

Geochemische transportmodellering ter ondersteuning van in-situ grondwatersanering

¹ Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Integrale Milieustudies

² Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Milieu- en Procestechnologie

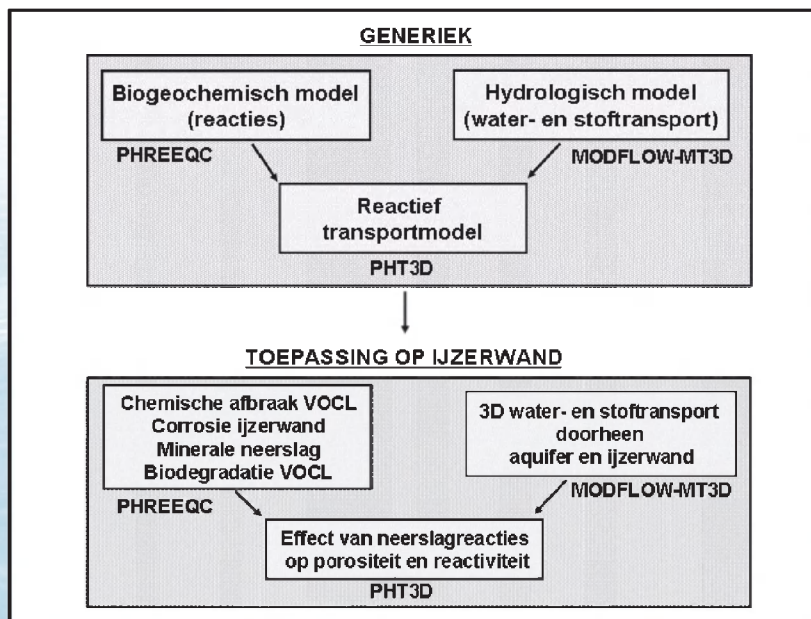
³ Sapion Hans Milieuadvies

Grondwatersaneringen hebben lange tijd hoofdzakelijk bestaan uit drastische methoden zoals ontgravingen en 'pump and treat' (P&T) systemen. Stijgende kosten voor grondverwerking en langdurige sanering zorgen ervoor dat deze saneringsmethodes onhoudbaar of economisch onrealistisch worden. Een alternatief is om de vervuiling in-situ te immobiliseren of af te breken aan de hand van fysische, chemische, of biologische processen. Een groot aantal in-situ technieken zijn reeds beschikbaar, zoals microbiële afbraak, reactieve wanden, reactieve zones, bio-precipitatie, enz. Hoewel in de meeste gevallen de saneringsprocessen kwalitatief begrepen zijn, is er nood aan een modelleringstool waarin de processen op een verstandelijke manier geïntegreerd zijn zodat voorspellingen en praktische ondersteuning kunnen aangeleverd worden. In dit artikel behandelen we een case-study van grondwatersanering met permeabele reactieve wanden. We tonen aan hoe een biogeochemisch transportmodel leidt tot een beter fysisch inzicht in de saneringsprocessen en een extrapolatie toelaat in de tijd en in de ruimte.

Inleiding

In-situ grondwatersaneringen, zoals microbiële afbraak en reactieve wanden, winnen meer en meer aan belang, omdat ze, in tegenstelling tot de traditionele pump and treat methode, enerzijds minder verstorend zijn voor het natuurlijke milieu en anderzijds minder energie-intensief zijn. Afhankelijk van het type vervuiling en de hydrologische en biogeochemische condities op het terrein kan gekozen worden om de vervuiling in-situ te immobiliseren of af te breken aan de hand van fysische, chemische, of biologische processen. Hoewel in de meeste gevallen de saneringsprocessen kwalitatief begrepen zijn, is er nood aan een modelleringstool waarin de processen op een verstandelijke manier geïntegreerd zijn zodat voorspellingen en praktische ondersteuning kunnen aangeleverd worden.

Figuur 1 – Modulaire opbouw van biogeochemische transportmodellen: algemeen schema en specifieke implementatie voor de simulatie van VOCL sanering met reactieve ijzerwanden



Om in-situ saneringsprocessen op een fysische en kwantitatieve manier te beschrijven is er nood aan een geïntegreerd model dat enerzijds de relevante biogeochemische processen in rekening brengt (reactie-module), en anderzijds het transport van opgeloste stoffen in het grondwater kan berekenen (hydrologische module). Dit is schematisch weergegeven in Figuur 1. Traditioneel gezien vormen geochemische modelleringen, ook gekend als 'speciatie' modelleringen, en transportmodellering of stoftransport aparte onderzoeksdomeinen (van der Lee and De Windt, 2001). Om een brug te slaan tussen de geochemische modellen en de transportmodellen werden recentelijk een aantal computermodellen ontwikkeld. Enkele voorbeelden hiervan zijn TBC (Schäfer et al., 1998), MIN3P (Mayer, 1999), HBGC123D (Gwo et al., 2001), PHT3D (Prommer, 2002), en HYTEC (van der Lee et al., 2003). Deze modellen kunnen zowel rekening houden met fysische transportprocessen in drie dimensies als met de geochemische reacties die plaatsgrijpen tijdens transport in het grondwater.

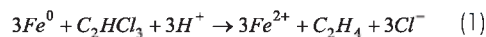
Het potentiële nut van deze fysisch gebaseerd biogeochemisch transportmodellen is dat ze (i) fysisch inzicht geven in de saneringsprocessen (interpretatie van monitoring gegevens; inzicht in het eventuele falen van de sanering), en (ii) extrapolatie toelaten in de ruimte (b.v. kennisoverdracht van labo naar veldsite) en in de tijd (voorspelling van het toekomstig verloop van de sanering). Het doel van dit artikel is om de voordelen en het nut van biogeochemische transportmodellering aan te tonen voor een case-study van grondwatersanering van een VOCL pluim (vluchtige organische gechlororeerde bestanddelen) met een reactieve ijzerwand.

Case-study

Als case-study beschouwen we een industriële site waar het lokale grondwater verontreinigd is met een VOCL pluim. Meer specifiek zijn voornamelijk trichlooretheen (TCE) en de afbraakproducten,

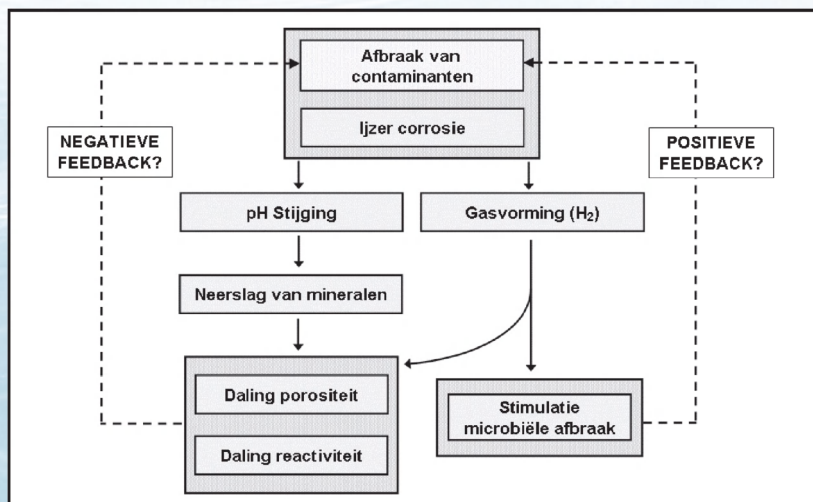
cis-1,2-dichlooretheen (cDCE) en vinylchloride (VC), aanwezig. Daarnaast werden ook perchlooretheen (PCE) en tetrachloormethaan aangetroffen op een paar locaties. De verontreinigingspluim is grensoverschrijdend en bedreigt het oppervlaktewater die het freatische grondwater draineert. De bodemopbouw op het terrein bestaat uit een ondiepe, matig tot slecht doorlatende kwartaire laag, waaronder zich een dikke kleilaag bevindt. Het niveau van de top van de klei is golvend en schommelt tussen 4.0 en 7.5 m-mv (onder het maaiveld). Het grondwater bevindt zich op een diepte van 1.0 tot 1.5 m-mv. De gemiddelde stroomsnelheid van het grondwater bedraagt tot 2.1 m/jaar. Voor sanering van de aanwezige verontreinigingspluim werd een permeabele reactieve ijzerwand geïnstalleerd op de site, loodrecht op de natuurlijke grondwaterstroming en stroomafwaarts van de bestaande pluim.

Het concept van een reactieve ijzerwand bestaat erin om verontreinigd grondwater al dan niet via hydraulische manipulatie doorheen de wand te leiden waar het reageert met het reactieve materiaal van de barrière (in dit geval, nulwaardig ijzer) en vervolgens de barrière 'proper' verlaat. De afbraak van de opgeloste VOCL componenten door nulwaardig ijzer gebeurt via een aantal redox-reacties, waarbij het ijzer geoxideerd wordt en de organische verbindingen gereduceerd worden tot onschadelijke stoffen zoals etheen (Arnold en Roberts, 2000). De reductie van TCE (C_2HCl_3) tot etheen (C_2H_4) door nulwaardig ijzer (Fe^0) kan b.v. als volgt beschreven worden,



Naast deze eigenlijke saneringsreactie treden een aantal bijkomende en grotendeels ongewenste reacties op in de ijzerwand, zoals aangegeven in Figuur 2. In eerste instantie treedt er ijzercorrosie op, een reactie tussen nulwaardig ijzer en het grondwater, wat enerzijds leidt tot een uitgesproken pH stijging en anderzijds tot de productie van waterstofgas (H_2), zoals aangegeven door de volgende reactie,

Figuur 2 – Overzicht van de biogeochemische reacties in een reactieve ijzerwand



De hoge pH in de ijzerwand veroorzaakt neerslag van mineralen in de poriën van de ijzerwand, zoals calcium carbonaat en ijzerhydroxide,



Minerale neerslag heeft als mogelijke nefaste gevolgen (i) een daling van de porositeit van de wand, en (ii) een daling van de reactiviteit van het nulwaardige ijzer doordat de neergeslagen mineralen coatings vormen op de ijzerdeeltjes (Wilkin et al., 2003; Li et al., 2006). Na verloop van tijd is het dus mogelijk dat door continue minerale neerslag in de ijzerwand de sanerings-efficiëntie van de wand afneemt (Mayer et al., 2001; Jeen et al., 2007). Daarnaast kan de productie van H_2 gas in de wand mogelijk leiden tot een versnelde microbiële afbraak van de VOCL verbindingen in en achter de wand (Bastiaens et al., 2005).

Modelontwikkeling

Een biogeochemisch transportmodel werd ontwikkeld voor de simulatie van de werking van een ijzerwand voor de afbraak van VOCL in grondwater, waarbij de geochemische reacties in Figuur 2 en in Vgl. (1)-(4) in rekening werden gebracht, en werden gekoppeld aan het hydrologisch water- en stoftransport doorheen de wand, zoals aangegeven in Figuur 1. Tabel 1 geeft een overzicht van de verschillende reacties en de manier waarop ze gemodelleerd worden. Het geochemische model omvat eveneens alle relevante ionencomplexatiereacties in water teneinde de minerale neerslag op een correcte manier te kunnen berekenen.

Een belangrijk aspect van het model is de simulatie van het effect van minerale neerslag op porositeit en reactiviteit, en de gevolgen daarvan voor de sanering. Het model berekent veranderingen in porositeit en reactiviteit in functie van de gesimuleerde minerale neerslag,

$$n = n_0 \left(1 - \sum_m V_m \int r_m dt \right) \quad (4a)$$

$$S = S_0 - \sum_m \frac{V_m}{D_m} \int r_m dt \quad (4b)$$

waar n_0 en S_0 initiële waarden zijn voor porositeit en reactief ijzeroppervlak van de ijzerwand, r_m is snelheid van minerale neerslag, zoals berekend met het model in Tabel 1, V_m en D_m zijn respectievelijk het molaire volume en 'coating' dikte van mineraal m . De sommatie in Vgl. (4) gebeurt over alle mineralen die neerslaan in de ijzerwand, in dit geval calcium carbonaat (aragoniet), ijzerhydroxide, en ijzer carbonaat (sideriet). Een daling van de porositeit n in Vgl. (4a) resulteert in een snellere doorstroomsnelheid en kortere verblijftijd in de wand, met als mogelijk resultaat

Tabel 1 – Chemische reacties in de ijzerwand.

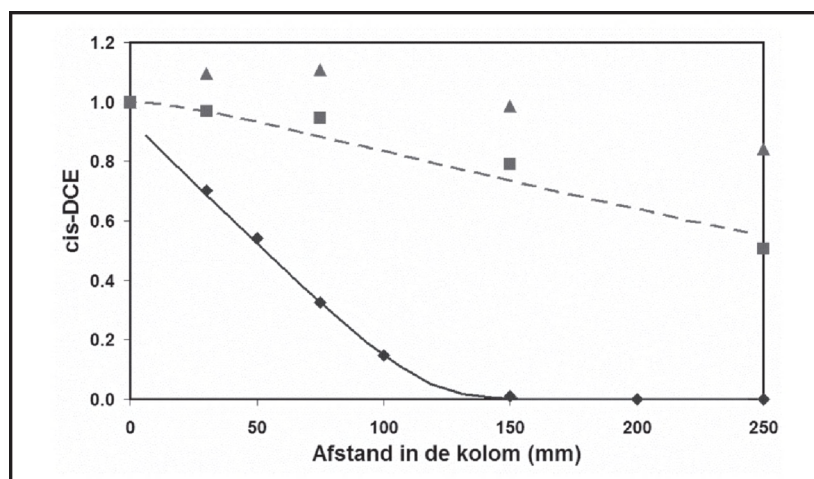
Reactie	Type	Model ¹
Ioncomplexatie, dissociatie van water, carbonaatreacties	Evenwichtsreacties	Wet van massawerking
TCE degradatie door nulwaardig ijzer, vgl. (1)	Kinetisch	$r_{TCE} = k_{TCE} S \frac{C_{TCE}}{K_{1/2} + C_{TCE}}$
Corrosie van nulwaardig ijzer door vgl. (2)	Kinetisch	$r_{corr} = k_{corr} S$
Minerale neerslag, vgl. (3)	Kinetisch	$r_m = k_m \left(\frac{IAP_m}{K_m} - 1 \right)$

¹ k_{TCE} is de reactiecoëfficiënt en $K_{1/2}$ de half-saturatieconstante voor TCE afbraak, S is het reactief ijzeroppervlak, k_{corr} is de reactiecoëfficiënt voor ijzercorrosie, k_m is de reactiecoëfficiënt voor minerale neerslag, K_m is minerale oplosbaarheid, en IAP_m is het ionenactiviteitsproduct van mineraal m .

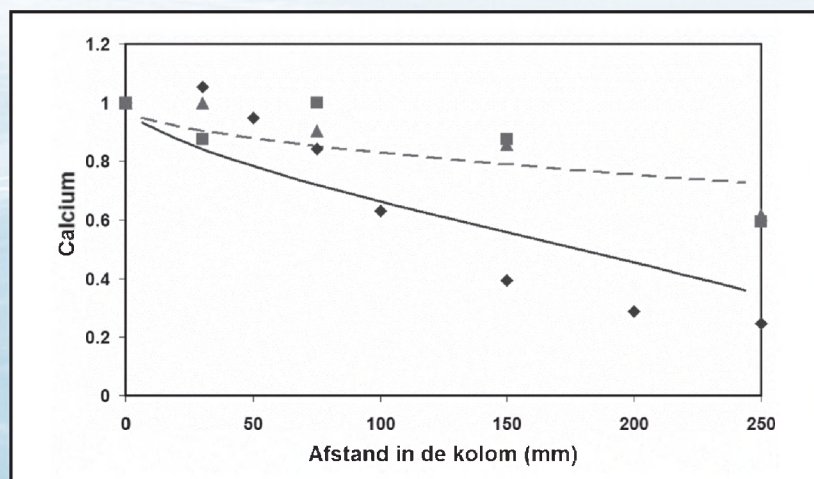
een onvolledige afbraak van TCE. Daarentegen, een daling van de reactiviteit S in Vgl. (4b) vertraagt zowel de afbraak van TCE als de ijzercorrosie, vermits S een parameter is in de reactiemodellen in Tabel 1.

Het model werd ontwikkeld met behulp van de generieke simulator PHT3D (Prommer et al., 2002), welke bestaat uit een integratie van de geochemische simulator PHREEQC en het

Figuur 3 – Gemeten genormaliseerde cis-DCE concentraties in de kolom na 65 (◆), 210 (■), en 305 (▲) PV, en corresponderende gesimuleerde concentraties na 65 (—) en 305 (---) PV



Figuur 4 – Gemeten genormaliseerde calcium concentraties in de kolom na 65 (◆), 210 (■), en 305 (▲) PV, en corresponderende gesimuleerde concentraties na 65 (—) en 305 (---) PV



transportmodel MT3D. In de volgende paragrafen wordt het model geëvalueerd aan de hand van de resultaten van een kolomexperiment in het labo. Vervolgens wordt de bruikbaarheid van het model aangetoond voor het genereren van fysisch inzicht en het extrapoleren van de labo-resultaten naar de veldsite.

Modevaluatie

Een kolomexperiment met nulwaardig ijzer en grondwater van de site werd opgestart om de lange-termijn werking van de ijzerwand op de site te evalueren. Het grondwater werd daarbij doorheen een 25-cm lange kolom gepompt, welke gevuld werd met een mengsel van zand en nulwaardig ijzer, zoals gebruikt op de site. Staalnamepunten op verschillende afstanden van de ingang van de kolom laten toe om organische en anorganische concentratieprofielen doorheen de kolom op te meten, en dit op verschillende tijdstippen.

Figuur 3 toont gemeten concentratieprofielen van cis-DCE nadat respectievelijk 65, 210, en 305 porievolumes (PV) grondwater doorheen de kolom gepompt waren. Na 65 PV nemen de cis-DCE concentraties snel af in functie van de verblijftijd (of afstand van de ingang) in de ijzerkolom, met als gevolg dat cis-DCE volledig afgebroken is na ongeveer 15 cm. Na 210 en 305 PV daarentegen, constateren we dat de ijzerkolom minder efficiënt geworden is in het afbreken van cis-DCE, vermits de concentraties hoog blijven tot aan het uiteinde van de kolom op 25 cm van de ingang.

Er wordt aangenomen dat de reductie in VOCL afbraak in Figuur 3 veroorzaakt wordt door minerale neerslag en een resulterende porositeits- en/of reactiviteitsdaling. Deze aanname wordt ondersteund door metingen van de anorganische concentraties doorheen de kolom (Figuur 4). We zien dat de concentratie van opgeloste calcium (Ca) afneemt in de kolom, duidend op neerslag van calcium mineralen. De afname van Ca vermindert echter op latere tijdstippen (na 210 en 305 PV), wat erop wijst dat de snelheid waarmee de mineralen neerslaan afneemt. Een gelijkaardig gedrag werd ook opgemeten voor opgeloste anorganische koolstof. Deze observaties bevestigen de mogelijke rol van een verandering in de porositeit of reactiviteit van de ijzerkolom.

Om de hypothese van de rol van minerale neerslag te testen, gebruiken we het biogeochemische transportmodel (één-dimensionale versie) om de gemeten concentraties in de kolom te simuleren. Hierbij werden eerst de concentraties na 65 PV gebruikt om verschillende modelparameters te schatten, welke de gesimuleerde reactiesnelheden bepalen. Zo werden b.v. de reactiecoëfficiënten voor minerale neerslag in het model bepaald aan de hand van de opgemeten anorganische concentratieprofielen na 65 PV. Tabel 2 geeft een overzicht van de gebruikte parameterwaarden.

Tabel 2 – Parameterwaarden gebruikt in de simulaties.

Parameter	Waarde	Eenheid
k_{TCE}	$6.8 \cdot 10^{-14}$	$\text{mol/m}^2/\text{s}$
$K_{1/2}$	$7.2 \cdot 10^{-8}$	mol/l
k_{corr}	$8.0 \cdot 10^{-11}$	$\text{mol/m}^2/\text{s}$
k_m voor $\text{Fe}(\text{OH})_2$; FeCO_3 ; CaCO_3	$2.1 \cdot 10^{-9}$; $5.0 \cdot 10^{-9}$; $2.0 \cdot 10^{-7}$	mol/l/s
$\log(K_m)$ voor $\text{Fe}(\text{OH})_2$; FeCO_3 ; CaCO_3	-14.4; -10.5; -8.3	-
V_m voor $\text{Fe}(\text{OH})_2$; FeCO_3 ; CaCO_3	0.0; $2.9 \cdot 10^{-5}$; $3.4 \cdot 10^{-5}$	m^3/mol
D_m voor $\text{Fe}(\text{OH})_2$; FeCO_3 ; CaCO_3	0.0; $2.5 \cdot 10^{-8}$; $2.5 \cdot 10^{-8}$	m
n_0	0.25	-
S_0	2000	m^2/l

In Figuur 3 zien we dat het model de initiële volledige degradatie van cis-DCE na 65 PV correct simuleert, alsook de dalende efficiëntie van de afbraak na 210 en 305 PV, resulterend in cis-DCE doorbraak aan het uiteinde van de kolom. Bovendien is het model in staat om de algemene veranderingen in de anorganische concentraties te simuleren, zoals aangegeven voor calcium in Figuur 4. Na 65 PV dalen de gesimuleerde calcium concentraties ten gevolge van minerale neerslag, terwijl de minerale neerslag na 210 en 305 PV verminderd is en de gesimuleerde calcium concentraties minder snel afnemen in de kolom. Vermits organische afbraak en ijzercorrosie de pH in de kolom bepalen, liggen deze processen ook aan de basis van de minerale neerslag. Als deze processen vertragen (Figuur 3), wordt er ook minder aciditeit geconsumeerd, wat resulteert in minder neerslag. Met andere woorden, de simulatie-resultaten in Figuur 3 en 4 geven aan dat de koppeling van deze processen vrij goed berekend wordt door het model, en dat onze hypothese over het effect van minerale neerslag op de sanerings-efficiëntie correct was. Het is echter nog niet duidelijk welk mechanisme verantwoordelijk is voor deze respons, een daling van de porositeit in de kolom dan wel een afname van de reactiviteit van het ijzer.

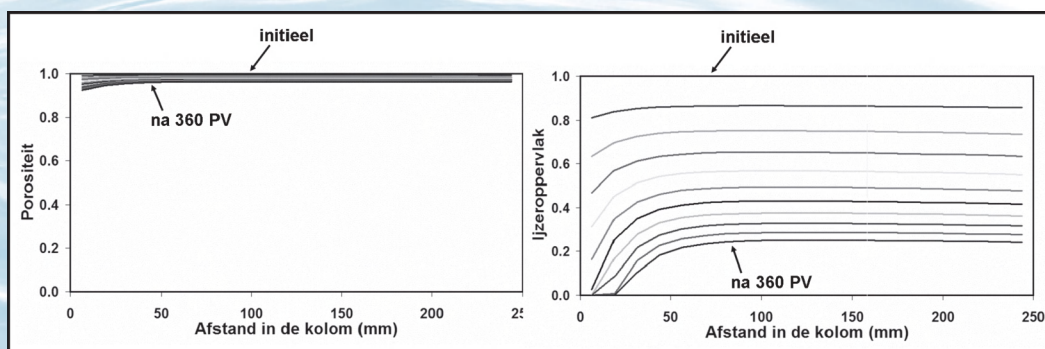
Toepassing van het model

We kunnen het model gebruiken om inzicht te krijgen in het relatieve effect van de porositeits- en reactiviteitsveranderingen op de VOCL afbraak. Hiervoor verwijzen we naar Figuur 5, welke gesimuleerde veranderingen toont in porositeit and ijzer-activiteit (reactief ijzeroppervlak) doorheen

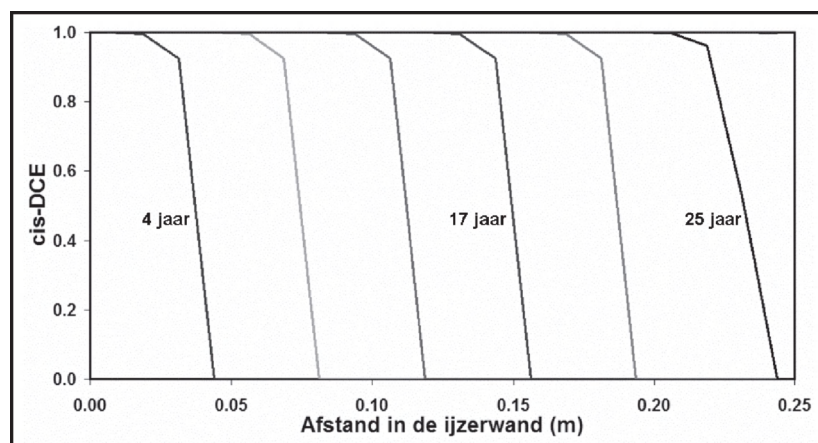
de kolom. De resultaten in Figuur 5 geven aan dat het effect van minerale neerslag op de daling van de porositeit klein is, en dat de daling in de reactiviteit van het nulwaardig ijzer in de kolom waarschijnlijk verantwoordelijk is voor het geobserveerde falen van VOCL afbraak in de kolom na 305 PV. Deze resultaten bevestigen andere recente labo-experimenten en modelleringstudies (Jeen et al., 2007).

Als een volgende stap kunnen we het model gebruiken om de resultaten van het kolomexperiment te extrapoleren naar de veldsite om zo een eerste indicatie te krijgen van de mogelijke lange-termijn performantie van de ijzerwand op de veldsite. Veldcondities verschillen op twee manieren van de condities in het kolomexperiment, namelijk (i) ten gevolge van hydrogeologische heterogeniteit is de grondwaterstroming in het veld driedimensionaal in tegenstelling tot de één-dimensionale stroming in de kolomtest, en (ii) de grondwaterstromingssnelheid in het veld is veel kleiner (tot 150 keer) dan in de kolomtest. We tonen hier voorlopige resultaten van een één-dimensionale simulatie gebruik makend van een typische waarde voor de grondwaterstromingsnelheid op de veldsite. Figuur 6 toont dat een zone van gedeactiveerd nulwaardig ijzer zich als een front doorheen de ijzerwand voortbeweegt, waarbij het scherpe front wordt veroorzaakt door de lage stroomsnelheid (2.1 m/jaar). Het gevolg is dat de 25-cm dikke ijzerwand volledig gedeactiveerd is na ongeveer 25 jaar. Volgens de modelvoorspellingen zouden op dat moment de VOCL concentraties niet meer volledig afgebroken worden en zou sanering met de wand dus falen. Voor verdere sanering zou de ijzerwand dan ofwel ver-

Figuur 5 – Gesimuleerde veranderingen in (a) porositeit en (b) reactief ijzeroppervlak in de kolom, relatief t.o.v. de initiële waarden (initieel liggen de curven horizontaal op waarde 1.0)



Figuur 6 – Gesimuleerde cis-DCE concentratieprofielen onder veldcondities op verschillende tijdstippen (aangegeven door de getallen naast de curven)



vangen moeten vervangen, ofwel zou een nieuwe wand stroomafwaarts van de eerste moeten geïnstalleerd worden. Een ander alternatief was geweest om het mogelijke toekomstige falen van de wand in rekening te brengen bij het ontwerp van de wand (vóór installatie) door de wand extra dik te maken. Zo kan een veiligheidsfactor ingebouwd worden en de levensduur van de wand verlengd worden.

Conclusies

We hebben het nut aangetoond van biogeochemische transportmodellering bij in-situ sanering van vervuuld grondwater aan de hand van een case-study van VOCL verontreiniging en sanering met een reactieve ijzerwand. Resultaten illustreren de bruikbaarheid van dergelijke modellen voor het genereren van fysisch inzicht in de saneringsprocessen, wat op zijn beurt leidt tot efficiënte ontwerpen van in-situ saneringen. In het geval van reactieve ijzerwanden laat een simulatie van het effect van minerale neerslag op de porositeit en reactiviteit van de ijzerwand toe om de lange-termijn werking van de wand te voorspellen en in rekening te brengen in de ontwerp-fase. Toekomstig werk gaat zich toespitsen op (i) een drie-dimensionale toepassing van het model, (ii) een verfijning van de minerale component van het model, en (iii) het effect van waterstofgas geproduceerd in de ijzerwand op microbiële afbraak van de VOCL verbindingen.

Dit onderzoek is tot stand gekomen met financiële steun van een IWT onderzoeksmandaat (OZM 060307) en een Marie Curie reintegration grant (MIRG-CT-2006-044983).

Referenties

- Arnold W. A, and A. L. Roberts, Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with FeO particles, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2000, 1794-1805.
- Bastiaens, L., H. Sapion, J. Gemoets, J. Vos, T. De Ceuster, and L. Diels, Treatment of a VOCL

plume with a combination of an iron barrier and natural attenuation, *Proc. 2nd International Symposium on Permeable Reactive Barriers and Reactive Zones*, 14-16 November 2005, Antwerpen, Belgium, 2005.

Gwo J. P., E. F. D'Azevedo, H. Frenzel, M. Mayes, G.-T. Yeh, P. M. Jardine, K. M. Salvage and F. M. Hoffman, HBGC123D: a high-performance computer model of coupled hydrogeological and biochemical processes, *Computers and Geosciences*, 27, 1231-1241, 2001.

Jeen, S.-W., K. U. Mayer, R. W. Gillham, & D. W. Blowes, Reactive transport modeling of trichloroethene treatment with declining reactivity of iron, *Environ. Sci. Technol.*, 41(4), 2007, 1432-1438.

Li, L., C. H. Benson, & E. M. Lawson, Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers, *J. Contam. Hydrol.*, 83, 2006, 89-121.

Mayer, K. U., A numerical model for multi-component reactive transport in variably saturated porous media, Ph.D. thesis, Dep. of Earth Sci., Univ. of Waterloo, Waterloo, Ont., Canada, 1999.

Mayer, K. U., D. W. Blowes, & E. O. Frind, Reactive transport modelling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater, *Water Resour. Res.*, 37, 2001, 3091-3103.

Prommer, H., D. A. Barry, & C. Zheng, MODFLOW/MT3DMS-based reactive multi-component transport modelling, *Ground Water*, 41, 2003, 247-257.

Schäfer, D., W. Schäfer, and M. Thullner, TBC - a novel numerical model for simulation of transport, biochemistry and chemistry in aquifers, *Mathematische Geologie* 2, 79-93, 1998.

van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Computers and Geosciences*, 29, 265-275, 2003.

Wilkin, R. T., R. Puls, & G. W. Sewell, Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: geochemical and microbiological effects, *Ground Water*, 41, 2003, 493-503.

G. Schoups¹, P. Seuntjens¹, I. Bastiaens², Q. Simons², H. Sapion³

¹ Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Integrale Milieustudies, Boeretang 200, 2400 Mol

² Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Milieu- en Procestechnologie, Boeretang 200, 2400 Mol

³ Sapion Hans Milieuvdries, Oude Bevelssteenweg 51, 2560 Kessel

*Correspondentie: gerrit.schoups@gmail.com
 Huidige affiliatie: Technische Universiteit Delft, Afdeling Watermanagement, Delft, Nederland