

# **Indtryk fra Battelle-konferencen i Monterey, maj 2010**

***Termiske metoder  
Stimuleret reduktiv dechlorering  
Undersøgelsesmetoder***

**Charlotte Riis, NIRAS**

**ATV Øst Gå-hjem-møde  
DTU d. 10. juni 2010**

## Termiske oprensningemetoder

Hvilke metoder bliver brugt?

- ISTD (termisk varmeledning)
- ERH (elektrisk varmeledning)
- Damp

## Termiske oprensningemetoder - status

- Veldokumenteret: Høje oprensningsgrader (>99.xx%) kan opnås, hvis man får varmet ordentligt op
- Alle tre metoder virker i sedimentære aflejringer
  - Mange forskellige flygtige og semi-flygtige stoffer

## Termiske oprensningemetoder - status

- Opsprækkede bjergarter:
  - Anvendt min. for CVOOC
  - ERH ikke anvendt p.t.
  - ISTD nemmere end damp (svært at have fat i begge ender af dampboblen)
  - Kræver fokus på hydraulisk kontrol (vf. sprækker)
  - Rebound? Også >99,xx% oprensning af matrix (kræver porevand der kan koges og skubbe forureningen ud af matrix)

## Termiske oprensningemetoder - status

- Sætninger:
  - Sedimentære aflejringer med højt organisk indhold:
    - ingen væsentlige sætninger
    - site m. 8% org stof: ISTD uden sætninger
  - Organiske aflejringer (fx tørv)
    - kan opvarmes (3-5 dage extra)
    - kan oprenses (99,96% i Skuldelev)
    - det sætter sig! - ca. 20-25 % af lagets tykkelse

## Lavtermiske oprensningemetoder

- Kombination med biologi
- Mobilisering af fri fase
- Problematik: Cost-effectiveness
  - energi udgør 15% af entreprisesum (ca. 1/2-delen kan spares ved lavtermisk)
  - anlægsudgifter: delvis opvarmning = fuld opvarmning
- Meningsfuld kombination:
  - Fri fase oprenses ved termik
  - Restvarme udnyttes i randzoner og især nedstrøms til øget effektivitet af fx biologi
  - Begynder at designe efter dette

## ERD – stimuleret reduktiv dechlorering

### ERD - Etableret teknologi

- Konsolidering – chlorerede ethener
  - erfaringer vedr. design, substrat varighed etc.
- Videre til mere udfordrende sager:
  - stofblandinger
  - fri fase
  - geologi, koldt klima etc.
- Nedbrydningsprocesser

## ERD – erfaringer

- Passiv vs. Aktiv bioaugmentation
  - Aktiv (recirkulation)
  - Passiv (direkte injektion)
- Sammenlignelig fordeling (ROI)
- Mere drift i aktiv testfelt
- Dechlorering i begge testfelter
- Overordnet bedre fordeling og dechlorering i passiv testfelt



## ERD – erfaringer

- Hvilke faktorer influerer på bioaugmentation
  - Celledensitet i bakteriekultur (normal  $10^7$  cl/L – testet  $10^6$  cl/L og  $10^8$  cl/L uden forskel på dechloreringsrate)
  - Pris for ikke at bioaugmentere (fx 3 års monitoring – ca. 7 gange dyrere end bioaug)

## ERD – erfaringer

- Substrat-levetid
  - Endogenous decay – donor recycling
    - Stor ”substrat”-masse
    - Biomasse genbruges flere gange (1-4+ år)
  - Donor matrix diffusion – dispersed storage
    - mobil porøsitet
    - immobil porøsitet (mass storage)

Fordel: kortere periode med aktiv behandling

Ulempe? Hvornår er ”behandlingen” slut, så evt. rebound kan vurderes

## ERD – proces

Problematik: dårlig ethen massebalance i ERD og MNA-sager – hvor bliver det af?

*(Evan Cox, Geosyntec US DOD-SERDP-proj)*

Mulige årsager:

- anaerob oxidation af DCE og VC til  $\text{CO}_2$  under Mn- og Fe-red. forhold
- aerob oxidation af DCE og VC til  $\text{CO}_2$  ved tilstedeværelse af ilt
- ethen omdannelse til  $\text{CO}_2$  og  $\text{CH}_4$
- Fortynding (=det blev aldrig dannet)

## Anaerob Oxidation

Conclusion: existence unconfirmed

### Baggrund Anaerob oxidation:

*Bradley & Chapelle, ES&T, 1996: VC mineralisering under Fe-red forhold*

*Bradley et al, AEM, 1998: cDCE mineralisering under Mn-red forhold*

*Bradley & Chapelle, ES&T, 2000: omdannelse af VC til acetat, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> og ethen*

### Team A (Geosyntec, Cornell Uni, Georgia Tech, Uni Toronto)

- > 400 microcosms, 17 separate locations, >180 days incubation
- Sediment + GW; Sediment + Medium; GW-only w/ or w/o Fe(III) or Mn(IV)
- cDCE-fed and VC-fed, 10 mg/L yeast extract to reduce oxygen & metals
- No microcosm showed anaerobic oxidation of cDCE or VC

### Team B (Clemson uni)

- > 600 microcosms, multiple locations & test conditions
- No microcosm showed anaerobic oxidation of VC

### Team C (US GS)

- Investigations continuing

Kilde: E. Cox, Geosyntec

Kunne formodet Anaerob Oxidation i virkeligheden være Aerob Oxidation ved ekstremt lave ilt-koncentrationer ( $\sim 0,01$  mg/l)?



Forsøg med VC-nedbrydning

Kontrolleret frigivelse af ilt ved lave koncentrationer: 0,01 mg/l

- 100% nedbrydning på 20 dage

Kontrol med N<sub>2</sub>-diffusorer:

- ingen nedbrydning på 20 dage

## Konklusioner – hvor blev ethen af?

- Troværdigheden af MNA & ERD projekter for PCE/TCE sites lider ofte under dårlig slutprodukt (ethen) massebalance
- Anaerob oxidation er foreslået som forklaring på den dårlige massebalance
  - Eksisterer det? Måske ikke.
- Alternative forklaringer for dårlig massebalance
  - Aerob oxidation af cDCE og VC under ekstremt lave ilt-forhold
  - Reduktion af ethen til ethan
  - Fermentering af ethen til acetate, efterfulgt af methanogenese
  - Oxidation af ethen under aerobe eller sulfat-red forhold

## Perspektiver – hvor blev ethen af?

- Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) kan hjælpe med at belyse
  - Aerob oxidation af cDCE og VC
  - Ethen-omdannelse til ethan/ methan
- MBTs er tilgængelige til at identificere VC-dechlorerende organismer
- MBTs vil blive tilgængelige (2010) til at identificere cDCE-oxidation
- Disse data vil styrke MNA og ERD –sager, hvor massebalancen ikke passer
- Stærkere teknisk bevisføring forbedrer udsigterne til Site Closure

### **MIP – membrane interface probe**

*Joe Fiacco, ERM: Lessons learned from 1000 PID-probings*

- Ikke kvantitativ metode (evt. semi-kvantitativ)
- Effektiv til karakterisering og afgrænsning af kildeområder
- Relativt høj detektionsgrænse
- Pas på hvordan MIP udføres
  - for hurtig nedpresning
  - brænde MIP af efter gennetrængning af hot spot for at undgå carry-over



### **Long-term monitoring** (*Chuck Newell, SERDP-proj.*)

3 faktorer:

- Mindre renpumpningsvolumener (Multiple purge volumes – Low-flow sampling – no-purge methods)
- Bedre transportable gasfase-måleinstrumenter (PID, GC, GC/MS)
- Opblanding i boringer

## Undersøgelsesmetoder – Long-term monitoring

Test af gasfase-baserede målemetoder til vandprøvetagning – sammenlignes med low-flow sampling (anbefalet standardmetode):

- Direkte headspace i filter
  - underestimerer koncentration i vandfase,  $R^2=0,0,62$  vs. low-flow
- Passive diffusions-samlere
  - PVD (passive vapor diffusion = luftfyldt sampler nedsænket i borer),  $R^2=0,881$  vs. low-flow, PVD ved filtret er mest præcist
  - PDB (passive waterfilled diffusion bag),  $R^2=0,778$  vs. low-flow

## Undersøgelsesmetoder – Long-term monitoring

- Felt-analyse giver realtids-resultater
- Hurtig prøvetagningsmetode

In-well mixing af grundvandet – kun set i få boringer

Videre forsøg:

- 3 forskellige typer PVD
- forskellige felt-måleinstrumenter

Tak for  
opmærksomheden