

NN31545.1497

1497

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

januari 1984

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

TRANSPORT EN AFBRAAK VAN VLUCHTIGE AROMATEN IN DE BODEM

dr. J. Hoeks

Dit rapport is samengesteld in opdracht van het Ingenieurs-
bureau DHV te Amersfoort en heeft betrekking op een uit te
voeren bodemsaneringsproject op een voormalig gasfabriek-
terrein.



22 OKT. 1985

JSN 231200-01

INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	1
2. MODELLEN VOOR GASTRANSPORT IN DE BODEM	1
3. BEREKENING VAN DE DIFFUSIECOEFFICIENTEN	5
4. AROMAAT-CONCENTRATIES IN DE VERONTREINIGDE ONDERGROND	6
5. AFBRAAK VAN AROMATEN	8
6. RESULTATEN VAN DE MODELBEREKENING	10
7. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	13
LITERATUUR	14
BIJLAGEN: 3	

1. INLEIDING

In vele plaatsen in Nederland is de bodem ernstig verontreinigd door afvalprodukten van voormalige gasfabrieken. Op enkele van deze terreinen is geconstateerd dat de bodem tot grote diepte ernstig is verontreinigd. De verontreiniging is daar zo diep doorgedrongen in de bodem, dat middels afgraving slechts een gedeelte van de verontreiniging kan worden verwijderd.

Een mogelijkheid voor sanering zou kunnen zijn het afgraven van de verontreinigde grond tot een nader vast te stellen diepte om vervolgens een laag schone grond op te brengen. Eventueel kan onder de schone grondlaag nog een slechtdoorlatende (of ondoorlatende) laag worden aangebracht.

De verontreinigde grond op deze terreinen bevat ondermeer vluchtige aromaten zoals benzeen, toluen, xyleen en naphtaleen. Bij de genoemde saneringsmaatregel bestaat in principe de mogelijkheid dat deze vluchtige stoffen door diffusie in de schone bovengrond terechtkomen.

Op verzoek van DHV-Raadgevend Ingenieursbureau B.V. in Amersfoort zijn berekeningen uitgevoerd om vast te stellen tot hoe hoog de concentraties van vluchtige aromaten in de bovengrond kunnen oplopen na de sanering. Daartoe is gebruik gemaakt van modellen voor het transport van gassen in de onverzadigde zone boven het grondwater. De resultaten van deze berekeningen zijn vastgelegd in deze nota.

2. MODELLEN VOOR GASTRANSPORT IN DE BODEM

De diffusie van vluchtige aromaten via de gasfase in een niet-verzadigde bodem kan worden beschreven met de wet van Fick (één-dimensionaal; convectie-transport is verwaarloosbaar):

$$F = - D_s \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1)$$

waarin: F = diffusieflux ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

D_s = diffusiecoëfficiënt voor het desbetreffende gas in de bodem ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C = concentratie in de gasfase (mg.cm^{-3})

x = transportafstand (cm)

Per volume-eenheid grond kan nu de volgende stofbalans worden opgezet (zie ook Hoeks, 1981):

$$\epsilon_g \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{\delta q_s}{\delta t} + \frac{\delta q_w}{\delta t} = D_s \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - \alpha \quad (2)$$

waarin: ϵ_g = gasgevuld porienvolume ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)

q_s = hoeveelheid gas geadsorbeerd aan de vaste fase (mg.cm^{-3})

q_w = hoeveelheid gas opgelost in de waterfase (mg.cm^{-3})

α = snelheid waarmee het gas wordt afgebroken door micro-organismen ($\text{mg.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

t = tijd (s)

Bij transport van gassen in de bodem wordt relatief snel (meestal binnen enkele dagen tot weken) een stationaire situatie bereikt. Ook voor het hiervoor beschreven probleem (transport van vluchtige aromaten) kan worden volstaan met een beschrijving van de stationaire toestand. In dat geval is $\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta q_s}{\delta t} = \frac{\delta q_w}{\delta t} = 0$, waarmee vgl (2) wordt vereenvoudigd tot:

$$D_s \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} = \alpha \quad (3)$$

Adsorptie aan de vaste fase (q_s) en het oplossen in het bodemvocht (q_w) hebben dus geen effect op de stationaire toestand die uiteindelijk wordt bereikt. Wel hebben deze processen tot gevolg dat het langer zal duren voor de stationaire toestand wordt bereikt.

Indien de diffusiecoëfficiënt (D_s) en de afbraaksnelheid (α) constant worden verondersteld met de diepte in het profiel, dan ontstaat een eenvoudige oplossing voor de randvoorwaarden:

$$\begin{aligned} x = 0, C = 0 & \quad C = \frac{\alpha}{2D_s} x^2 + \frac{x}{L} \left(C_0 - \frac{\alpha}{2D_s} L^2 \right) \\ x = L, C = C_0 & \end{aligned} \quad (4)$$

waarin L = dikte van de schone bovengrond (cm)

C_0 = concentratie in ondergrond onder de schone afdeklaag (mg.cm^{-3})

Is echter de afbraaksnelheid (α) zo groot dat reeds dieper in het profiel de concentratie $C = 0$ wordt bereikt, dan gelden de bovengenoemde randvoorwaarden niet. In dat geval wordt de oplossing van de differentiaalvergelijking (vgl.(3)) met bijbehorende randvoorwaarden:

$$x = a, C = 0$$

$$x = a, \frac{\delta C}{\delta x} = 0 \quad C = \frac{\alpha}{2D_s} (x^2 - L^2) - \frac{\alpha a}{D_s} (x - L) + C_0 \quad (5)$$

met

$$a = L - \sqrt{\frac{2D_s C_0}{\alpha}} \quad (6)$$

Met vgl (6) kan dus worden berekend hoe dik de 'benzeenvrije' zone in de bovengrond is als functie van de dikte van de schone grondlaag(L), de diffusiecoëfficiënt (D_s), de concentratie onder de schone bovengrond (C_0) en de afbraaksnelheid (α).

In de inleiding is reeds de mogelijkheid van het aanbrengen van een slechtdoorlatende laag onder de schone bovengrond genoemd. Als de doorlatendheid van een dergelijke laag zo klein is, dat de diffusiecoëfficiënt $D_s = 0$, dan stopt de gasdiffusie geheel. De aromaten kunnen dan alleen nog door deze laag dringen als diffusie via de waterfase plaatsvindt. Op grond van ervaringen met betrekking tot bodemaëratie mag worden verwacht dat deze diffusie gering zal zijn, aangezien de diffusiecoëfficiënt in de waterfase een factor 10^4 lager ligt dan in de gasfase.

Zolang de slechtdoorlatende laag niet verzadigd is met water kan uiteraard wel gasdiffusie plaatsvinden door deze laag. Door de fijnere poriënstructuur en door de relatief hoge vochtigheid van deze laag zal de diffusiecoëfficiënt echter beduidend lager zijn dan in de bovengrond.

Voor een dergelijk systeem met twee lagen kan de differentiaalvergelijking (vgl.(3)) per laag worden opgelost door aan te nemen dat de diffusiecoëfficiënt (D_s) en de afbraaksnelheid (α) per laag constant zijn. Dit leidt tot de volgende oplossingen:

$$\begin{aligned} \text{- randvoorwaarden:} \quad & x = 0, C = 0 \\ & x = x_1, D_1 \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_1 = D_2 \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_2 \\ & x = x_1, C_1 = C_2 \\ & x = L, C = C_0 \end{aligned}$$

- bovenlaag (= laag 1):

$$\begin{aligned} C = \frac{\alpha_1}{2D_1} x^2 + \frac{D_2 x}{D_1 L + (D_1 - D_2) x_1} \left[C_0 - \frac{\alpha_2}{2D_2} L^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{D_1} - \frac{\alpha_2}{D_2} \right) x_1^2 - \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{D_1} \right) x_1^2 \right] \\ + \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{D_1} \right) x_1 \cdot x \end{aligned} \quad (7)$$

- onderlaag (= laag 2):

$$C = \frac{\alpha_2}{2D_2} x^2 + \frac{D_1(x-x_1) + D_2 x_1}{D_1 L + (D_1 - D_2)x_1} \left[C_0 - \frac{\alpha_2}{2D_2} L^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{D_1} - \frac{\alpha_2}{D_2} \right) x_1^2 - \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{D_1} \right) x_1^2 \right] + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{D_1} - \frac{\alpha_2}{D_2} \right) x_1^2 + \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{D_1} \right) x_1^2 \quad (8)$$

waarin:

x_1 = diepte van de grens tussen laag 1 en laag 2 (cm)
 D_1, D_2 = diffusiecoëfficiënten in laag 1 resp. laag 2 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 α_1, α_2 = afbraaksnelheden in laag 1 resp. laag 2 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

De meest ongunstige situatie treedt uiteraard op als geen afbraak plaatsvindt. Hoewel bekend is dat aromaten onder aërobe omstandigheden redelijk goed worden afgebroken, zou aanvankelijk, als de bacterie populatie in de bovengrond nog niet is geadapteerd, tijdelijk deze ongunstige situatie kunnen optreden. In dat geval ($\alpha=0$) gaan de vergelijkingen (4), (7) en (8) over in:

- systeem met één laag: $C = \frac{x}{L} C_0$ (9)

- systeem met twee lagen:

a. bovenlaag (laag 1): $C = \frac{D_2 x}{D_1 L + (D_1 - D_2) x_1} C_0$ (10)

b. onderlaag (laag 2): $C = \frac{D_1(x-x_1) + D_2 x_1}{D_1 L + (D_1 - D_2) x_1} C_0$ (11)

In bovenstaande voorbeelden is de afbraaksnelheid (α) constant verondersteld. Naar alle waarschijnlijkheid is dit wel aannemelijk voor afbraak in de onverzadigde zone waarbij voortdurend het substraat via de gasfase wordt toegevoerd.

Vooraf in situaties waar een eindige hoeveelheid substraat voorhanden is en geen toevoer van elders plaatsvindt, wordt veelal gebruik gemaakt van een eerste-orde-afbraak reactie. In dat geval is de afbraaksnelheid $\alpha = kC$ en gaat vgl. (3) over in:

$$D_s \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} = kC \quad (12)$$

Integratie levert nu de volgende oplossing met bijbehorende randvoorwaarden* :

$$\begin{aligned} x = 0, C &= 0 \\ x = L, C &= C_0 \end{aligned} \quad C = C_0 \left[\frac{e^{\lambda x} - e^{-\lambda x}}{e^{\lambda L} - e^{-\lambda L}} \right] \quad (13)$$

met

$$\text{met} \quad \lambda = \sqrt{\frac{k}{D_s}} \quad \text{en} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}}$$

waarin: k = afbraaksnelheidscoëfficiënt (s^{-1})

$t_{\frac{1}{2}}$ = halfwaarde tijd (s)

Voor het systeem met twee lagen is de oplossing gegeven in Bijlage 1*

3. BEREKENING VAN DE DIFFUSIECOEFFICIENTEN

De diffusiecoëfficiënten van een gas in de bodem kunnen volgens BAKKER (1978), geciteerd door HOEKS en RIJTEMA (1982), worden berekend als:

$$D_s = a D_a \epsilon_g^b \quad (14)$$

waarin: D_a = diffusiecoëfficiënt van het desbetreffende gas in lucht ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

a, b = constanten (afhankelijk van de structuur van de grond)

Voor het hier beschreven probleem is uitgegaan van een niet verontreinigde bovenlaag bestaande uit zand, met eventueel daaronder een laag klei.

Volgens BAKKER (1978) kan voor zwak gestructureerde gronden (bijv. humeus zand) $a = 0,65$ en $b = 2,0$ worden genomen. Voor sterk gestructureerde gronden (klei) vermeldt hij de waarden $a = 0,2$ en $b = 1,3$.

De diffusiecoëfficiënt van benzeen in lucht (D_a) is afgeleid uit gegevens van REID et al. (1977) en bedraagt ongeveer $0,100 \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$ (bij $331 \text{ }^\circ K$). Het effect van de temperatuur op de diffusiecoëfficiënt kan worden beschreven met de vergelijking (T, T_0 : temperatuur in graden Kelvin):

$$D_T = D_{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \quad (15)$$

*Met dank aan dr. P.E. Rijtema voor zijn persoonlijke bijdrage

Voor een temperatuur van 20 °C bedraagt de diffusiecoëfficiënt van benzeen in lucht dan 0,090 cm².s⁻¹, en bij 10 °C wordt dit 0,085 cm².s⁻¹. Het temperatuureffect is dus betrekkelijk gering.

Voor de hier uit te voeren berekeningen is aangenomen dat de zandlaag een luchtgehalte van 30 vol% en de kleilaag een luchtgehalte van 15 vol.% heeft.

De diffusiecoëfficiënten worden dan berekend als (20 °C):

- zandlaag : $D_s = 0,65 \times 0,090 \times (0,30)^{2,0} = 0,0053 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

- kleilaag : $D_s = 0,2 \times 0,090 \times (0,15)^{1,3} = 0,0015 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Voor toluen en xyleen zijn geen gegevens gevonden met betrekking tot de diffusiecoëfficiënten in lucht. Voor de berekening in Hfdst 6 is aangenomen dat deze diffusiecoëfficiënten gelijk zijn aan de diffusiecoëfficiënt voor benzeen. In principe is het mogelijk om deze diffusiecoëfficiënten te berekenen als gegevens beschikbaar zijn met betrekking tot molecuulgewicht, een karakteristiek lengte in afhankelijkheid van de dimensies van de moleculen en een factor die de botsingskans van de moleculen aangeeft (HOEKS, 1972).

4. AROMAAT-CONCENTRATIES IN DE VERONTREINIGDE ONDERGROND

Op grond van metingen op een gasfabriekterrein heeft het ingenieursbureau DHV (Amersfoort) enkele gemiddelde waarden aangegeven voor de gehalten in de verontreinigde grond en het grondwater (tabel 1).

Tabel 1. Gemiddelde concentraties van aromaten in de ondergrond van een voormalig gasfabriekterrein

Component	Gehalten in grond (mg.kg ⁻¹)	Gehalten in grondwater (mg.l ⁻¹)
benzeen	380	9,5
tolueen	150	8,0
xyleen	83	5,5
naphtaleen	2230	21,0

Voor het transport in dampvorm moet de concentratie (C_o) in de gasfase aan de onderkant van de laag schone grond (diepte L cm) bekend zijn.

Met behulp van de Wet van Henry kan een schatting van deze concentratie worden gegeven. Deze relatie luidt:

$$P_B = x_B P_B^0$$

waarin: P_B = dampspanning van component B (atm)

x_B = molfractie van component B in de vloeistoffase

P_B^0 = dampspanning van component B boven een zuivere vloeistof van component B (atm)

De waarden voor P_B^0 zijn afkomstig uit het Handbook for Physics and Chemistry (pag. D 147) en staan vermeld in Bijlage 2.

De molfractie $x_B = (\text{mol B} / (\text{mol H}_2\text{O} + \text{mol B}))$ kan voor het grondwater direct worden berekend uit de boven vermelde concentraties. Per volume-eenheid grond blijkt echter een veel grotere hoeveelheid aromaat aanwezig te zijn dan is opgelost in het grondwater. Uitgaande van het totaal-gehalte in de grond zou eveneens een molfractie x_B berekend kunnen worden door aan te nemen dat de totale hoeveelheid aromaat is opgelost in het grondwater. De concentraties in het grondwater zouden dan worden 1330 mg.l^{-1} (benzeen), 525 mg.l^{-1} (tolueen), 291 mg.l^{-1} (xyleen) en 7805 mg.l^{-1} (naphtaleen). Naphtaleen is verder buiten beschouwing gebleven omdat hierover geen gegevens beschikbaar waren met betrekking tot diffusiecoëfficiënt en afbraaksnelheden.

Met behulp van deze gegevens is in tabel 2 een aantal concentraties in de bodemlucht berekend (voor 25°C). De concentraties liggen voor 10°C ongeveer een factor 3 à 4 lager. De C_o -waarden voor de berekening zijn gebaseerd op ongeveer 20°C .

Tabel 2. Schatting van concentraties van aromaten in de bodemlucht in de verontreinigde ondergrond (25°C)

Component	Concentraties in bodemlucht ($\mu\text{g.cm}^{-3}$) in evenwicht met			C_o ($x=L$)
	zuivere component	grondwater	grond	
benzeen	304	0,00067	7,28	5,0
tolueen	133	0,00021	1,27	1,0
xyleen	48	0,00005	0,25	0,2
naphtaleen	-	-	-	-

5. AFBRAAK VAN AROMATEN

Onder optimale omstandigheden van O_2^- , N- en P-toevoer kan in het laboratorium met behulp van een Sapromat-apparaat de afbraak van oliecomponenten worden gemeten (zie HARMSSEN en HOEKS, 1983). Uit deze experimenten werd, aannemende dat de afbraak als een eerste-orde-reactie kon worden beschreven, een halfwaarde tijd van 162 dagen afgeleid voor de aromaat-fractie.

Uitgaande van deze eerste-orde-reactie zou de afbraaksnelheid voor benzeen ($C_0 = 5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) maximaal ongeveer $2,5 \times 10^{-7} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ bedragen. Zoals verderop bij de berekeningen zal blijken, is deze afbraaksnelheid zo gering dat dit nauwelijks of geen effect heeft op het concentratieverloop in de grond. Dit lijkt niet erg waarschijnlijk gezien eerdere ervaringen met de afbraak van methaan en hogere alkanen (HOEKS, 1972).

Het begrip halfwaarde tijd is voor afbraak vermoedelijk vooral bruikbaar, als in de bodem een hoeveelheid organisch materiaal (= substraat) voorhanden is, waarop een bacteriepopulatie gaat groeien, en waarbij geen toevoer van substraat van elders plaatsvindt. In dat geval past de omvang van de bacteriepopulatie zich aan aan de hoeveelheid substraat. De afbraak is dan rechtevenredig met de substraatconcentratie.

De situatie wordt echter anders als voortdurend substraat van elders wordt aangevoerd. In dat geval zal de bacteriepopulatie verder kunnen uitgroeien en bij niet-limiterende substraataanvoer (dat is het geval zolang $C > 0$) zal de omvang van de bacteriepopulatie een maximum bereiken dat afhangt van de milieu-omstandigheden, zoals pH, vochttoestand, bodemvruchtbaarheid, redoxpotentiaal, e.d.). Er wordt dan een evenwichtssituatie bereikt waarbij de afbraaksnelheid ruwweg constant is, althans zolang de toevoer van substraat doorgaat.

Voor de afbraak van benzeen en andere vluchtige aromaten in de onverzadigde zone kan de afbraak daarom beter worden beschreven met een constante afbraaksnelheid, omdat hier voortdurend aanvoer van substraat uit de ondergrond plaatsvindt via diffusie in de gasfase.

Een eerste schatting voor deze afbraaksnelheid kan worden verkregen uit het eerder vermelde onderzoek (zie HARMSSEN en HOEKS, 1983). Bij aanvang van de proef bedroeg het gehalte aan aromaten $13,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$

grond, na 65 dagen was dit gedaald tot $10,3 \text{ g.kg}^{-1}$. De afbraaksnelheid gedurende deze periode bedroeg dus gemiddeld (vol. gewicht grond = $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$):

$$\alpha = \frac{3,3 \times 10^6 \times 1,4 \times 10^{-3}}{65 \times 24 \times 3600} = 8,23 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Uit datzelfde onderzoek bleek dat onder ongunstige omstandigheden (geen toevoer van N en P) de afbraaksnelheid een factor 10 lager lag.

Het onderzoek betrof hier het totaal van de aromaatfractie, dat wil zeggen, de berekende afbraaksnelheid is een gemiddelde en zal betrekking hebben op zowel sneller afbrekende als ook trager afbrekende aromaten.

De mate van adsorptie van aromaten in grond blijkt een relatie te vertonen met de oplosbaarheid in water. Op dezelfde wijze lijkt ook de afbraaksnelheid een relatie met de oplosbaarheid te vertonen. Volgens ZEWARD (1983, pers. med.) vertonen de afbraaksnelheden van aromaten de volgende rangorde: benzeen > toluen > xyleen.

Voor de modelberekeningen is de volgende verhouding aangehouden:

$$\alpha (\text{benzeen}) : \alpha (\text{tolueen}) : \alpha (\text{xyleen}) = 5 : 1,5 : 1$$

Vanwege het feit dat er nogal wat onzekerheden bestaan met betrekking tot de afbraaksnelheden, is voor de berekeningen uitgegaan van relatief lage waarden. Bovendien is aangenomen dat er geen bemesting met N en P wordt uitgevoerd.

De volgende afbraaksnelheden zijn gebruikt voor de kleilaag:

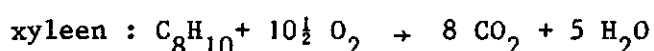
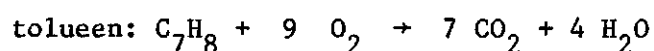
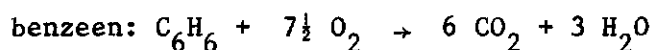
$$\alpha (\text{benzeen}) = 5 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\alpha (\text{tolueen}) = 1,5 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\alpha (\text{xyleen}) = 1 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Voor de zandlaag zijn deze afbraaksnelheden nog eens gehalveerd.

Door omrekening van deze afbraaksnelheden naar $\text{Mol.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ en uitgaande van de volgende afbraakreacties:



kan nu het zuurstofverbruik worden berekend. Het totale zuurstofverbruik voor de afbraak van deze drie aromaten bedraagt ca. $2,33 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Normaal bedraagt het zuurstofverbruik in grond

$1,3 - 5,1 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (afgeleid uit gegevens voor begroeide en onbegroeide grond, HOEKS, 1972). Bij de microbiologische oxydatie van methaangas (aardgaslekkage) kan dit zuurstofverbruik wel oplopen tot $250 \times 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. In vergelijking daarmee zijn de hier geschatte afbraaksnelheden voor benzeen, toluen en xyleen gering. Remming van de afbraak door zuurstoftekort is dan ook niet te verwachten, tenzij door afdichting van de bodem (gasdichte wegdekken, bebouwing) de toevoer van zuurstof wordt belemmerd.

6. RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN

Berekeningen zijn uitgevoerd voor een tweetal alternatieven:

- alternatief 1: één laag zand ter dikte van 2 cm
- alternatief 2: een laag zand (dikte x_1 cm) op een laag klei (dikte $L - x_1$ cm)

De berekeningen voor alternatief 1 (één laag zand) zijn uitgevoerd met vgl. (4), (5), (6) en (13) en de volgende invoergegevens:

- dikte zandlaag (L) : 200 cm
- diffusiecoëfficiënt (D_s) : $0,0053 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- maximale afbraaksnelheid (α) : $2,5 \times 10^{-5} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- concentratie op diepte L (C_0) : $5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

De resultaten van deze berekening zijn weergegeven in fig. 1, waarbij α is gevarieerd. Uit deze resultaten blijkt dat de beschrijving van de afbraak als een eerste-orde-reactie zelfs voor een halfwaaarde tijd van 25 dagen nog weinig effect heeft op het concentratieverloop (berekend met vgl. (13)). Gezien de eerder in par. 5 gegeven beschouwing is deze benadering waarschijnlijk niet reeël.

Uitgaande van een constante afbraaksnelheid blijkt dat voor de hierboven vermelde $\alpha = 2,5 \times 10^{-5} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ de bovenste 150 cm vrij van benzeen blijft. Zelfs bij een 10 x lagere afbraaksnelheid blijft de bovenste 50 cm nog vrij van benzeen. Voor toluen en xyleen zal de situatie nog gunstiger zijn, aangenomen dat de diffusiecoëfficiënt (niet bekend) in dezelfde orde van grootte ligt als voor benzeen. Dit blijkt uit tabel 3, waar de laagdikte (a) is berekend waarin de concentratie $C = 0$ blijft (berekend met vgl. (6)).

Tabel 3. Laagdikte waarin geen aromaten worden aangetroffen

$$(D = 0,0053 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Gegevens		benzeen	tolueen	xyleen
C_0	($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,0	1,0	0,2
α_{zand}	($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,5 \times 10^{-5}$	$0,75 \times 10^{-5}$	$0,5 \times 10^{-5}$
laagdikte waarin $C=0$ (cm)		154	162	179

Aanvankelijk zou de afbraak zeer gering kunnen zijn, omdat de bacteriepopulatie nog niet geadapteerd is aan de aromatische stoffen. Tijdelijk zou dus de situatie voor $\alpha = 0$ bereikt kunnen worden (zie fig.1)

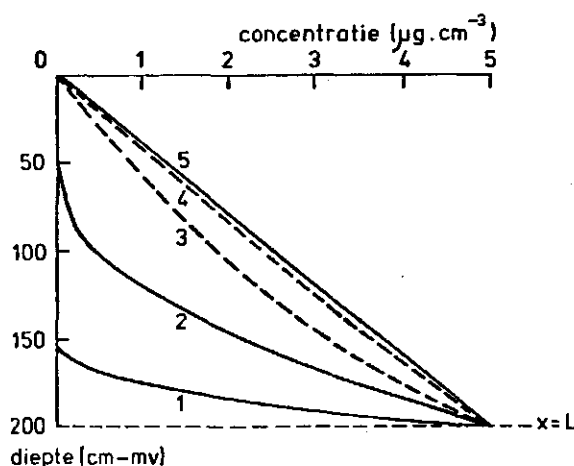


Fig. 1. Verloop van de benzeenconcentratie in de bodemlucht ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) berekend voor een afdeklaag van 200 cm zand op een verontreinigde ondergrond, met de volgende afbraaksnelheden (α) resp. halfwaarde tijden ($t_{1/2}$):

- $\alpha = \text{constant}$
 - 1: $\alpha = 250 \times 10^{-7} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 - 2: $\alpha = 25 \times 10^{-7} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 - 5: $\alpha = 0$
- $\alpha = kC$ (eerste-orde-reactie)
 - 3: $t_{1/2} = 25$ dagen
 - 4: $t_{1/2} = 160$ dagen

Dankzij adsorptie en oplossen van de aromaten in het bodemvocht zal het echter geruime tijd duren voor deze situatie wordt bereikt. Verwacht mag worden dat de afbraak van aromaten binnen enkele dagen tot hoogstens enkele weken zal plaatsvinden. Op grond van de berekeningen mag worden verwacht dat de vrijkomende aromaten in de onderste 50 cm van de afdeklaag volledig worden afgebroken. De laag daarboven blijft dus vrij van aromaten en er ontwijken dan ook geen aromaten in de atmosfeer.

De situatie wordt nog gunstiger als onder de zandlaag een kleilaag wordt aangebracht (alternatief 2). Met de vergelijkingen (7) en (8) zijn berekeningen uitgevoerd betreffende het concentratieverloop van benzeen in dit twee lagen systeem. Het concentratieverloop voor $\alpha = 0$ is berekend met de vergelijkingen (19) en (11). De berekeningen zijn uitgevoerd met de volgende invoergegevens:

- dikte afdeklaag (L) : 200 cm
- dikte zandlaag (x_1) : 150 cm
- dikte kleilaag ($L-x_1$) : 50 cm
- diffusiecoëfficiënt in zandlaag (D_1) : $0,0053 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- diffusiecoëfficiënt in kleilaag (D_2) : $0,0015 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- afbraaksnelheid in zandlaag (α_1) : $2,5 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- afbraaksnelheid in kleilaag (α_2) : $5 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- concentratie op diepte L (C_0) : $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

In feite geven de vergelijkingen (7) en (8) niet de exacte oplossing voor situaties waarbij $C = 0$ wordt op enige diepte in het profiel. Voor zover dit reeds optreedt in de kleilaag kan de exacte oplossing worden verkregen met vlg (5) door alleen de gegevens betrekking hebbend op de kleilaag in te voeren. Treedt dit op in de zandlaag dan wordt de beste benadering gevonden door vgl (5) te gebruiken voor de zandlaag met $L = 150 \text{ cm}$ en $C_0 = C_{x=x_1}$. In vgl. (7) en (8) kan dan α_1 worden gecorrigeerd, omdat slechts een gedeelte van de zandlaag meedoet aan de afbraak [$\alpha_1 = (\frac{x_1-a}{x_1}) \alpha_1$]. Bij de presentatie van de gegevens in fig. 2 zijn deze correcties reeds uitgevoerd.

Uit fig. 2 blijkt, dat door het aanbrengen van een kleilaag boven de verontreinigde grond de concentraties in de bovengrond lager worden. Door de lagere diffusiecoëfficiënt en de iets hogere afbraaksnelheid in de kleilaag komt zelfs bij een 10 x lagere afbraaksnelheid ($2,5$ resp. $5 \times 10^{-6} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, geval 2) nog nauwelijks benzeen in de zandlaag terecht.

Voor toluen en xyleen zal de situatie nog gunstiger zijn, omdat ondanks de lagere afbraaksnelheden met name de concentratie C_0 beduidend lager ligt. In deze gevallen zullen, zelfs bij een 10 x lagere afbraaksnelheid, de aromaten toluen en xyleen niet in de zandlaag doordringen.

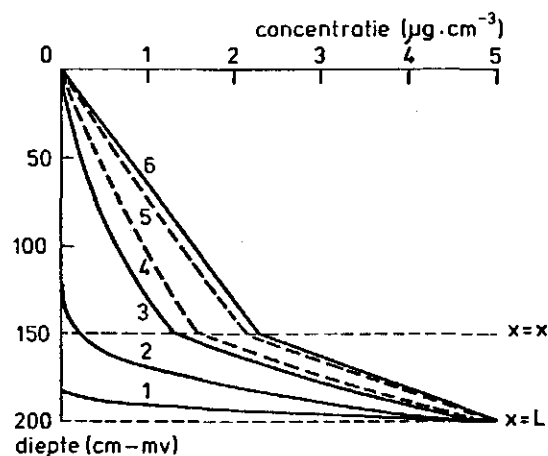


Fig. 2. Verloop van de benzeenconcentratie in de bodemlucht ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) berekend voor een afdeklaag, bestaande uit 150 cm zand op 50 cm klei, op een verontreinigde ondergrond met de volgende afbraaksnelheden (α) resp. halfwaarde tijden ($t_{\frac{1}{2}}$):

- $\alpha = \text{constant per laag}$
 - 1: $\alpha_1 = 250 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - $\alpha_2 = 500 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - 2: $\alpha_1 = 25 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - $\alpha_2 = 50 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - 3: $\alpha_1 = 5 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - $\alpha_2 = 10 \times 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
 - 6: $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$
- $\alpha = kC$ (eerste-orde reactie)
 - 4: $t_{\frac{1}{2}} = 25$ dagen
 - 5: $t_{\frac{1}{2}} = 160$ dagen

7. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Bij de sanering van gasfabrieksterreinen in Nederland wordt voor zover mogelijk de meest verontreinigde grond afgegraven en afgevoerd. In de ondergrond blijven meestal, ook na de sanering, nog verontreinigingen achter. Deze verontreinigde ondergrond zou kunnen worden afgedekt met een laag schone grond, bijvoorbeeld een zandlaag of beter nog een zand op kleilaag. Een probleem daarbij is, dat vluchtige aromaten zoals benzeen, toluen en xyleen door gasdiffusie vanuit de ondergrond in de schone afdeklaag terecht kunnen komen.

De hier uitgevoerde modelberekeningen voor een afdeklaag van 2 meter tonen aan, dat in de bovenste 50-150 cm van de afdeklaag geen

vluchtige aromaten zullen worden aangetroffen, zelfs al is de afbraaksnelheid 10 x lager dan op grond van laboratoriumonderzoek met huisbrandolie mag worden verwacht. Uitgaande van de in het laboratorium (bij 20 °C) gemeten afbraaksnelheid zou zelfs 150-180 cm van de 2 meter dikke afdeklaag vrij van aromaten blijven. Vanwege de doorgaans lagere bodemtemperaturen in het veld is het echter raadzaam om uit te gaan van een lagere afbraaksnelheid.

Overwegende dat de concentraties onder de afdeklaag waarschijnlijk hoog zijn gekozen (benzeen: 5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; toluen 1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; xyleen 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) mag worden verwacht dat de naar boven diffunderende aromaten volledig worden afgebroken in een laag ter dikte van 50-75 cm. Dit is zeker het geval als de onderste 50 cm van de afdeklaag bestaat uit klei. In verband met de afbraakmogelijkheden moet in het op te brengen zand nog een redelijke bacterie-activiteit mogelijk zijn (bijv. iets humeus, zwak lemig zand).

Bij een dergelijke opbouw van de afdeklaag zullen naar verwachting dan ook geen aromaten ontwijken in de atmosfeer of in kruipruimten onder woningen. Alleen onder omstandigheden waarbij de zuurstoftoevoer naar de bodem wordt verhinderd kan de afbraak van de aromaten worden geremd.

Overigens bestaat nog veel onzekerheid omtrent de afbraak van vluchtige aromaten. Met name de in deze nota geponeerde stelling, dat de afbraak in de onverzadigde zone bij aanvoer van aromaten via de gasfase niet als een eerste-orde reactie kan worden beschreven, verdient nader onderzoek.

Een belangrijk gegeven is bovendien de concentratie in de ondergrond. Nader onderzoek is gewenst met betrekking tot de evenwichtsinstelling tussen de gasfase en de verontreinigde ondergrond. Tevens zal daarbij aandacht moeten worden geschonken aan mogelijke toevoer uit diepere lagen.

LITERATUUR

- BAKKER, J.W., 1978. Persoonlijke mededeling (gegevens geciteerd door Hoeks en Rijtema, 1982).
- HARMSSEN, J. and J. HOEKS, 1983. Behaviour of oil components in soil

- and groundwater (poster guide). Conf. 'Contamination of groundwater by organic micropollutants', Wolfheze, The Netherlands.
- HOEKS, J., 1972. Effect of leaking natural gas on soil and vegetation in urban areas. Agric. Res. Rep. 778, Pudoc, Wageningen.
- HOEKS, J., 1981. Verspreiding van mythylbromide door diffusie in de bodemgasfase. Nota 1263, ICW, Wageningen.
- HOEKS, J. en P.E. Rijtema, 1982. Milieu-aspecten bij transport via ondergrondse pijpleidingen. Meded. n.s. 14, ICW, Wageningen.
- REID, R.C., J.M. Prausnitz and Th.K. Sherwood, 1977. The properties of gases and liquids (3rd Ed.). McGraw-Hill Book Co., New York.
- ZEWALD, C.A., 1983. Persoonlijke mededeling.

BIJLAGE 1. OPLOSSINGEN VOOR TWEE-LAGEN SYSTEEM MET EERSTE-ORDE AFBRAAK

De oplossingen voor het twee-lagen systeem, waarbij de afbraak als een eerste-orde reactie ($\alpha = kC$) wordt beschreven, luidt:

- randvoorwaarden

$$\begin{aligned} x = 0, \quad C &= 0 \\ x = x_1, \quad D_1 \left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_1 &= D_2 \left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_2 \\ x = x_1, \quad C_1 &= C_2 \\ x = L, \quad C &= C_0 \end{aligned}$$

- bovenlaag (= laag 1):

$$C = P_1 (e^{\lambda_1 x} - e^{-\lambda_1 x})$$

waarin:

$$P_1 = \frac{A_1}{A_3} - \frac{A_2}{A_3} P_3$$

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{k_1}{D_1}} \quad \text{en} \quad k_1 = \frac{\ln 2}{(t_{\frac{1}{2}})_1}$$

- onderlaag (= laag 2):

$$C = P_2 e^{\lambda_2 x} + P_3 e^{-\lambda_2 x}$$

waarin:

$$P_2 = C_0 \frac{A_4 - A_6}{A_5 + A_7} e^{-\lambda_2 L} - P_3 e^{-2\lambda_2 L}$$

$$P_3 = \frac{A_4 - A_6}{A_5 + A_7}$$

$$\lambda_2 = \sqrt{\frac{k_2}{D_2}} \quad \text{en} \quad k_2 = \frac{\ln 2}{(t_{\frac{1}{2}})_2}$$

De constanten A_1 t/m A_7 in bovenstaande vergelijkingen hebben de volgende waarden:

$$A_1 = \lambda_2 D_2 C_0 e^{\lambda_2 (x_1 - L)}$$

$$A_2 = \lambda_2 D_2 (e^{\lambda_2 (x_1 - 2L)} + e^{-\lambda_2 x_1})$$

$$A_3 = \lambda_1 D_1 (e^{\lambda_1 x_1} + e^{-\lambda_1 x_1})$$

$$A_4 = \frac{A_1}{A_3} (e^{\lambda_1 x_1} - e^{-\lambda_1 x_1})$$

$$A_5 = \frac{A_2}{A_3} (e^{\lambda_1 x_1} - e^{-\lambda_1 x_1})$$

$$A_6 = C_0 e^{\lambda_2(x_1 - L)}$$

$$A_7 = e^{-\lambda_2 x_1} - e^{\lambda_2(x_1 - 2L)}$$

De berekening gaat als volgt:

- berekening van λ_1 en λ_2 met behulp van halfwaarde tijden ($t_{1/2}$) en diffusiecoëfficiënten (D);
- berekening van A_1 , A_2 en A_3 ;
- berekening van A_4 , A_5 , A_6 en A_7 ;
- berekening van P_3 ;
- berekening van P_2 en P_1 ;
- berekening van de concentraties (C) als functie van x.

BIJLAGE 2: DAMPSPANNING VAN BENZEEN, TOLUEEN en XYLEEN BOVEN ZUIVERE
OPLOSSINGEN

De dampspanning van een vluchtige stof boven een zuivere vloeistof van die stof wordt berekend als (Handbook of Physics and Chemistry):

$$\log P = (-0,2185 A/K) + B$$

waarin: P = druk (Torr = mm Hg bij 0 °C)

K = temperatuur (°K)

A = verdampingswarmte (cal)

Met de waarden uit de tabel (zie Handboek) zijn dan de volgende dampspanningen (in nota aangeduid met P_B^0) te berekenen:

	10 °C		25 °C	
	Torr	atm	Torr	atm
benzeen	21,74	0,0286	72,53	0,0954
tolueen	7,53	0,0099	26,80	0,0353
xyleen *	1,90	0,0025	8,36	0,0110

* waarden voor o-xyleen, m-xyleen en p-xyleen zijn respectievelijk 1,49; 1,85; 2,00 Torr (10 °C) en 6,55; 8,04; 8,55 Torr (25 °C)

BIJLAGE 3: GEBRUIKTE CALCULATOR-PROGRAMMA's

A. Twee-lagen-systeem met constante

De berekeningen met de vergelijkingen (7) en (8) zijn uitgevoerd met een HP 29 C. Het programma daarvoor ziet er als volgt uit:

g LBL 0	x	RCL 0	RCL .0
STO 9	+	RCL 2	+
RCL 1	RCL 6	÷	g RTN
RCL 0	$x \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} y$	2	
-	-	÷	
RCL 2	RCL 2	RCL 9	Invoeren in registers:
÷	RCL 5	g x ²	R ₀ : α ₁
RCL 4	x	x	R ₁ : α ₂
g x ²	RCL 3	+	R ₂ : D ₁
x	RCL 2	g RTN	R ₃ : D ₂
STO .2	-	g LBL 1	R ₄ : x ₁
RCL 0	RCL 4	RCL .1	R ₅ : L
RCL 2	x	RCL 9	R ₆ : C ₀
÷	+	RCL 4	
RCL 1	÷	-	
RCL 3	STO .1	RCL 2	Invoeren voor berekening:
÷	RCL 9	x	x-waarden
-	RCL 4	RCL 3	
2	f x < y	RCL 4	Uitvoer: concentratie C
÷	GTO 1	x	
RCL 4	RCL .1	+	
g x ²	RCL 3	x	
x	RCL 9	RCL 1	
+	x	RCL 3	
STO .0	x	÷	
RCL 1	x	2	
RCL 3	RCL .2	÷	
÷	RCL 4	÷	
2	÷	RCL 9	
÷	RCL 9	g x ²	
RCL 5	x	x	
g x ²	+	+	

Opmerking: Vooral bij hogere x -waarden kan $C < 0$ worden op diepten $x > 0$. In dat geval is de oplossing met vgl.(7) en (8) eigenlijk niet juist, maar geeft wel een ruwe benadering. In dat geval kan voor de laag waarin $C < 0$ wordt, ook worden gerekend met vgl. (6)

B. Twee-lagen-systeem met eerste-orde afbraak ($\alpha = kC$)

De berekeningen met de vergelijkingen uit Bijlage 1 zijn uitgevoerd met een HP 97. Het programma daarvoor ziet er als volgt uit:

* LBL B	RTN	x	RCL 5	$x \geq y$
STO 3	* LBL C	e^x	-	CHS
PRINT x	STO 6	RCL 4	RCL 1	e^x
R ↓	PRINT x	RCL 1	x	-
STO 2	R ↓	x	e^x	STO I
PRINT x	STO 5	CHS	RCL 6	RCL A
R ↓	PRINT x	e^x	x	RCL C
STO 1	R ↓	+	STO D	÷
PRINT x	STO 4	RCL 3	RCL 4	RCL D
R ↓	PRINT x	x	RCL 5	RCL I
STO 0	RCL 5	RCL 1	2	÷
PRINT x	-	x	x	-
2	RCL 1	STO B	-	RCL B
LN	x	RCL 4	RCL 1	RCL C
RCL 0	e^x	RCL 0	x	÷
÷	RCL 6	x	e^x	RCL E
RCL 2	x	ENTER	RCL 4	RCL I
÷	RCL 3	e^x	RCL 1	÷
\sqrt{x}	x	$x \geq y$	x	-
STO 0	RCL 1	CHS	CHS	÷
2	x	e^x	e^x	STO 7
LN	STO A	+	-	RCL 5
RCL 1	RCL 4	RCL 2	STO E	RCL 1
÷	RCL 5	x	RCL 4	x
RCL 3	2	RCL 0	RCL 0	2
÷	x	x	x	x
\sqrt{x}	-	STO C	ENTER	CHS
STO 1	RCL 1	RCL 4	e^x	e^x

x	RCL 0
RCL 5	x
RCL 1	ENTER
x	e^x
CHS	$x > y$
e^x	CHS
RCL 6	e^x
x	-
$x > y$	RCL 9
-	x
STO 8	PRINT x
RCL B	RTN
RCL C	*LBL 2
÷	$x > y$
RCL 7	RCL 1
x	x
RCL A	ENTER
RCL C	e^x
÷	RCL 8
$x > y$	x
-	$x > y$
STO 9	CHS
RTN	e^x
*LBL A	RCL 7
SPC	x
PRINT x	+
RCL 4	PRINT x
$x \leq y ?$	RTN
GTO 2	R/
$x > y$	

1. Invoeren

D_2
 ENTER
 D_1
 ENTER
 $t_{\frac{1}{2}}$ voor laag 2
 ENTER
 $t_{\frac{1}{2}}$ voor laag 1

Programma B draaien

2. Invoeren:

C_0
 ENTER
 L
 ENTER
 x_1

Programma C draaien

3. Invoeren:

x

Programma A draaien

Output: C

Punt 3 zo vaak herhalen
als gewenst is.

Blz. 7: De formule voor de berekening van de dampspanning moet zijn:

$$P_B = \frac{X_B}{X_{B,s}} P_B^o$$

waarin: P_B = dampspanning van component B (atm)
 X_B = molfractie van component B in de vloeistoffase
 $X_{B,s}$ = molfractie van component B in de vloeistoffase bij verzadiging
 P_B^o = dampspanning van component B boven een zuivere vloeistof van component B (atm)

Door deze correctie komen de concentraties in de bodemlucht, zoals vermeld in tabel 2 aanzienlijk hoger te liggen. Dit heeft uiteraard gevolgen voor de beoordeling van effecten op grond van berekende concentraties.

Een en ander betekent dat bij de diffusieberekeningen in hoofdstuk 6 is uitgegaan van een te lage C_0 -waarde op diepte $X = L$. De berekeningsmethode, zoals aangegeven in hoofdstuk 2 verandert uiteraard niet door deze correctie.