische weergave van pull-push test.

5.5 Resultaten

De veldproeven zijn gemonitord door zowel tijdens het onttrekken (2 maal) als tijdens het infiltreren de concentraties te meten van de te volgen stoffen. Tijdens de eerste onttrekking, verzamelen van grondwater, is dat de concentratie verontreiniging. Bij de infiltratie (push) is dat de concentratie verontreiniging, tracer en surfactant. Bij de tweede onttrekking (pull) wordt de concentratie van surfactant, tracer en verontreiniging gemeten.

Bij de pull is zowel door AKZO als door Solvay de concentratie surfactant gemeten. Uit deze metingen is gebleken dat er grote verschillen zijn tussen de concentratiemetingen van Solvay en AKZO. Nadere bestudering levert op dat de concentratiemetingen van Solvay niet betrouwbaar genoeg zijn om te gebruiken. Hierdoor vervallen de concentratiemetingen surfactant, uitgevoerd door Solvay, tijdens de push. De AKZO-analyses zijn samengevat in tabel 7 en tabel 8 voor respectievelijk de locatie met MCB-verontreiniging en de locatie met PER-verontreiniging.

Op basis van de toegevoegde hoeveelheden natriumbromide wordt in de MCB-voorraadtank 776 mg/l bromide verwacht en in de voorraadtank van PER 815 mg/l bromide. De gemeten concentratie bromide in de MCB-tank is bij aanvang 25% hoger en op het einde 25% lager dan de berekende hoeveelheid. De gemeten concentratie bromide in de PER-tank komt bij aanvang goed overeen met de berekende. Na afloop van de infiltratie is de concentratie bijna de helft van de te

verwachten concentratie. Het lijkt erop dat met name in de MCB-tank de tracer niet goed gemengd is met het water. Mogelijk is voor de surfactant eenzelfde slechte menging te verwachten.

De concentraties MCB ($0,7 \pm 0,3$ mg/l) en PER ($0,85 \pm 0,25$ mg/l) in het grondwater zijn tijdens de eerste pull niet constant, maar wel van dezelfde orde grootte. Voor de verschillende stoffen kan een gemiddelde nulwaarde en standaarddeviatie worden berekend. Deze worden gebruikt om te bepalen of de concentraties tijdens de tweede pull significant hoger liggen.

Tabel 7. Monitorresultaten MCB-locatie in infiltratie-/onttrekkingsfilter.

Volume	pull 1*	push		pull 2		
Liters	MCB (mg/l)	MCB (mg/l)	TRACER (μ g/l)	MCB (mg/l)	TRACER (μ g/l)	Surfactant (mg/l)
0		1,34				
10				1,67	470	590
25				1,93	440	530
67				1,85	370	480
110				2,15	310	360
160				2,05	290	220
217				2,86	240	150
318				3,04	190	90
400	0,39	0,74	510			
519				4,16	140	20
771				5,58	120	6
800	1,02					
1023				5,85	100	
1282				6,92	50	
1633					26	

*'natuurlijke' spreiding in concentratie

Tabel 8. Monitorresultaten PER-locatie in infiltratie-/onttrekkingsfilter.

Volume	pull 1*	Push		pull 2		
Liters	PER (mg/l)	PER (mg/l)	TRACER (μ g/l)	PER (mg/l)	TRACER (mg/l)	Surfactant (mg/l)
0		1,57				
10				0,04	600	1130
25				0,16	570	1940
50				0,26	460	1660
100				0,39	320	1490
150				0,25	200	900
200				0,2	160	450
300				0,97	110	330
400	0,62	1,14	460			
500				1,84	62	220
750				2,29	56	180
800	1,11					

*'natuurlijke' spreiding in concentratie

Op beide locaties is een monitorfilter geplaatst op 40 cm afstand van het onttrekkingsfilter. Daarnaast is op beide locaties een tweede monitorfilter op enige afstand geplaatst. Op de MCB-locatie op 120 cm afstand van het onttrekkings-/infiltratiefilter en op de PER-locatie op 80 cm afstand.

Eén week na de infiltratie is het grondwater op beide locaties weer onttrokken (pull) met een debiet van 0.12 m³/uur. Op de MCB-locaties is 1600 liter onttrokken die een aantal keer wordt bemonsterd. De monsters worden geanalyseerd op MCB, surfactant en tracer (bromide). De analyseresultaten staan samengevat in tabel 7.

Zowel vóór als na de push-pull test is de doorlatendheid gemeten op beide locaties. Uit deze metingen blijkt dat de doorlatendheid niet veranderd is als gevolg van het gebruik van surfactants (zie tabel 9).

Tabel 9. Doorlatendheid K [m/s].

Locatie	Voor	Na
MCB	1.83 10 ⁻³	1.67 10 ⁻³
PER	1.18 10 ⁻³	1.14 10 ⁻³

5.6 Discussie van de resultaten

5.6.1 Laboratoriumtesten versus veldtesten

Op beide locaties worden de volgende invloeden van de surfactant onderzocht:

1. mobiliserende en/of solubiliserende werking;
2. sorptie en/of afbraak van surfactant;
3. doorlatendheid bodem.

Deze invloeden zijn eerder al in laboratoriumtesten gemeten en zijn beschreven in hoofdstuk 4. In tabel 10 staan de resultaten voor AG6210 samengevat. De resultaten voor de afbraak- en sorptietesten zijn komen te vervallen vanwege de eerder genoemde problemen met de analyse van surfactants bij deze proeven (zie paragraaf 4.4.3 en 4.4.4).

Tabel 10. Samenvatting resultaten laboratoriumexperimenten.

DNAPL	Solubiliserende Werking bij toegepaste CMC ¹	Afname doorlatendheid bij 1 CMC
MCB	8	214%
PER	8	214%

¹ factor gemeten concentratie gedeeld door de oplosbaarheid in water van DNAPL bij surfactantconcentratie gebruikt in laboratoriumtesten, bij MCB was dit 2 CMC, bij PER was dit 10 CMC

De resultaten van de veldexperimenten worden vergeleken met deze resultaten. Verschillen en overeenkomsten tussen de laboratorium- en veldexperimenten maken duidelijk of de laboratoriumexperimenten een voorspellende waarde hebben. De parameters kunnen elkaar onderling beïnvloeden. Bijvoorbeeld: als er sorptie optreedt, leidt dit tot lagere concentraties in de waterfase tijdens het monitoren, hetzelfde geldt voor afbraak.

5.7 Doorlatendheid

De doorlatendheid is op beide locaties zowel voor als na het push-pull experiment en in het laboratorium gemeten. Vergelijking van de resultaten laat zien dat tijdens de laboratoriumtesten doorlatendheden gemeten zijn die een factor 10^6 lager liggen dan die in het veld zijn gemeten. De monsters in de laboratoriumtesten voor deze surfactant zijn omschreven als siltige klei. De filters voor de push-pull test staan zowel op de MCB-locatie als op de PER-locatie in een matig siltige zandlaag. Dat verklaart het grote verschil tussen de laboratorium en veldtesten. Bij de veldtesten is maar een kleine afname van de doorlatendheid gemeten na het gebruik van de surfactant (zie tabel 11).

Tabel 11. Vergelijking doorlatendheid in laboratoriumtesten met veldtesten.

DNAPL	Horizontale doorlatendheid K [m/s]					
	Laboratoriumtest			Veldtest		
	Water	AG6210	Afname	Voor	Na	Afname
MCB	$9.0 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$	56%	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	7%
PER	$9.0 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$	56%	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	3%

Uit de metingen blijkt dat de doorlatendheid in het veld waarschijnlijk niet beïnvloed wordt bij de gebruikte concentraties surfactant. Daarnaast dient opgemerkt te worden dat het in de laboratoriumtesten gebruikte bodemmateriaal niet representatief is voor de bodem op de locatie. Een vergelijking tussen veld- en laboratoriumtesten is daarom niet mogelijk. Dit geeft meteen de beperking van dit soort laboratoriumonderzoek aan. Maar ook bij toepassing van surfactants dient er rekening mee te worden gehouden dat niet alle grond op de locatie even makkelijk te doorspoelen is.

5.8 Sorptie en afbraak

Sorptie en afbraak (anaëroob) zijn twee totaal verschillende processen. Het gevolg ervan is hetzelfde: verlies van surfactant. Een daling van de concentratie van surfactant in de waterfase. Bij afbraak is dit een irreversibel proces dat continu doorgaat. Een proces dat waarschijnlijk door het groeien van de bacteriepopulatie steeds sneller gaat. Onderscheiden van afbraak of sorptie is van belang bij full-scale toepassingen van surfactants. Bij sorptie is op een bepaald moment een evenwicht tussen de surfactant aan de bodem gehecht en de surfactant in het grondwater. Als zich dit evenwicht heeft ingesteld zal er, bij gelijkblijvende concentratie surfactant in het geïnjecteerde water, geen verlies meer optreden van surfactant. Bij afbraak zal er altijd een deel van de surfactant 'verloren' gaan. Na de sanering heeft afbraak van de surfactant voordelen, er blijft dan namelijk geen surfactant achter in de bodem.

Het verlies aan surfactant in deze veldexperimenten kan op twee manieren worden berekend:

1. totale hoeveelheid gebracht minus de totale hoeveelheid onttrokken;
2. vergelijking concentratie surfactant met de concentratie tracer in het onttrokken water.

De eerste methode gaat uit van een bekende hoeveelheid surfactant toegevoegd aan het injectiewater. De teruggewonnen hoeveelheid wordt berekend op basis van de concentratie surfactant gemeten in het onttrokken water. Die concentraties zijn weergegeven in figuur 10. Op basis van deze methodiek wordt berekend dat op de MCB-locatie circa 32% en op de PER-locatie circa 25% van de surfactant teruggewonnen wordt. Oftewel, respectievelijk circa 68% en 75% van de surfactant gaat verloren als gevolg van afbraak en/of sorptie of is buiten het invloedsgebied van de onttrekking gekomen.

De tweede methode maakt daarnaast nog gebruik van de gemeten concentratie tracer. Het idee daarachter is dat de tracer niet wordt beïnvloed door afbraak en sorptie. In principe zou daarom

100% van de ingebrachte hoeveelheid tracer moeten worden teruggewonnen tijdens de onttrekking. Als gevolg van dispersie en diffusie en de gelimiteerde hoeveelheid die onttrokken wordt, gaat in de praktijk altijd een gedeelte van de tracer verloren.

De gedachte is dat de surfactant een soortgelijk gedrag zal vertonen (dispersie, etc). Om de hoeveelheid surfactant die verloren gaat aan afbraak en sorptie goed te kunnen schatten moet dus voor dat andere gedrag gecorrigeerd worden. Daarvoor wordt de hoeveelheid teruggewonnen tracer gebruikt. De teruggewonnen hoeveelheid tracer wordt op eenzelfde manier berekend als de surfactant. Volgens deze methode is er circa 46% en 39% teruggewonnen op respectievelijk de MCB-en PER-locatie. Dus er is circa 54% en 61% verloren gegaan als gevolg van sorptie en afbraak. De gemeten concentraties tracer zijn weergegeven in figuur 10. De resultaten van de berekeningen zijn opgenomen in tabel 12.

Tabel 12. Teruggewonnen percentages tracer en surfactant.

Teruggewonnen	MCB-locatie		PER-locatie
	Na 750 liter	Na 1000 liter	Na 750 liter
Tracer	50%	70%	65%
Surfactant: totale hoeveelheid ingebracht minus de totale hoeveelheid onttrokken	32%	32%	25%
Surfactant: vergelijking concentratie surfactant met de concentratie tracer in het onttrokken water	64%	46%	39%

De resultaten van de veldproeven kunnen niet vergeleken worden met de laboratoriumtesten. Zoals eerder genoemd zijn bij de betreffende laboratoriumtesten de concentraties/gehaltes surfactant niet goed gemeten. Naast de kwantitatieve benadering is een kwalitatieve benadering mogelijk op basis van de concentratieprofielen van de surfactant en de tracer.

In de concentratieprofielen is gebruik gemaakt van genormeerde concentraties. Hiervoor is de gemeten concentratie gedeeld door de beginconcentratie van de tracer (Br- circa 800 mg/l) of de surfactant. Hierdoor kunnen de concentraties tracer en surfactant direct met elkaar vergeleken worden.

Op de MCB-locatie zijn de concentraties tracer en surfactant bij injectie in het begin van de pull nagenoeg gelijk aan elkaar. De concentratie surfactant ligt zelfs iets hoger. Vanaf ongeveer 200 liter onttrekken is de concentratie surfactant duidelijk lager dan de concentratie bromide. Dit profiel is het beste te verklaren door sorptie. Verschillen als gevolg van afbraak lijken op deze locatie niet logisch.

De MCB-locatie is ook gebruikt voor een andere proef. Bij deze proef wordt peroxide (H_2O_2) geïnjecteerd. Peroxide oxideert al het organische materiaal in de bodem, dus ook bacteriën. Als gevolg hiervan kan er vanuit worden gegaan dat de bodem steriel is geworden. De proef met peroxide is een week voor aanvang van de push-pull stopgezet. Er kan van uit worden gegaan dat de bodem ten tijde van de push-pull test nog steriel was. Tijdens de duur van de proef (paar dagen) is niet te verwachten dat het biologisch systeem zich al weer hersteld heeft.

Het water dat het eerste onttrokken wordt, komt uit een gebied rondom het filter. Dit gebied is tijdens push volledig 'verzadigd' met surfactant. In dit gebied is een evenwicht tussen surfactant in water en gehecht aan de grond. Het water dat daarna wordt onttrokken komt uit een gebied waar de grond nog niet verzadigd is met surfactant. In dit gebied treedt sorptie op en er wordt daarom minder surfactant onttrokken dan er is ingebracht. Vandaar de lagere concentraties.

Op de PER-locatie is bij aanvang de concentratie surfactant duidelijk lager dan die van bromide. Vanaf 100 liter onttrokken water zijn de concentraties nagenoeg gelijk. Dit is een duidelijk ander beeld dan op de MCB-locatie. Het lijkt erop dat sorptie en afbraak in ieder geval vanaf 100 liter geen rol meer spelen.

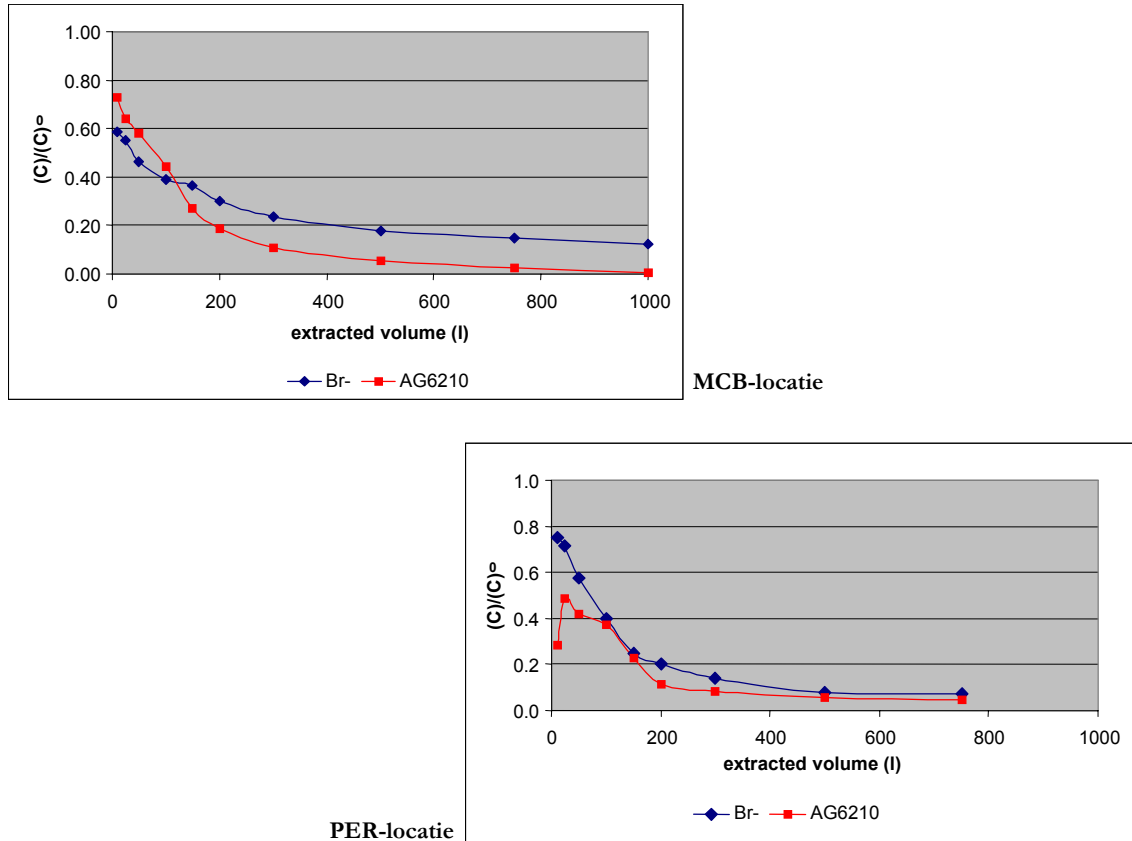


Fig. 10. Concentratieprofielen surfactant en tracer tijdens de pull.

Op de PER locatie is een vijf keer hogere concentratie surfactant gebruikt. Het gebied dat verzaagd is met surfactant is waarschijnlijk groter. Dat kan verklaren waarom sorptie geen rol (meer) speelt. Daarmee is er nog geen verklaring voor de lagere concentraties in het begin tot circa 100 liter. Het kan zijn dat afbraak van surfactant optreedt in dit gebied. Dat impliceert dat de surfactant alleen wordt afgebroken indien er hoge concentraties aanwezig zijn. Van de afbraaksnelheid is bekend dat deze een functie kan zijn van de concentratie.

Dit zou ook een mogelijke verklaring kunnen zijn waarom de concentratie surfactant in het begin nog stijgt. Rondom het filter zijn oorspronkelijk de hoogste concentraties en is de afbraaksnelheid, volgens deze benadering, het grootst. Dit betekent dat de afbraak pas meetbaar wordt bij concentraties surfactant boven de 1.500 mg/l. Sorptie als verklaring voor de verschillen is op de PER locatie niet waarschijnlijk. De bodemopbouw is op beide locatie gelijk, dus wordt er een zelfde sorptiegedrag op beide locaties verwacht.

Naast het verschil in concentratie (afbraak wordt pas meetbaar bij hogere concentraties) kan een mogelijke verklaring zijn dat op de PER locatie de verontreiniging al biologisch wordt afgebroken. Er is daar een zeer actief biologisch systeem. Op de MCB locatie is voor aanvang van deze proef met peroxide gespoeld als saneringsproef. Daarbij is het goed mogelijk dat de bodem redelijk steriel is geworden waardoor afbraak geen rol meer kan spelen.

Geconcludeerd kan worden dat er op beide locaties verlies van surfactant. Op de MCB locatie is de meest waarschijnlijke verklaring voor het verlies sorptie. Op de PER locatie lijkt afbraak de meest waarschijnlijke verklaring. Tijdens de veldproef is gebleken dat de analyse van de concentratie surfactant van Solvay niet overeenstemt met die van AKZO. Het is van groot belang dat voor aanvang van labtesten en veldproeven er een eenduidig protocol wordt opgesteld voor de analyse van de te gebruiken surfactants.

5.9 Effectiviteit van de surfactant

De concentraties surfactant tijdens de push zijn bepaald door Solvay en worden daarom niet gebruikt (zie hierboven). Tijdens de pull zijn de concentraties surfactant gemeten door AKZO. Daarnaast zijn er ook tracerconcentraties tijdens de pull gemeten. Het blijkt dat er een verband is tussen de concentratie surfactant en tracer.

Dit verband wordt gebruikt om de concentratie surfactant tijdens de push in te schatten. Daarbij wordt aangenomen dat de relatie tussen tracer en surfactant tijdens de push en de pull gelijk is. Dit zal niet helemaal het geval zijn, maar door deze aanname kan er een schatting van de concentratie surfactant worden gemaakt. De concentratie verontreiniging en surfactant kunnen hierdoor zowel tijdens de push als de pull in concentratieprofielen tegen de afstand in het veld worden uitgezet.

Tijdens de push zijn in het injectiefilter en in twee monitorfilters de concentraties gemeten. Bij de pull zijn alleen de concentraties in het onttrekkingsfilter gemeten. Voor de pull kan daarom alleen een concentratieprofiel tegen het onttrokken volume worden gemaakt. Door gebruik te maken van het model uit paragraaf 5.3.2. kan het onttrokken volume naar een afstand tot het onttrekkingsfilter worden omgerekend.

De concentraties surfactant en verontreiniging in het profiel worden gedeeld door de concentraties surfactant en verontreiniging die in het injectiewater gemeten zijn. Getallen groter dan 1 duiden op een relatieve toename van de concentratie ten opzichte van de geïnjecteerde concentratie. Getallen kleiner dan 1 laten een afname zien ten opzichte van wat geïnjecteerd wordt.

De relatieve concentratie surfactant op de MCB-locatie is overal lager dan 1 en daalt in alle vier de profielen met de afstand ten opzichte van het injectiefilter. Dit is volgens het verwachtingspatroon. Verder valt op dat de concentratie in het monitorfilter op 40 cm tijdens de push (126, 276 en 400 liter) langzaam daalt. In het filter op 120 cm afstand worden nauwelijks veranderingen waargenomen tijdens de push. Daarmee is aangetoond dat dit filter, zoals verwacht, buiten het invloedsgebied (bij ideale verspreiding) van de push ligt.

Bij aanvang van de pull ligt de concentratie surfactant tussen de twee laatst gemeten waarden van de push. Ook uit dit profiel blijkt dat het filter op 120 cm afstand niet of nauwelijks wordt bereikt. Het concentratieprofiel voor de surfactant is tijdens de push en pull redelijk gelijk aan elkaar.

Het concentratieprofiel van MCB op deze locatie laat een ander beeld zien. De concentratie tijdens de injectie in het injectiefilter is gelijk gesteld aan de gemiddelde concentratie in de tank. De relatieve concentratie tijdens de push is daarom 1 in dit filter.

In de profielen is te zien dat de concentratie MCB het meeste toeneemt in het filter op 40 cm afstand en daarna weer snel afneemt. De toename van de concentratie MCB in het filter op 40 cm afstand tijdens de push, wijst erop dat er steeds meer MCB door de surfactant wordt meegenomen door mobilisatie en/of solubilisatie. In het filter op 120 cm zijn geen veranderingen te zien.

Dit sluit aan bij het surfactantprofiel, beide profielen wijzen erop dat dit filter buiten het bereik ligt van de push-pull test. Dit is tevens een aanwijzing dat de verspreiding vrijwel het verwachte profiel volgt, met andere woorden er is weinig voorkeurstroming.

Het concentratieprofiel tijdens de push is duidelijk anders dan tijdens de pull. Aan dit verschil zal verderop aandacht worden besteed. Hier wordt alleen naar de relatieve concentratie gekeken. Daaruit kan geconcludeerd worden dat de surfactant de concentratie van MCB tijdens de push en de pull vergroot. Met een maximum van bijna 12 maal de beginconcentratie tijdens de push en maximaal 7 keer tijdens de pull. De gemiddelde verhoging wordt op een factor 8 geschat. De resultaten zijn in figuur 11 te zien.

Het invloedsgebied van de push is ongeveer 80 cm, uitgaande van het sterk vereenvoudigde model uit paragraaf 5.3.2. Indien dit model de werkelijkheid goed beschrijft mag er tijdens de push dus geen surfactant en tracer worden gemeten buiten dit gebied. Uit de metingen blijkt dat na injectie van 400 liter (invloedsgebied is dan 80 cm) een lage concentratie tracer (<1% van de geïnjecteerde concentratie) wordt gemeten in het filter op 80 cm afstand van het injectiefilter. Er kan dus van uit worden gegaan dat het eenvoudige model toegepast kan worden.

Voor zowel de surfactant als de verontreiniging zijn genormeerde concentraties berekend. De genormeerde concentraties zijn de gemeten concentratie op een bepaalde plaats en tijd, gedeeld door de tijdens de push geïnjecteerde concentratie. Op die manier wordt het effect van de surfactant op concentratie PER duidelijk. Getallen groter dan 1 wijzen op een toename van de concentratie PER ten opzichte van de geïnjecteerde hoeveelheid PER. Dat betekent dus dat de surfactant werkt (zie figuur 12).

Uit de metingen blijkt dat tijdens de injectie (push) de concentratie PER binnen het invloedsgebied groter dan 1 wordt. Dat is na injectie van 400 liter op een afstand van 80 cm (de rand van het invloedsgebied). Dit zou er op kunnen wijzen dat het front van de surfactant een hoge concentratie PER meeneemt uit het gebied tussen het injectiefilter en het monitorfilter op 80 cm. Er is ook nog een hoge concentratie PER te zien in het filter op 80 cm na 126 liter. Deze hogere concentratie kan echter nog niets te maken hebben met de injectie van surfactant. Dit monitorfilter ligt nog buiten het invloedsgebied op dat moment. Dat wordt bevestigd doordat er geen tracer in dit filter op dat moment wordt gemeten. Deze concentratie is daarom alleen te verklaren door lokale concentratieverschillen of een meetfout.

Tijdens de pull blijft de concentratie PER lange tijd onder de 1. Dat wijst er mogelijk op dat het gebied rondom het injectiefilter relatief schoon is gespoeld door de surfactant. Pas na het onttrekken van circa 400 liter neemt de concentratie PER toe. Dit komt min of meer overeen met de metingen tijdens de push. Het surfactantfront neemt de verontreiniging grotendeels mee en laat een relatief schoon gebied achter. Daarom wordt er pas na het onttrekken van 400 liter (wederom een invloedsgebied van circa 80 cm) een hogere (>1) concentratie PER gemeten. Deze concentratie PER blijft totdat de onttrekking wordt gestopt groter dan 1. Dat is opmerkelijk, verwacht zou worden dat de concentratie PER wederom zou dalen naar een niveau van 1, de geïnjecteerde hoeveelheid.

De concentratie van PER wordt duidelijk vergroot tijdens de push en pull. De surfactant 'werkt' dus. De concentratieprofielen zijn niet goed te verklaren. Dat is onder andere het gevolg van de manier van monitoren tijdens de push en de pull. Om het proces beter te kunnen volgen en te verklaren was het beter geweest om voor de push en de pull niet hetzelfde filter te gebruiken. Aanbevolen wordt om bij push-pull testen van 'links naar rechts' te spoelen. Waarbij in het filter links geïnjecteerd wordt en rechts onttrokken wordt. Tussen deze filters worden de monitorfilters

geplaatst. Dit levert minder informatie op uit de omgeving van het injectiefilter, maar maakt het volgen van het proces makkelijker.

Geconcludeerd kan worden dat zowel op de MCB-als op de PER-locatie de surfactant de oplosbaarheid van de verontreiniging in het water vergroot.

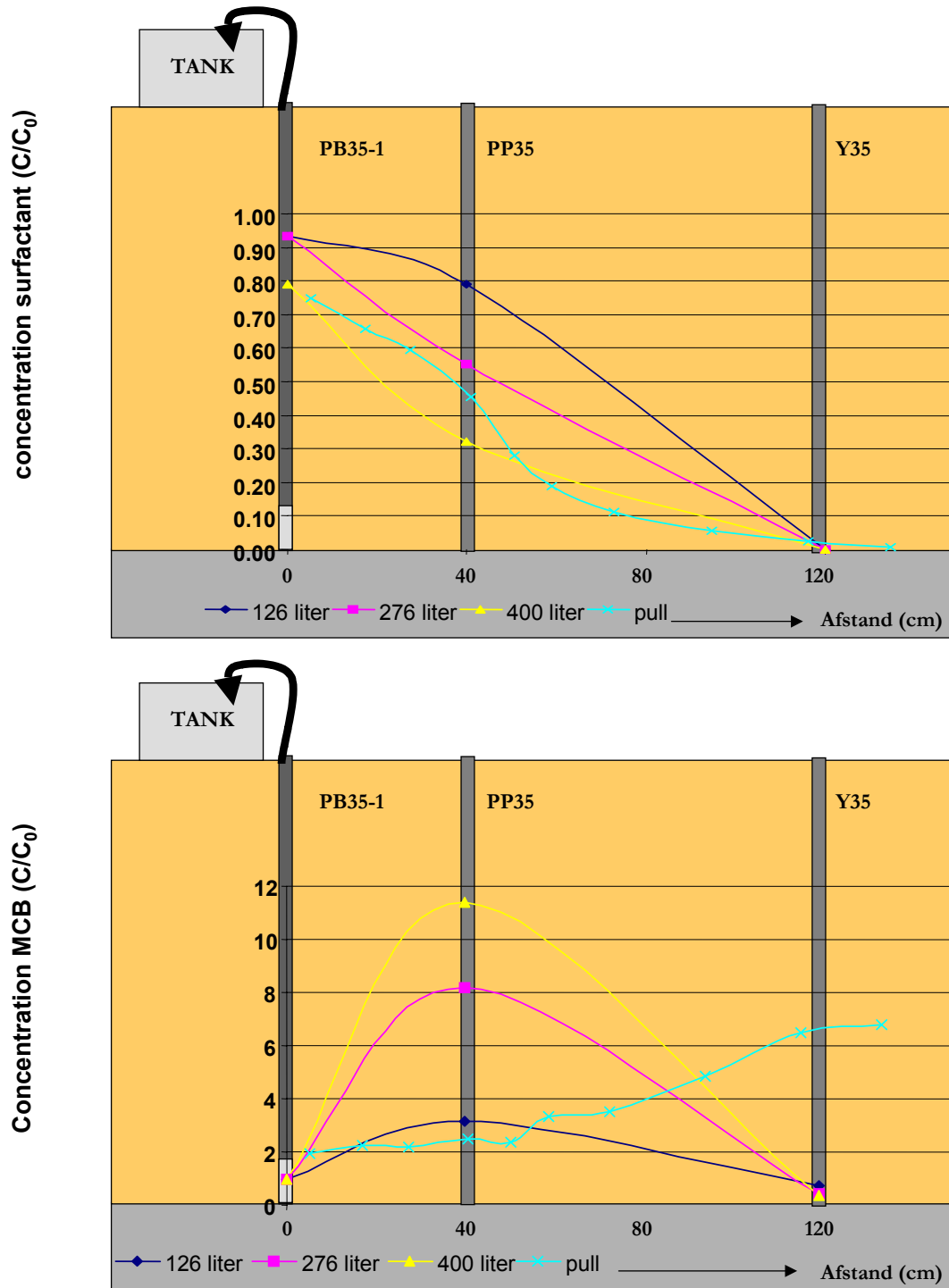


Fig. 11. Concentratieprofielen surfactant en MCB op de MCB-locatie.

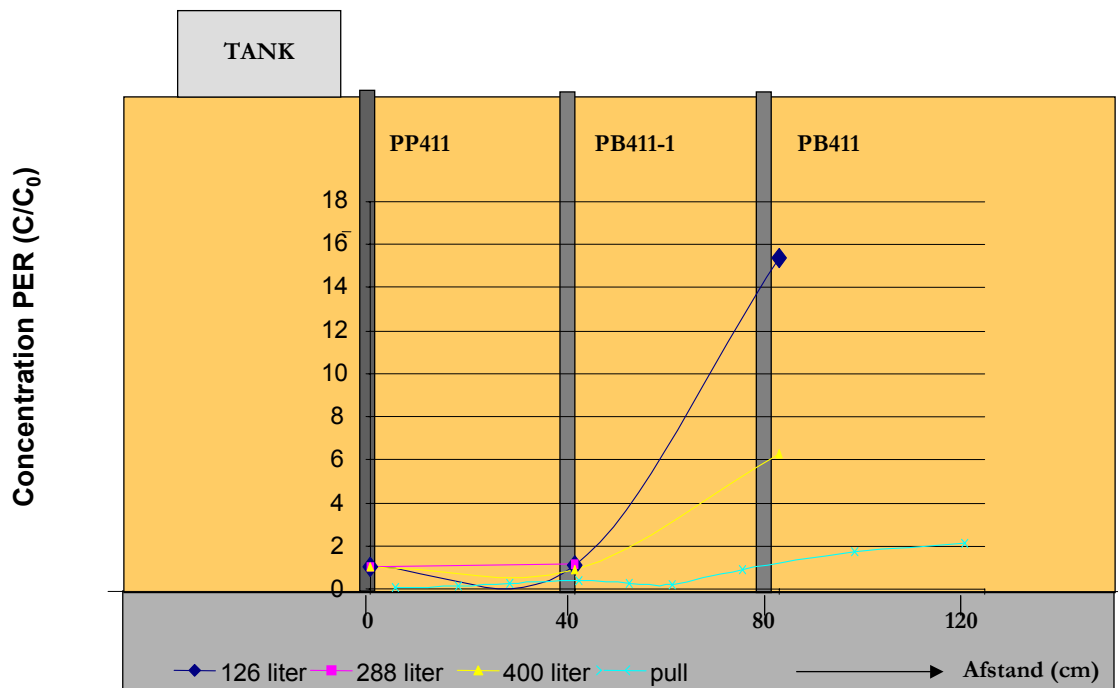
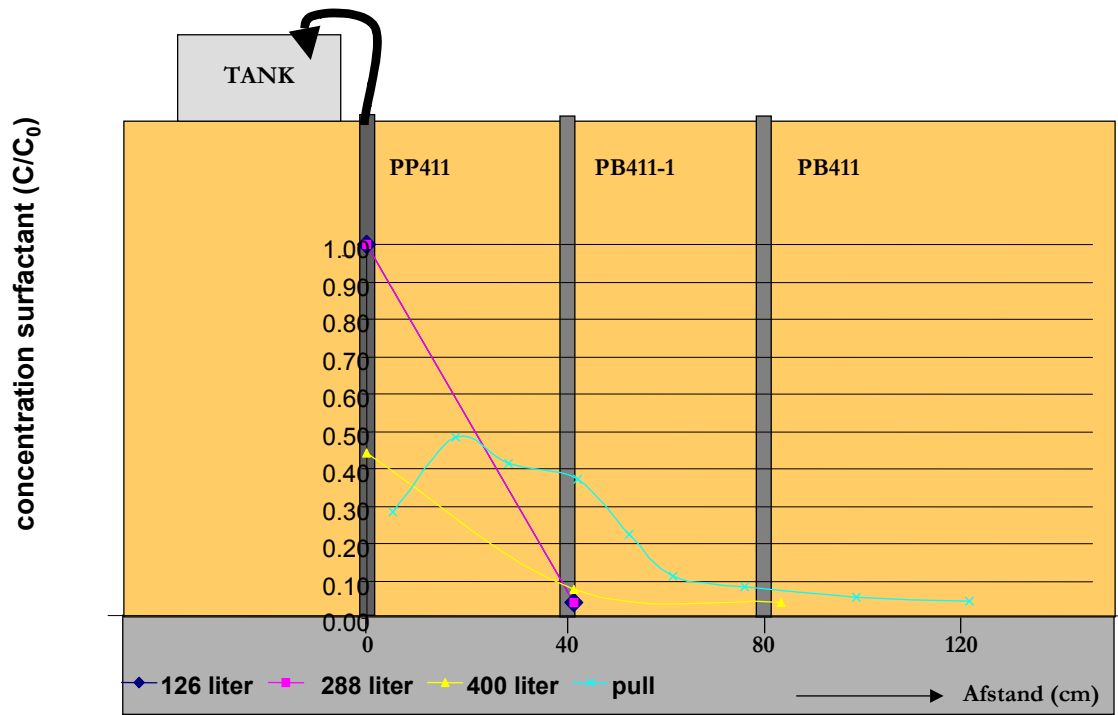


Fig. 12. Concentratieprofielen surfactant en PER op de PER-locatie.

5.10 Mobilisatie en solubilisatie

Mobilisatie en solubilisatie treden naast elkaar op. Uit het verschil in de concentratieprofielen tijdens de push en de pull zou geconcludeerd kunnen worden dat mobilisatie een belangrijke rol speelt. Om te bepalen of mobilisatie of solubilisatie het belangrijkste mechanisme is worden de resultaten getoetst aan twee hypothesen uit paragraaf 5.3.1 (zie kader in die paragraaf).

Beide hypothesen klinken aannemelijk en zijn kwalitatief te verdedigen. Om toch een uitspraak te kunnen doen, worden de meetgegevens onderzocht. De volgende aanname wordt gemaakt. Indien mobilisatie optreedt, zijn de concentraties in het water groter dan de theoretische oplosbaarheid in water.

De concentratie surfactant en verontreiniging worden gedeeld door respectievelijk de CMC en de evenwichtsconcentratie in water. Relatieve concentraties kleiner dan 1 wijzen op concentraties surfactant onder de CMC en op concentraties verontreiniging onder de evenwichtsconcentratie. De combinatie relatieve concentratie surfactant kleiner dan 1 en verontreiniging groter dan 1 wijst op mobilisatie. Zijn beide concentraties kleiner dan 1, dan is er sprake van solubilisatie. Zijn beide concentraties groter dan 1, dan kan het zowel mobilisatie als solubilisatie zijn.

Voor het uitvoeren van deze berekening moeten de evenwichtsconcentraties van PER en MCB in water op basis van de samenstelling van de verontreiniging bepaald worden. Die worden berekend op basis van de partitiewet: de evenwichtsconcentratie in water is gelijk aan de oplosbaarheid van de pure stof maal de massafractie van de stof in het mengsel. Daarvoor moet de samenstelling van het pure product bekend zijn. Voor de MCB-locatie wordt er van uitgegaan dat het pure product voor 95% uit MCB bestaat. Op de PER-locatie wordt er van uitgegaan dat PER ongeveer 10% van het pure product is.

Uit deze benadering volgt dat er nergens sprake is van mobilisatie. De concentratie in water van zowel de PER als MCB blijft ruim onder de evenwichtsconcentraties. Geconcludeerd wordt dat hypothese 2 het beste de gevonden resultaten kan verklaren en dat op deze locatie solubilisatie het belangrijkste mechanisme is. In tabel 13 en 14 zijn de resultaten van deze toets opgenomen.

Uit deze tabellen en de figuren 11 en 12 volgt ook dat bij concentraties surfactant onder de CMC de hogere concentraties verontreiniging worden gemeten. Dat zou erop kunnen wijzen dat ook bij lagere concentraties de surfactant al zeer effectief kan werken. Het is niet duidelijk of deze hoge concentraties ook bereikt zouden worden indien er tijdens de injectie met lagere concentratie surfactant zou zijn gewerkt.

Tabel 13. Mobilisatie versus solubilisatie op de MCB locatie.

Monitorpunt	MCB		Surfactant		Mobilisatie / solubilisatie
40 na 126 liter	0.01	<1	1.58	>1	Solubilisatie
120 na 126 liter	0.00	<1	0.00	<1	Solubilisatie
40 na 276 liter	0.01	<1	1.11	<1	Solubilisatie
120 na 276 liter	0.00	<1	0.00	<1	Solubilisatie
40 na 400 liter	0.02	<1	0.65	<1	Solubilisatie
120 na 400 liter	0.00	<1	0.00	<1	Solubilisatie
10	0.00	<1	1.50	>1	Solubilisatie
25	0.00	<1	1.32	>1	Solubilisatie
50	0.00	<1	1.19	>1	Solubilisatie
100	0.00	<1	0.91	<1	Solubilisatie
150	0.00	<1	0.56	<1	Solubilisatie
200	0.01	<1	0.38	<1	Solubilisatie
300	0.01	<1	0.23	<1	Solubilisatie
500	0.01	<1	0.12	<1	Solubilisatie
750	0.01	<1	0.05	<1	Solubilisatie
1000	0.01	<1	0.01	<1	Solubilisatie

Tabel 14. Mobilisatie versus solubilisatie op de PER locatie.

Monitorpunt	PER		Surfactant		Mobilisatie / solubilisatie
40 na 144 liter	0.06	<1	0.40	<1	Solubilisatie
80 na 144 liter	0.81	<1			Solubilisatie
40 na 288 liter	0.06	<1	0.41	<1	Solubilisatie
80 na 288 liter					Solubilisatie
40 na 400 liter	0.05	<1	0.76	<1	Solubilisatie
80 na 400 liter	0.33	<1	0.40	<1	Solubilisatie
10	0.00	<1	2.83	>1	Solubilisatie
25	0.01	<1	4.85	>1	Solubilisatie
50	0.01	<1	4.15	>1	Solubilisatie
100	0.02	<1	3.73	>1	Solubilisatie
150	0.01	<1	2.25	>1	Solubilisatie
200	0.01	<1	1.13	>1	Solubilisatie
300	0.05	<1	0.83	<1	Solubilisatie
500	0.09	<1	0.55	<1	Solubilisatie
750	0.11	<1	0.45	<1	Solubilisatie

5.11 Grondwaterzuivering

Het laatste onderdeel van de veldproeven is de grondwaterzuivering. Bij een full-scale uitvoering van SEAR is het zuiveren van het onttrokken water net zoals bij andere saneringsmethoden een belangrijk onderdeel. Bij SEAR verdient de zuivering extra aandacht vanwege de aanwezigheid van surfactant in het onttrokken water. Dit heeft twee redenen: terugwinnen van de surfactant kan de sanering kosteneffectiever maken en de surfactant kan voor problemen zorgen in conventionele zuiveringen.

Om één en ander te testen wordt tijdens de tweede pull onttrokken water gezuiverd met een MPPE-zuivering. Er is gekozen voor het MPPE-systeem, omdat op deze locatie er al positieve ervaringen zijn met de toepassing van deze zuivering voor met DNAPL verontreinigd grondwater.

De MPPE-zuivering is gebaseerd op sorptie van DNAPL uit de waterfase aan MPPE en vervolgens terugwinning van de surfactant door membraanscheiding. Een voorbeeld van de zuivering is te zien in figuur 13.

Uit de testen met dit systeem blijkt dat >99,9% van de MCB en minstens 98% van de PER verwijderd kan worden door dit systeem. In tabel 15 zijn de resultaten opgenomen. De resultaten (concentratie metingen) van de werking van de membraanscheiding zijn door de eerder genoemde analyseproblemen van de surfactant niet betrouwbaar.

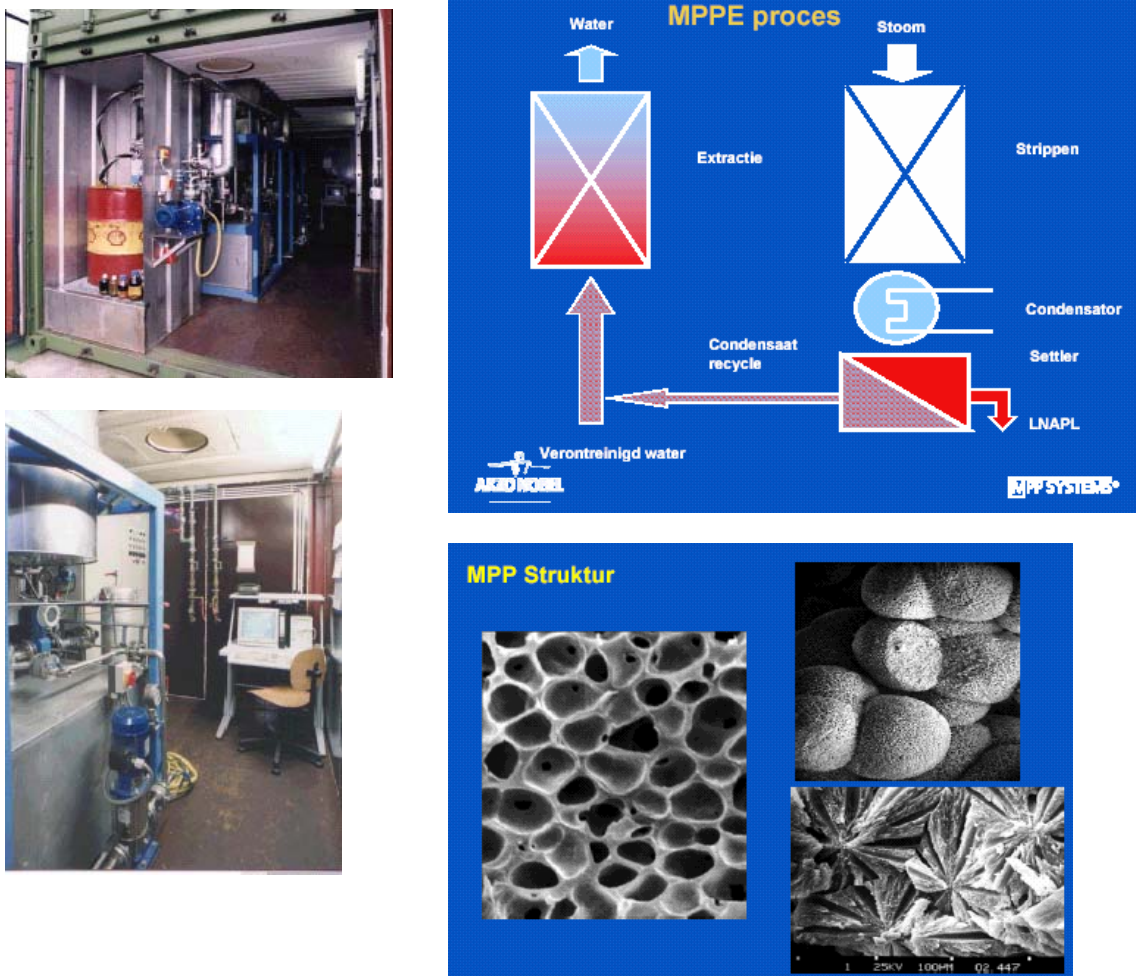


Fig. 13. MPPE-systeem.

Tabel 15. Resultaten waterzuivering.

Tijd [min.]	Influent conc. MCB [$\mu\text{g/l}$]	Effluent conc. MCB [$\mu\text{g/l}$]	Tijd [min.]	Influent conc. PER [$\mu\text{g/l}$]	Effluent conc. PER [$\mu\text{g/l}$]
0	6700	0.5	30		<0.2
60	2100	0.3	40	10	
120	2800	<0.2	60		<0.2
150	3800	<0.2	90		<0.2
200		<0.2			

Geconcludeerd kan worden dat de MPPE-zuivering goed de DNAPL van het water kan scheiden, ondanks de aanwezigheid van de surfactant. Op basis van de veldtesten bestaat de indruk dat de surfactant teruggewonnen kan worden. Door het ontbreken van harde meetgegevens kan dit niet verder worden onderbouwd.

5.12 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Op basis van de push-pull experimenten kan een aantal conclusies worden getrokken:

1. De doorlatendheid in het veld wordt nauwelijks beïnvloed door de surfactant;
2. Verlies van surfactant als gevolg van afbraak en sorptie bedraagt ongeveer 50% bij deze proeven, maar is waarschijnlijk lager bij full-scale uitvoeringen als de bodem verzadigd is met surfactant;
3. Surfactants kunnen de concentratie verontreiniging in het onttrokken water sterk verhogen, tijdens de veldtesten zijn concentraties gemeten die tussen de 2 en 16 keer zo hoog zijn als bij een standaard pump & treat. Dit sluit aardig aan bij de laboratoriumexperimenten (§4.4.2);
4. De hoogste concentraties verontreiniging worden gemeten bij concentraties surfactant onder de CMC;
5. Op beide locaties is solubilisatie het belangrijkste mechanisme bij de verwijdering van de verontreiniging;
6. De MPPE-zuivering kan DNAPL uit water met surfactant zuiveren.

Aanbevelingen

Het is gebleken dat de analyse van de surfactants niet gemakkelijk en zeker niet éénduidig is. Daardoor zijn meetdata onbruikbaar geworden. Het vastleggen van één éénduidige analyseprocedure voor de te onderzoeken surfactants lijkt triviaal, maar is van essentieel belang.

Onderzocht dient te worden of ook bij concentraties onder de CMC hoge concentraties (tot een factor 10) verontreiniging onttrokken kunnen worden.

De push en de pull kunnen beter in twee aparte filters worden uitgevoerd. Gedacht wordt aan een injectiefilter, twee monitorfilters en één onttrekkingsfilter, alle op één stroomlijn. Zo kan een push-pull test worden uitgevoerd van links naar rechts. Op die manier kan het front beter gevolgd worden en het sluit beter aan bij de full-scale.

Het effect van wachten tussen de push en de pull is onbekend. Een proef met een opstelling, zoals hierboven beschreven, waarbij langzamer geïnjecteerd en onttrokken wordt, kan inzicht geven of wachten nodig is.

AFWEGING SANERINGSVARIANTEN

6.1 Inleiding

Bij de afweging van saneringsvarianten spelen vele factoren een rol. Naast de technische effectiviteit spelen kosten (financiële en milieuhygiënische), risico's, ervaring en acceptatie een belangrijke rol. De afweging is, zeker bij innovatieve technieken als het hier bestudeerde SEAR, veel meer dan het eenvoudig optellen en aftrekken van voor- en nadelen. Locatiespecifieke omstandigheden zijn in feite allesbepalend. Concreet: wat zijn de wensen van de opdrachtgever m.b.t. de aanpak, welke eisen stelt het huidige en toekomstige gebruik aan de techniek, wat zijn de eisen van het bevoegde gezag m.b.t. opzet, uitvoering en afronding van de sanering, etc.

Gezien de nog niet uitgekristalliseerde wensen en eisen ter attentie van de doelstelling en aanpak van de Solvay-locatie te Amsterdam is het niet mogelijk om een saneringsvariant voor de locatie uit te werken. Laat staan dat het, op basis van het uitgevoerde onderzoek, mogelijk is om een gedegen afweging te maken van de verschillende mogelijkheden.

Daarom is besloten om een casestudy uit te voeren voor verschillende saneringstechnieken. Voor de case wordt een aantal saneringsvarianten uitgewerkt, zodat een kostenvergelijking voor deze varianten mogelijk wordt.

6.2 Case

De case is opgezet met als doel om kentallen voor kosten te kunnen bepalen voor een aantal saneringstechnieken die in aanmerking komen voor de DNAPL-verontreiniging op de onderzoekslocatie. Indien meer bekend is over de wensen en locatiespecifieke gegevens van de locatie kunnen deze kentallen gebruikt worden om de kosten van een aantal saneringsvarianten in te schatten.

Uitgangspunten

Bij het opstellen van de case is zoveel mogelijk uitgegaan van de MCB-locatie. De volgende uitgangspunten worden gehanteerd:

- verontreiniging is monochloorbenzeen;
- vracht 1000 kg;
- verontreiniging oppervlak 100 m², van 2 tot 8 m.-mv., volume 600 m³;
- het gemiddelde gehalte is circa 1.500 mg/kg d.s.;
- zandpakket;
- op 8 m.-mv. zit een afsluitende kleilaag;
- verwaarloosbare grondwaterstroming;
- geen bebouwing.

Mogelijke technologieën / varianten

Voor alle locaties zijn er feitelijk vijf mogelijke technologieën die (al dan niet in combinatie) kunnen worden toegepast:

Pump & treat

Technisch eenvoudig, maar over het algemeen weinig effectieve methode. Door het zeer langzaam vrijkomen van aanwezig puur product zeer tijdrovend en mede door de permanente noodzaak tot zuivering van onttrokken grondwater kostbaar. Gebruik van de locatie wordt voor zeer lange tijd bepaald door de aanwezige verontreiniging én de saneringsaanpak.

Surfactant flushing

Kan gezien worden als een belangrijke optimalisatie (versnelling) van “pump & treat”. Technisch gecompliceerder door de noodzakelijke infiltratie van een surfactant en door de zuivering van het surfactant / verontreiniging / grondwatermengsel dat wordt onttrokken. De methode is niet destructief en stelt lage eisen aan het uitgevoerde bodemonderzoek. Bij de juiste surfactantkeuze is een versnelling van de sanering met minimaal een factor 10 t.o.v. pump and treat mogelijk. De methode heeft geen negatief (waarschijnlijk zelfs een positief) effect op natuurlijke afbraak. Punt van aandacht zal altijd de doorlatendheid en met name de verschillen in doorlatendheid op de locatie zijn.

Chemische oxidatie

De status van chemische oxidatie is in feite net zo innovatief als die van surfactant flushing (SEAR). Voordeel van de methode is dat daadwerkelijk sprake is van verwijdering: de verontreiniging wordt in-situ afgebroken. Nadeel is dat niet alleen verontreiniging, maar ook ander aanwezig organisch materiaal wordt afgebroken. De locatie van de verontreiniging moet goed bekend zijn en de invloed van de oxydator op eventueel aanwezige ondergrondse infrastructuur moet zeer goed onderzocht zijn. Op de in dit onderzoek onderzochte “MCB-locatie” loopt gedurende langere tijd een proef met peroxide oxidatie. Deze heeft nog niet tot een effectieve verwijdering geleid.

Gestimuleerde aërobe afbraak

Aërobe afbraak kan een zeer goede methode zijn om verspreiding in de pluim te voorkomen c.q. te beheersen. Het is echter een minder geschikte methode om puur product (de bron) aan te pakken. Bacteriën leven niet in puur product. Daardoor moet de verontreiniging eerst oplossen in water alvorens deze kan worden afgebroken. Daarnaast moeten ook de voedingsstoffen (nutriënten en zuurstof) bij de verontreiniging komen. Hierdoor is afbraak van de verontreiniging van de bron meestal een langdurig proces.

Ontgraven

Indien technisch en financieel haalbaar is ontgraven de meest betrouwbare methode om een bron aan te pakken. De kosten worden in feite bepaald door de omvang (diepte en oppervlak) van de verontreiniging. Goed bodemonderzoek is daarom essentieel. Als de verontreiniging te diep ligt of (op de PER-locatie) als de bedrijfsvoering niet mag worden beïnvloed, is ontgraven niet mogelijk.

Kostenvergelijking

De kostenvergelijking van de verschillende saneringstechnieken gebeurt op basis van de case. Vaste en variabele kosten worden onderscheiden. Zo worden de kosten per kilogram verwijderde MCB berekend. Het saneren met surfactant en peroxide zijn duidelijk de goedkoopste opties. Een keuze tussen surfactant of peroxide kan op dit moment niet gemaakt worden. De kosten liggen te dicht bij elkaar. Bij de kostenschatting gaat het ook meer om een gevoel te krijgen voor de ordegrrootte van de kosten. Bij toepassing van surfactants en peroxide hangt veel er van af of de surfactant of peroxide de verontreiniging kunnen bereiken. Daarnaast kan de kostprijs en het gebruik van surfactant en peroxide de uiteindelijke kosten nog beïnvloeden (zie tabel 16).

Tabel 16. Kosten per saneringsvariant.

	Pump & treat	Natuurlijke afbraak	Surfactant	Peroxide	Afgraven
Vaste kosten	63.000,00	65.000,00	65.000,00	65.000,00	195.000,00
Variabele kosten	6.470.000,00	183.000,00	¹ 47.000,00	44.000,00	-
Variabele kosten per kg MCB	6.470,00	183,00	47,00	44,00	
Totaal	6.533.000,00	248.000,00	112.000,00	109.000,00	195.000,00

¹ De variabele kosten voor de surfactants zijn sterk afhankelijk van de hoeveelheid MCB die per liter water onttrokken wordt. Hier is gekozen om het gemiddelde te nemen van de resultaten tijdens de push-pull en de laboratoriumproeven.

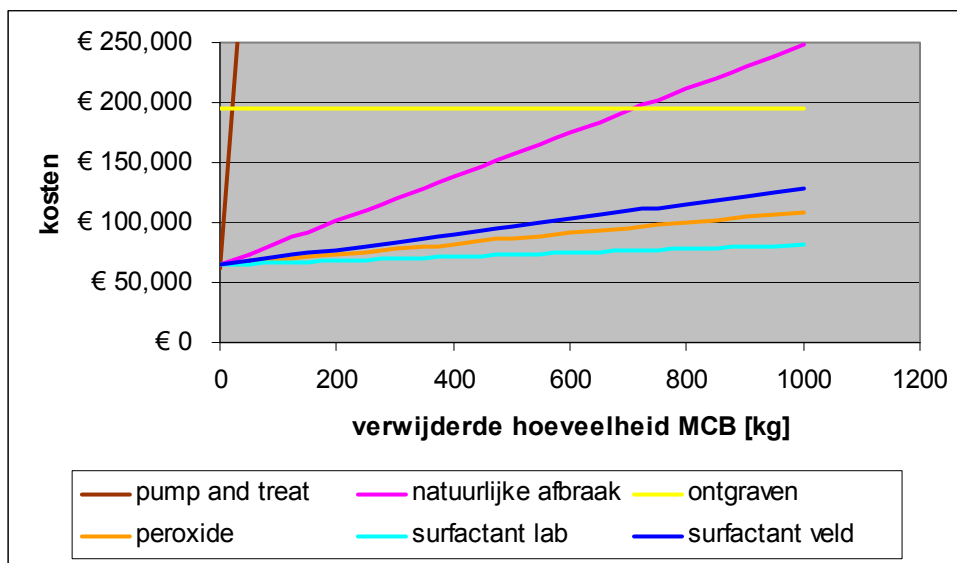


Fig. 14. Kosten saneringsvariant per kg MCB verwijderd.

DISCUSSIE EN CONCLUSIES

De toepassing van SEAR kent een aantal specifieke knelpunten. In dit onderzoek is, achteraf gezien, aan sommige onderdelen wat weinig en aan andere onderdelen wat veel aandacht besteed. Het onderzoeksrapport, zoals het er nu ligt, is in ieder geval een goede basis om gebruikt te worden indien SEAR als variant op een locatie wordt overwogen.

Het onderzoek heeft concrete resultaten opgeleverd om de kosten van het vooronderzoek, zoals hier uitgevoerd, voor de implementatie van SEAR op een andere locatie aanzienlijk te verlagen. Zo hoeft er bijvoorbeeld geen literatuurstudie te worden gedaan naar de typen surfactants. Er kan meteen worden gewerkt met de long list om op basis daarvan een aantal surfactants te kiezen voor experimenten.

Selectie surfactants

Het is niet efficiënt om veel energie (en geld) te stoppen in het zoeken naar de optimale surfactant. Efficiënt onderzoek is er op gericht te bepalen of er een goede surfactant voor de gegeven situatie beschikbaar is. Een belangrijk aspect daarbij is het meenemen van de mogelijkheid om mengsels van surfactants toe te passen. Bij aanvang van dit onderzoek was deze mogelijkheid (lees noodzaak) onvoldoende bekend, maar de verwachting is dat de effectiviteit van mengsels vele malen hoger kan zijn dan die van individuele surfactants. De samenstelling van een mengsel kan op basis van de HLB (zie bijlage A) worden bepaald.

Voorgesteld wordt de rigide “SEAR” structuur, zoals die beschreven is in ‘Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents’ [Kueper, Pitts, Wyatt, Simpkin en Sale; 1997], sterk te vereenvoudigen. Het laboratoriumonderzoek moet tot een minimum beperkt worden. Op basis van theoretische overwegingen en pragmatische aspecten als beschikbaarheid en prijs, kan relatief eenvoudig een aantal mogelijke surfactants geselecteerd worden. Voorgesteld wordt met deze surfactants enkele eenvoudige laboratoriumtesten uit te voeren (zie hoofdstuk 4). De meerwaarde van diepgaander onderzoek weegt niet op tegen de kosten. Eenvoudige veldtesten “mini pilots” leveren veel bruikbaarere data op m.b.t. de toepasbaarheid, de kosten en de dimensionering van een eventueel surfactant systeem.

Ook hier geldt weer dat de opzet en de uitvoering van het onderzoek maatwerk zijn. Bij een toepassing van surfactants als ondersteuning van een biologische variant moeten laboratoriumonderzoek en pilot met name gericht zijn op de effecten op biologische afbraak. Bij een optimalisatie van “pump and treat” wordt uiteraard vooral gekeken naar de sorptie van surfactants en de maximaal met het water te onttrekken vracht. Ook de effecten op de zuivering zullen bij deze toepassing belangrijker zijn.

Laboratoriumonderzoek

De verschillende laboratoriumexperimenten zijn nu verdeeld over een aantal laboratoria. Hieruit is gebleken dat met name het analyseren van de concentratie surfactants niet eenvoudig is. Om de kosten van dit onderdeel te beperken is het aan te raden om de sorptie-, afbraak- en solubilitietesten bij één laboratorium onder te brengen. Door verschillen tussen de laboratoria is het niet altijd mogelijk geweest om laboratoriumtesten en veldexperimenten met elkaar te vergelijken.

De horizontale doorlatendheid kan beter in het veld worden gemeten met zogenaamde falling-head testen. Onderzoek naar de doorlatendheid van afsluitende lagen kan het beste in het laboratorium worden uitgevoerd.

Veldonderzoek

Het veldexperiment is een absolute must. Het levert de meest concrete informatie op over het gedrag van de surfactant in de bodem op de locatie. De opzet van de test zou daarbij zo goed mogelijk moeten aansluiten bij de eventuele full-scale uitvoering. Aanbevolen wordt om de in dit onderzoek uitgevoerde “push pull test” te vervangen door een “mini pilot test”, waarbij de push en pull in twee verschillende filters uit worden gevoerd en waarbij tijdens de push al onttrokken wordt. Zo kan het concentratieverloop beter gevolgd worden. Aandacht voor optreden van verticale mobilisatie van de verontreiniging is bij de veldproeven van essentieel belang.

Conclusies

Het zuiveringsexperiment heeft laten zien dat het MPPE-systeem een goede manier is om het onttrokken water te zuiveren. Kijkend na het overall plaatje van het onderzoek kan geconcludeerd worden dat SEAR een serieus alternatief biedt voor de thans gebruikelijke technieken. De surfactants in dit onderzoek verhogen de concentratie in het water met een factor 6 voor PER en 8 voor MCB. Verwacht wordt dat dit nog vele malen hoger kan zijn wanneer gebruik gemaakt wordt van combinaties (mengsels) van surfactants.

Surfactants lijken daarom vooral interessant voor saneringen waar een (rest)verontreiniging voor lange nalevering kan zorgen, waar een grondwateronttrekkingssysteem wordt ingezet en waar vrachtverwijdering nog noodzakelijk is. Toepassen van SEAR kan de tijdsduur aanzienlijk beperken, waardoor de additionele kosten van SEAR worden terugverdiend. SEAR kan daarom eventueel ook een alternatief zijn voor locaties waar nu eeuwigdurende beheersvarianten worden toegepast. Daarbij moet worden bekeken of surfactants voldoende vracht kunnen verwijderen om vervolgens op natural attenuation te kunnen vertrouwen.

Toepassen van SEAR zal altijd een financiële en milieutechnische afweging blijven. Bij die afweging moeten in een vroeg stadium al vele aspecten tegelijk beschouwd worden en dat is niet altijd makkelijk. Want welke surfactant valt af in de voorselectie, de dure, maar zeer effectieve of de goedkopere, maar minder effectieve. En met hoeveel surfactants worden de veldtesten uitgevoerd en moet de surfactant teruggewonnen worden? Wat blijft er achter na een SEAR-sanering. Dit onderzoek heeft aangetoond dat SEAR een serieus alternatief kan zijn. Alleen maar door de toepassing van SEAR kan ook het gevoel voor de financiële en milieutechnische aspecten groeien.

LITERATUUR

Kueper, Pitts, Wyatt, Simpkin en Sale. Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents. Internetdocument. Technology Innovation Office. US environmental Protection Agency, 1997. Link to document(s): <http://clu-in.org/products/aatdf/toc.htm>

Epa, 1997. Kueper, Pitts, Wyatt, Simpkin en Sale. Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents. Internetdocument. Technology Innovation Office. US environmental Protection Agency, 1997. Link to document(s): <http://clu-in.org/products/aatdf/toc.htm>

GWRTAC, 1996. Technology Evaluation Report (TE-96-02) Surfactants/Cosolvents, Chad. T. Jafvert, Ph.D. Perdue Univerisity School of Civil Engineering. Website <http://www.gwrtac.org>.

BIJLAGE A

THEORETISCHE ACHTERGROND GEDRAG SURFACTANTS

Het werkingsmechanisme van surfactants is op twee principes gebaseerd:

- Verhoging van de oplosbaarheid van de NAPL: de verontreiniging wordt opgenomen in micellen. Surfactant moleculen bestaan uit een hydrofiel en een hydrofoob deel en worden geclassificeerd als anionisch, kationisch of nonionisch. Als er voldoende surfactant wordt opgelost in water ontstaan er aggregaties van surfactant-monomeren, zogenaamde micellen. In figuur A1 is een schematische weergave van een micel opgenomen. De vorming van micellen treedt op bij de kritische micelconcentratie (CMC), zoals weergegeven in figuur A2. Een thermodynamisch stabiele oplossing van micellen wordt een micro-emulsie genoemd. Verontreinigingen kunnen partitioneren in het midden van de micellen, waardoor de totale wateroplosbaarheid van de verontreiniging toeneemt;
- Verhoging van de mobiliteit van de NAPL: verlaging van de capillaire krachten die de NAPL vasthouden in de bodem door verlaging van de oppervlaktespanning (dispersie).

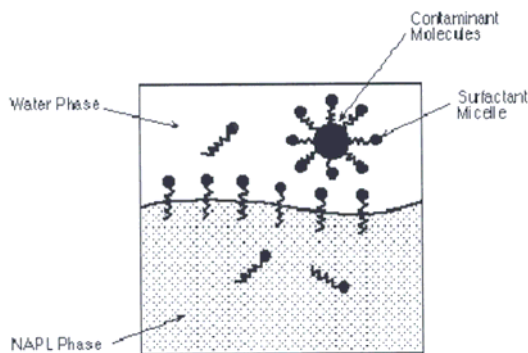


Fig. A1. Schematische weergave van een micel [epa, 1997].

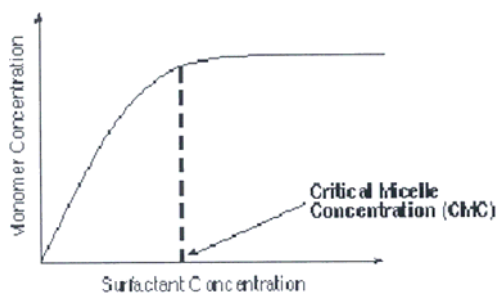


Fig. A2. Kritische micelconcentratie.

De distributie van een surfactant en vloeistoffasen in een surfactant-water-NAPL-systeem kan worden beschreven in drie-fasen-diagrammen. Afhankelijk van de geselecteerde surfactant en de chemische samenstelling van de waterfase ontstaat een Winsor Type I, Type II of Type III systeem. Het Winsor Type III systeem wordt geassocieerd met een middelfase micro-emulsie en zeer lage grensvlakspanningen. In figuur A3 is een voorbeeld gegeven van deze drie types.

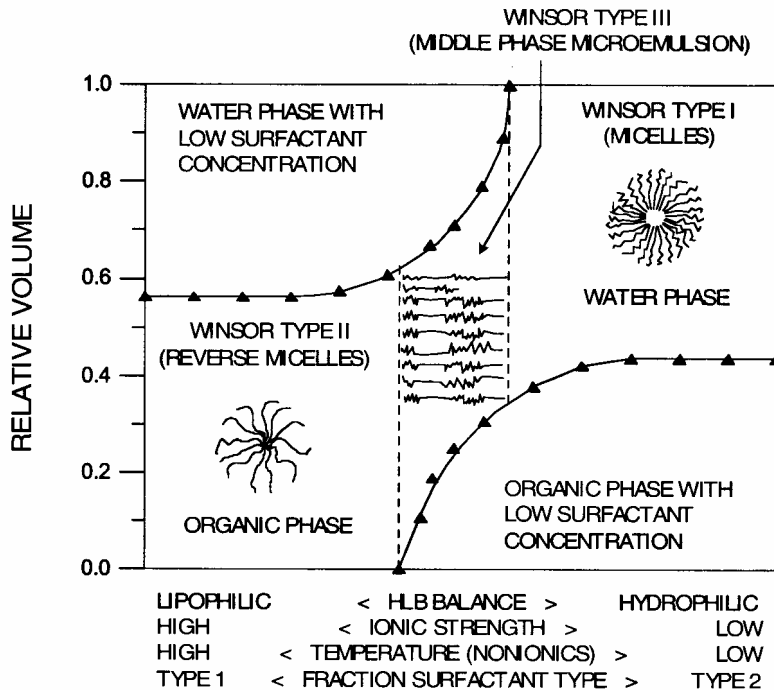


Fig. A3. Winsor-diagram [GWRTAC, 1996].

Het rendement van een surfactant in de bodem is afhankelijk van temperatuur, sorptie, degradatie, de geochemische samenstelling van het injectiewater en grondwater en de geochemische samenstelling van de bodemdeeltjes.

Beoordelingskarakteristieken van surfactants

Mobiliserende eigenschappen

Mobilisatie treedt op doordat de surfactant de oppervlaktespanning van de verontreiniging verlaagd. Van dit effect kan bij SEAR gebruik worden gemaakt om een 'vastzittende' NAPL mobiel te krijgen en deze vervolgens door afpompen te verwijderen. Aan mobilisatie kunnen echter ook risico's kleven, met name bij DNAPL's.

Een DNAPL is zwaarder dan water en blijft daarom niet op de grondwaterspiegel 'drijven', zoals dat bij een LNAPL het geval is, maar zakt door naar diepere lagen. De DNAPL kiest daarbij de weg van de minste weerstand, dat wil zeggen dat de DNAPL een weg kiest door de grotere poriën. Het neerwaartse transport komt ten einde zodra de DNAPL een bodemlaag tegenkomt met zodanig kleine poriën dat het dichtheidsverschil tussen de DNAPL en het water onvoldoende is om de capillaire kracht van het water in de poriën te overwinnen. De DNAPL blijft dan hangen als een zogenaamde zinklaag. Het risico van toepassing van surfactants bestaat eruit dat door de oppervlaktespanning verlagende werking van de surfactant de capillaire kracht die nodig is om water uit poriën te verdringen afneemt en de DNAPL 'doorschiet' naar diepere bodemlagen, die vóór toepassing nog niet verontreinigd waren.

De verticale component bij mobilisatie wordt vaak geschat aan de hand van het zogenaamde Bond getal.

Het Bond getal geeft de verhouding weer tussen de zwaartekracht en de oppervlaktespanning:

$$N_B = \frac{\kappa \Delta \rho g}{\sigma}$$

met:	N_B	Bond getal [-]
	κ	intrinsieke doorlatendheid [m^2]
	$\Delta \rho$	dichtheidsverschil DNAPL water [kg/m^3]
	g	gravitatieconstante [m/s^2]
	σ	oppervlaktespanning tussen water en DNAPL [N/m]

De horizontale component bij mobilisatie wordt behalve door de oppervlaktespanning ook door de viscositeit bepaald en wordt vaak geschat aan de hand van het zogenaamde capillaire getal. Het capillaire getal:

$$N_c = \frac{\kappa \rho g J}{\sigma} = \frac{q \mu}{\sigma}$$

met:	N_c	capillaire getal [-]
	κ	intrinsieke doorlatendheid [m^2]
	ρ	dichtheid water [kg/m^3]
	g	gravitatieconstante [m/s^2]
	J	hydraulische gradiënt [m/m]
	σ	oppervlaktespanning tussen water en DNAPL [N/m]
	μ	dynamische viscositeit van water [Ns/m^2]
	q	darcy flux [m^2/s]

De totale mate van verticale en horizontale mobilisatie wordt uitgedrukt in het zogenaamde Total Trapping getal:

$$N_T = (N_C^2 + N_B^2)^{1/2}$$

Voor Per wordt een N_T van $2 \cdot 10^{-5}$ genoemd als grenswaarde; bij een kleinere waarde is sprake van mobilisatie. N_T is echter een getal dat afhankelijk is van onder andere de doorlatendheid van de bodem en is daarmee locatiespecifiek. De genoemde waarde is daarom alleen een indicatie voor de orde van grootte waarbij mobilisatie optreedt.

Solubiliserende eigenschappen

Solubilisatie treedt op indien surfactants micellen vormen in de waterfase waarin NAPL kan worden opgenomen. Micellen worden gevormd doordat de surfactants zowel een hydrofiel (waterminnend) als een hydrofoob (watermijdend) of lipofiel (vetminnend) uiteinde hebben.

Een voorbeeld van een typische surfactant is weergegeven in figuur A4. Deze surfactant, Triton X-100, bestaat uit een duidelijk hydrofiel gedeelte, de OH-groep, en uit een duidelijk hydrofoob gedeelte, de 1,1,3,3-tetramethylbutyl-groep.

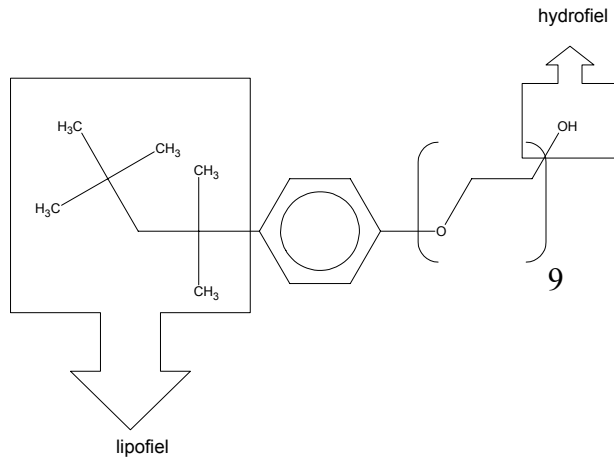


Fig. A4. Voorbeeld surfactant (Triton X-100).

Bij een zekere minimale concentratie in de waterfase groeperen de surfactants zich zodanig dat zij met de hydrofobe uiteinden naar elkaar toegewend zijn en met de hydrofiële uiteinden in de waterige fase steken. Dit is weergegeven in figuur A5. Tussen de geclusterde hydrofobe uiteinden van de surfactants ontstaat dan een lipofiel (hydrofoob) milieu waarin NAPL zich beter thuisvoelt dan in water en waar NAPL zich derhalve ophoopt. De totale hoeveelheid NAPL in de waterige fase, waartoe ook de micellen behoren, neemt daardoor toe. Hoewel het merendeel van de aanwezige hoeveelheid NAPL in de waterige fase feitelijk niet is opgelost in water, wordt in deze gevallen toch van een toename van de 'oplosbaarheid' (solubilisatie) gesproken.

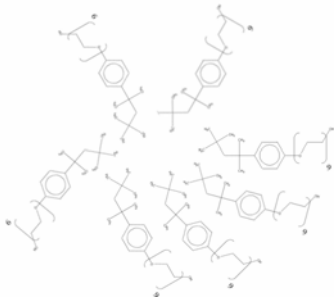


Fig. A5. Micelvorming.

Voor de vorming van micellen is een minimale concentratie aan surfactants in de waterfase nodig. Deze concentratie wordt de kritische micelconcentratie genoemd (CMC). De CMC is een belangrijke karakteristiek van een surfactant. Vóór het bereiken van de CMC verandert de oppervlaktespanning van het water sterk. Ná het bereiken van de CMC blijft de oppervlaktespanning nagenoeg gelijk, maar neemt de oplosbaarheid van NAPL toe door de toename van het aantal micellen. De oppervlaktespanning, die bij de CMC gemeten wordt, is maatgevend voor de betreffende surfactant.

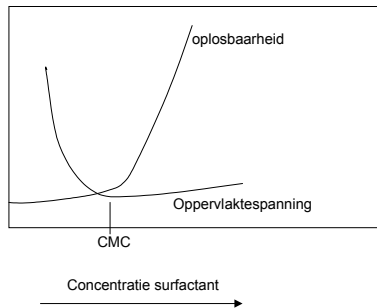


Fig. A6. Kritische micel concentratie (CMC).

De effectiviteit van een surfactant is afhankelijk van de hoeveelheid NAPL die per eenheid surfactant opgelost kan worden. Dit wordt uitgedrukt in de MSR, de molaire solubilisatie ratio:

$$MSR = \frac{\text{mol NAPL}}{\text{mol surfactant}}$$

en in de K_m de micel water partitie coëfficiënt:

$$K_M = \frac{\text{mol NAPL micel}}{\text{mol NAPL water}}$$

Beide kunnen bepaald worden indien de oplosbaarheid van de NAPL in water bekend is.

MSR en K_M geven inzicht in de effectiviteit van een surfactant. Maar wat bepaalt nou eigenlijk deze twee parameters? Zoals eerder beschreven bestaat een surfactant uit een hydrofiel en een lipofiel deel. Is het hydrofiele deel klein dan zal de surfactant maar beperkt in de waterfase kunnen oplossen. Is het lipofiele deel klein, dan is er relatief veel surfactant nodig om de DNAPL op te lossen, MSR en K_M zijn dan klein. Een goede surfactant heeft een goede verdeling tussen het hydrofiele en lipofiele deel. Het hydrofiele en lipofiele karakter wordt vaak uitgedrukt in de HLB, de hydrofiel-lipofiel-balans.

Van veel surfactants is de HLB bekend. De HLB van een effectieve surfactant komt overeen met de HLB van de DNAPL. Door de HLB te bepalen van zowel surfactant als DNAPL kan een eerste selectie worden gemaakt. De HLB van een stof kan berekend of gemeten worden. Bij het meten van de HLB van een DNAPL kan bijvoorbeeld gebruik worden gemaakt van een Tergitol-reeks. Een Tergitol-reeks bestaat uit secundaire ethoxilaat-alcoholen, die gebruikt kunnen worden als surfactant. Van deze ethoxilaat-alcoholen is de HLB bekend. De NAPL wordt vervolgens opgelost in verschillende ethoxilaat-alcoholen waarbij de HLB van de NAPL gelijk is aan de HLB van de surfactant waarin de hoogste oplosbaarheid wordt gemeten.

BIJLAGE B

SCREENING AND SELECTION OF SURFACTANTS

Tabel B1. Product groups provided by Akzo Nobel Surface Chemistry.

Category	Trade Name
<ul style="list-style-type: none"> • Cationic surfactants consisting of the groups <ul style="list-style-type: none"> Fatty Amines and Polyamines Ethoxilated Not ethoxilated Quaternaries Ethoxilated Not ethoxilated 	<ul style="list-style-type: none"> Ethomeen series Armeen and Duomeen Series Ethoquad series Arquad series
<ul style="list-style-type: none"> • Amphoteric and Amphoteric like surfactants <ul style="list-style-type: none"> Acetylated polyamines Amine oxides 	<ul style="list-style-type: none"> Ampholak series Aromox series
<ul style="list-style-type: none"> • Anionic surfactants <ul style="list-style-type: none"> Sulphosuccinates Alkyl ethoxilate phosphates Alkyl aryl Sulphonate blends 	<ul style="list-style-type: none"> Lankropol series Berol, Phospholan series Berol
<ul style="list-style-type: none"> • Nonionic surfactants <ul style="list-style-type: none"> Ethoxilated fatty alcohols Alkyl glucosides Nonyl phenol ethoxilates Fatty amide ethoxilates 	<ul style="list-style-type: none"> Berol , GT, SI AG Berol OMA, CMA

Table B2. Rating of product categories provided by Akzo Nobel Surface Chemistry.

Surfactant category	Biodegradability	Toxicity	Sorption to soil	Foaming	Total rating
Alkylglucosides	1	1	0	2	4
Amidoamines	4	3	3	2	12
Amineoxides (bis-2-hydroxyethylalkyl)	1	3	0	3	7
Amineoxides (dimethylalkyl)	1	2	0	3	6
Amphoterics	1	2	3	3	9
Anionics	1	2	2	2	7
Casteroil EO Long	4	1	1	3	9
Casteroil EO Short	2	1	0	2	5
Diamines > C18	2	3	3	1	9
Diamines C10 to C18	1	3	3	1	8
Fatty Acid EO	2	1	1	2	6
Fatty alcohol EO	2	2	1	2	7
Fatty alcohols <C10 EO/PO Short	1	1	1	1	4
Fatty alcohols <C10 EO/PO Long	4	1	1	2	8
Fattyalcohols	1	1	0	1	3
Fattyamides EO	1	2	1	2	6
Fattyamines EO < 2	1	3	3	1	8
Fattyamines EO > 20	4	1	3	3	11
Fattyamines EO 10-20	4	2	3	2	11
Fattyamines EO 2-10 or EO/PO	4	3	3	2	12
Fattydiamines EO	4	3	3	2	12
NP EO < 10	6	2	1	2	11
NP EO > 10 or EO/PO	4	2	1	2	9
NP Ether Sulphates	4	3	2	3	12
Polyamines	4	3	3	2	12
Polyamines EO	4	3	3	2	12
Prim.Amines > C18	2	3	3	2	10
Prim.Amines C10 to C18	1	3	3	2	9
Quaternaries Benzyl Long	4	3	3	2	12
Quaternaries Benzyl Short	1	3	3	2	9
Quaternaries Dialkyl Long	4	3	3	2	12
Quaternaries Dialkyl Short	1	3	3	2	9
Quaternaries Dibenzyl Alkyl	4	3	3	2	12
Quaternaries EO Long	4	1	3	3	11
Quaternaries EO Short	4	3	3	2	12
Quaternaries Mono C1618	4	3	3	2	12
Quaternaries Monoalkyl C12 to C16	1	3	3	2	9
Sec.Amines C1014	1	3	3	2	9
Sec.Amines C1618	4	3	3	2	12
Tert.Amines C1014	4	3	3	2	12
Tert.Amines C1014 (dialkyl)	2	3	3	2	10
Tert.Amines C1618	2	3	3	2	10
Tert.Amines C1618 (dialkyl)	1	1	3	2	7

Tabel B3. Eigenschappen van de in het onderzoek betrokken surfactants (in literatuur beschikbare data, preselectie, hoofdstuk 4).

Product	Structure/type	Aquatic Toxicity	Biodegradability	Solubility in water/HLB	Availability	Comment	Stop/Go
AG 6202	Nonionic Alkyl glukoside	Fish >310 mg/l Daphnia >100 mg/l Algae >100 mg/l Nitrifying Bact. 650mg/l	>60% 28d	Soluble HLB>20	Commercial Product	WGK1	Go
AG 6206	Nonionic Alkyl glukoside	Fish >420 mg/l Daphnia >490 mg/l Algae >180 mg/l Nitrifying Bact. >1000mg/l	>70% 28d	Soluble HLB>20	Commercial Product	WGK1 Too hydrophilic. Contains a too short hydrophobe to be an effective surfactant.	Stop
AG 6210	Nonionic Alkyl glukoside	Fish >10 mg/l Daphnia >10 mg/l Algae >10 mg/l	>60% 28d	Soluble HLB>20	Commercial Product	WGK1	Go
GT 2624	Nonionic Fatty alcohol alkoxilate	Fish >42 mg/l Daphnia >7 mg/l Algae >48 mg/l Nitrifying Bact.>1000mg/l	>60% 28d	Dispersable HLB 8.4	Commercial Product	Good environmental profile except for Daphnia.	Go
SI 666	Nonionic Fatty alcohol alkoxilate	No information Similar to GT 2624 expected	>60% 28d expected	Soluble	Under development	This product has structural similarities to GT 2624	Go
Sarcosyl NL 30	Anionic Alkyl saroside	No information	>60%	Disperable	is removed	Similar products have been evaluated for SEAR	(Go)
Lankropol KO	Anionic Alkyl succinate	No information	No information	Dispersable	Commercial Product	Undesired mineral oil present in product	Stop
Lankropol KO2	Anionic Alkyl succinate	No information	No information	Dispersable	Commercial Product	Similar products have been evaluated for SEAR	Go
Berol 9969	Anionic/Nonionic blend Alkyl aryl sulfonate	Butan1-ol: Fish >310 mg/l Daphnia >100 mg/l Algae >100 mg/l Nitrifying Bact. >650mg/l	>70% 28d	soluble	Commercial Product	Product is used for Agro application	Go
OMA-4	Nonionic Fatty amide ethoxilate	Fish 1-10 mg/l Daphnia 1-10 mg/l Algae 14 mg/l	>60% 28d	Dispersable HLB 8.8	Commercial Product		Go
CMA-2	Nonionic Fatty amide ethoxilate	Fish 6,3 mg/l Daphnia 8,4 mg/l Nitrifying Bact. 25 mg/l	>60% 28d	Dispersable HLB 7.7	Commercial Product	undesired foaming	Stop
Ampholak 7CX	Amphoteric alkylpolyamineacetate	Fish 1,1mg/l Daphnia 14mg/l	>60% 28d	soluble	Commercial Product	Undesired foaming Toxicity at low concentrations	Stop

Tabel 4. Samenvatting resultaten van de met uitgevoerde experimenten (surfactant selectie op basis van laboratoriumonderzoek, hoofdstuk 4).

Product	CMC	Sand column screening tests	Surface tension	Phase behaviour	Compatibility MPP column	Comment	Stop/Go
AG 6202	14 g/l of 100% Surf.	Low amount PCE flushed out No MCB flushed out	33.4 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	Forms 3 Phase systems with PCE or MCB	Compatible	WGK1, High CMC, large drops of contaminant during flushing	Stop
AG 6210	0.4 g/l of 100% Surf.	moderate amount PCE flushed out No MCB flushed out	27 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	3 Phase systems observed with PCE and MCB	Compatible	WGK1, Moderate flushing, should be mixed with other hydrophobic surfactant	Go
GT 2624	2 g/l	Low amount PCE flushed out No MCB flushed out	30 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	3 Phase systems observed with PCE and MCB	Compatible	Low flushing, should be mixed with AG 6210.	Go
SI 666	2 g/l.	Low amount PCE flushed out No MCB flushed out	27 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	3 Phase systems observed with PCE and MCB	Compatible	Low flushing, should be mixed with AG 6210. Not commercially available	Stop
Sarcosyl NL 30	-	No PCE flushed out No MCB flushed out	-	-	Not compatible	Precipitation and clogging occurred on the column	Stop
Berol 9969	0,4g/l	Small amount PCE flushed out small amount MCB flushed out	28.9 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	No information	Not compatible	Product is used for Agro application. can be mixed with AG 6210.	Go
OMA-4	0.01 g/l	No PCE flushed out No MCB flushed out	30 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	No information	Not compatible	Precipitation occurred on the column. can be mixed with AG 6210.	Go
Lankropol KO2	10g/l of 100% Surf.	No PCE flushed out No MCB flushed out	32 mN/m 0.1%, 25°C Du Noüy	3 Phase systems observed with PCE and MCB	Not compatible	Similar products have been evaluated for SEAR	Go

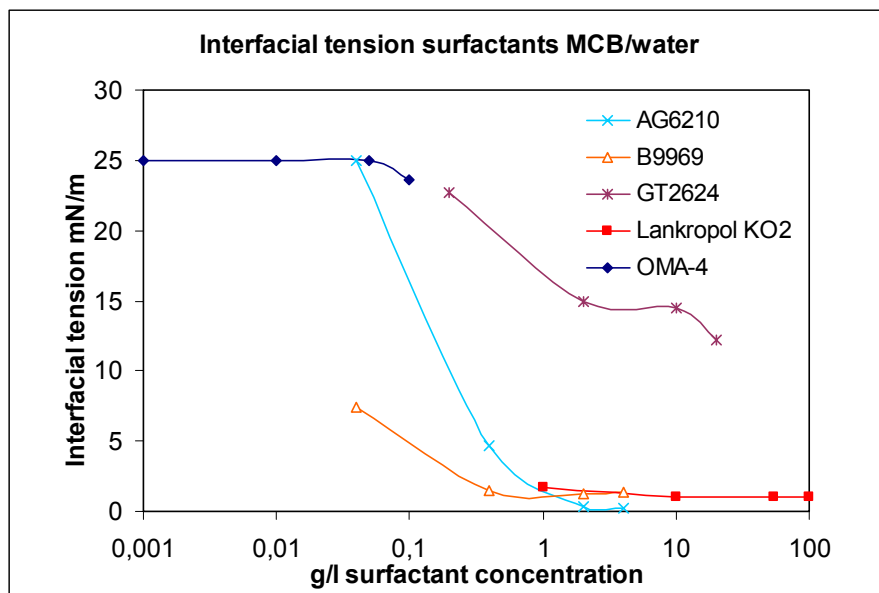


Fig. B1. Interfacial tension surfactants MCB/water.

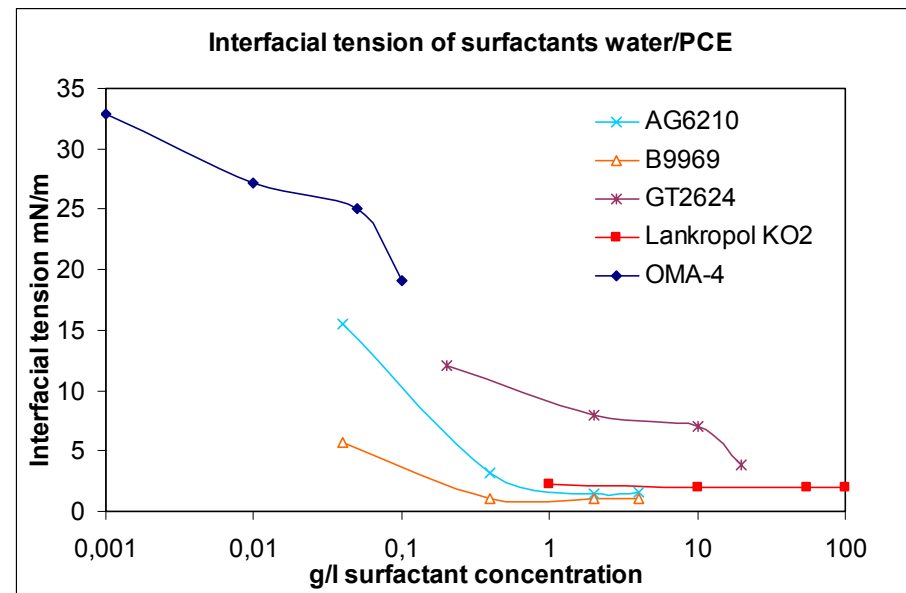


Fig. B2. Interfacial tension of surfactants PCE/water.

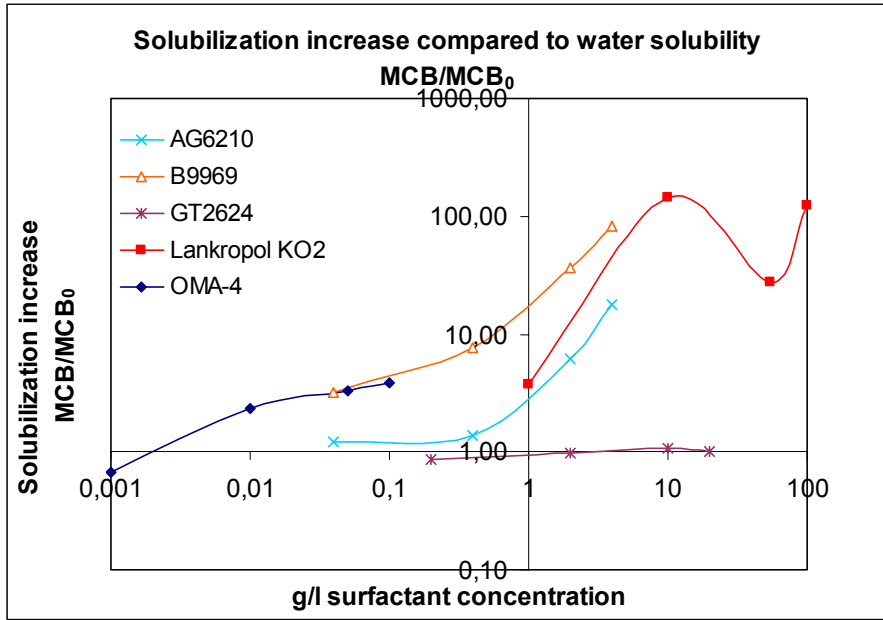


Fig. B3. Solubilization increase compared to water solubility.

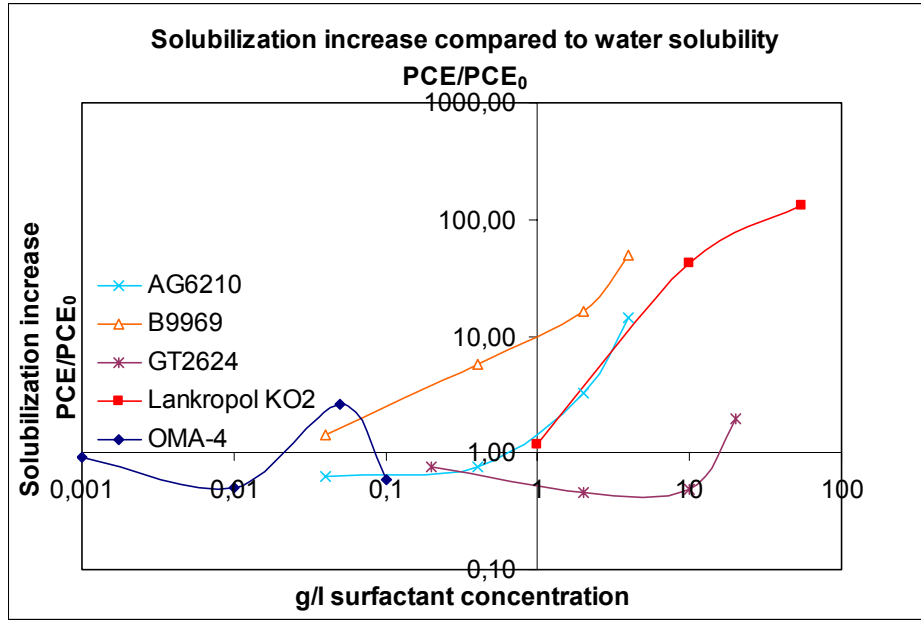


Fig. 4. Solubilization increase compared to water solubility.

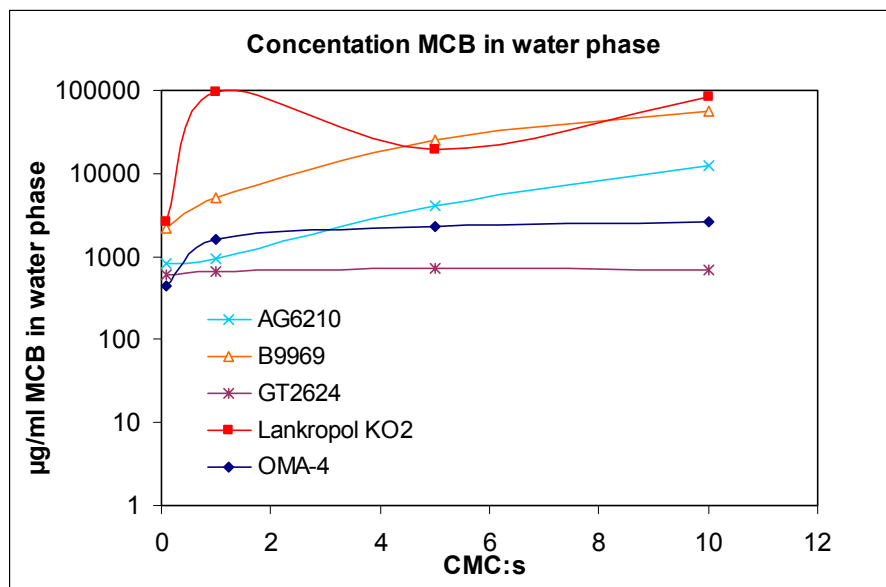


Fig. B5. Concentration MCB in water phase.

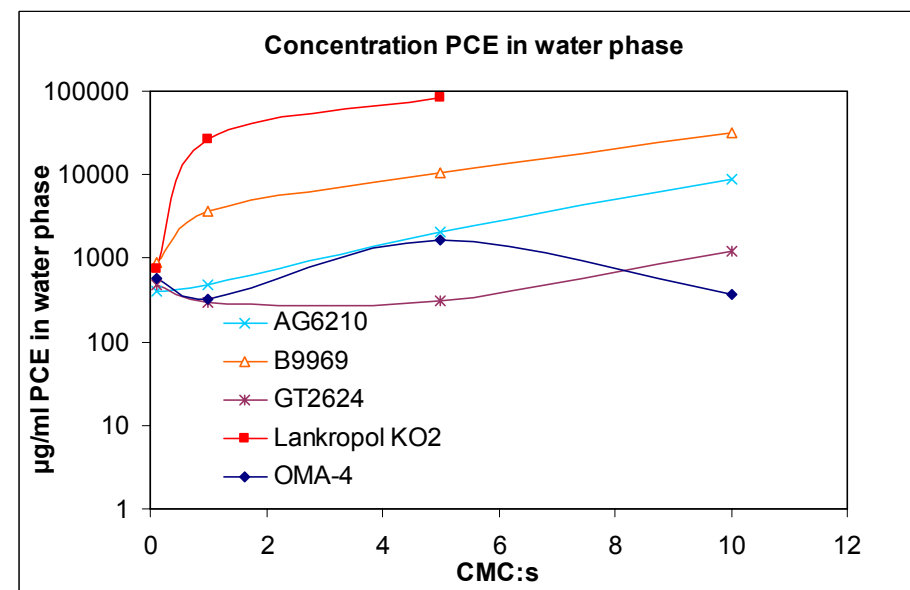


Fig. B6. Concentration PCE in water phase.

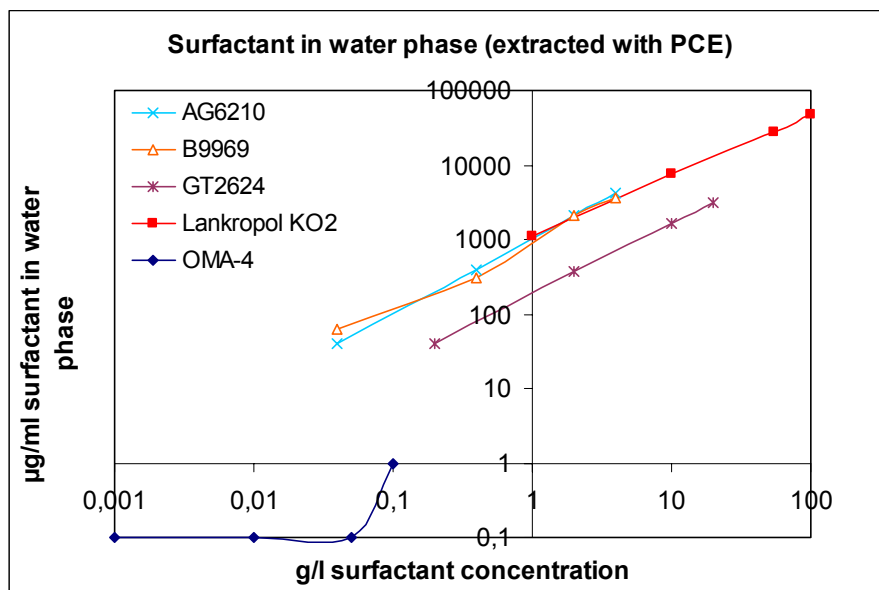


Fig. B7. Surfactant in water phase (extracted with PCE).

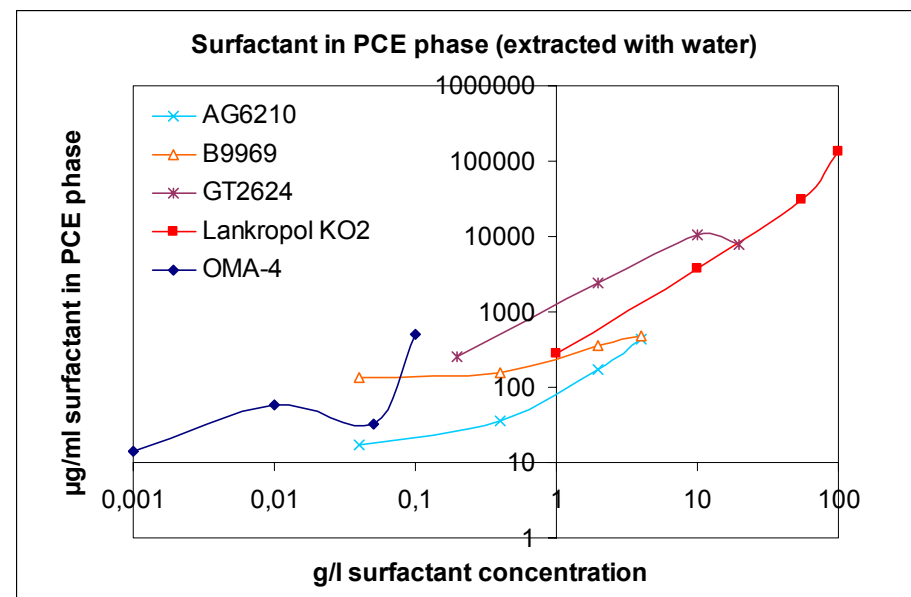


Fig. B8. Surfactant in PCE phase (extracted with water).

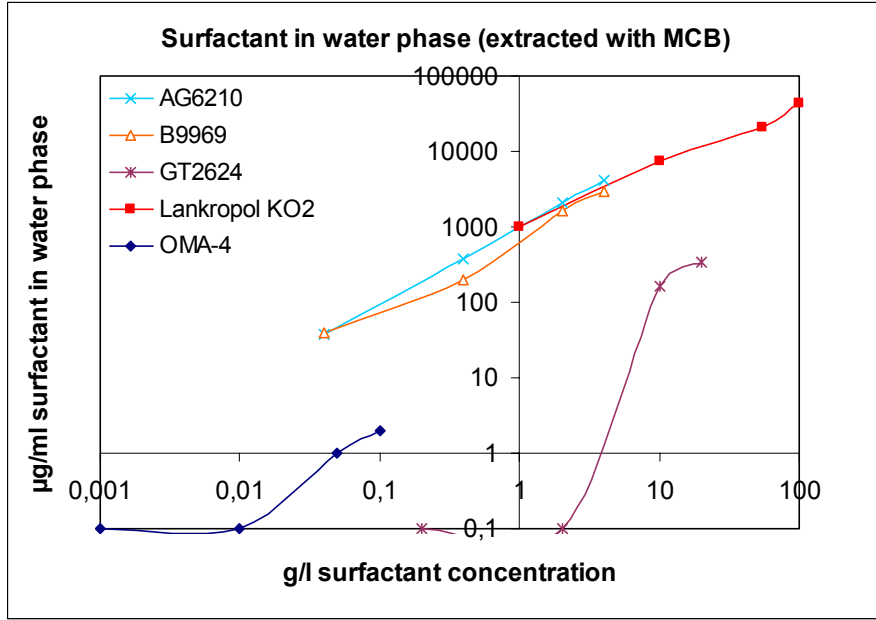


Fig. B9. Surfactant in water phase (extracted with MCB).

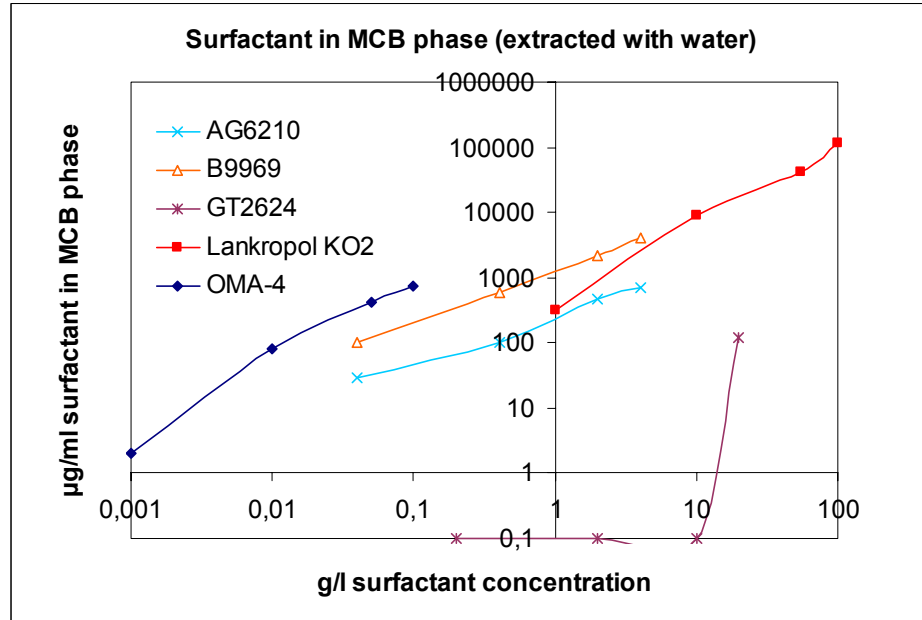


Fig. B10. Surfactant in MCB phase (extracted with water).

EXTRAKTIONSFÖRSÖK UPPDRAG 02-0446

MCB Concentration of surfactant g/l						Surfactant in water phase µg/ml					Surfactant in MCB phase µg/ml					Ratio surfactant in organic/surfactant in water			
CMC	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro
10	4	4	20	100	0,1	4135	2999	336	44435	2	718	4139	120	113121	735	0,174	1,380	0,357	2,546
5	2	2	10	55	0,05	2065	1667	163	20546	1	466	2210	0,1	41946	432	0,226	1,326	0,001	2,042
1	0,4	0,4	2	10	0,01	373	195	0,1	7283	0,1	99	579	0,1	9089	83	0,265	2,969	1,000	1,248
0,1	0,04	0,04	0,2	1	0,001	37	40	0,1	997	0,1	29	103	0,1	313	2	0,784	2,575	1,000	0,314

PCE Concentration of surfactant g/l						Surfactant in water phase µg/ml					Surfactant in PCE phase µg/ml					Ratio surfactant in organic/surfactant in water			
CMC	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro
10	4	4	20	100	0,1	4215	3688	3074	47106	1	425	474	7917	133721	513	0,101	0,129	2,575	2,839
5	2	2	10	55	0,05	2052	2125	1669	27353	0,1	175	353	10546	30341	32	0,085	0,166	6,319	1,109
1	0,4	0,4	2	10	0,01	388	305	374	7728	0,1	36,6	158	2464	3813	58	0,094	0,518	6,588	0,493
0,1	0,04	0,04	0,2	1	0,001	40	63	40	1107	0,1	16,8	133	250	285	14	0,420	2,111	6,250	0,257

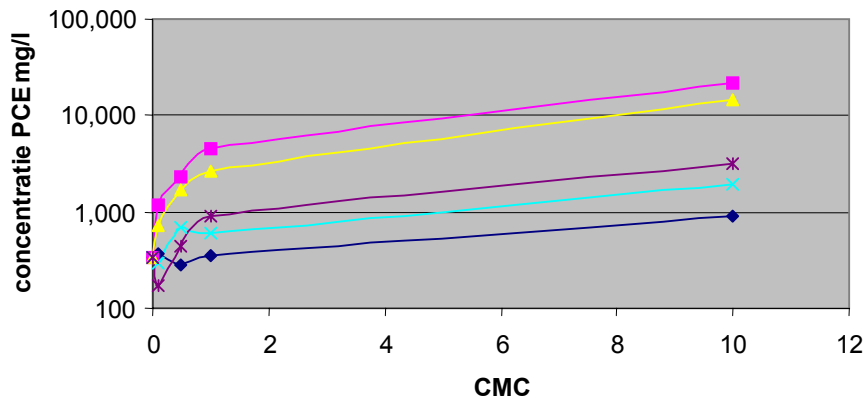
PCE Concentration of surfactant g/l						MCB in water phase µg/ml					PCE in water phase µg/ml				
CMC	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4
10	4	4	20	100	0,1	12282	56804	694	83677	2595	8963	31125	1239		374
5	2	2	10	55	0,05	4134	25074	727	18887	2246	2051	10327	304	83795	1624
1	0,4	0,4	2	10	0,01	951	5142	661	96875	1591	484	3667	291	26211	318
0,1	0,04	0,04	0,2	1	0,001	834	2180	592	2579	451	399	891	471	735	579
0						680					630				

conc	MCB solubility increase, not normalized					PCE solubility increase, not normalized					MCB solubility increase, normalized					PCE solubility increase, normalized			
	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro
10	24,56	113,61	1,39	167,35	5,19	29,88	103,75	4,13	0,00	1,25	18,06	83,54	1,02	123,05	3,82	14,23	49,40	1,97	
5	8,27	50,15	1,45	37,77	4,49	6,84	34,42	1,01	279,32	5,41	6,08	36,87	1,07	27,78	3,30	3,26	16,39	0,48	133,01
1	1,90	10,28	1,32	193,75	3,18	1,61	12,22	0,97	87,37	1,06	1,40	7,56	0,97	142,46	2,34	0,77	5,82	0,46	41,60
0,1	1,67	4,36	1,18	5,16	0,90	1,33	2,97	1,57	2,45	1,93	1,23	3,21	0,87	3,79	0,66	0,63	1,41	0,75	1,17

CMC	Concentration of surfactant g/l					IFT MCB mN/m					IFT PCE mN/m				
	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4
10	4	4	20	100	0,1	0,2	1,4	12,2	<1	23,6	1,6	<1	3,8	<2,1	19,1
5	2	2	10	55	0,05	0,3	1,3	14,5	<1	>25	1,5	<1	<7	<2,1	25,1
1	0,4	0,4	2	10	0,01	4,7	1,5	14,9	<1	>25	3,2	<1	8	<2,1	27,2
0,1	0,04	0,04	0,2	1	0,001	25	7,4	22,7	1,7	>25	15,5	5,7	12	2,3	32,9
0						33					41,7				

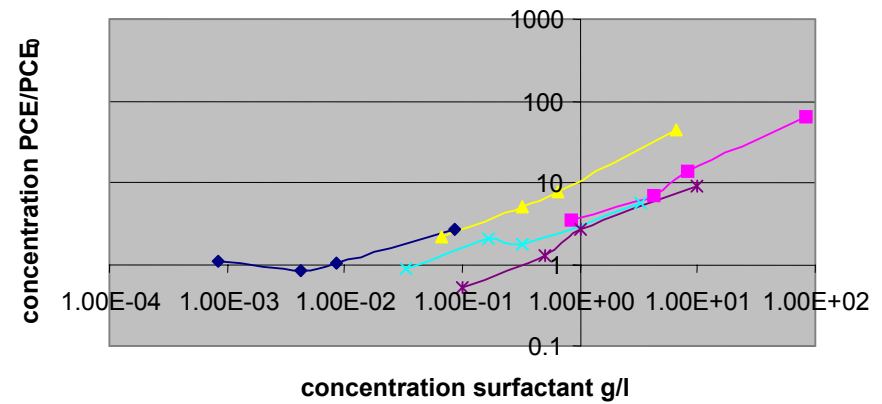
CMC	IFT MCB mN/m					IFT PCE mN/m				
	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4	AG621	B9969	GT2624	Lankro	OMA-4
10	0,2	1,4	12,2	1	23,6	1,6	1	3,8	2	19,1
5	0,3	1,3	14,5	1	25	1,5	1	7	2	25,1
1	4,7	1,5	14,9	1	25	3,2	1	8	2	27,2
0,1	25	7,4	22,7	1,7	25	15,5	5,7	12	2,3	32,9
0	33					41,7				

Fig. B11. Samenvatting resultaten experimenteel onderzoek bij Akzo Nobel Zweden.



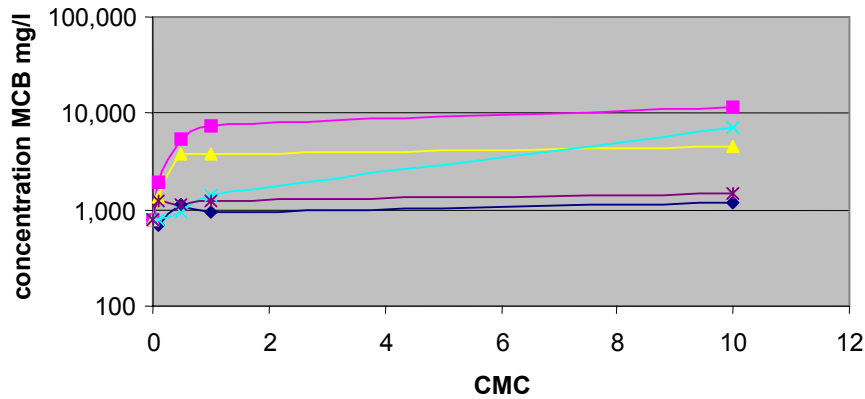
—◆— OMA-4 —■— Lankropol —▲— B9969 —×— AG 6210 —*— GT 2624

Fig. B12. Oplosbaarheid van PCE in relatie tot de surfactant-concentratie (uitgedrukt als fractie van de CMC).



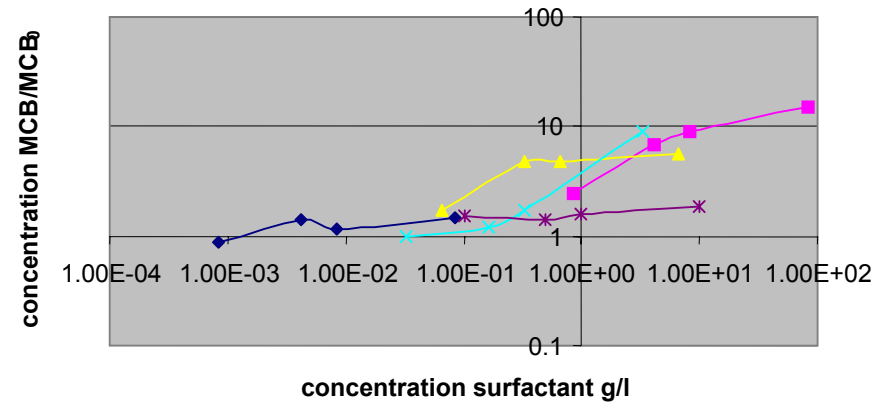
—◆— OMA-4 —■— Lankropol —▲— B9969 —×— AG 6210 —*— GT 2624

Fig. B13. Toename maximale oplosbaarheid van PCE in relatie tot de surfactantconcentratie.



—◆— OMA-4 —■— Lankropol —▲— B9969 —×— AG 6210 —*— GT 2624

Fig. B14. Oplosbaarheid van MCB in relatie tot de surfactant-concentratie (uitgedrukt als fractie van de CMC).



—◆— OMA-4 —■— Lankropol —▲— B9969 —×— AG 6210 —*— GT 2624

Fig. B15. Toename maximale oplosbaarheid van MCB in relatie tot de surfactantconcentratie.

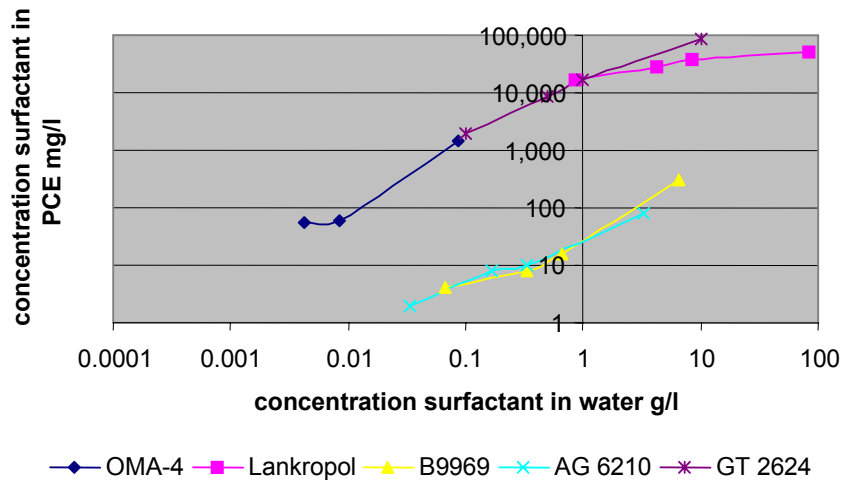


Fig. B16. Concentratie surfactant PCE in relatie tot de concentratie PCE in water.

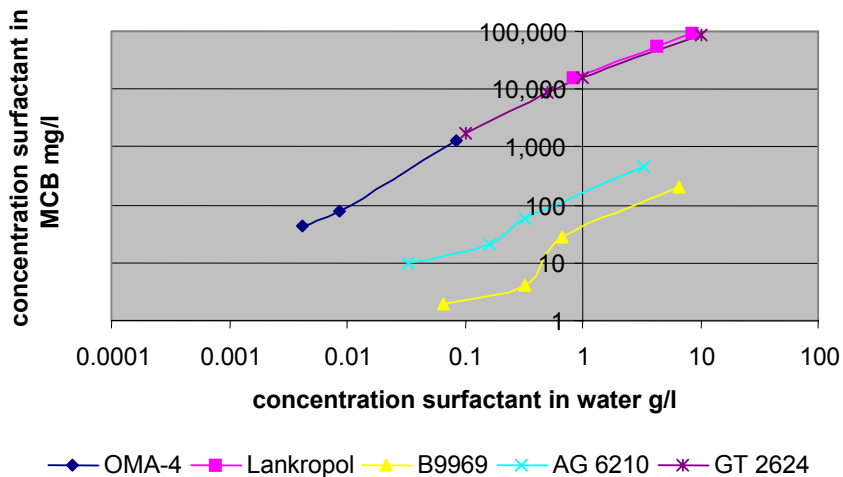


Fig. B18. Concentratie surfactant MCB in relatie tot de concentratie PCE in water.

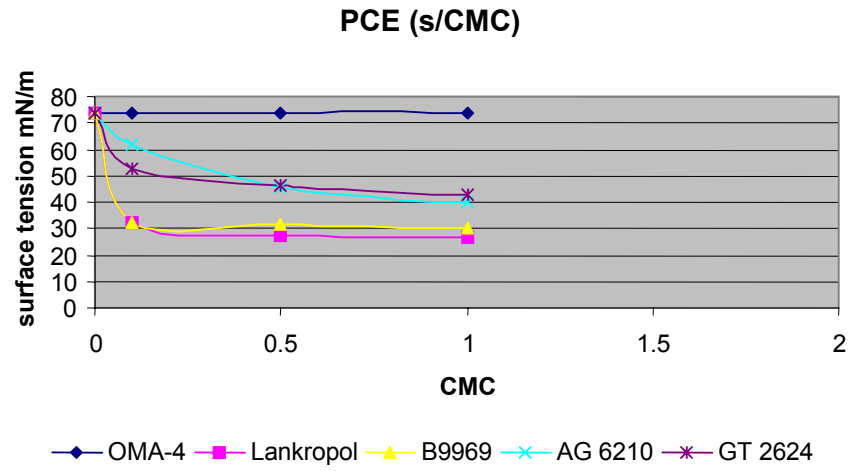


Fig. B17. Grensvlakspanning in PCE/Water relatie tot de surfactantconcentratie (uitgedrukt in de CMC).

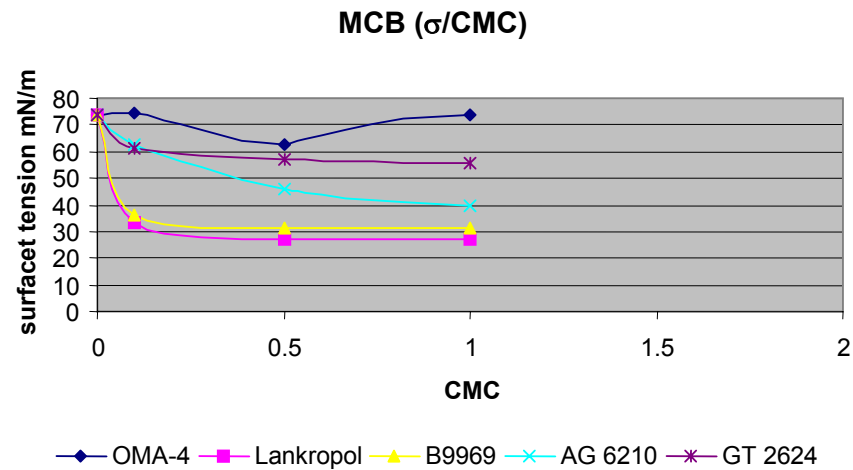


Fig. B19. Grensvlakspanning in MCB/Water relatie tot de surfactantconcentratie (uitgedrukt in de CMC).

In studie A.DER.S.090 werden onderstaande parameters van 5 surfactanten bepaald:

1. Sorptiegedrag van surfactanten in de bodem;
2. Invloed van de surfactanten op de dechlorering van tetrachlooretheen;
3. Halfwaardetijd van de surfactanten onder tetrachlooretheen dechlorerende omstandigheden.

De gebruikte surfactanten waren: GT 2624, AG 6210, OMA 4, BEROL 9969 en

Lankropol KO2. Aan de hand van de resultaten wordt vastgesteld of de surfactant geschikt is voor een veldstudie op het terrein op de Ankerweg.

Het bepalen van het sorptiegedrag van surfactanten in de bodem

Het sorptiegedrag werd bepaald met een relatief hoge water/grond-ratio van 1:1 en bij een temperatuur van 12°C. Eén vaste startconcentratie van 1x CMC (= kritische micelconcentratie) in de waterfase werd gebruikt voor het bepalen van het sorptiegedrag. In een buis werd 10 g grond (afkomstig van het onbebouwde terrein op de Ankerweg) en 10 ml 0,01 M CaCl₂-oplossing met daarin de surfactant met elkaar in contact gebracht. Ter controle werd in een buis 10 ml 0,01 M CaCl₂-oplossing met daarin de surfactant (dus geen grond) gebracht. Na ± 18 uur langzaam mengen in een waterbad van 12°C werden de buizen gecentrifugeerd. De waterlaag werd verwijderd en ingevroren voor analyse. Voor de desorptiestap werd opnieuw 10 ml van een verse 0,01 M CaCl₂-oplossing toegevoegd aan de buizen met grond. De buizen werden opnieuw > 16 uur bij een temperatuur van 12°C geplaatst. Na afloop werd de waterlaag opnieuw verwijderd en ingevroren voor analyse.

De surfactanten werden geanalyseerd door 1 ml van de waterlaag in een flesje te doen met 150 mg Na₂SO₄ en dit te extraheren met 0.5 ml DCM (30 min. op rollenbank). Hierna werd de DCM-laag geanalyseerd met een indicatieve GC-MS-methode. OMA 4 was op deze manier niet te bepalen en om deze reden werd de DCM laag 20 x geconcentreerd voor injectie. De resultaten worden weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel B5. Analyseresultaten sorptiegedrag van surfactanten in de bodem.

Naam	Adsorptie (%)	Desorptie (%)	Opmerkingen
AG 6210	<25	25-75	Duidelijke pieken in alle monsters
Berol 9969	>75	<25	Kleine pieken alleen in de controle (zonder grond)
GT 2624	25-75	>75	Duidelijke pieken in alle monsters
Lankropol KO2	>75	<25	Thermische decompositie van de grootste piek
OMA 4	>75	niet bepaald	Geen pieken in de monsters, evaluatie na 20x concentratie

Berol 9969 en GT 2624 werden ook bepaald met de Dr. Lange kuvettentest LCK 333 (bepaling van niet-ionische surfactanten). Omdat Berol 9969 ook een anion-actieve component bevat, werd ook de Dr. Lange kuvettentest LCK 332 (bepaling van anionactieve surfactanten) gebruikt. De resultaten hiervan worden weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel B6. Analyseresultaten met Dr. Lange kuvettentest, LCK 333 en LCK 332.

Naam	adsorptiestap (%)	desorptiestap (%)
Berol 9969 (niet-ionisch)	>75	<25
Berol 9969 (anion-actief)	>75	<25
GT 2624	25-75	>75

De resultaten van de indicatieve GC/MS-methode worden bevestigd door de Dr. Lange-testen.

Conclusie: AG6210 en GT 2624 lijken de beste keuze op basis van het sorptiegedrag.

Invloed van de surfactanten op de dechlorering van tetrachlooretheen

Aan een dechlorerende cultuur afkomstig van de Ankerweg werden methanol, surfactant en tetrachlooretheen toegevoegd. De eindconcentraties bedroegen: methanol 100 – 120 mg/l, surfactant 1 CMC en tetrachlooretheen 20 – 25 mg/l. Als referentie werden ook buizen aangemaakt met cultuur, methanol en tetrachlooretheen (dus zonder surfactant). De buizen werden geplaatst bij een temperatuur van 20°C.

Na 0, 1, 3 en 7 dagen werden de buizen geanalyseerd op vluchtige (gechloreerde) organische stoffen (=VOS). Hiervoor werd een statische headspace methode met scheiding op een CP-Sil5CB-fase en detectie met FID gebruikt. Na analyse werden de buizen ingevroren tot aan de analyse van de surfactanten (zie paragraaf 3).

Tabel B7. Analyseresultaten van de invloed surfactanten op dechlorering van tetrachlooretheen

Surfactant	DT50 tetrachlooretheen	vormingsproducten
Geen	< 1 dag	TCE/DCE
AG6210	ca. 3 dagen	TCE/DCE/VC
Berol 9969	> 7 dagen	?
GT 2624 ¹⁾	< 1 dag	TCE/DCE
Lankropol KO2	> 7 dagen	?
OMA 4	1 – 3 dagen	TCE

1) duidelijke lag-fase, DT50 van ná de lag-fase

Conclusie: AG6210, OMA 4 en GT 2624 lijken de beste keuze op basis van het hun invloed op de dechlorering van tetrachlooretheen.

Halfwaardetijd van de surfactanten onder tetrachlooretheen dechlorerende omstandigheden

De buizen die gebruikt werden voor het bepalen van de invloed van surfactanten op de dechlorering van tetrachlooretheen (zie paragraaf 2), werden ook gebruikt voor het bepalen van de halfwaardetijd van de surfactanten. De surfactanten werden op dezelfde manier geanalyseerd als beschreven in paragraaf 1. Van de surfactanten toont enkel Lankropol KO2 tekenen van afbraak. Alle andere zijn onveranderd na 7 dagen incubatie. In onderstaande tabel worden de resultaten weergegeven van analyses met de Dr. Lange testen.

Tabel B8. Analyseresultaten halfwaardetijd van de surfactanten onder tetrachlooretheen dechlorerende omstandigheden.

Tijdstip (dagen)	Conc. GT 2624 (mg/l)	Conc. BEROL 9969 (mg/l)	
		Niet-ionische comp.	Anion-actieve comp.
0	100%	100%	100%
1	>90%	>90%	>90%
3	>90%	>90%	>90%
7	>90%	>90%	>90%
14	>90%	>90%	>90%

Opnieuw bevestigen de Dr. Lange-testen de GC/MS-resultaten.

Conclusie: Met uitzondering van Lankropol KO2 vertonen de geteste surfactanten geen sporen van afbraak tijdens 14 dagen incubatie.

Conclusies

Bij het maken van de stockoplossing van Lankropol KO2 bleek dat er een twee-lagen-systeem ontstond (zie foto B1). Dit maakt Lankropol KO2 ongeschikt als surfactant voor een veldstudie.

Berol 9969 en OMA 4 adsorberen sterk aan de grond en lijken daarom minder geschikt als surfactant voor een veldstudie. Berol 9969 vertoont een negatieve invloed op de dechlorering. Beide stoffen zijn stabiel tijdens de 14 dagen incubatieperiode.

Uit de adsorptie/desorptie test blijkt dat AG 6210 en GT 2624 het minst adsorberen aan de bodem. De beide stoffen vertoonden de minste negatieve invloed op de dechlorering van tetrachlooretheen. Beide stoffen vertonen geen sporen van afbraak tijdens de 14 dagen incubatieperiode. De afbraaksnelheid van beide stoffen onder veldcondities kan niet worden afgeleid, maar is naar verwachting langzaam (DT50 van maanden) tot niet. Afbraak is op grond van de molecuulstructuur wel te verwachten, echter binnen deze studie zijn er geen indicaties gevonden van afbraak. De lotgevallen van deze stoffen onder veldcondities op langere termijn blijven hierdoor een punt van zorg.

Op basis van bovenstaande resultaten zijn AG 6210 en GT 2624 de beste kandidaten voor een veldstudie. GT 2624 heeft daarnaast het voordeel dat het met relatief eenvoudige testen te bepalen is.

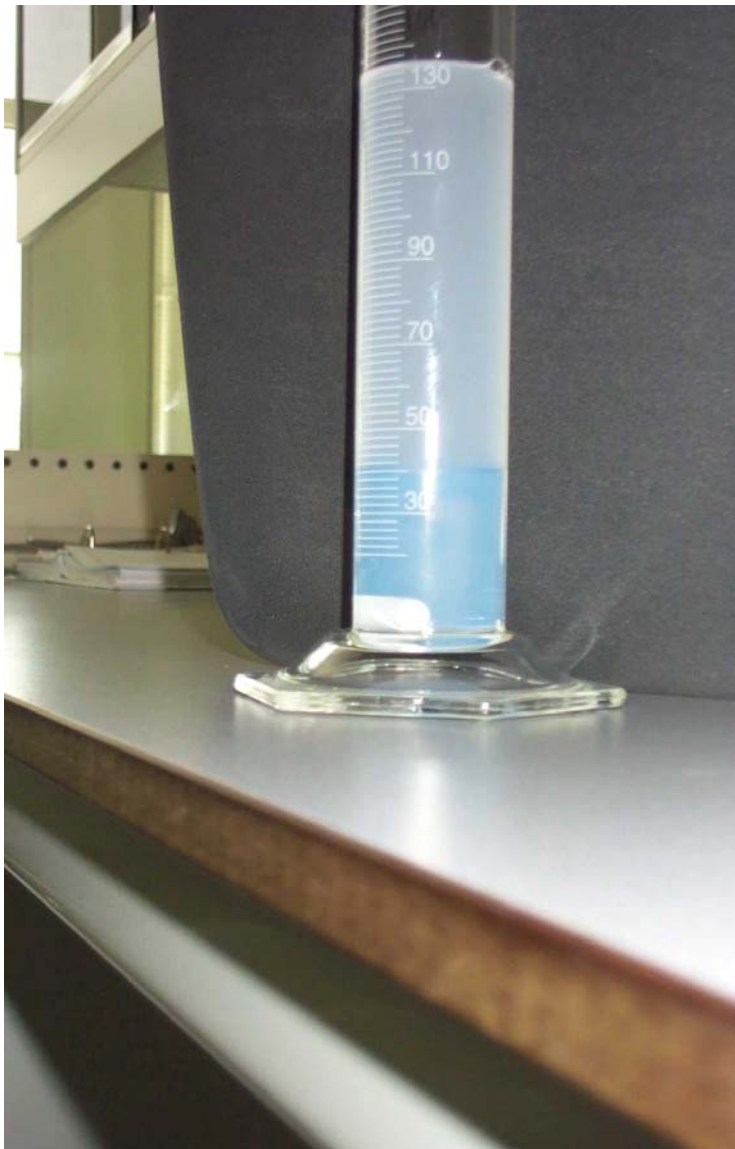


Foto B1. Twee-lagen-systeem Lankropol KO2.

Doorlatendheid en verstopping

Inleiding

Ten behoeve van het vaststellen van wat de effecten van de surfactants op de doorlatendheid van bodemonsters zijn, zijn ongeroerde monsters gestoken. Deze monsters zijn in het laboratorium beoordeeld. Hieruit bleek dat de monsters sterk heterogeen van opbouw waren. Aanwezige zandlagen waren doorsneden met silt, klei en soms met veenlagen.

Als gevolg van deze heterogeniteit is besloten om voor elk zandmonster twee doorlatendheden te meten: één met water (+ 0,01M Ca²⁺) en één met surfactant. Daarnaast zijn er een vijftal surfactants aangeleverd.

Besloten is om de (vertikale-) doorlatendheidstesten in eerste instantie in een standaard doorlatendheidsapparaat uit te voeren. Tegelijkertijd zijn er horizontale doorlatendheidstesten uitgevoerd. Uit de literatuur is bekend dat de verhouding tussen de horizontale en verticale doorlatendheid een factor 5 is. Verwacht werd dat dit bij deze grondmonsters anders zou zijn.

Om deze redenen is afgezien van een doorlatendheidsbepaling in de centrifuge.

Gesteld is dat deze juist later plaats zou moeten vinden wanneer de definitieve keuze voor surfactant gemaakt zou zijn en dat er dan meerdere grondmonsters getest zouden kunnen worden. Echter, in een centrifuge wordt alleen de verticale doorlatendheid gemeten.

Materialen en methode

Grondmonsters

Op de locatie te Amsterdam zijn, met behulp van de Begemanboring een drietal ongestoorde monsters gestoken. Van deze boringen zijn vijf deelmonsters gemaakt.

De deelmonsters zijn conform de NEN 5104 gekarakteriseerd als zijnde:

1. 1 monster als Klei-siltig (Ks);
2. 1 monster als Zand-siltig (Zs) met veen en kleistukjes;
3. 3 monsters als Klei-zandig (Kz).

Surfactants

Op deze deelmonsters zijn met de vijf geselecteerde surfactants doorlatendheidsmetingen uitgevoerd.

De gebruikte surfactants en de concentratie zijn onderstaand weergegeven.

- Berol 9969 1,3 g/l
- OMA 4 0,017 g/l
- KO2 16,7 g/l
- GT2624 2 g/l
- AG 6210 0,66 g/l

Deze surfactants en de concentratie zijn uit het onderzoek naar de mobilisering en solubilisering naar voren gekomen als geschikt.

Uitgevoerde proeven

Gelet op de heterogeniteit van de monsters is voorafgaand aan de doorlatendheidsmeting van de surfactant eerst een meting uitgevoerd met water (met daarin 0,01 M Ca²⁺). Hieruit is de afname van doorlatendheid t.o.v. die van water af te leiden en mogelijk de (on-) geschiktheid van de te gebruiken surfactant.

De verticale doorlatendheidsproeven zijn uitgevoerd conform de NEN 5123.

De horizontale doorlatendheidsproeven zijn uitgevoerd conform RAW proef 11.

Testresultaten

Er zijn in totaal een vijftal surfactants beproefd en twintig doorlatendheidsmetingen uitgevoerd (zie tabel B9 en B10).

Verticale doorlatendheid

Tabel B9. Testresultaten metingen verticale doorlatendheid.

Monster	Surfactant	Grondsoort	Vertikale doorlatendheid [m/s]		Afname k
			Water	Surfactant	
1	Berol 9969 1.3 g/l	Ks2	3.5E-10	1.9E-10	183%
2	OMA 4 0.017g/l	Zs3, veen- en kleistukjes	1.4E-07	6.7E-08	216%
3	KO2 16.7g/l	Kz1	1.9E-09	2.1E-10	882%
4	GT2624 2g/l	Kz2	6.6E-09	2.1E-09	322%
5	AG 6210 0.66g/l	Ks2	8.8E-10	3.3E-10	267%

Uit bovenstaande gegevens blijkt de verticale doorlatendheid gemiddeld met een factor 2 tot 3 af te nemen als gevolg van de toevoeging van de surfactant aan het water. Dit lijkt, mede gezien de grote variatie van de doorlatendheid van de grond zelf, een acceptabele waarde. Alleen de toevoeging van KO2 in een concentratie van 16.7g/l laat een relatief hoge afname van de doorlatendheid zien van bijna een factor 9, hetgeen zou betekenen dat de slecht doorlatende grondsoorten (klei, matig siltig (Ks2)) praktisch ondoorlatend worden.

Horizontale doorlatendheid

Tabel B10. Testresultaten metingen horizontale doorlatendheid.

Monster	Surfactant	Grondsoort	Horizontale doorlatendheid [m/s]		afname k
			Water	Surfactant	
1	Berol 9969 1.3 g/l	Ks2	4.9E-9	1.9E-9	256%
2	OMA 4 0.017g/l	Zs3, veen- en kleistukjes	2.3E-6	1.4E-6	164%
3	KO2 16.7g/l	Kz1	8.6E-9	1.4E-9	614%
4	GT2624 2g/l	Kz2	5.2E-8	1.8E-8	289%
5	AG 6210 0.66g/l	Ks2	9.0E-9	4.2E-9	214%

Uit de vergelijking van beide gegevens kunnen de volgende zaken worden afgeleid:

Conclusies en aanbevelingen

- De horizontale doorlatendheid is groter dan de verticale doorlatendheid (gemiddeld een factor 5 tot 10). Dit is groter dan op basis van de theorie.
- Doorstroming met een surfactant geeft een lagere doorlatendheid van een factor 2 tot 8 (dit kan veroorzaakt worden door het verschil in viscositeit).
Op basis van dit onderzoek wordt afgeraden om met surfactant KO2 de proeven uit te voeren. Deze surfactant heeft de meest negatieve invloed op de doorlatendheid.

BIJLAGE C

VELDPROEVEN

Inleiding

De conventionele methodes ontgraven en “pump & treat” worden nog vaak gebruikt voor de aanpak van retentiezones (zones met puur product). Door het hoge energieverbruik zijn deze methodes eigenlijk niet kosteneffectief. De geringe oplosbaarheid van puur product heeft als gevolg dat gedurende lange tijd grote hoeveelheden water worden opgepompt en gezuiverd. Toevoeging van surfactants aan infiltratiewater kan de “pump & treat” methode theoretisch sterk verbeteren. Zowel de wateroplosbaarheid van het pure product als de mobiliteit worden vergroot door de surfactant. In Nederland staat deze techniek nog in de kinderschoenen. Daarom is er een consortium opgericht om saneringstechnieken met surfactants te ontwikkelen. Eerder onderzoek heeft geleid tot de selectie van de surfactant AG6210 voor een push-pull test.

Locatie beschrijving

Het Solvay-terrein is volledig omsloten door damwanden. Tevens zijn alle bemalingspompen en overige onttrekkingen tijdens het experiment stilgezet. Van enige grondwaterstroming is daarom geen sprake.

De twee locaties waar de push-pull experimenten zijn uitgevoerd, zijn aangeduid met MCB (vervuld met monochloorbenzeen) en PER (vervuld met tetrachlooretheen). Naast de MCB en de PER komen er nog andere gechloreerde koolwaterstoffen op deze locaties voor. Met name op de PER locatie worden hoge concentraties aan vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen gemeten (vinylchloride en dichlooretheen). De plaats van de infiltratie/onttrekkingsfilters ten opzichte van de monitoringsfilters is weergegeven in bijlage B.

Op het terrein zijn bij het plaatsen van de push-pull filters en de monitoringsfilters handboringen uitgevoerd. De boorbeschrijvingen zijn weergegeven in bijlage C. Een samenvatting van de bodemopbouw van de twee locaties is in tabel 1 gepresenteerd.

Tabel C1. Beschrijving bodemopbouw (zie bijlage 2)

m.-mv.	MCB-locatie		m.-mv.	PER-locatie ¹
0 tot 0,3	klei, matig siltig		0 tot 0,3	teelaarde, grind
0,3 tot 2,2	zand, zwak siltig		0,3 tot 1,8	zand, zwak siltig
2,2 tot 3,9	zand, matig siltig		1,8 tot 3,2	zand, zwak siltig
3,9 tot 4,1	klei, zwak zandig		3,2 tot 5	zand, matig siltig

¹: deze boring is precies doorgezet tot op de kleilaag

Experimenteel (opzet push-pull)

De veldexperimenten bestaan uit zogenaamde Push-Pull testen. Bij een push-pull test wordt eerst water geïnfiltrerd (push) en daarna weer onttrokken (pull). Bij deze experimenten wordt voor aanvang van de push-pull eerst 800 liter grondwater onttrokken (in 6 uur en 40 minuten, ofwel 2 l/min) met een slangenpomp. De eerste 400 liter wordt geloosd, de tweede 400 liter wordt opgevangen in een tank gevuld met stikstofgas en wordt later weer geïnfiltrerd. De headspace wordt continu doorgeblazen met stikstofgas waardoor ongewenste oxidatieprocessen worden verminderd.

De onttrekkings/infiltratiefilters (PP35-1 en PP411) zijn op beide locaties precies geplaatst op een afsluitende kleilaag, respectievelijk op de dieptes MV - 3.95 (MCB-locatie) en MV – 4.95 m (PER-locatie). De peilbuis is vervaardigd van HDPE-materiaal. De dimensies van het filter zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel C2. Kenmerken onttrekkingsfilter/infiltratiefilter.

Diameter (m)	0.0625
Lengte (m)	0.5
Oppervlak (m ²)	0.1

Na het onttrekken van 400 liter en 800 liter wordt een grondwatermonster genomen, dus van liter 400 en 800, en geanalyseerd op MCB of PER en VC. Vierhonderd liter grondwater wordt aan een tank met surfactant en tracer (NaBr) toegevoegd. Op de MCB-locatie is 400 gram natriumbromide en 549 gram surfactantmengsel (ca. 2 maal CMC) toegevoegd. Op de PER-locatie is 420 gram natriumbromide en 2642 gram surfactantmengsel (ca. 10 maal CMC) toegevoegd. In tabel C3 zijn de toegevoegde hoeveelheden samengevat.

Tabel C3 Toegevoegde hoeveelheden aan de voorraadtank.

		PER-locatie	MCB-locatie
NaBr	g	420	400
Br ⁻	g/l	0,815	0,776
surfactant AG6210	g	2642	549
	g/l	6,61	1,37

De concentraties verontreiniging en tracer in de tank zijn bepaald (zie paragraaf 5.5 resultaten).

Alvorens met infiltratie van 400 liter te beginnen, is opnieuw een grondwatermonster genomen, waarin de concentraties MCB of PER+VC zijn bepaald. Vervolgens wordt geïnfiltrerd met een constant debiet van 2 liter per minuut (3 uur en 20 minuten). Na afloop van de infiltratie is wederom een grondwatermonster genomen, waarin de concentraties verontreiniging en tracer zijn bepaald. In Bijlage B zijn de filterstellingen van de infiltratie- en onttrekkingsfilters van beide locaties schematisch weergegeven.

Resultaten

De in hierboven genoemde analyses zijn samengevat in tabel C4 en tabel C5 voor respectievelijk de locatie met MCB-verontreiniging en de locatie met PER-verontreiniging.

Tabel C4 Concentraties gemeten bij onttrekken-infiltreren, MCB-locatie.

	Tracer (mg/l)	MCB (mg/l)
Grondwatermonster genomen na 400 liter onttrekken ¹	-	0.39
Grondwatermonster genomen na 800 liter onttrekken ¹	-	1.02
Grondwatermonster genomen uit tank	1100	0.79
Grondwatermonster genomen na 0 liter infiltreren ¹	-	1.34
Grondwatermonster genomen na 400 liter infiltreren ¹	510	0.74

¹: grondwatermonster genomen uit onttrekkings/infiltratiefilter na het aangegeven volume.

Tabel C5. Concentraties gemeten bij onttrekken-infiltreren, PER-locatie.

	Tracer (mg/l)	PER (mg/l)	VC (mg/l)
Grondwatermonster genomen na 400 liter onttrekken ¹	-	0.62	202.2
Grondwatermonster genomen na 800 liter onttrekken ¹	-	1.11	224.4
Grondwatermonster genomen uit tank	720	0.96	186.1
Grondwatermonster genomen na 0 liter infiltreren ¹	-	1.57	167.0
Grondwatermonster genomen na 400 liter infiltreren ¹	460	1.14	149.9

¹: grondwatermonster genomen uit onttrekkings/infiltratiefilter na het aangegeven volume.

Op basis van de toegevoegde hoeveelheden natriumbromide wordt in de MCB-voorraadtank 776 mg/l bromide verwacht en in de voorraadtank van PER 815 mg/l bromide. De gemeten bromideconcentratie in de MCB-tank is bij aanvang 25% hoger en op het einde 25% lager dan de berekende. De gemeten concentratie bromide in de PER-tank komt bij aanvang goed overeen met de berekende. Na afloop van de infiltratie is de concentratie bijna de helft van de te verwachten concentratie.

Op beide locaties is een monitorfilter (respectievelijk PP35 op de MCB-locatie en PP411-1 op de PER-locatie) geplaatst op 40 cm afstand van het onttrekkings/infiltratiefilter. De dimensies van dit filter zijn gelijk aan die van het onttrekkings/infiltratiefilter.

Daarnaast is op beide locaties een monitorfilter op enige afstand geplaatst; Y35 (filterlengte 2 meter) op de MCB-locatie op 120 cm afstand van het onttrekkings/infiltratiefilter en PB411 op de PER-locatie op 80 cm afstand. De lengte van dit laatste filter is 1 meter (en het oppervlak derhalve 0.2 m²).

Tijdens de infiltratie van de 400 liter zijn op een aantal tijdstippen grondwatermonsters genomen uit de monitorfilters. De monsters zijn geanalyseerd op tracer, MCB, PER en VC. De analysesresultaten zijn samengevat in tabel C6 en tabel C7.

Tabel C6. Analysesresultaten monitorgegevens MCB-locatie tijdens de push.

Infiltratie(liters)	Monitorfilter PP-35 (40 cm)		Monitorfilter Y35 (120 cm)	
	Tracer (mg/l)	MCB (mg/l)	Tracer (mg/l)	MCB (mg/l)
0	-	4.87	-	0.12
126	510	2.69	13	0.61
276	370	7.03	6.8	0.34
400	280	9.81	1.9	0.30

Tabel C7. Analysesresultaten monitorgegevens PER-locatie tijdens de push.

Infiltratie (liter)	Monitorfilter PP411B (40 cm)			Monitorfilter PB411 (80 cm)		
	Tracer (mg/l)	PER (mg/l)	VC (mg/l)	Tracer (mg/l)	PER (mg/l)	VC (mg/l)
0	-	1.02	195.1	-	-	-
66	1.5	1.08	219.4	-	-	-
126	-	-	-	-	16.6	344.0
144	1.4	1.15	271.3	-	-	-
288	20	1.19	291.7	-	-	-
400	110	1.00	286.3	6.1	6.8	62.4

Na één week is in twee dagen het grondwater opnieuw opgepompt met een slangenpomp (debiet 2 l/min) respectievelijk uit filter PP35-1 en uit filter PP411. Op de MCB-locaties wordt 1600 liter opgepompt die een aantal keer wordt bemonsterd. Deze monsters worden geanalyseerd op MCB, surfactant en tracer (bromide). De concentratie MCB is door Solvay bepaald, de concentratie surfactant door AKZO-Zweden de concentratie bromide door een ster-laboratorium. De analyseresultaten staan samengevat in tabel C8.

Tabel C8 Concentraties tracer, MCB en surfactant tijdens de Pull (MCB-locatie).

Onttrekking (liter)	Tracer (mg/l)	MCB (mg/l)	Surfactant ¹ (mg/l)
10	470	1.67	590
25	440	1.93	530
66.6	370	1.85	480
110.3	310	2.15	360
159.7	290	2.05	220
216.7	240	2.86	150
317.5	190	3.04	90
519.1	140	4.16	20
771.1	120	5.58	6
1023.1 (9 okt)	100	5.85	-
1023.1 (10 okt)	78	6.00	-
1283.1	50	6.92	-
1633.1	26	-	-

De totale hoeveelheid bromide in de grond is 310 gram. Na ruim 1600 liter onttrekken is ongeveer 219 gram (circa 70%) van de totale ingebrachte hoeveelheid tracer teruggewonnen.

Op de PER-locatie werd 750 liter water opgepompt. De analyseresultaten van de monsters die tijdens de Pull op een aantal tijdstippen (na een bepaald aantal liters) zijn genomen, staan samengevat in tabel C9.

Tabel C9 Concentraties tracer, PER, VC en surfactant (2 bepalingen) tijdens de Pull (PER-locatie).

Onttrekking (liter)	Tracer (mg/l)	PER (mg/l)	VC (mg/l)	Surfactant ¹ (mg/l)
10	600	0.04	145.75	1130
25	570	0.16	114.58	1940
50	460	0.26	158.65	1660
100	320	0.39	198.55	1490
150	200	0.25	137.03	900
200	160	0.20	188.78	450
300	110	0.97	197.86	330
500	62	1.84	188.70	220
750	56	2.29	191.55	180

De totale hoeveelheid bromide in de grond gebracht is 326 gram. Na 750 liter onttrekken is 115 gram (circa 35%) van de totale hoeveelheid tracer teruggewonnen. Ter vergelijking: op de MCB-site werd na 750 liter circa 50% teruggewonnen.

BIJLAGE D

TOELICHTING KOSTENSCHATTING SANERINGSVARIANTEN

In deze bijlage wordt per saneringsvariant de kostenraming toegelicht. Om een kostenschatting te kunnen maken is er een zogenaamde case-study opgesteld. Bij het opstellen van de case is zoveel mogelijk uitgegaan van de MCB-locatie. De volgende uitgangspunten worden gehanteerd:

- verontreiniging is monochloorbenzeen;
- vracht 1.000 kg;
- verontreiniging oppervlak 100 m², van 2 tot 8 m.-mv., volume 600 m³;
- het gemiddelde gehalte is circa 1.500 mg/kg d.s.;
- zandpakket;
- op 8 m-mv. zit een afsluitende kleilaag;
- verwaarloosbare grondwaterstroming;
- geen bebouwing.

De kostenvergelijking van de verschillende saneringstechnieken gebeurt op basis van de case. De kosten per saneringsvariant zijn onderverdeeld in vaste en variabele kosten. Daar waar mogelijk is per variant geprobeerd dezelfde soort kostenposten te gebruiken. De posten bij de variabele kosten verschillen natuurlijk per variant. Eén van de belangrijkste parameters voor de variabele kosten is de saneringsduur. Deze beïnvloedt een aantal posten, zoals monitoring en instandhouding. Er is voor gekozen om de variabele kosten om te rekenen naar de kosten per kilogram verwijderde MCB. Er is hiervoor gekozen om een zo eerlijk mogelijke vergelijking te kunnen maken.

Tabel D1. Kostenraming pump& treat

Post	Eenheid	Aantal	Prijs/eenheid EURO	Kosten EURO	Totalen EURO
Vaste kosten					
Plaatsen onttrekkingsfilters	[-]	10	500	5.000,00	
Graafwerkzaamheden tbv sleuven leidingwerk	[Dag]	2	400	800,00	
Aanleggen leidingwerk	[m]	500	30	15.000,00	
Aanbrengen en aansluiten pompen in filters	[-]	10	500	5.000,00	
Besturingsysteem onttrekking	[-]	10	500	5.000,00	
Aanbrengen zuivering (10 m ³ /uur) bestaande uit zandfiltratie, strippen en luchtzuivering	[-]	1	15.000	15.000,00	
Plaatsen unit t.b.v. installatie be- sturingsysteem en zuivering	[-]	1	10.000	10.000,00	
Onvoorzien	[%]	10		5.580,00	
Totaal vaste kosten					61.380,00
Variabele kosten					
In stand houden systeem	[jaar]	26,04	25.000	651.041,67	
Kosten zuiveren water	[m ³]	1	2,00		
Kosten zuiveren water	[kg MCB]	1000	100	100.000,00	
Monitoring	[jaar]	26,04	5.000	130.208,33	
Lozingskosten	[m ³]	50·10 ⁶	0.1	5.000.000,00	
Onvoorzien	[%]	10		588.125,00	
Totaal variabel					6.469.375,00
Totaal kosten					6.530.755,00
Kosten per kg MCB	[kg MCB]	1	6.469,38		
Berekening saneringsduur					
Concentratie MCB in onttrokken water			20 mg/l		
Verhouding kg water / kg MCB			50.000		
Onttrekking water 8.000 uur per jaar			1.920.000 m ³ /jaar		
Saneringsduur voor verwijderen 1.000 kg MCB			26,04 jaar		

Tabel D2. Kostenraming gestimuleerde afbraak (persluchtinjectie + bodemluchtexttractie).

Post	Eenheid	Aantal	Prijs/eenheid EURO	Kosten EURO	Totalen EURO
Vaste kosten					
Plaatsen onttrekkingsfilters	[-]	5	500	2.500,00	
Plaatsen infiltratiefilters	[-]	5	500	2.500,00	
Graafwerkzaamheden tbv sleuven leidingwerk	dag	2	400	800,00	
Aanleggen leidingwerk	[m]	100	30	3.000,00	
Aanbrengen en aansluiten pompen in filters	[-]	5	500	2.500,00	
Aanbrengen doseerunit	[-]	1	2.500	2.500,00	
ILevering nutriënten gedurende zuiveringperiode	[-]	1	30.000	30.000,00	
Besturingsysteem spoelen (onttrekken/infiltreren)	[-]	10	500	5.000,00	
Plaatsen unit tbv installatie besturingsysteem en dosering (nissenhut).	[-]	1	10.000	10.000,00	
Onvoorzien	[%]	10		5.880,00	
Totaal vaste kosten					64.680,00
Variabele kosten					
In stand houden systeem	[jaar]	8,3	10.000	83.022,00	
Monitoring	[jaar]	8,3	10.000	83.022,00	
Lozingskosten	[m ³]	3030	0.1	303,00	
Onvoorzien	[%]	10		16.634,70	
Totaal variabel					182.981,74
Totaal kosten					247.661,74
Kosten per kg MCB	[kg MCB]	1	182,98		
Berekening saneringsduur					
Afbraaksnelheid MCB			0.5	mg/kg d.s dag	
Omvang verontreiniging			600	m ³	
Dichtheid grond			1100	kg/m ³ d.s.	
Afbraaksnelheid MCB			550	mg/m ³ dag	
Totaal afbraak MCB			0,33	kg/dag	
Aantal jaren nodig voor 1000 kg MCB			8,3	jaar	
Gemiddelde gehalte MCB			1.515	mg/kg d.s.	

Tabel D3. Kostenraming surfactants.

Post	Eenheid	Aantal	Prijs/eenheid EURO	Kosten EURO	Totalen EURO
Vaste kosten					
Plaatsen onttrekkingsfilters	[-]	12	500	6.000,00	
Graafwerkzaamheden tbv sleuven leidingwerk	[Dag]	2	400	800,00	
Aanleggen leidingwerk	[m]	500	30	15.000,00	
Aanbrengen en aansluiten pompen in filters	[-]	12	500	6.000,00	
Besturingsysteem onttrekking	[-]	12	500	6.000,00	
Aanbrengen zuivering (0.10 m3/uur) bestaande uit MPPE systeem + membraamfiltratie	[-]	1	15000	15.000,00	
Plaatsen unit tbv installatie besturings-syteem en zuivering	[-]	1	10000	10.000,00	
Onvoorzien	[%]	10		5.880,00	
Totaal vaste kosten					64,680.00
Variabele kosten					
In stand houden systeem	[jaar]	0,5	50.000	25.000,00	
Kostprijs surfactants	[kg]	1	2		
Eenmalig verlies surfactant	[kg]	138	2	276,15	
Kosten surfactant	[kg]	1000	15	15.000,00	
Monitoring	[jaar]	0,5	5.000	2.500,00	
Lozingskosten	[m ³]	286	0.1	28,60	
Onvoorzien	[%]	10		4.280,41	
Totaal variabel					47.085,23
Totaal kosten					111,765,23
Kosten per kg MCB	[kg MCB]	1	47.09		
Berekening saneringsduur					
Concentratie MCB in onttrokken water			3.500 mg/l		
Verhouding kg water / kg MCB			286		
Onttrekking water 8.000 uur per jaar			19.200 m ³ /jaar		
Saneringsduur voor verwijderen 1.000 kg MCB			0.015 Jaar		

Tabel D4. Kostenraming peroxide.

Post	Eenheid	Aantal	Prijs/eenheid EURO	Kosten EURO	Totalen EURO
Vaste kosten					
Plaatsen onttrekkingsfilters	[-]	12	500	6.000,00	
Graafwerkzaamheden tbv sleuven leidingwerk	[Dag]	2	400	800,00	
Aanleggen leidingwerk	[m]	500	30	15.000,00	
Aanbrengen en aansluiten pompen in filters	[-]	12	500	6.000,00	
Besturingsysteem onttrekking	[-]	12	500	6.000,00	
Aanbrengen zuivering (0.10 m3/uur) bestaande uit MPPE systeem + mem- braamfiltratie	[-]	1	15.000	15.000,00	
Plaatsen unit tbv installatie bestu- ringssyteem en zuivering	[-]	1	10.000	10.000,00	
Onvoorzien	[%]	10		5.880,00	
Totaal vaste kosten					64.680,00
Variabele kosten					
Instandhouden systeem	[jaar]	0.5	25.000	12.500,00	
Kostprijs peroxide	kg H ₂ O ₂	1	0,46		
Kosten peroxide verontreiniging	kg MCB	1000	1,95	1.946,31	
Kosten oxidatie bodemmateriaal	kg o.s.	19.200	1,20	23.099,08	
Monitoring	[jaar]	0.5	5.000	2.500,00	
Onvoorzien	[%]	10		4.004,54	
Totaal variabel					44.049,93
Totaal kosten					108.729,93
Kosten per kg MCB	[kg MCB]	1	44,05		
Berekening saneringsduur					
stochiometrie reactie met monochloorbenzeen					
Per mol MCB zijn er 14 mol H ₂ O ₂ nodig					
MCB			112,5 g/mol		
H ₂ O ₂			34 g/mol		
Conversiefactor			4,23 g H ₂ O ₂ /g MCB		
Kosten peroxide			0,46 EURO per kg		
Kosten peroxide voor bodemmateriaal					
Percentage organische stof			2 %		
Structuur organische stof			(C ₂ H ₂) _n		
Stochiometrie reactie met organisch materiaal					
(C ₂ H ₂) _n + 2 H ₂ O ₂ ----> 2 CO ₂ + 2 H ₂ O + 2 H ⁺					
(C ₂ H ₂) _n			26 g/mol		
H ₂ O ₂			34 g/mol		
Conversiefactor			2,62 g H ₂ O ₂ / g (C ₂ H ₂) _n		
Volume bodem			600 m ³		
Dichtheid			1.600 kg/m ³		
Massa organische stof			19.200 kg		

Tabel D5. Kostenraming ontgraven.

Post Vaste kosten	Eenheid	Aantal	Prijs/eenheid EURO	Kosten EURO	Totalen EURO
Toepassen bemaling gedurende 1 maand (20 m ³ /uur)	[-]	1	2.000	2.000,00	
Toepassen damwandkuip t.b.v. ontgraving (ontgraving tot 8 m- mv, kuip gestempeld)	[m]	40	1.000	40.000,00	
Toepassen zuivering gedurende twee maanden	[-]	1	10.400	10.400,00	
Ontgraven tot 8 m-mv. oppervlak- te 10*10 m	[m3]	800	1.11	888,00	
Afvoeren grond naar reiniger	[m3]	600	5	3.000,00	
Reinigen grond	[m3]	600	50	30.000,00	
Aanvullen met schoon zand	[m3]	600	25	15.000,00	
Engineering, vergunningen, het onmogelijke mogelijk maken	[jaar]	15	5.000	75.000,00	
Lozingskosten	m ³	3360	0.1	336,00	
Onvoorzien	[%]	10		17.662,40	
Totaal kosten					194,286.40

Tabel D6. Kosten per saneringsvariant.

	Pump & treat	Natuurlijke afbraak	Surfactant	Peroxide	Afgraven
Vaste kosten	63.000,00	65.000,00	65.000,00	65.000,00	195.000,00
Variabele kosten	6.470.000,00	183.000,00	47.000,00 ¹⁾	44.000,00	-
Variabele kosten per kg MCB	6.470,00	183,00	47,00	44,00	
Totaal	6.533.000,00	248.000,00	112.000,00	109.000,00	195.000,00

¹⁾ De variabele kosten voor de surfactants zijn sterk afhankelijk van de hoeveelheid MCB die per liter water onttrokken wordt, hier is gekozen om het gemiddelde te nemen van de resultaten tijdens de push-pull en de laboratoriumproeven.

BIJLAGE E

PRESENTATIE 8 MEI 2003: SAMENVATTING SKB-PROJECT SV-418: SEAR

Bodemsanering met surfactants

- Project sv418, Surfactant Enhanced Aquifer Remediation (SEAR)
- Medio 2001 - eind 2002
- Eindrapportage gereed maart 2003
- Focus op toepassing



The Three Engineers

Bodemsanering met surfactants

- Focus op toepassing
- Wat zijn surfactants
- Hoe pas je ze toe
- Wanneer



The Three Engineers

Twée vragen

- Werkt het?
- Is het duur?

The Three Engineers

Werkt het?

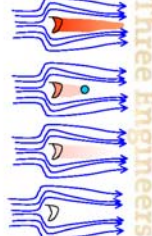
- Ja, met surfactants kan je puur product uit de bodem verwijderen
- De mate waarin is afhankelijk van:
 - Doorlatendheid bodem (invoedstraal)
 - Heterogeniteit (effectiviteit)
- Een in-situ techniek
 - electroreclamatie
 - persluchtinjectie
 - chemische oxidatie
 - solvent flushing
 - bioremediation



The Three Engineers

Is het duur?

- Ja, het verwijderen van verontreiniging uit de bodem kost veel geld
- Of het rendabel is hangt af van:
 - Doorlatendheid bodem (invoedstraal)
 - Heterogeniteit (effectiviteit)
 - Doelstelling
- Een in-situ techniek



The Three Engineers

Een reële optie?

- Ja: Als één van de gereedschappen in saneringskist
- Wanneer: Alleen als het past (altijd maatwerk)
- Een in-situ techniek



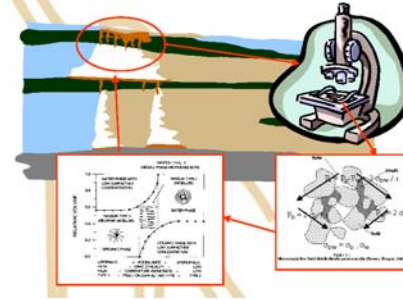
The Three Engineers

Wat zijn surfactants?

- Zepen, wasmiddelen
- Voor elke (organische) viezigheid is wel een zeep
- zoekt en gij zult vinden

The Three Engineers

Surfactant sanering: het wassen van de bodem

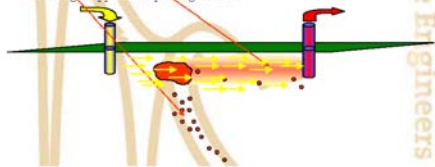


The Three Engineers

Wat doen surfactants

- Oplosbaarheid (solubiliteit) vergroten
- Mobiliteit vergroten door

- Verlagen van oppervlaktenspanning water
- Verhogen oppervlaktenspanning DNAPL



The Three Engineers

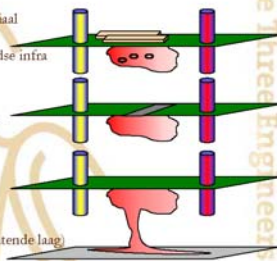
Wanneer surfactants het overwegen waard

- Als vrachtverwijdering noodzakelijk is
- Als vrachtverwijdering niet met graven haalbaar is
- Als je met surfactants voldoende kunt verwijderen
- Saneren doe je om risico's weg te nemen en verspreiding te voorkomen. Vruchtverwijdering als zodanig milieutechnisch zelden functioneel
- Dat komt in-situ in beeld
- Multifunctioneel is met in-situ onmogelijk.
 - Goedkopere zuivering door vrachtverwijdering
 - Stabiele eindtoestand?
 - Andere redenen (hogere grondprijzen etc.)

The Three Engineers

Wanneer surfactants het overwegen waard

- Goed doorlatende bodem
- weinig heterogeen
- weinig organisch materiaal
- Niet slopen, ondergrondse infra
- Onder snelweg of rails
- DNAPL (met ondoorlatende laag)



The Three Engineers

Conclusie

- Surfactants zijn een aanvulling op pump and treat
 - Minimaal 10 - 100 maal verbetering (eeuwig/100 =>)
- Aanvulling op biologie
 - Verhogen beschikbaarheid (afbraaknelheid in bron * ?)
 - Fungeren als (co)substraat
- Specifieke eisen aan zuivering
 - Terugwinning?
 - Efficiency bestaand systeem

The Three Engineers