

Memo

Datum

21 december 2016

Aantal pagina's 5**Van**

Bas van der Zaan

Doorkiesnummer

+31(0)88335 7179

E-mail

bas.vanderzaan@deltares.nl

Onderwerp

Samenvatting onderzoek thermische verwarming van de bodem voor stimulatie biologische afbraak

Introductie

Organische verontreinigingen in de bodem kunnen in veel gevallen door natuurlijke processen worden afgebroken. Een van deze processen is biologische afbraak door micro-organismen. De natuurlijke afbraak in de bodem verloopt echter niet altijd goed. Dit kan komen doordat de omstandigheden (zoals redoxcondities, beschikbaarheid nutriënten, temperatuur, etc.) niet gunstig zijn voor de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de afbraak. Door de omstandigheden aan te passen (bijvoorbeeld het toedienen van extra nutriënten) kan de natuurlijke afbraak worden gestimuleerd. Een verhoging van de temperatuur in de ondergrond kan mogelijk ook de natuurlijke afbraak stimuleren, onder andere doordat de microbiële omzettingsprocessen sneller verlopen, zoals eerder beschreven in (Godschalk & van Bommel, 2013). Temperatuursverhoging in de ondergrond heeft echter ook een potentieel effect op andere processen die van invloed zijn op de verspreiding van organische verontreiniging in de ondergrond. Mogelijke effecten van temperatuursverhoging in de ondergrond zijn:

- 1) Permeabiliteit van de ondergrond
→ deze beïnvloedt de mobiliteit van stoffen in de ondergrond
- 2) Mobilisatie van verontreinigingen
→ dit beïnvloedt de fractie van een verontreiniging dat via het grondwater kan worden getransporteerd, of gebonden is aan bodemdeeltjes
- 3) Mobilisatie van organisch materiaal
→ de beschikbaarheid van organisch materiaal kan de biologische afbraak van verontreiniging stimuleren
- 4) Verandering van biologische afbraak
→ biologische afbraakactiviteit van micro-organismen is temperatuur afhankelijk

Op dit moment is er onvoldoende kennis beschikbaar over de interactie van deze verschillende processen in de ondergrond, en of de verhoging van temperatuur in de ondergrond de biologische afbraak stimuleert. In stedelijke gebieden is met vluchtige gechloreerde koolwaterstoffen (VOCI's) verontreinigd grondwater een veelvoorkomend probleem, en daarom een nuttige case in de huidige studie. Het doel van deze studie is om het effect van verhoogde temperatuur in de ondergrond op het concentratie-verloop van VOCI's in het grondwater te onderzoeken. Het effect van temperatuur op de vier individuele processen die hierboven beschreven zijn is onderzocht met behulp van laboratorium experimenten waarin verontreinigde grond en grondwater monsters zijn gebruikt. Daarnaast is op drie verontreinigde pilot locaties de ondergrond lokaal verwarmd tot circa 25°C en is het effect daarvan op de VOCI-concentratie in het grondwater van de verontreinigde locatie onderzocht.

In deze rapportage wordt een samenvatting van de resultaten en conclusies van de afzonderlijke studies gegeven. In de bijlage zijn de rapportage van de afzonderlijke studies bijgevoegd.

Evaluatie van de laboratorium experimenten

Permeabiliteit van de bodem

Het effect van verhoogde temperatuur op de permeabiliteit van de bodem is vastgesteld in een serie kolom experimenten. Voor twee verschillende bodemtypes (zand en klei/veen) is in duplo de permeabiliteit voor water vastgesteld bij 12°C, 25°C en 40°C. In bodemmateriaal met een relatief lage permeabiliteit ($<10^{-6}$ m/s), werd met behulp van de kolom experimenten een kleine toename ($< \frac{1}{2}$ log-factor) in permeabiliteit bij 40°C vastgesteld ten opzichte van 12°C. Er is geen temperatuur afhankelijk effect gevonden op de permeabiliteit voor het geteste bodemmateriaal met een relatief hoge initiële permeabiliteit ($>10^{-6}$).

Mobilisatie van verontreiniging en organisch materiaal

In batch experimenten is op laboratoriumschaal de mobilisatie van VOCl's en TOC (Totaal Organisch Materiaal) van verontreinigd grond (zand en klei/veen grond) simultaan getest. Hierbij is verontreinigde grond gedurende 1 maand in drievoud (triplo) geïncubeerd bij 7 verschillende temperaturen (12°C, 25°C, 40°C, 50°C, 60°C, en 70°C). Bij start van de incubatieperiode ($t=0$) en na 1 maand is de concentratie van TOC en de individuele VOCl-componenten vinylchloride (VC), cis-dichloorethyleen (DCE), trichloorethyleen (TCE) en tetrachloorethyleen (PCE) in de waterfase vastgesteld.

De resultaten laten zien dat er bij verhoogde temperatuur 2 – 25 keer (afhankelijk van toegepaste temperatuur) meer TOC wordt gemobiliseerd uit de grond. De hoeveelheden gemobiliseerd TOC uit klei/veen grond zijn ca. 50% groter dan uit zand grond bij hogere temperaturen.

VOCl's werd ook gemobiliseerd bij verhoogde temperaturen. Echter, de hoeveelheid gemobiliseerde stof is niet hetzelfde voor de verschillende verontreinigingen. De hooggechlorideerde componenten PCE en TCE hadden een hogere recovery bij hogere temperaturen dan DCE en VC. Deze laatste twee componenten, met een lagere K_{ow} , werden met name bij de lagere temperaturen gemobiliseerd naar de waterfase.

Biologische afbraak

Biologische afbraak van PCE in verontreinigd zand en klei/veen grond is onderzocht in batch incubatie experimenten (in duplo) gedurende twee maanden bij 12°C, 20°C, en 30°C. Hogere temperaturen zijn niet getest, aangezien het bekend is dat die schadelijk zijn voor de micro-organismen. Voor elke temperatuur is een gesteriliseerde negatieve controle conditie zonder microbiële activiteit meegenomen. In de actieve batches is productie van methaan waargenomen, wat er op duidt dat methanogene condities aanwezig waren. Deze condities zijn nodig voor de anaerobe afbraak van VOCl's. Er is geen verschil in biologische afbraak waargenomen tussen de twee verschillende bodemtypes, maar bij 20°C en 30°C was de biologische afbraak sneller dan bij 12°C. Echter, bij 30°C werden vaker onvolledige afbraakproducten van PCE gevonden (DCE en VC) dan bij 20°C. Dit wijst op minder efficiënte afbraak, of zelfs inhibitie, van de biologische afbraak bij 30°C in vergelijking tot 20°C.

Evaluatie van de pilot locaties

Nevele

In Nevele (België) is voor een historische VOCl grondwater verontreiniging met chloorethenen op een industriële locatie een sanering gestart met behulp van gestimuleerde natuurlijke afbraak. Er zijn op de locatie twee bronzones aanwezig. Bij een van deze bronzones (zone 2) is de ondergrond verwarmd tot circa 26 °C om de biologische afbraak te stimuleren. De andere zone (zone 1) is niet verwarmd. Op beide plekken heeft toediening van organisch materiaal plaatsgevonden om optimale condities voor anaerobe afbraak te creëren. Het effect van de maatregelen is gemonitord met behulp van 14 peilbuizen die op strategische plekken zijn geïnstalleerd. Voor drie periodes van 3 maanden is de halfwaardetijd van de verontreiniging (PCE) en de afbraakproducten (TCE, cis-DCE, en VC) bepaald. Daarnaast is de halfwaardetijd van de chloride-index over deze drie periodes berekend. De interpretatie van de halfwaardetijd van de afbraakproducten is lastig, aangezien ze tijdens de biologische afbraak zowel gevormd als afgebroken worden. Door het gebruik van de chloride-index als indicator voor biologische afbraak wordt dit probleem ontlopen.

Bij de start van het pilot experiment was de hoeveelheid aanwezig Totaal Organisch Materiaal (TOC) in de verwarmde zone niet optimaal voor anaerobe afbraak van chloorethenen, terwijl er wel genoeg TOC aanwezig was in de onverwarmde zone. Hierdoor is er tijdens de eerste periode na de start van het experiment geen verschil gevonden in de biologische afbraaksnelheid in de verwarmde en onverwarmde zone. Berekend over de gehele periode van het pilot experiment was de biologische afbraaksnelheid 1,7 keer sneller in de verwarmde zone ten opzichte van de onverwarmde zone (halfwaardetijd chloride-index in de verwarmde en onverwarmde zone was respectievelijk 294 en 490 dagen).

Nadat de geochemische condities ook in de verwarmde zone optimaal waren gemaakt, was de halfwaardetijd van de chloride-index 4 keer lager in de verwarmde zone ten opzichte van de onverwarmde zone (respectievelijk 88 en 352 dagen). Uit het onderzoek is geconcludeerd dat verwarmen van de ondergrond de afbraaksnelheid van chloorethenen heeft verhoogd, echter pas op het moment dat de geochemische condities optimaal waren voor anaerobe dechlorering.

Leidschendam

In Leidschendam (Nederland), zijn warmtewisselaars in de bodem aangebracht ter plekke van de bronzone van een PCE-verontreiniging. Hiermee is de temperatuur van de ondergrond lokaal verhoogd tot ongeveer 25°C. Het concentratieverloop van PCE werd gemonitord met behulp van drie peilbuizen op verschillende dieptes in de bronzone, en gevolgd in de loop van de tijd tijdens vijf verschillende monitoringsrondes gedurende een periode van ongeveer een jaar. De pluimzone van de verontreiniging werd niet verwarmd. Ter plekke van de bronzone waren de geochemische condities geschikt voor anaerobe afbraak van PCE. Echter bij twee peilbuizen was de TOC concentratie niet hoog genoeg om 'optimaal' genoemd te worden, maar deze is in de loop van het pilot onderzoek toegenomen. De PCE-concentratie daalde gedurende het onderzoek naar waarden net boven de analytische detectiegrens. De halfwaardetijd van PCE en de afbraakproducten TCE, DCE en VC zijn berekend voor drie periodes van 3 maanden, evenals de halfwaardetijd van de chloride-index, welke als indicator voor de snelheid van het biologische afbraakproces is gebruikt. Ondanks dat de halfwaardetijd van de chloride index fluctueerde tijdens de monitoringsperiode, kon deze worden vastgesteld op 289 dagen gedurende de monitoringsperiode van juli 2015 tot juni 2016. Deze afbraaksnelheid is vergelijkbaar met de afbraaksnelheid gevonden in de verwarmde zone van de pilot-studie in Nevele (zie hierboven), en is significant lager dan de afbraaksnelheid in de onverwarmde zone in Nevele. Indien wordt ingezoomd op de peilbuizen en periodes dat de geochemische condities echt optimaal waren voor volledige biologische afbraak van PCE, was

de halfwaardetijd van de chloride index 36 dagen, wat twee keer zo laag is als in de verwarmde zone in Nevele voor de periode dat daar de geochemische condities optimaal waren voor biologische afbraak van VOCI's (88 dagen).

Trelleborg

Een TCE verontreiniging in de ondergrond van een industriële locatie in Trelleborg (België) is ontstaan door vroegere industriële activiteiten en is nu aanwezig in de vorm van verschillende puntbronnen op de locatie. Een van deze puntbron zones ("kern 4") is sinds 2011 met verschillende remediatie methoden behandeld, waaronder toevoeging van permanganaat (chemische oxidatie) en de installatie van een verwarmingssysteem met koolstofbron dosering in de bodem in 2013. Evaluatie van de effecten van het verwarmingssysteem op de concentratie van TCE leidde tot de conclusie dat de TCE concentratie in de verwarmde zone langzamer afnam dan in de onverwarmde gebieden. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn niet-optimale geochemische omstandigheden in de verwarmde zone, de aanwezigheid van remmende stoffen in de verwarmde zone, en mobilisatie van TCE door de verwarming. Daarnaast is er onvoldoende informatie beschikbaar voor een goed onderbouwde interpretatie van de transportroutes van TCE op de locatie. Dit zal nog nader moeten worden uitgezocht.

Overall Conclusie

Verwarming van de ondergrond kent vier verschillende potentiële effecten op het concentratieverloop van verontreinigingen in het grondwater. In deze studie zijn deze effecten afzonderlijk onderzocht in experimenten op laboratorium en pilot-schaal. Op basis hiervan kunnen onderstaande conclusies worden getrokken.

Effect 1: verandering permeabiliteit van de bodem

Een klein effect op de toename van de bodem permeabiliteit ($< \frac{1}{2}$ log-factor) is waargenomen op grond met een relatief lage permeabiliteit ($< 10^{-6}$ m/s).

Effect 2: extra mobilisatie TOC

Verwarming van de ondergrond leidt tot extra mobilisatie van TOC. De mate waarin extra TOC wordt gemobiliseerd is sterk afhankelijk van de temperatuur. De extra TOC kan de biologische afbraakprocessen stimuleren als het een limiterende factor is voor de micro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de afbraak van de verontreiniging.

Effect 3: extra mobilisatie VOCl's

Verwarming van de ondergrond kan de VOCl-concentratie in de waterfase doen toenemen, en dus het transport van de verontreiniging naar andere gebieden via het grondwater stimuleren. Daarnaast wordt de beschikbaarheid voor biologische afbraak van VOCl's in het water groter.

Effect 4: stimuleren van de biologische afbraak

Bij hogere temperaturen in de ondergrond wordt de biologische afbraak van VOCl's gestimuleerd. De afbraaksnelheden in de verwarmde zones van de locaties Nevele en Leidschendam (ca. 25°C) was vier keer hoger dan in de onverwarmde zone. Echter, in situaties waarbij de overige milieuocondities (zoals redox condities en beschikbaarheid nutriënten) niet optimaal zijn, heeft het verwarmen geen toegevoegde waarde voor biologische afbraaksnelheid. Bovendien is temperatuurverhoging niet lineair verbonden met biologische afbraak efficiëntie. Bij 20°C was de afbraak van PCE sneller dan bij 30°C en werden er geen afbraakproducten geaccumuleerd. Bij de drie locaties die zijn meegenomen in deze studie is de bodem verwarmd tot maximaal 26 °C. Bij deze temperatuur zijn er geen negatieve effecten op de biologische afbraak waargenomen.

De belangrijkste uitkomst van het onderzoek is dat verwarmen van de ondergrond tot ca. 25°C de biologische afbraak van chloorethenen versnelt met een factor 4, echter alleen als de overige geochemische condities ook optimaal zijn voor biologische afbraak.