

Modellsimuleringer af PCE- oprensning ved kemisk oxidation i moræneler

Vurdering af oprensningseffekt samt tidshorisont for
oprensning under forskellige model- og
afværgescenarier

Hans Chr. Loer Linderoth, Mette Broholm
Orbicon A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD.....	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER.....	7
1 INDLEDNING OG FORMÅL.....	11
2 METODE.....	12
3 MODELOPSTILLING.....	13
3.1 BESKRIVELSE AF LOKALITET OG KONCEPTUEL MODEL.....	13
3.1.1 Konceptuel model til numerisk model.....	14
3.1.2 Datagrundlag.....	14
3.2 MODELPARAMETRE OG RANDBETINGELSER.....	15
3.2.1 Det hydrauliske system.....	15
3.2.2 Det reaktionskemiske system.....	16
4 UDFØRTE MODELSCENARIER.....	18
5 RESULTATER.....	19
5.1 SCENARIUM 1 - BASISSCENARIUM.....	19
5.2 SCENARIUM 2 - ØGET LEDNINGSEVNE I SANDSLIREN.....	24
5.3 SCENARIUM 3 - REDUCERET AFSTAND MELLEM SANDLINSER.....	25
5.4 SCENARIUM 4 - REDUCERET STARTKONCENTRATION AF PCE ...	27
5.5 SCENARIUM 5 - AFTAGENDE PCE KONCENTRATION I LEREN.....	28
5.6 SCENARIUM 6 - FEMDOBLING AF TILSAT PERMANGANAT.....	30
5.7 SCENARIUM 7 - FORDOBBLETT REAKTIV ZONE I LEREN.....	31
5.8 SCENARIUM 8 - ØGET DIFFUSIONSKONSTANT.....	32
6 SAMMENFATTENDE DISKUSSION.....	35
6.1 VANDFLUXENS BETYDNING FOR AFVÆRGESTRATEGIEN.....	35
6.2 PCE FORDELINGEN I LEREN VED START PÅ AFVÆRGE.....	36
6.3 DIFFUSIONSKONSTANTEN.....	36
6.4 AFSTANDEN MELLEM SANDSLIRERNE.....	36
6.5 ÆNDRERE REAKTIONSBETINGELSER.....	37
7 KONKLUSION.....	41
8 REFERENCER.....	45

BILAG:

Bilag 1: Indsamlede konstanter fra det udførte feltarbejde

Bilag 2: Konstanter anvendt ved modelopstilling

Bilag 3: Massebalanceresultater

Forord

Dette projekt 'Modelsimuleringer af PCE-oprensning ved kemisk oxidation i moræner' er en modelleringsopgave, hvor afværgeteknologien kemisk oxidation er modelleret under forskellige forudsætninger vedr. geologi, hydraulik og reaktionskemi. Projektet indgår som et teknologiudviklingsprojekt finansieret af Miljøstyrelsen.

Projektet er udført af Orbicon på vegne af Fyns Amt som tilskudsmodtager. Projektet er **udarbejdet i perioden september 2005 til april 2006.**

Projektgruppen har bestået af:

- Hans Chr. Loer Linderoth (Orbicon, projektleder)
- Thomas Larsen (Orbicon)
- Hanne Møller Jensen (Orbicon, kvalitetssikring)
- Mette Broholm (DTU/Orbicon, dataleverandør)

Orbicon har udført modelarbejdet og indarbejdet data, som er tolket og leveret af Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.

Projektleder fra Fyns Amt har været:

- Hans Skou (Fyns Amt)

Projektet har været tilknyttet en styregruppe med følgende medlemmer:

- Hans Skou (Fyns Amt, formand)
- Poul L. Bjerg (DTU)
- Hans Chr. Loer Linderoth (Orbicon)
- Preben Bruun (Miljøstyrelsen)

Projektet er et supplement til det eksisterende arbejde, der er udført på Dalumvej 34B, Odense, hvor kemisk oxidation er testet i fuld skala /2,3/. Monitoring af oprensningen indgår ligeledes i et af Miljøstyrelsen teknologiudviklingsprojekter, men afrapporteringen herfor er endnu ikke færdig. Herudover er /1/ udført i tilknytning til projektet på Dalumvej.

Summary

The effect of and time required for remediation of clayey till with embedded sand lenses contaminated with PCE by in-situ chemical oxidation with permanganate was evaluated by solute transport modeling. A numerical solute transport model was set up based on field data from a trial in-situ chemical oxidation remediation of PCE contaminated clayey till at Dalumvej 34B to evaluate the governing hydro-geological and reaction processes related to in-situ chemical oxidation as a remediation strategy for clean-up of sites contaminated with chlorinated solvents. Various scenarios have been conducted with changing conditions regarding: geology, hydraulics, reaction zones, distribution and concentration of pollutant, and injection of permanganate.

The simulations show that as long as the remediation process is running (i.e. permanganate solution is being administered), in-situ chemical oxidation can effectively control the discharge of chlorinated solvents in groundwater from the site. During the remediation process, the discharge can be controlled by regulating the amount of added permanganate or by injecting permanganate in numerous injection wells. Pumping can increase the water flow in the sand lenses and thereby enhance the horizontal spreading of the injected permanganate.

The simulations demonstrate the difficulty of cleaning up solvents in the clayey till matrix due to diffusion limitations. Mass balance results reveal that up to 80 per cent of the pollutants remain in the clay matrix after 10 years of remediation, even though complete mass removal is accomplished in the hydraulic active sand lens.

In particular the distance between the sand lenses and the reaction of permanganate with the natural organic matter and other reduced species (described by the natural oxidant demand (NOD) of the clayey material) is of crucial importance for remediation efficiency. Higher remediation efficiency is achieved, if the distance between the hydraulically active sand lenses (or fractures) is lower or if the oxidizing agent can diffuse further into the clay matrix before it is reduced by the NOD (i.e. the NOD is significantly lower). For the given conditions in the reduced part of the clayey till at the Dalumvej site, the simulations show that 60-90% of the added permanganate is reduced by the NOD. It is found that a complete clean-up of the clayey till matrix could be achieved, if the oxidizing agent was not reduced by the presence of organic compounds (NOD=0), i.e. the sole reaction was between the oxidizing agent and the solvents.

If the remediation strategy has a limited timeframe, e.g.. 10 years, a considerable rebound of solvents to the sand lenses is found as a result of continued diffusion from the contaminated clayey till matrix. With time the rebound concentration is found to reach a level at near the same concentration level as the breakthrough for a scenario without remediation. Complete mass removal from the matrix will require a very long remediation timeframe.

In the simulations, the remediation efficiency with regard to mass removal can partly be improved by enhancing the permanganate dosage until a maximum

diffusion gradient is established between the clay matrix and the sand lenses. Greater remediation efficiency is achieved for geological materials where the reaction between permanganate and solvents is less affected by reaction with organic matter and other reduced species in the clay matrix (i.e. materials of lower NOD).

The conducted simulations show that chemical oxidation as a remediation strategy can be used to regulate discharge of chlorinated solvents from a site like Dalumvej 34B. However, the remediation efficiency is effectively limited by the time perspective for solvents to diffuse out of the clay matrix. Therefore, the remediation strategy must be conducted over a very long period of time before complete clean-up is established, unless the distance between the sand lenses is lower (or reduced) or diffusion of the oxidizing agent into the clay matrix is less retarded by reaction with natural organic matter and other reduced species (lower NOD).

Sammenfatning og konklusioner

Der er med udgangspunkt i feltdata fra lokaliteten på Dalumvej 34B, Fyn, opstillet en numerisk strømningssmodel til evaluering af de hydrogeologiske og reaktionskemiske processer, der er styrende for kemisk oxidation som afværgestrategi. Der er med modellen udført forskellige afværge- og modelscenarier, hvor randbetingelserne vedr. hydraulik, nedbrydningszone, fordeling og koncentration af forurening samt tilførsel af kaliumpermanganat som oxidationsmiddel er varieret.

De udførte simuleringer viser, at så længe afværgeren pågår kan kemisk oxidation effektivt anvendes til at kontrollere udvaskningen af klorerede stoffer fra en foruren lokalitet. Udvasningen kan i oprensningsperioden styres ved at regulere på mængden af tilført permanganat eller ved at opføre flere injektionsboringerne. Ligeledes kan udvaskningen styres ved at øge den horisontale udbredelse af tilført permanganat ved at øge vandgennemstrømningen i sandslirerne gennem pumpning.

De udførte simuleringer viser endvidere, at det er vanskeligt at få fjernet den stofmængde, der findes i den inderste del af lermatrixen. Massebalanceresultater fra de udførte scenarier viser, at op mod 80% af forureningsmassen er tilbage i leren efter 10 års behandling, selvom der konstateres en total massefjernelse i den hydraulisk aktive sandslire.

Det er vist, at navnlig afstanden mellem sandslirerne samt omsætning af permanganat ved reaktion med organisk stof er altafgørende for oprensningsgraden. En betydelig forbedret oprensning kan opnås såfremt afstanden mellem sandslirerne reduceres, eller hvis oxidationsmidlet kan trænge længere ind i leren før det omsættes af organisk stof. Det er vist, at en fuldstændig oprensning kan opnås, hvis et tilført oxidationsmiddel alene reagerer med PCE uden at omsættes af organisk stof eller andet i leren. De udførte simuleringer viser, at 60-90% af den tilførte permanganat under de betragtede forhold omsættes af organisk stof i den reducerede ler.

Såfremt afværgeren blot pågår i en begrænset tidsperiode, fx 10 år, konstateres efter endt afværge et betydeligt tilbageslag af klorerede stoffer i sandslirerne pga. fortsat uddiffusion fra leren. Tilbageslaget efter 10 års afværge viser sig på længere sigt, at nærme sig gennembrudskurven for det tilsvarende rene udvaskningsscenario, såfremt forholdene er som på den undersøgte lokalitet. En fuldstændig oprensning målt i massefjernelse vil derfor kræve en meget lang oprensningshorisont.

Det er vist, at oprensningsgraden målt i massefjernelse delvist kan forbedres ved at øge permanganatdoseringen, således at en maksimal diffusionsgradient mellem lermatrix og sandslire opretholdes. En forbedret oprensningsgrad er desuden vist at forekomme, hvis reaktion mellem permanganat og PCE kan foregå i en større del af leren svarende til en udvidelse af den oxiderede zone i leren.

De udførte simuleringer viser samlet, at kemisk oxidation som afværgetrategi kan anvendes til at regulere udvaskningen af klorerede stoffer fra en lokalitet

som Dalumvej 34B, men at metoden effektivitet begrænses af tidsperspektivet for uddiffusion af klorerede stoffer fra matrix. Afværgestrategien skal derfor pågå over en meget lang tidshorisont før fuld oprensning opnås, medmindre afstanden mellem sandslirerne reduceres eller hvis en dybere indtrængen af oxidationsmidlet kunne opnås.

1 Indledning og formål

Kemisk oxidation har de senere år været anvendt som afværgeteknologi på flere lokaliteter forurenede med klorerede stoffer. I de mere permeable aflejringer har oprensningerne vist sig vellykkede. Metoden har desuden været anvendt i mere komplicerede geologier, som moræneler med sandlinser eller indlejrede sandlag eller opsprækket moræneler, hvor oprensningsgraderne har været dårligere.

Et af de centrale spørgsmål for afværgemetodens anvendelse på lerlokaliteter har været, hvordan metoden optimeres i forhold til dosering af oxidationsmidlet og hvad tidshorizonten bliver for, hvor længe afværgeprogrammet skal pågå, før en tilfredsstillende oprensningsgrad er opnået.

Felt- og laboratorieundersøgelser har vist, at en stor del af den tilførte kaliumpermanganat omsættes ved reaktion med naturligt forekommende organisk stof i de geologiske aflejringer. Dermed vil kun en mindre del af den tilførte permanganat være tilgængelig for nedbrydning af klorerede stoffer. Samtidig reduceres indtrængningen af permanganat i leren hvormed oprensningen i matrix reduceres. Navnlig i reduceret ler, hvor der findes et højt naturligt indhold af organisk stof, vil nedbrydning af klorerede stoffer kunne begrænses af reaktion mellem permanganat og organisk stof.

For at kunne optimere afværgestrategien er det nødvendigt at forstå de styrende processer ved metoden. Herunder er betydningen af de fysiske og kemiske parametre og det dynamiske samspil mellem disse afgørende. Ved at samle eksisterende viden i en numerisk strømningssmodel og analysere de centrale parametre gennem scenarieberegninger kan forståelsen for afværgestrategiens kompleksitet udbygges.

I denne rapport præsenteres modelresultater fra forskellige afværgescenarier hørende til kemisk oxidation som afværgestrategi. Modelopsætningen og parameterværdier har taget udgangspunkt i felldata fra lokaliteten Dalumvej 34B på Fyn, hvor afværgestrategien har været afprøvet i fuld skala. Disse data er suppleret af feltundersøgelser og målinger i laboratoriet udført på materiale fra lokaliteten /1/.

Formålet med nærværende projekt er dermed at evaluere afværgestrategien ved at opstille en dynamisk stoftransportmodel for lokaliteten på Dalumvej og regne på de observerede felldata under forskellige antagelser vedr. hydraulik og kemi. Formålet er herunder, at:

- Bestemme de styrende parametre for oprensningsstrategien.
- Vurdere effektiviteten af den anvendte afværgestrategi.
- Vurdere oprensningsgraden under forskellige afværgescenarier.
- Vurdere tidsperspektivet for oprensning ved aktiv hhv. passiv afværge.

2 Metode

Til beskrivelse af den ønskede afværgeteknologi er RT3D /7/ (Modular Computer Code for Simulating **R**eactive **M**ultispecies **T**ransport in **3-D**imensional Groundwater Systems) anvendt til beskrivelse af stofspredning og kemiske reaktioner. Til løsning af stoftransportligningen er det valgt at anvende en beregningskerne (*'finite difference - central in space'*), der tilfører et minimalt bidrag af numerisk dispersion ved beregningerne på bekostning af beregnings-tid. Den hydrauliske løsning, der ligger til grund for stoftransporten, er beregnet med MODFLOW /8/. I den opstillede model er følgende indbefattet:

- Initial startkoncentration af PCE i systemet (sorberet og opløst PCE).
- Periodisk tilsætning af kaliumpermanganat i oprensningsperioden.
- Nedbrydning af PCE ved reaktion med kaliumpermanganat i sand og oxideret ler.
- Omsætning af kaliumpermanganat ved reaktion med organisk stof i reduceret ler.
- Advektion, diffusion, sorption og reaktion af PCE og permanganat.

Moderstoffet PCE er ved beregningerne anvendt, som en samlet beskrivelse for klorerede stoffer. Således skelnes der i modelleringen ikke ved om de klorerede stoffer findes som moderstoffer eller som et nedbrydningsprodukt heraf.

For det konservative tilfælde med ren udvaskning af PCE, er den opstillede model valideret mod en tilsvarende modelsimulering i sprækkemodellen Frac3Dvs (Hydrosphere) /9/. Modelresultaterne herfor er konstateret sammenfaldende, hvilket betyder, at den anvendte modelkode i den konkrete modelopstilling simulerer sprækketransporten med samme resultat som de mere anerkendte sprækkemodeller, men herudover indeholder transport og omsætning af flere stoffer.

3 Modelopstilling

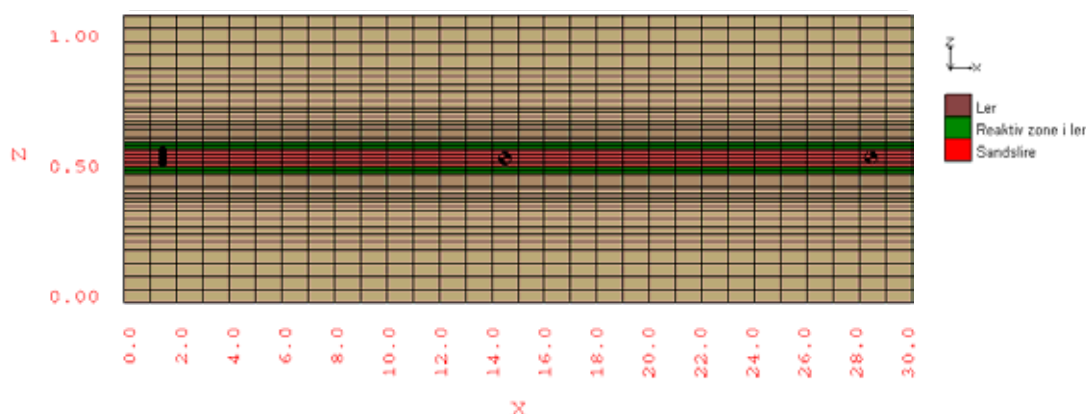
Eksisterende viden om de hydrauliske og geologiske forhold indsamlet på lokaliteten har dannet rammen for den opstillede model mht. strømning, hvor vandtransporten antages at ske i en sandslire indlejret mellem to lerlag. Stoftransporten er ligeledes baseret på eksisterende viden fra det udførte feltarbejde på lokaliteten suppleret med litteraturværdier.

3.1 Beskrivelse af lokalitet og konceptuel model

Geologien omkring lokaliteten er præget af moræneler med forskellige sandslirer indlejret i leren. Den præcise fordeling og placering af sandslirerne er ikke vurderet i nærværende arbejde, men de opstillede modelscenarier tager højde for variationer i den geologiske tolkning.

I det konkrete tilfælde antages det, at sandslirerne som udgangspunkt ligger indlejret med en fast afstand i leren. Under denne forudsætning er det tilstrækkeligt at betragte stoftransporten i én sandslire omgivet af ler med en mægtighed svarende til halvdelen af lertykkelsen mellem hver sandslire. Ud fra disse antagelser kan der opstilles en konceptuel model som illustreret i Figur 3-1.

En del af leren er i Figur 3-1 præsenteret som oxideret som følge af tidligere tilsætninger med kaliumpermanganat. Indholdet af oxiderbart organisk stof er her antaget oxideret. Feltundersøgelserne har vist /1/, at tidligere tilsætninger af kaliumpermanganat har oxideret det organiske indhold i leren i en udstrækning på 2-3 cm.



Figur 3-1: Konceptuel model bestående af en sandslire (rød farve) indlejret i et lerlag der hovedsagelig er reduceret (brun farve) men med en tynd oxideret overgangszone (grøn farve) umiddelbart omkring sandsliren. Numerisk diskretisering er markeret med sorte kasser fordelt på 47 lag i dybden (1,09 m) og 30 celler i længderetningen (30 m).

I sandsliren og i den oxiderede del af leren sker nedbrydningen af PCE, såfremt der er kaliumpermanganat tilstede. I den øvrige del af leren findes fortsat et væsentligt indhold af oxiderbart organisk stof, som fører til omsætning af kaliumpermanganat i konkurrence med en evt. PCE nedbrydning. I den

konceptuelle model antages kaliumpermanganat at omsættes af organisk stof ved indtrængen i den reducerede ler.

3.1.1 Konceptuel model til numerisk model

Den optegnede konceptuelle model præsenteret i Figur 3-1 er konverteret til en numerisk model bestående af 47 numeriske beregningslag i dybden (z-aksen), 30 beregningsceller i længderetningen (x-aksen) og 1 celle i bredderetningen (y-aksen). På denne baggrund beskrives den konceptuelle model af en 2-dimensional numerisk model på 30 m i x-aksen og 1,09 m i z-aksen med i alt 30x47 beregningsceller.

Langs x-aksen er der valgt en fast diskretisering på 1 m, mens der er indlagt en forfinet diskretisering langs z-aksen med følgende fordeling, tabel 3-1:

Tabel 3-1: Diskretisering af model

Modellag	Geologisk lag	Mægtighed af lag [mm]	Antal lag [-]	Samlet mægtighed [mm]
1-4	Reduceret ler	50	4	200
5-9	Reduceret ler	30	5	151
10-14	Reduceret ler	16	5	80
15-18	Reduceret ler	12	5	48
19 – 20	Oxideret ler	12	2	24
21 – 25	Sandlinse	12	5	60
26 – 27	Oxideret ler	12	2	24
28 – 33	Reduceret ler	12	5	72
34 – 38	Reduceret ler	16	5	80
39 – 43	Reduceret ler	30	5	151
44– 47	Reduceret ler	50	4	200
Samlet	-	-	47	1090

3.1.2 Datagrundlag

Datagrundlaget for den opstillede model er vist i de vedlagte faktaark i bilag 1 og 2, der er baseret på feltresultater suppleret med litteraturværdier /4,5/. I tabel 3-2 og 3-3 er de værdier, der er anvendt i modelopstillingen, præsenteret.

Tabel 3-2: Fysisk/kemiske parametre anvendt ved modelopstillingen

Parameter	Enhed	PCE	MnO ₄ ⁻
Opløselighed, S ^{/1/}	mg/l	240	60.000
Fordelingskoefficient, K _{d,s} (sandslire) ^{/1, 6/}	l/kgTS	0	0
Fordelingskoefficient, K _{d,r} (reaktionsfront) ^{/1, 6/}	l/kgTS	0,29	0
Fordelingskoefficient, K _{d,m} (moræneler) ^{/1, 6/}	l/kgTS	0,47	0
Diffusionskoefficient i frit vand (10°C), D ^{/10,11/}	cm ² /s	5,61E-06	1,11E-05
Effektiv diffusionskoefficient, sandslire, D _{e,s} ^{*/10,11/}	cm ² /s	1,85E-06	3,66E-06
Effektiv diffusionskoefficient, reaktionsfront, D _{e,r} ^{*/10,11/}	cm ² /s	1,54E-06	3,05E-06
Effektiv diffusionskoefficient, moræneler, D _{e,m} ^{*/10,11/}	cm ² /s	1,54E-06	3,05E-06

Tabel 3-3: Hydrauliske parametre anvendt ved modelopstillingen

Parameter	Enhed	Sandslire	Reaktionsfront	Moræner
Porøsitet, ϵ ^{/1/}	-	0,33	0,275	0,275
Tørdensitet, ρ_t ^{/1/}	kgTS/l	1,81	1,96	1,96
Våddensitet, ρ_v ^{/1/}	kg/l	2,14	2,24	2,24
Tortuositet, τ ^{/1/}	-	0,33	0,275	0,275
Fraktion af organisk carbon, f_{oc} ^{/6/}	-	0	0,002	0,0033
Tykkelse, B ^{/1/}	m	0,06	0,02	0,50
Længde, L ^{/1/}	m	30	30	30
Initial PCE konc. C_0 ^{/1/}	mg/kgTS	15	35	50

Den effektive diffusionskonstant er beregnet ud fra den frie diffusionskoefficient D gangen med tortuositeten τ . Sorptionen er ikke medregnet i dette led da modellen tager højde for sorptionsleddet.

3.2 Modelparametre og randbetingelser

3.2.1 Det hydrauliske system

Vandtransporten i den opstillede 2D-model styres af to fastholdte trykrandbetingelser fordelt på alle 47 modellag i dybden. Gradienten er bestemt til 0,028 m/m, hvormed der er et trykfald på 0,84 m over de 30 m. Vandstrømningen sker fra venstre mod højre. Med den anvendte ledningsevne i sandlaget på $1 \cdot 10^{-5}$ m/s og en effektiv porøsitet på 0,20 opnås en resulterende horisontal porevandshastighed på 44 m/år.

I den konkrete modelopstilling anvendes en enkelt-porøsitets model, hvor der ikke skelnes mellem en mobil vandmængde (effektiv porøsitet) og en fastbundet vandmængde (total porøsitet minus effektiv porøsitet). På den baggrund er der valgt at anvende en porøsitet, der svarer til den totale for at sikre, at stofmængden stemmer overens med den konceptuelle opfattelse af stofmængden i systemet.

I gennem lerlaget optræder samme gradient, der med den anvendte hydrauliske ledningsevne på $5 \cdot 10^{-10}$ m/s, giver en horisontal porevandshastighed på 0,08 m/år ved en effektiv porøsitet på 0,05.

3.2.1.1 Vandbalancen

Med det opstillede hydrauliske system er vandgennemstrømningen gennem hele tværsnitsarealet 554 l/år pr meter, hvoraf vandgennemstrømningen i leren er negligibel. I scenarierne, hvor ledningsevnen i sandsliren øges med en faktor fem, vil den transporterede vandmængde gennem systemet ligeledes øges med en faktor fem.

Med henblik på at tilføre permanganat som en dynamisk funktion under stoftransportssimuleringerne, er der valgt at indlægge en injektionsboring i sandlaget med en lav ydelse, der periodisk kan tilføre permanganat til systemet som en stepfunktion. Vandbalancen påvirkes ikke af injektionsboringen

3.2.2 Det reaktionskemiske system

3.2.2.1 Sorption og desorption

PCE er initialt lagt ind i modellen således at der er ligevægt mellem sorberet stof og opløst stof, hvor følgende ligning er opfyldt:

$$C_{\text{total}} \cdot \rho_{\text{tør}} = K_d \cdot C_v \cdot \rho_{\text{tør}} + C_v \cdot \varepsilon \quad (\text{Formel 1})$$

Tabel 3-4: Parametre styrende for sorptionen

C_{total}	Den samlede koncentration (mg/kg tørstof)
$\rho_{\text{tør}}$	Tørdensiteten (kg/l)
K_d	Fordelingskoefficienten (l/kg)
C_v	Koncentrationen i væskefasen (mg/l)
ε	Porøsiteten (-)

3.2.2.2 Reaktionshastighed for nedbrydning af PCE

For at tilfredsstille de observerede data vedr. nedbrydning og nedbrydningsrater er der i modellen indlagt en 1. ordens nedbrydningskonstant på $0,3 \text{ time}^{-1}$ for PCE samt en halvmætningskonstant på $0,5 \text{ time}^{-1}$. Disse data er ikke kalibreret i forhold til de observerede 2.ordens nedbrydningsforhold, men er som udgangspunkt repræsentative for de observerede forhold. Reaktionskonstanterne er anvendt i den oxiderede del af ler og i sandlaget, hvor reaktionen antages at foregå. Dermed haves:

$$\frac{dC_{\text{PCE}}}{dt} = -K_1 \cdot [\text{PCE}] \cdot \frac{[\text{Permanganat}]}{K_{\text{Permanganat}} + [\text{Permanganat}]} \quad (\text{Formel 2})$$

Tabel 3-5: Parametre styrende for reaktion mellem PCE og permanganat

dC_{PCE}/dt	Nedbrydningsraten af PCE ved oxidation med permanganat (time^{-1})
K_1	1. ordens nedbrydningskonstanten for PCE (time^{-1})
$[\text{PCE}]$	Koncentrationen af PCE (mg/l)
$[\text{Permanganat}]$	Koncentrationen af permanganat (mg/l)
$K_{\text{Permanganat}}$	Halvmætningskonstanten (time^{-1})

Anvendelse af halvmætningskonstanten giver den ønskede 1. ordens nedbrydning. Ved anvendelse af en værdi tæt på nul haves en 0.-ordens nedbrydning.

I modellen anvendes endvidere et nedbrydningsforhold på 0,95 mg permanganat pr mg PCE, svarende massefordelingen af de støkiometriske koefficienter ved reaktionen.

Reaktionen mellem permanganat og det organiske stof er i modellen ligeledes simuleret ved anvendelse af formel 2. Nedbrydningskonstanten og nedbrydningsforholdet er for dette tilfælde sat højt, hvorved overskydende permanganat omsættes ved reaktion med en lille del PCE. Dvs. der sker en vis omsætning af PCE i den reducerede ler da permanganaten diffunderer herind, men massefjernelsen er i modellen begrænset pga. det valgte høje nedbrydningsforhold.

Dette er i overensstemmelse med observationerne fra lokaliteten, hvor permanganat nedbrydes af både PCE og organisk stof i overgangszonen mellem reduceret og oxideret ler, men med en klar dominans af det organiske stof.

3.2.2.3 Diffusion

I modellen er diffusionen ikke stofsæcific, hvorfor der er indlagt en samlet diffusionskonstant svarende til størrelsen for PCE. Dvs. den anvendte diffusionskonstant for permanganat svarer til værdien for PCE. De anvendte værdier repræsenterer den effektive diffusionskonstant.

3.2.2.4 Dispersion

Som følge af den begrænsede modelstørrelse er der anvendt en dispersionskonstant på 0,01 m i horisontal retning og 0,001 vertikal retning.

3.2.2.5 Randbetingelse

Som startbetingelse for basissceneriet er der anvendt en totalconcentration for PCE der svarer til den observerede totalconcentration fra jordprøver udtaget fra lokaliteten i forbindelse med det udførte feltarbejde. Totalconcentrationen er i dette arbejde bestemt til mellem 15 og 50 mg/kg tørstof for hhv. oxideret sand, oxideret ler og reduceret ler. Omregnet til en ligevægtsvæskeconcentration i væskefasen svarer dette til 82 mg/l for alle de tre geologiske enheder. I modellen anvendes denne værdi som det bedste bud på stofconcentrationen på lokaliteten. Alle modellag tildeles således en startconcentration i væskefasen på 82 mg/l som initial randbetingelse.

Den anvendte væskeconcentration repræsenteres i modellen af forskellige totalconcentrationer for de forskellige geologiske dele af systemet, ligesom observationerne fra lokaliteten, pga. forskelle i Kd-værdier, densiteter og porositeter givet efter ligevægtsligningen.

Nedbrydningen af PCE er sat til at kunne foregå i sandsliren samt i den oxiderede del af leren umiddelbart omkring sandsliren. For disse enheder anvendes i modellen en reaktionsrate som observeret for materiale indsamlet fra lokaliteten.

Kaliumpermanganat tilføres i modellen som en puls af en måneds varighed med tilførsel af en fast stofmængde. Den tilførte mængde er beregnet således, at concentrationen af kaliumpermanganat i basissceneriet uden reaktion med PCE bliver 1.000 mg/l i sandlaget umiddelbart efter injektionen. Ved ændringer i det hydrauliske system fastholdes mængden af tilført permanganat i hver puls, men concentrationen ændres svarende til den ændrede vandflux.

I den reducerede del af leren antages der ikke at ske reaktion mellem PCE og permanganat. Her antages eneste reaktion at være omsætning af permanganat ved reaktion med organisk stof. For at omsætte overskydende kaliumpermanganat i denne del af leren anvendes i modellen et højt nedbrydningsforhold mellem kaliumpermanganat og PCE (10.000 mg permanganat pr mg PCE). Såfremt der er overskydende kaliumpermanganat til stede uden for den reaktive/oxiderede zone, vil det nedbrydes af organisk stof uden at der sker omsætning af PCE.

4 Udførte modelscenarier

Modelopstillingen tager udgangspunkt i de observerede data, hvor modelsimuleringen af de mest sandsynlige parameterverdier kaldes for basisscenariet. Ud fra basisscenariet er inputparametrene varieret iht. en sandsynlig parametervariation for data fra feltlokaliteten. Resultaterne fra basisscenariet og de tilhørende simuleringer beskriver en samlet følsomhedsanalyse for afværgestrategien på Dalumvej.

Valget af simuleringer i relation til basisscenariet har fokuseret på at vurdere afværgestrategiens følsomhed overfor:

- Ændringer i vandgennemstrømningen i sandslirerne indlejret i ler-matricen.
- Varierende afstande mellem sandslirerne.
- Fordelingen af startkoncentrationen af PCE i leren.
- Ændrede reaktionsbetingelser.
- Diffusionskonstanten.

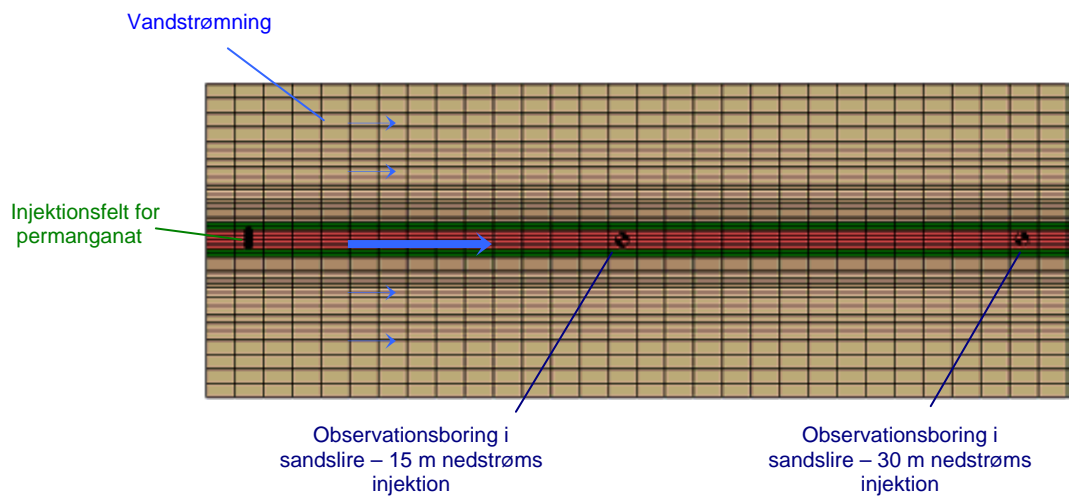
For alle modelscenarier er der udført dels et afværgescenarium med tilførsel af permanganat i 10 år og dels et tilsvarende konservativt udvaskningsscenario, hvorved effekten af den udførte afværge kan sammenholdes med den samme situation uden afværge, dvs. ren udvaskning. Følgende modelscenarier er følgende udført, tabel 4.1:

Tabel 4-1: Udførte modelscenarier. ^(A) Basis, ^(B) Ændring i det hydrauliske system, ^(C) Ændring i startkoncentrationen af PCE, ^(D) Ændring af nedbrydningsforhold, ^(E) Ændret diffusionskonstant

Scenarium	Kategori	Beskrivelse
1	A	Basisscenarium - Modelsimulering af basisopsætning med hhv. uden tilsætning af permanganat.
2	B	Øget hydraulisk ledningsevne i sandslire (faktor 5) i forhold til basisopsætning.
3	B	Lertykkelsen halveres svarende til en halvering i afstanden mellem sandslirerne.
4	C	Startkoncentrationen af PCE aftager med dybden i lerlaget.
5	C	Startkoncentrationen af PCE halveres i lerlagene svarende til en halvering af stofmængden i systemet i forhold til basisopstillingen.
6	D	Den tilførte mængde permanganat øges med en faktor 5 i hver puls.
7	D	Den reaktive zone i lerlagene fordobles fra 24 mm til 48 mm svarende til en fordobling af indtrængningsdybden af permanganat før organisk stof fuldstændigt omsætter residual permanganat.
8	E	Øget diffusion (3-dobling af diffusionskonstanten).

5 Resultater

Resultater fra de enkelte scenarier beskrives i det følgende. For hvert scenarium er der præsenteret gennembrudskurver for PCE og for permanganat i sandslirens nedstrøms ende, dvs. 30 m nedstrøms injektion af permanganat. For basisscenariet er der desuden udtegnet gennembrudskurver 15 m nedstrøms injektionsboringen. Placeringen af injektionsboring og observationsboringer fremgår af figur 5-0.



Figur 5-0: Afgrænsning af model sammen med 2 observationspunkter hvorfra gennembrudskurver er udtaget, samt placering af cellerne hvor permanganat tilføres.

Basisscenariet præsenteres desuden sammen med gennembrudskurverne for hvert enkelt scenarium, således at scenarierne efterfølgende kan sammenlignes. Endelig er der beregnet en samlet massebalance for stofferne PCE og permanganat til tiden 15 år.

5.1 Scenarium 1 - Basisscenarium

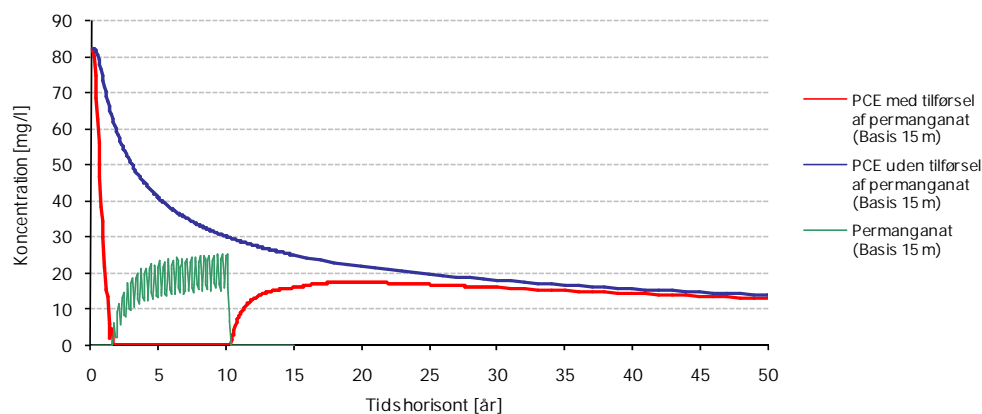
I basisscenariet er der simuleret det tilfælde, hvor sandsliren og lerlaget fra start er tildelt en fast koncentration i vandfasen på 82 mg/l svarende til den observerede koncentration. For dette basisscenarium er modellen kørt med en samlet simuleringsperiode på 50 år.

Herudover er der udført en simulering, hvor der tilføres kaliumpermanganat for at fremme nedbrydningen af PCE. Permanganaten er ved beregningerne tilført som en tilbagevendende puls af 1 måneds varighed hver 4. måned, med en stofmasse, der i afværgeperioden resulterer i en permanganatkoncentration på 1000 mg/l i det gennemstrømmende vand.

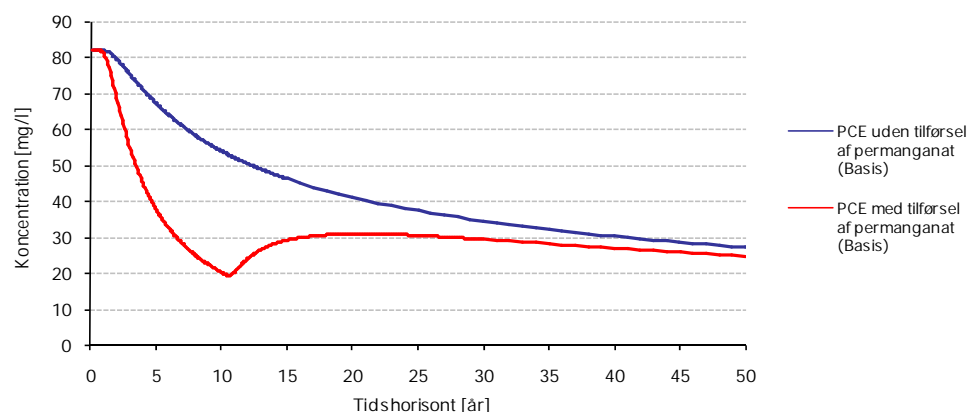
Tilførelsen af kaliumpermanganat ophører efter 10 år, hvorefter PCE-koncentrationen i sandsliren alene styres af diffusionen ud af leren. PCE ned-

brydes efter 10 år af den resterende permanganat i systemet, og fjernes herefter alene ved udvaskning gennem sandsliren.

Gennembrudskurver for basisscenariet med og uden afværge er præsenteret i Figur 5-1. Koncentrationerne er gældende for vandfasen.



Figur 5-1a: Gennembrudskurver for PCE og permanganat i sandsliren 15 m nedstrøms injektion med afværge (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværge. Samlet simuleringsperiode er 50 år.



Figur 5-1b: Gennembrudskurver for PCE i nedstrøms ende af sandsliren med afværge (10 år tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværge. Samlet simuleringsperiode er 50 år.

For det konservative tilfælde uden tilførsel af permanganat ses udløbskoncentrationen af PCE at være halveret efter ca. 20 år i observationsboringen 30 m nedstrøms injektionsboringen. Efter 50 år er PCE koncentrationen reduceret til ca. 30 mg/l eller til ca. 35% af startkoncentrationen (Figur 5-1b). I observationsboringen 15 m nedstrøms injektionsboringen er PCE-koncentrationen halveret allerede efter ca. 5 år som følge af den relativt store vandgennemstrømning (Figur 5-1a).

Ved tilsætning af permanganat konstateres et overskud af permanganat i sandsliren 15 m nedstrøms injektionen. 30 m nedstrøms injektionsboringen er alt permanganat forbrugt, og slår derfor ikke igennem ved en behandlingsperiode på 10 år. Det erkendes endvidere, at alt PCE er omsat i sandsliren, når der påvises et overskud af permanganat. 15 m nedstrøms injektionsboringen er PCE'en følgelig fuldstændig omsat i sandsliren i oprensingsperioden, men

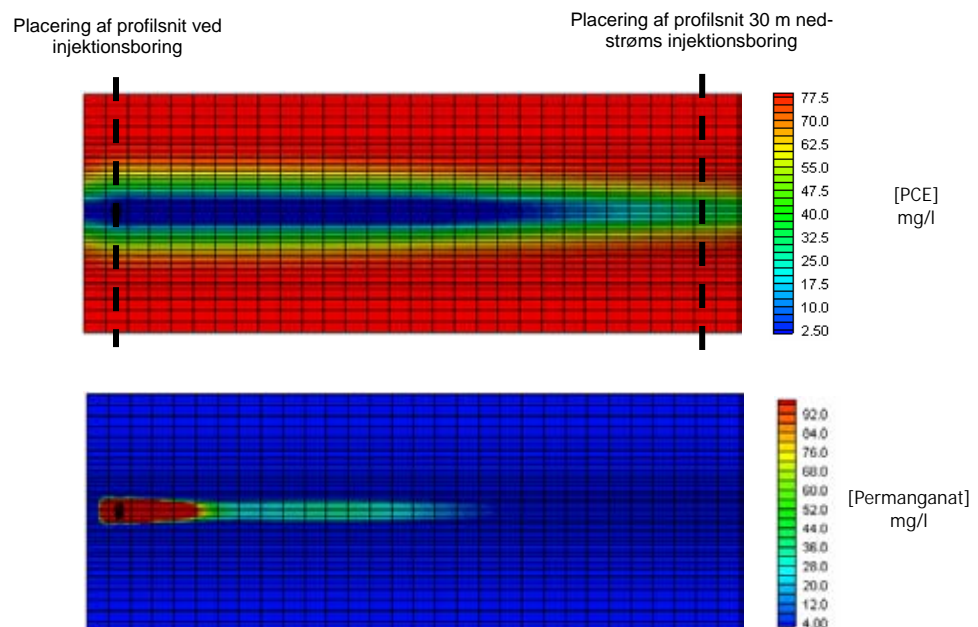
30 m nedstrøms injektionen er permanganaten opbrugt, og der påvises betydelige, men aftagende, PCE koncentrationer i afvægeperioden.

Det bemærkes endvidere fra afvægescenariet, at der kommer et væsentligt tilbageslag af PCE, når tilførslen af kaliumpermanganat ophører. 15 m nedstrøms injektionboringen ses PCE koncentrationen at stige kraftigt mod 18 mg/l og toppe til tiden 20 år. Herefter aftager PCE-koncentrationen langsomt og konvergerer mod scenariet uden afvæge (ren udvaskning). Til tiden 50 år er PCE-koncentrationen i sandsliren knap 15 mg/l og kun marginalt forskellig fra udvaskningsscenarioet.

Et tilsvarende kurveforløb ses at være gældende i sandsliren 30 m nedstrøms injektionsboringen. Her er tilbageslaget imidlertid mindre som følge af, at permanganaten ikke er brudt igennem til denne afstand fra injektionen.

Det erkendes på baggrund af forskellene mellem gennembrudskurverne, at afvægescenariet reducerer stofmængden i systemet, dog uden at ændre væsentligt på udløbskoncentrationen på en 30-50 års horisont.

Årsagen til at der konstateres et så markant og vedholdende tilbageslag skyldes, at der efter endt afvæge fortsat er en stor mængde stof tilbage i systemet. I Figur 5-1c er præsenteret fordelingen af PCE i modellen til tiden 15 år. Det erkendes heraf, at omkring sandsliren domineres modellen af den blå farve svarende til lav PCE koncentration. Den indre del af leren er derimod domineret af den røde nuance svarende til høj PCE-koncentration. Den mørkerøde farve som angiver koncentrationer over 70 mg/l ses at dominere den indre del af leren. Af Figur 5-1c erkendes ligeledes, at PCE-koncentrationen i gennem sandsliren er stigende til tiden 15 år som følge af konstant uddiffusion af PCE fra lermatricen og fraværet af permanganat til nedbrydning af PCE i den nedstrøms ende. Dette forhold erkendtes ligeledes af gennembrudskurverne i Figur 5-1a,b.



Figur 5-1c: Fordeling og koncentration af PCE i vandfasen for det modellede regime til tiden 15 år med placering af tværprofilsnit præsenteret i Figur 5-1d, samt udbredelse af permanganat mellem to tilsætninger.

I figur Figur 5-1c er ligeledes præsenteret udbredelsen af permanganat mellem to tilsætninger. Permanganaten findes alene i sandsliren men opbruges fuldstændigt inden for 20 m efter injektion.

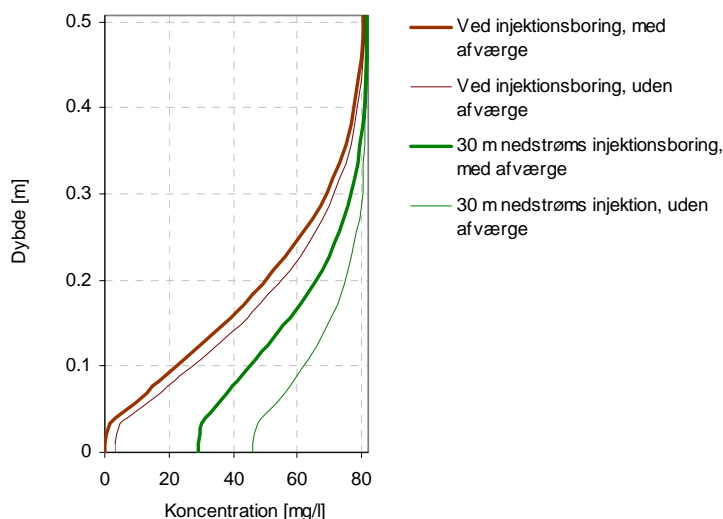
I Figur 5-1d er præsenteret koncentrationsprofiler for to tværsnit vinkelret på strømningens retning placeret umiddelbart igennem injektionsfeltet for permanganat samt ca. 30 m nedstrøms injektionsfeltet. Placeringen af profilerne fremgår af Figur 5-1c.

De fire præsenterede koncentrationsprofiler viser fordelingen af PCE gennem lermatrixen for situationen med tilsætning af permanganat samt den tilsvarende situation med ren udvaskning.

Det fremgår at de inderste 10 cm af lermatrixen, dvs. 40-50 cm fra sandsliren, er næsten upåvirket af omsætning og udvaskning af PCE i sandsliren. Koncentrationen i vandfasen er her blot marginalt lavere end startkoncentrationen på 82 mg/l. Dette forhold er gældende for alle de fire præsenterede profiler

I afstanden 30-40 cm fra sandsliren konstateres en større reduktion i PCE-koncentrationen, men niveauet er fortsat omkring 70 mg/l eller derover i profilerne omkring injektionspunktet. For profilerne 30 m nedstrøms injektionspunktet er PCE-koncentrationen fortsat over 75 mg/l.

Fra en afstand på 30 cm inde i leren indtil sandsliren nås i 3 cm falder koncentrationen næsten lineært til 0 ved injektionspunktet. For profilerne 30 m nedstrøms injektionspunktet falder koncentrationen i mindre grad, og niveauet i sandsliren er på dette sted hhv. 29 mg/l og 46 mg/l for situationen med og uden afværg.



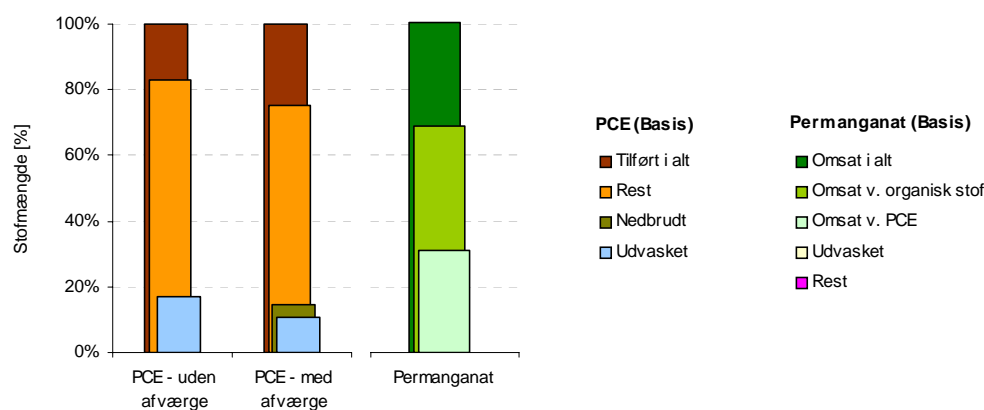
Figur 5-1d: Koncentrationsprofiler for PCE fra den inderste del af leren til midten af sandsliren for basisscenariet. Dybden 0-0,03 m udgøres af sandsliren. Koncentrationen er gældende for vandfasen.

Forskellen i de to koncentrationsprofiler ved injektionspunktet er kun meget lille i situationen med hhv. uden afværg. Grunden til dette er, at sandsliren gennemstrømmes af rent vand som tilføres umiddelbart opstrøms injektionspunktet. Dermed haves en konstant lav PCE-koncentration i sandsliren på dette sted, som opretholder en høj koncentrationsgradient mellem ler og sandslire, også uden tilsætning af permanganat.

I sandslirens nedstrøms ende er PCE koncentrationen på knap 30 mg/l i sandsliren i situationen med afværge, men 46 mg/l uden afværge. Denne markante forskel skyldes at permanganaten i situationen med afværge omsætter en væsentlig mængde PCE og opretholder en lav PCE-koncentration i sandsliren og dermed en høj koncentrationsgradient mod sandsliren.

De fire kurver viser tilsammen det udfaldsrum, som forskellige doserings- og injektionsstrategier kan have på oprensingsgraden. Koncentrationsprofilen gennem injektionsfeltet i situationen med afværge er en omtrentlig beskrivelse af den mulige massefjernelse ved tilsætning af permanganat. Ved optimal permanganatdosering i flere injektionsboringer kan en PCE-koncentration på 0 mg/l opretholdes i hele sandslirens længde, hvilket vil resultere i et koncentrationstværsprofil som det viste i gennem hele modellens længde. Kontrasten hertil beskrives af koncentrationstværsprofilen 30 m nedstrøms injektionsfeltet uden afværge.

For at vurdere den præsenterede oprensingsmetodes effektivitet, set i forhold til den samlede massefjernelse, er der opstillet en akkumuleret massebalance for de to stoffer efter 15 år, som er præsenteret grafisk i Figur 5-1e.



Figur 5-1e: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 1.

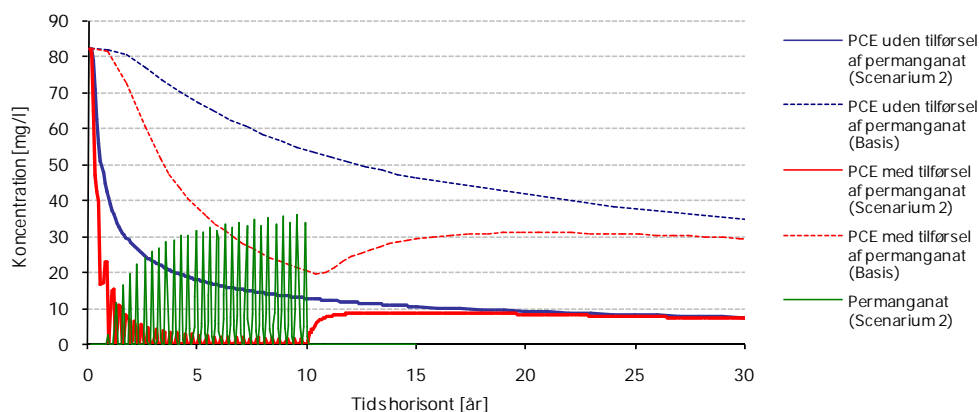
De to første søjler repræsenterer opgørelsen af PCE uden hhv. med afværge, mens søjle tre er en opgørelse af den tilførte permanganat. PCE'en repræsenterer til start en samlet masse på ca. 3.000 g, mens den tilførte mængde permanganat er på i alt ca. 1.400 g. Det fremgår, at knap 20% af PCE-mængden udvaskes i løbet af 15 år uden afværge. I situationen med afværge reduceres den udvaskede PCE-mængde til 10% mens 14% omsættes af permanganat. Den samlede massefjernelse er blot 8% point større ved afværgescenariet end det tilsvarende scenarium uden afværge. Det fremgår endvidere, at op mod 70% af den tilførte mængde permanganat diffunderer ind i den reducerede del af leren og omsættes af organisk stof, og at kun godt 30% af den tilførte mængde permanganat går til reduktion af PCE. I bilag 3 er massebalancen opgjort samlet i hhv. [g] og [%] for dette og de øvrige scenarier.

Forskellene i gennembrudskurverne hhv. 15 og 30 m nedstrøms injektionsboringerne viser sammen med massebalanceopgørelserne, at en forbedret oprensning kan opnås ved at placere flere injektionsboringer i sandsliren og optimere doseringen af tilført permanganat.

5.2 Scenarium 2 - Øget ledningsevne i sandsliren

Ved det udførte scenarium 2 er ledningsevnen i sandsliren forøget med en faktor fem. Herved opnås en vandgennemstrømning i sandsliren der er fem gange større end basissceneriet. Gennembrudskurverne for dette scenarium er præsenteret i Figur 5-2a.

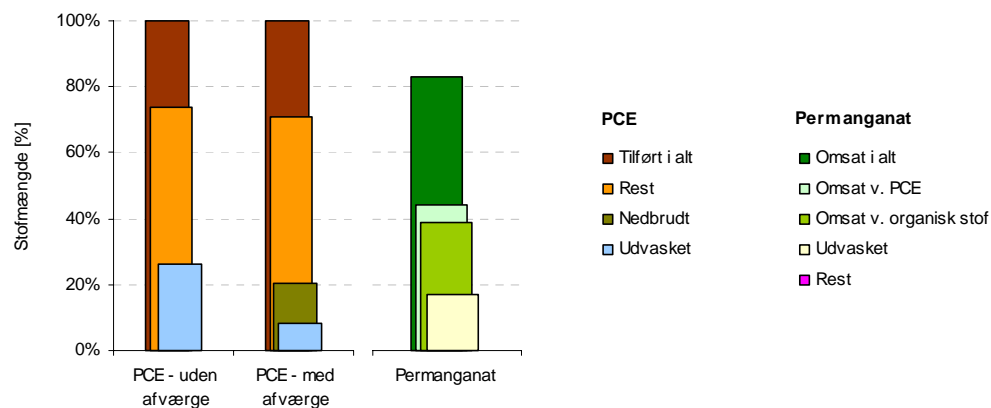
I det rene udvaskningsscenarium aftager koncentrationen af PCE i sandsliren væsentligt hurtigere end det tilsvarende udvaskningsscenarium med den lavere ledningsevne. 30 m nedstrøms injektionsboringen er PCE-koncentrationen aftaget til knap 10 mg/l efter 30 år.



Figur 5-2a: Gennembrudskurver for scenarium 2 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværge (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværge. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Ved tilsætning af permanganat konstateres et gennembrug igennem hele sandslirens længde i oprensingsperioden. Permanganatens periodiske tilsætning ses at slå igennem hele sandsliren. 30 m nedstrøms injektionsboringen ses permanganatindholdet at fluktuere mellem 0 og 35 mg/l. PCE-koncentrationen erkendes i denne periode at være i modfase med permanganaten. Efter endt tilsætning af permanganat ses igen et tilbageslag af PCE i sandsliren. Koncentrationskurven herfor er efterfølgende overvejende konstant på knap 10 mg/l og konvergerer mod udvaskningsscenariet. I forhold til basissceneriet er PCE-koncentrationen ca. tre gange lavere som følge af den øgede vandgennemstrømning.

Betragtes massebalancen for de to stoffer, Figur 5-2b, ses det, at der efter 15 år er udvasket godt 25% af den initiale PCE-masse.



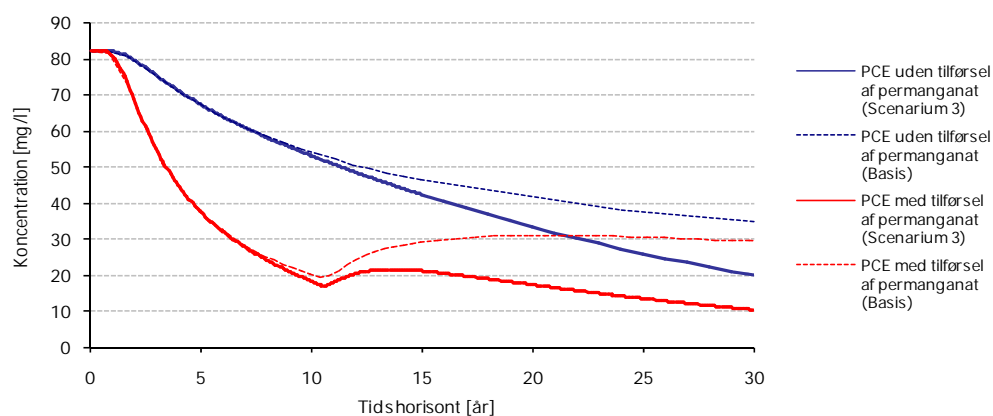
Figur 5-2b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 2.

Ved tilsætning af permanganat reduceres den udvaskede PCE-mængde til 8% mens 21% nedbrydes. Den samlede massefjernelse er således 29%, hvilket er 3% større end tilfældet uden afværg. Dvs. restforureningen i systemet til tiden 15 år er således blot marginalt mindre i situationen med afværg end det tilsvarende udvaskningsscenario, dog er den udvaskede mængde PCE reduceret til mindre end en tredjedel.

5.3 Scenarium 3 - Reduceret afstand mellem sandlinser

I scenarium 3 er afstanden mellem sandlinserne reduceret fra 1 m til 32 cm. De øvrige hydrauliske parametre er fastholdt, ligesom startkoncentrationen af PCE i systemet og permanganat doseringen er som i basisscenariet. Den samlede PCE-mængde i systemet er dog reduceret til ca. en tredjedel i forhold til basisscenariet.

Gennembrudskurver for dette scenarium er præsenteret i Figur 5-3a.

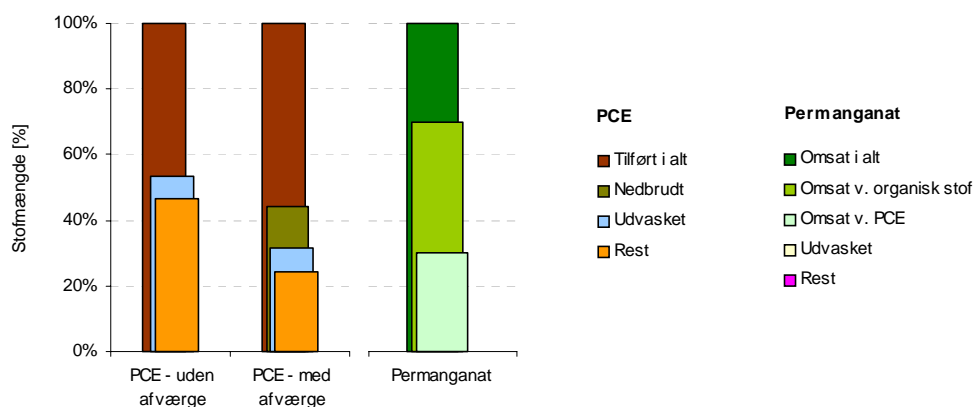


Figur 5-3a: Gennembrudskurver for PCE for scenarium 3 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværg (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværg. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

I det konservative tilfælde uden tilsætning af permanganat er PCE-koncentrationen reduceret til 20 mg/l efter 30 år. Gennembrudskurven aftager kraftigere som følge af den kortere diffusionsvej fra den inderste del af leren.

Ved afværgescenariet opnås en yderligere reduktion i koncentrationsniveauet for PCE. Koncentrationsniveauet efter 30 år ligger her på 10 mg/l svarende til ca. 50% af koncentrationsniveauet for det konservative udvaskningsscenario. I forhold til basisscenariet er denne koncentration ca. tre gange mindre.

Mht. massebalancen for PCE erkendes det af Figur 5-3b, at knap 55% af massen er udvasket efter 15 år uden afværge. Ved tilførsel af permanganat nedbrydes 44% af den samlede mængde PCE, 32% udvaskes, mens blot 24% af den totale PCE-mængde tilbage efter 15 år. I forhold til udvaskningsscenarioet er restforureningen halveret i oprensningsperioden. Af den tilførte permanganat er 70% omsat ved reaktion med organisk stof, mens de resterende 30% har reageret med PCE.



Figur 5-3b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 3.

Der er gennemført tilsvarende beregninger for afstand mellem sandslirerne på mellem 10 og 60 cm. Resultaterne herfor er præsenteret i afsnit 6.4

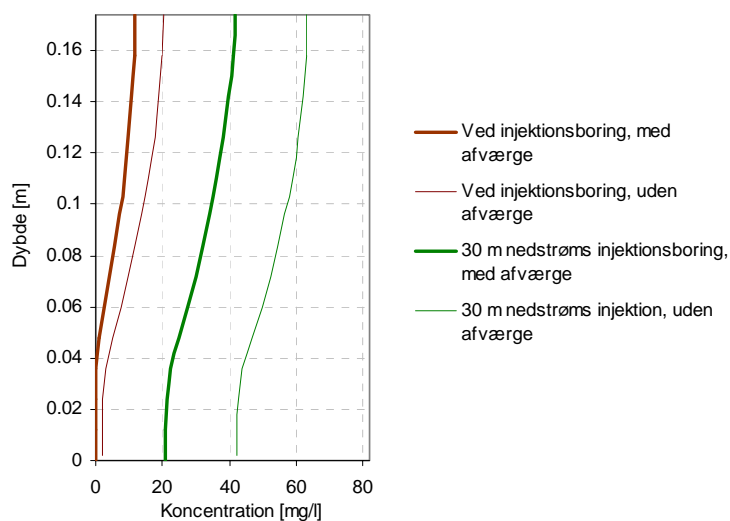
I Figur 5-3c er præsenteret profilsnit af PCE koncentrationen vinkelret på strømningsretningen i to snit placeret hhv. gennem injektionsfeltet for permanganat og 30 m nedstrøms dette punkt svarende til placeringen vist i Figur 5-1c. Profilsnittene beskriver fordelingen af PCE fra den inderste del af leren indtil midten af sandsliren for scenarium 3.

Forskellig fra basisscenariet ses her en betydelig reduktion i PCE koncentrationen i den inderste del af leren i forhold til startkoncentrationen på 82 mg/l for samtlige profilsnit. I profilsnittet ved injektionsboringen er PCE koncentrationen reduceret til 12 mg/l i situationen med afværge og 21 mg/l i situationen uden afværge i den inderste del af leren. Disse værdier aftager gradvist mod 0 i retning mod sandsliren.

Af profilsnittene 30 m nedstrøms ses en maksimal PCE koncentration på hhv. 42 og 64 mg/l for situationen med og uden afværge. PCE koncentrationen aftager i retning mod sandsliren og når en værdi på hhv. 20 mg/l og 40 mg/l i midten af sandsliren for de to udvaskningssituationer.

Ligesom ved basisscenariet ses her en væsentlig forskel mellem koncentrationsprofilen ved afværgescenariet i forhold til det rene udvaskningsscenario 30 m nedstrøms injektionsboringen, mens forskellen mellem de samme kurver er begrænset i profilerne gennem injektionsboringen. Forklaringen er her som ved basisscenariet, at lokalt omkring injektionsboringen er vandtilførelsen med til at opretholde en høj diffusionsgradient selv uden tilførsel af permanganat,

hvorimod tilført permanganat er nødvendigt for at opretholde den større difusionsgradient 30 m nedstrøms injektionsfeltet.

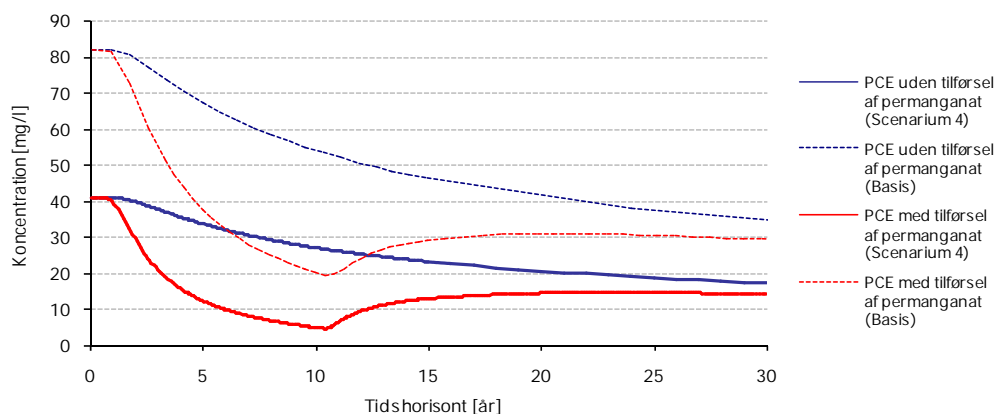


Figur 5-3c: Koncentrationsprofiler for PCE fra den inderste del af leren til midten af sandsliren for scenarium 3. Koncentrationen er gældende for vandfasen.

5.4 Scenarium 4 - Reduceret startkoncentration af PCE

I scenarium 4 reduceres startkoncentrationen med en faktor to i forhold til basisscenariet. De tilhørende gennembrudskurver og den samlede massebalance er præsenteret i Figur 5-4a og Figur 5-4b.

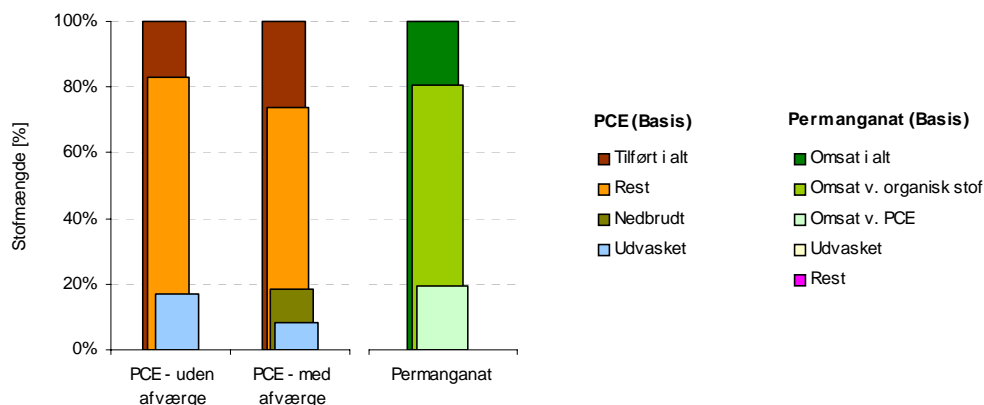
Gennembrudskurverne og koncentrationsfordelingen ligner i høj grad situationen med den højere startkoncentration. PCE-koncentrationen halveres over de 30 år for situationen med ren udvaskning.



Figur 5-4a: Gennembrudskurver for scenarium 4 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværg (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværg. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Ved tilsætning af kaliumpermanganat er hovedparten af PCE mængden i hele sandslirens længde oxideret mod slutningen af afværgeperioden og PCE koncentrationen i den nedstrøms ende er blot på 5 mg/l. Der opnås dog ikke gen-

nembrud af kaliumpermanganat til sandslirens nedstrøms ende. Des ses endvidere, at tilbageslaget af PCE når et koncentrationsniveau på ca. 15 mg/l og nærmer sig kurven hørende til ren udvaskning. De præsenterede kurver ligger på et niveau der, svarer til ca. 50% af niveauet for de tilhørende kurver fra basisscenariet.

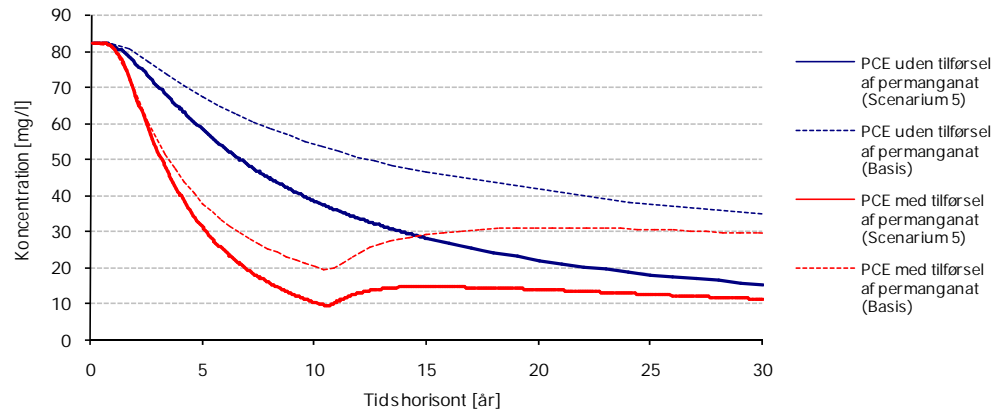


Figur 5-4b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 4.

Masseopgørelsen til tiden 15 år ligner ligeledes basisscenariet. Uden afværg er den relative andel af udvasket stof den samme. Der tilsættes dog samme mængde permanganat som i basisscenariet, hvilket betyder, at den relative andel af permanganat i forhold til PCE er dobbelt så stor set i forhold til basisscenariet. Der konstateres derfor en større nedbrydning af PCE i oprensingsperioden. 18% af PCE-massen omsættes af permanganat ved dette scenarium, hvilket skal ses i forhold til basisscenarioets 14%. Det bør bemærkes at restforureningen i de to scenarier er den samme, hhv. 74% og 75%.

5.5 Scenarium 5 - Aftagende PCE koncentration i leren

Scenarium 5 ligner scenarium 4, men i stedet for generel lavere koncentration af PCE aftager koncentrationen af PCE ind i leren. Koncentrationen er højest i og omkring sandsliren og svarer her til basisscenariet, 82 mg/l i vandfasen. Fra sandsliren aftager koncentration igennem leren og i den inderste del af leren er startkoncentrationen i vandfasen reduceret til 10 mg/l med ligevægt til den sorberede fase. På grund af diffusion ændrer denne koncentrationsfordeling sig med tiden. Gennembrudskurver for dette scenarium er præsenteret i Figur 5-5a.



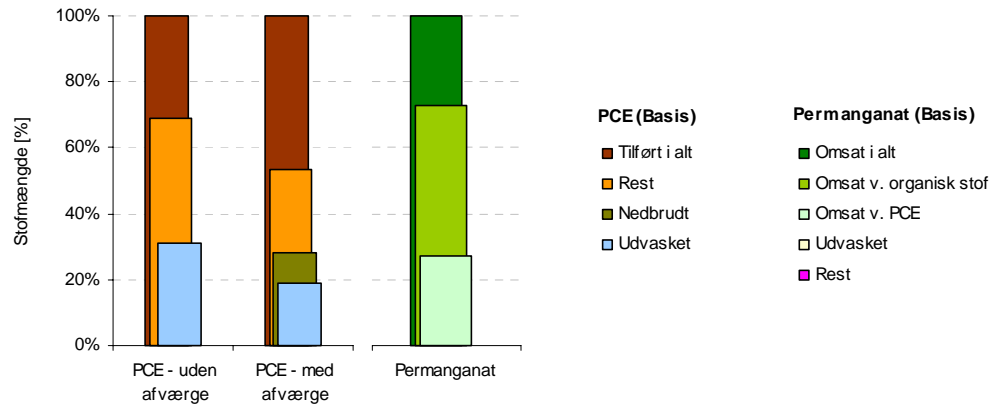
Figur 5-5a: Gennembrudskurver for scenarium 5 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværge (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværge. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Gennembrudskurvernes forløb med hhv. uden afværge minder om basisscenariet. Permanganaten når, ligesom i basisscenariet, ikke at slå igennem 30 m nedstrøms injektionen og der er dermed et overskud af PCE i sandsliren i hele oprensningsperioden. Efter endt permanganattilsætning ses tilbageslag af PCE. Dette tilbageslag er dog væsentligt mindre end det der konstateres ved basisscenariet.

Grunden til at tilbageslaget bliver mindre skyldes at PCE'en diffunderer ind i den dybere del af leren i samme takt som det diffunderer ud i sandsliren pga. gradientforskellene i leren. Dette betyder, at PCE'en i den første del af oprensningsperioden fortsat diffunderer ind i leren. På længere sigt vil diffusionslignevægten resultere i, at der alene optræder en diffusionsgradient ud af leren, og diffusionsvejen vil alene være rettet mod sandsliren.

Af gennembrudskurverne ses tilbageslaget af PCE at nå 14 mg/l efter ca. 15 år og langsomt aftagende mod 10 mg/l efter 30 år. I forhold til scenariet uden afværge er koncentrationen ca. 30% lavere.

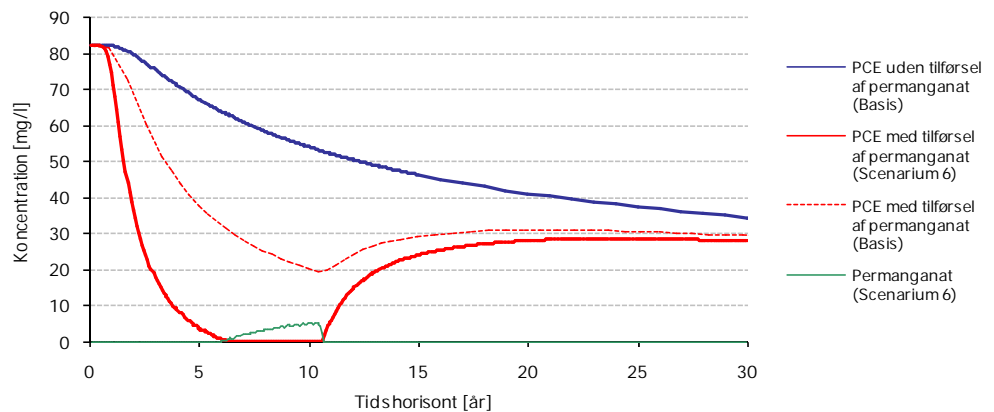
Massebalancen for scenariet er opgjort i Figur 5-5b. Det fremgår heraf, at der uden afværge udvaskes 31% af PCE-massen i løbet af 15 år. Ved tilsætning af permanganat reduceres den udvaskede PCE-mængde til 19%. 28% af PCE-massen nedbrydes af den tilførte permanganat, og der er 53% af den initielle PCE-masse tilbage i systemet efter 15 år. I forhold til situationen uden afværge er restforureningen reduceret med 16%-point. Af den tilførte permanganat er 27% omsat af PCE mens de resterende 73% er omsat af organisk stof. Denne fordeling ligner i høj grad basisscenariet.



Figur 5-5b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 5.

5.6 Scenarium 6 - Femdobling af tilsat permanganat

I scenarium 6 er den tilførte mængde permanganat forøget med en faktor fem i afværgeprogrammet, således at permanganatkoncentrationen er forøget fem gange ved hver puls. Herved opnås en permanganat koncentration omkring injektionsfeltet på ca. 5.000 mg/l. Gennembrudskurver for dette scenarium er præsenteret i Figur 5-6a.



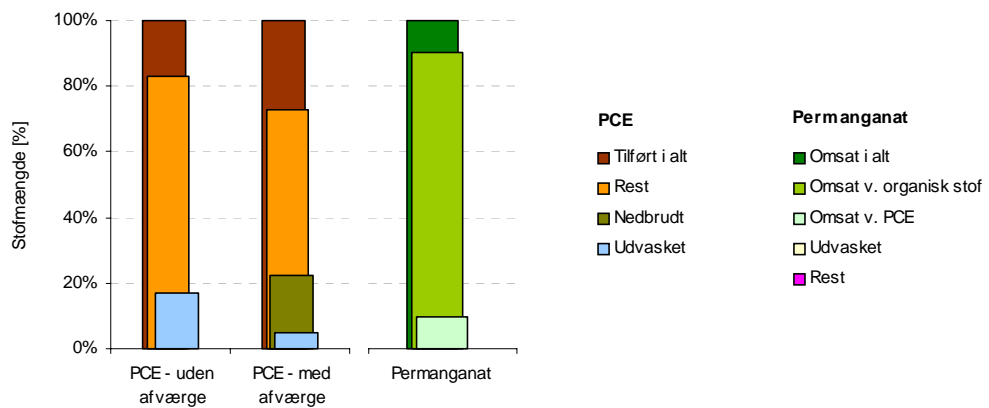
Figur 5-6a. Gennembrudskurver for PCE for scenarium 6 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværg (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværg. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Det fremgår at PCE-koncentrationen i sandsliren reduceres fuldstændig fra år 6 til år 11. I dette tidsrum ses endvidere et gennembrud af permanganat, som viser at sandsliren er oprenset for PCE. Tilbageslaget efter endt afværg konstateres at nærme sig gennembrudskurven for basisscenariet, og efter 30 år er PCE koncentrationen for de to scenarier stort set ens. Massebalancen for scenariet er præsenteret i Figur 5-6b.

Det rene udvaskningsscenarium svarer til basisscenariet. Ved tilsætning af permanganat omsættes 22% af den samlede PCE-mængde hvilket er 8% point mere end basisscenariet. Den øgede omsætning resulterer i en reduceret udvaskning, der her er 5% af den samlede PCE mængde ved start.

Den resterende PCE mængde i systemet er efter 15 år reduceret med 10% point ved tilsætning af permanganat i forhold til ren udvaskning. Dette er 2%

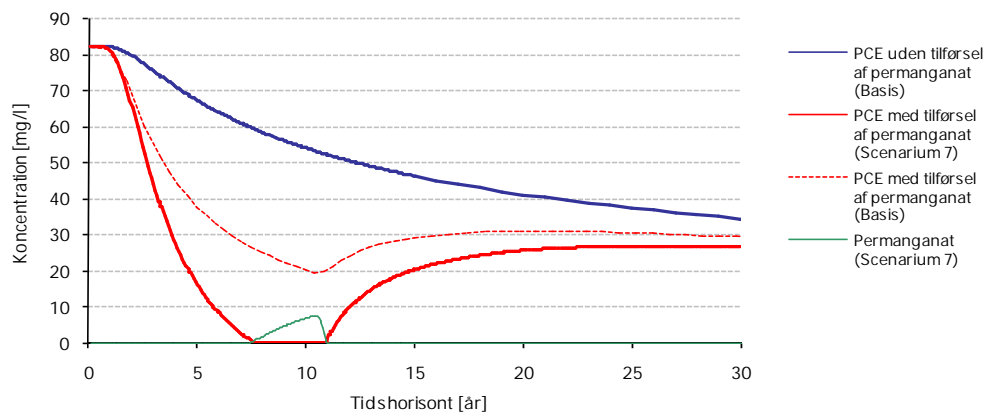
point mere end ved basisscenariet. Af den tilførte mængde permanganat er 90% omsat af organisk stof. Omkring 1 ‰ er udvasket.



Figur 5-6b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 6.

5.7 Scenarium 7 - Fordoblet reaktiv zone i leren

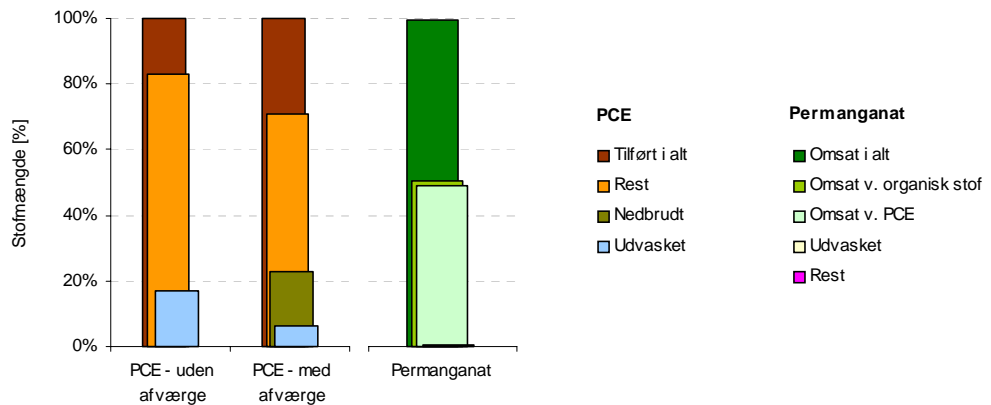
I scenarium 7 er der simuleret en situation, hvor den reaktive zone i leren er udvidet med 100%. Dvs. den oxiderede ler er antaget at udgøre 4 cm på hver side af sandsliren. Dette scenarium repræsenterer en antagelse om, at den oxiderede zone på sigt vokser i takt med, at der tilsættes permanganat. Ellers svarer scenariet til basisscenariet. Resultaterne er præsenteret i Figur 5-7.



Figur 5-7a: Gennembrudskurver for PCE for scenarium 7 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværg (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværg. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Gennembrudskurvernes forløb ved denne simulering ligner i høj grad resultaterne fra scenarium 6, hvor permanganat tilførslen blev forøget med en faktor fem. Alt PCE er omsat i sandsliren mellem år 7,5 og år 11, og der er i denne periode et lille overskud af permanganat i sandslirens nedstrøms ende. Tilbage slaget nærmer sig basisscenariet.

Efter 15 år er der 23% af PCE massen omsat af permanganat. 6% er udvasket mens der fortsat er 71% PCE tilbage i systemet. Set i forhold til det rene udvaskningsscenarium er restforureningen 12% point lavere, og den udvaskede mængde PCE er en tredjedel. I forhold til basisscenariet er massefjernelsen 4% point større og udvaskningen er samtidig 4% point mindre.



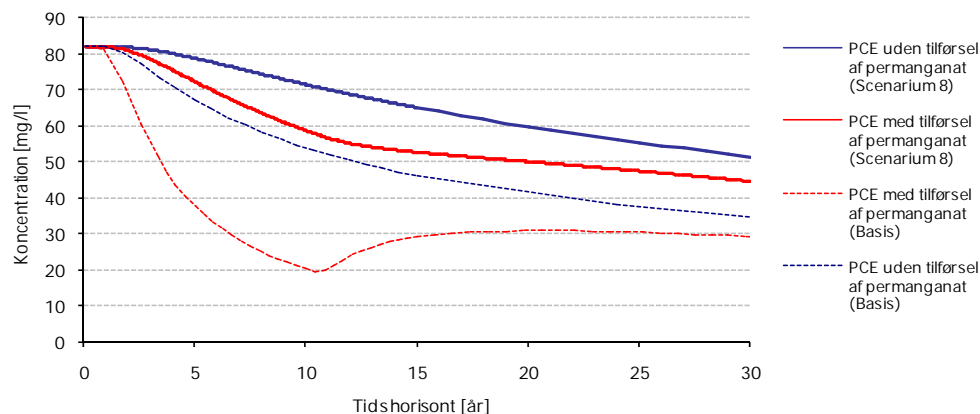
Figur 5-7b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 7.

5.8 Scenarium 8 - Øget diffusionskonstant

I scenarium 8 er der anvendt en diffusionskonstant for PCE, der er tre gange større end den i basisscenariet anvendte. Den større diffusionskonstant betyder at PCE'en i leren hurtigere vil diffundere ud i sandsliren og medfører højere koncentrationer i sandsliren. Samtidig vil en større stofmængde blive omsat ved behandling. Diffusionskonstanten for permanganat er ligeledes øget med en faktor tre som følge af de initiale randbetingelser vedr. diffusionskonstanterne. I

Figur 5-8 er de respektive gennembrudskurver præsenteret for dette scenarium.

For situationen uden afværg ses et betydeligt PCE-indhold i sandsliren i hele den betragtede tidshorizont. PCE-koncentrationen aftager fra 82 mg/l til godt 50 mg/l over de 30 år. Koncentrationsniveauet efter 30 år er således knap dobbelt så højt som den tilsvarende udvaskning ved basisscenariet. I situationen med afværg konstateres en reduktion i PCE-koncentrationen, der dog er væsentlig mindre end basisscenariet. Det ses at permanganaten ikke slår igennem ved den nedstrøms ende af sandsliren. Den større PCE koncentration skyldes større uddiffusion og fravær af permanganat i en stor del af sliren. På grund den lille reduktion af PCE koncentrationen under oprensning ses der kun et svagt tilbageslag, og kun som en ændret hældning på den aftagende kurve. I forhold til basisscenariet med afværg er koncentrationen her ca. 50% højere efter 30 år.



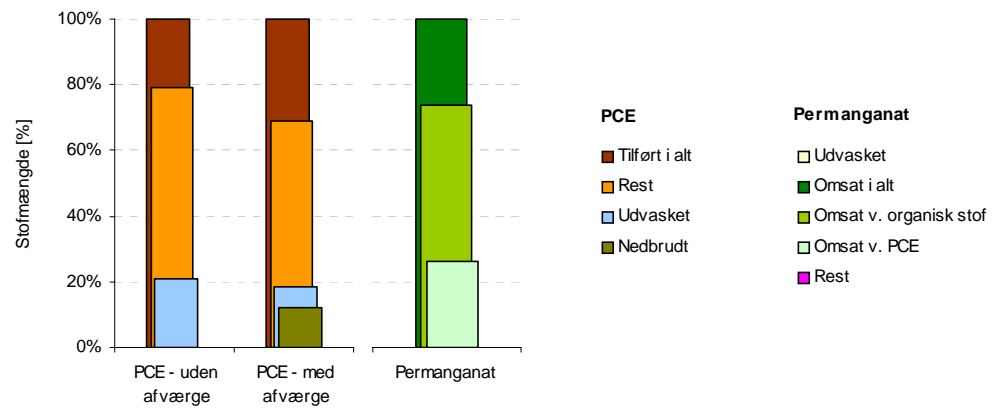
Figur 5-8a: Gennembrudskurver for PCE for scenarium 8 i den nedstrøms ende af sandsliren med afværge (10 års tilførsel af permanganat) hhv. konservativ udvaskning uden afværge. Samlet simuleringsperiode er 30 år.

Massebalancen for scenariet er præsenteret i Figur 5-8b. Den øgede diffusion i det konservative tilfælde uden tilførsel af permanganat giver anledning til en forøget udvaskning for PCE på 4% point i forhold til basisscenariet. Dette betyder, at der efter 15 år er udvasket 21%, men fortsat er 79% tilbage i systemet.

Ved den øgede diffusionskonstant konstateres en stigning i PCE-koncentrationen i sandsliren i forhold til basisscenariet, da udvaskningen ikke sker i samme takt som uddiffusionen fra matrix. Den øgede PCE koncentration i sandsliren reducerer diffusionsgradienten mellem ler og sandsliren og dæmper følgelig diffusionsfluxen ud fra lermatrix, navnlig i den nedstrøms ende af sandsliren. Dette forklarer den ringe merudvaskning i forhold til basisscenariet.

Ved tilførsel af permanganat nedbrydes 12% af PCE massen, mens udvaskningen af PCE reduceres til 19%. Efter 15 år er der fortsat 69% PCE tilbage i systemet. Den ringe mereffekt i forhold til basisscenariet skyldes overvejende at omsætningen af PCE ikke er tilstrækkelig til at opretholde en høj diffusionsgradient mellem lermatrix og sandslire. For dette scenarium er der ikke optegnet koncentrationsprofiler på tværs af strømningsretningen, men der ville konstateres en langt større kontrast mellem koncentrationsprofilen gennem injektionsboringen og det tilsvarende profil 30 m nedstrøms. Data udtrukket fra modellen viser en 25 % reduktion i PCE-koncentrationen i den inderste del af leren ud fra injektionsboringen til tiden 15 år. 30 m nedstrøms injektionsboringen er den inderste del af leren fortsat upåvirket til tiden 15 år.

Det skal endelig noteres, at en betydelig del af permanganaten fortsat forbruges til omsætning af organisk stof i den reducerede ler. Der fremgår at ca. 25% af permanganaten er omsat af PCE, mens den resterende del er omsat af organisk stof.



Figur 5-8b: Akkumuleret massebalance for PCE og permanganat efter 15 år ved scenarium 8.

6 Sammenfattende diskussion

Ved hjælp af den opstillede model er der udført en række modelsimuleringer med henblik på at vurdere kemisk oxidation som afværgestrategi i lavpermeable aflejringer. Modellens basisopsætning repræsenterer en realistisk beskrivelse af de fysiske forhold omkring lokaliteten Dalumvej 34B ligesom forureningsspredning og kemiske reaktioner svarer til de observerede data. Modellen er i basisscenariet opsat med 82 mg/l i vandfasen, svarende til mellem 15 og 50 mg/kg i jorden. Ud fra basisopsætningen er de fysiske og kemiske parametre varieret med henblik på at vurdere afværge metodens følsomhed over for:

- Ændringer i vandgennemstrømningen i sandslirerne indlejret i ler-matricen.
- Fordelingen af startkoncentrationen af PCE i leren.
- Diffusionskonstanten.
- Varierende afstande mellem sandslirerne.
- Ændrede reaktionsbetingelser.

De udførte modelscenarier viser, at PCE oxideres og nedbrydes i sandsliren i takt med, at permanganaten tilsættes og opbruges. I scenarium 2 (højere ledningsevne), scenarium 6 (øget permanganatdoserings) og scenarium 7 (øget reaktionszone) bryder permanganaten igennem 30 m nedstrøms injektionspunktet, og PCE-indholdet i sandsliren omsættes fuldstændigt så længe behandling pågår. I de øvrige scenarier opbruges permanganaten inden for 30 m, og der konstateres PCE i sandsliren i hele oprensingsperioden.

Efter endt tilsætning af permanganat, dvs. efter 10 års behandling, ses et tilbageslag af PCE i sandsliren i alle simuleringer, som er forårsaget af PCE-diffusion ud af lerlaget. Koncentrationsniveauet stiger ved tilbageslaget med mellem 5 og 30 mg/l og toppe efter ca. fem år. På længere sigt konvergerer tilbageslaget langsomt mod de tilhørende rene udvaskningskurver. Eneste undtagelse er scenariet med den reducerede afstand mellem sandslirerne, hvor der efter 30 år fortsat er en udtalt forskel mellem afværge scenariet og det rene udvaskningsscenario. Den langsigtede effekt ved oprensingsmetoden konstateres derfor at være ringe, når afstanden mellem sandslirerne er 1 m eller mere.

6.1 Vandfluxens betydning for afværge strategien

Simulering af en øget vandgennemstrømning i sandsliren viser, at permanganaten bedre fordeles i sandsliren ved øget vandgennemstrømning og øger omsætningen af PCE. Ligeledes er den øgede vandgennemstrømning med til at opretholde en høj diffusionsgradient ud af leren og øge den samlede massefjernelse. Ved kombinationen af høj vandgennemstrømning og tilførsel af permanganat kan en lav PCE koncentration i sandsliren opretholdes, hvormed uddiffusionen af PCE fra leren maksimeres. En lav vandgennemstrømning vil tilsvarende ikke kunne fordele permanganaten i tilstrækkelig grad til at opnå en tilfredsstillende uddiffusion ud af lermatrix uden for nærområdet til injektionsfeltet med mindre tilførslen sker flere steder i sliren.

Det konservative udvaskningsscenarium med simulering af en vandgennemstrømning i sandsliren, der er fem gange basisscenariet viser, at massefjernelsen efter 15 år omtrentlig svarer til afværgesituationen fra basisscenariet.

6.2 PCE fordelingen i leren ved start på afværge

En ændret fordeling af PCE i leren resulterer i en højere oprensingsgrad, da en relativ større andel af massen er tæt på sandlinsen. Imidlertid betyder den lavere koncentration længere inde i leren af PCE fortsat diffunderer ind i den indre del af leren i takt med at afværgeren pågår. Dette forhold betyder, at der den samlede oprensningstid ikke reduceres i forhold til basisscenariet.

6.3 Diffusionskonstanten

En øget diffusionskonstant giver en øget flux af PCE ud i sandsliren. Dermed muliggøres en øges stofomsætning. Hvorvidt en høj uddiffusion kan opretholdes afhænger af PCE omsætningen og -udvaskningen i sandsliren. Såfremt PCE'en ikke omsættes eller udvaskes fra sandsliren i samme takt som uddiffusionen fra matrix vil det resulterer i en lavere diffusionsgradient og dermed lavere stofflux ud i sandsliren.

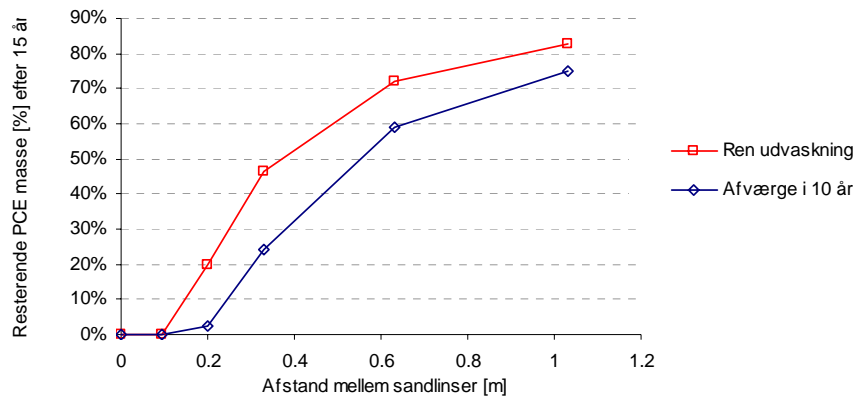
Den udførte simulering viser, at den øgede diffusionskonstant resulterer i en øget PCE-koncentration i sandsliren, men pga. begrænset tilsætning af permanganat er den samlede massefjernelse ikke optimal. Den konstaterede massefjernelse er dermed kun marginalt større end basisscenariet.

Da diffusionskonstanten er velbeskrevet i litteraturen forventes usikkerheden på denne parameters aktuelle værdi at være beskeden. Det udførte scenarium med en tredobling af parameter værdien er derfor et ekstrem tilfælde.

6.4 Afstanden mellem sandslirerne

Efter 15 år viser de præsenterede massebalancer, at der fortsat er op mod 75% af PCE-massen tilbage i systemet i scenarierne med 1 meters afstand mellem sandslirerne. Efter 30 år reduceres denne del til godt 65%. I det præsenterede scenarium, hvor afstanden mellem sandslirerne mindskes til 30 cm, konstateredes en væsentlig massefjernelse ved afværgetiltaget og afstanden mellem sandslirene antydes derfor at have afgørende effekt.

Med henblik på at vurdere sammenhængen mellem oprensingsgraden og afstanden mellem de horisontale sandslirer, er der udført supplerende model-simuleringer, hvor alle andre parametre end sprækkeafstanden er fastholdt. Resultatet herfor er præsenteret i Figur 6-1 med den resterende PCE mængde tilbage i systemet til tiden 15 år optegnet som funktion af sprækkeafstanden.



Figur 6-1: Resterende PCE masse i systemet efter 15 år som funktion af sprækkeafstanden.

Figuren viser, at den resterende PCE-mængde i systemet ved en sprækkeafstand på 1 m ligger på 75% for situationen med afværge og 82% for det tilsvarende udvaskningsscenario. De to kurver falder herfra gradvist i takt med at afstanden mellem sandlirerne reduceres. Af figuren erkendes det, at afstanden mellem sandlirerne skal reduceres til 20 cm før en fuldstændig oprensning nås efter 15 år. Uden tilsætning af permanganat skal afstanden helt ned på ca. 10 cm. Forskellen mellem de to kurveforløb viser at den samlede massefjernelse blot er 10-20 procentpoint større med aktiv afværge i forhold til ren udvaskning. Det erkendes, at uddiffusionen ikke sker med en tilstrækkelig hastighed til at opnå en tilfredsstillende oprensning, når afstanden mellem sandlirerne er med den givne beskrivelse af systemet.

De præsenterede kurver skal samtidig holdes op i mod de præsenterede koncentrationsprofiler på tværs af strømningsretningen, som viser en betydelig forskel på koncentrationsfordelingen i gennem den betragtede system. I profilsnittet igennem injektionsfeltet er der sket en væsentlig større massefjernelse end profilsnittet 30 m nedstrøms injektionsfeltet. Dette forhold tager de opstillede massebalancer ikke højde for, da massebalancen er beregnet for den samlede mængde stof tilbage i systemet. En udregning af arealet under kurverne med hensyntagen til sorptionsledet viser, at der er 30 % mere PCE i det nedstrømsliggende profilsnit end i profilet gennem injektionsfeltet.

Endelig noteres her at den resterende PCE-masse i systemet efter 15 år for scenarium 2, 6, 7 og 8, som alle repræsenterer en sprækkeafstand på 1 m, er 69 - 73% ved afværge, altså marginalt forskellig fra basisscenariet.

6.5 Ændrede reaktionsbetingelser

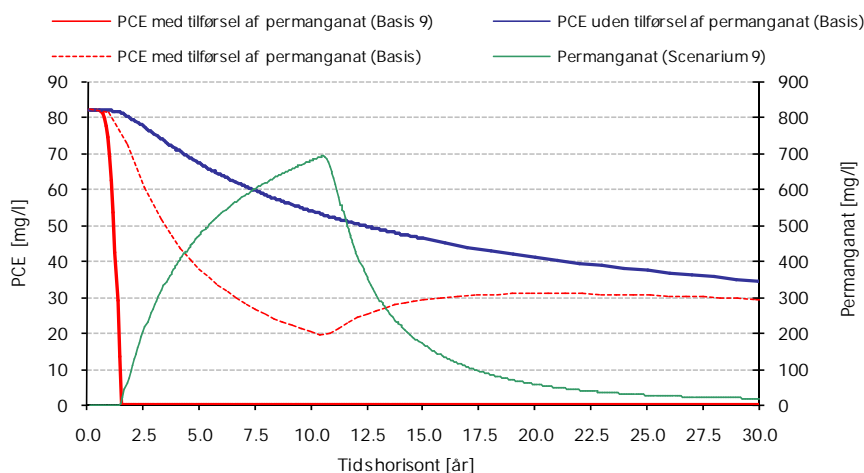
De udførte simuleringer viser at den tilførte permanganat effektivt omsætter PCE i reaktionszonen bestående af sandsliren og den oxiderede del af leret. Samtidig hermed opretholdes en høj diffusionsgradient ud af leret, hvormed den samlede massefjernelse af PCE maksimeres. De udførte simuleringer har fokuseret på uddiffusion af PCE fra leret mens udbredelsen af reaktionszonen, dvs. zonen hvor PCE kan omsættes af permanganat, er fastholdt gennem hele oprensningsperioden.

Det er vist at mellem 70% og 90% af den tilførte permanganat omsættes af organisk stof i den reducerede ler, men simuleringerne tager ikke hensyn til en eventuel udvidelse af reaktionszonen i afværgeperioden. Dette forhold er dog ikke afgørende, da den tilførte mængde permanganat ikke er tilstrækkelig til at

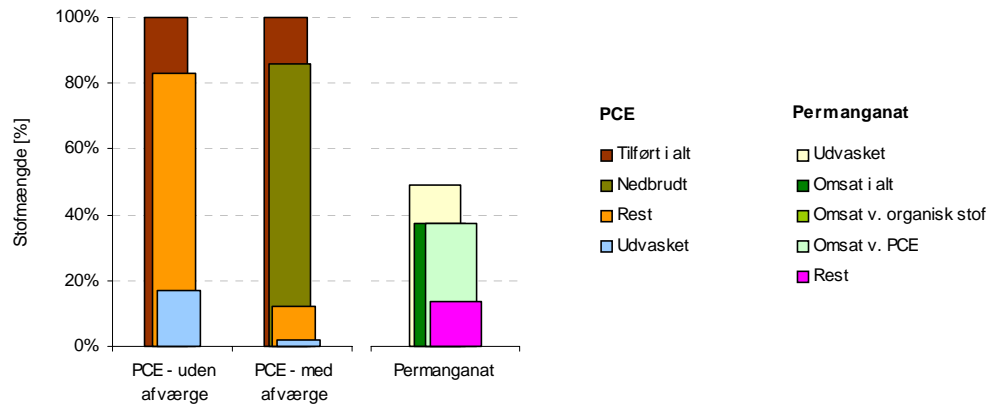
udvide reaktionszonen væsentligt. Dette erkendes af, at der i laboratorieundersøgelserne af materiale fra lokaliteten er fundet at 10-15 g kaliumpermanganat kan oxidere organisk materiale fra 1 kg jord /1/. Det nøjagtige forhold er afhængigt af permanganatkoncentrationen. Ved at antage en rumvægt på 1,9 kg/l og et oxidationsforhold på 10 g permanganat/kg jord skal der tilsættes omkring 19.000 g permanganat for at oxidere 1 m³ jord. Til sammenligning skal der blot anvendes knap 100 g permanganat til at oxidere PCE-mængden i 1 m³ jord forudsat en væskekoncentration på 82 mg/l og ligevægt mellem jord- og vandfase samt et reaktionsforhold på 0,96 g permanganat/g PCE.

I det opstillede basisscenario er der tilført en samlet mængde kaliumpermanganat på ca. 1.400 g, hvilket er ækvivalent til oxidation af 140 kg reduceret ler eller ca. 2 mm ler i kolonnens længde. Dette svarer til, at reaktionsfronten potentielt set kan forøges med 1 mm på hver side af sandsliren i afværgeperioden, under forudsætning af, at den tilførte permanganat udelukkende reagerer med organisk stof. Antagelsen om en fastholdt udbredelse af den oxiderede zone i simuleringsperioden er derfor rimelig.

Med henblik på at perspektivere de udførte modelsimuleringer til andre afværgeteknikker er der som supplement til de præsenterede scenarier udført en modelsimulering, hvor det tilførte oxidationsmiddel alene reagerer med PCE. Det modellerede regime er her identisk med scenarium 6, hvad angår startkoncentrationer, tilsætning af oxidationsmiddel, diffusionskonstanter o.a., dog fjernes det organiske stof fra leren. Det tilførte oxidationsmiddel omsættes dermed alene af PCE eller udvaskes. Resultater for dette regime er sammenfattet i Figur 6-2a og b.



Figur 6-2a: Gennembrudskurver for PCE og kaliumpermanganat ved 5-dobbel tilsætning af permanganat og ingen reaktion med organisk stof.



Figur 6-2b: Massebalanceløsløsning for PCE og permanganat med hhv. uden afværg efter 15 år ved 5-dobbel t tilsætning af permanganat og ingen reaktion med organisk stof.

PCE-koncentrationen reduceres i denne situation til nul allerede inden for to år, og der ses intet tilbageslag af PCE efter endt afværg. 86% af den samlede PCE mængde i systemet er omsat af det tilførte oxidationsmiddel efter 15 år og kun 12% resterer, mens 2% er udvasket.

Af det tilførte oxidationsmiddel er 49% udvasket efter 15 år og 38% er reageret med PCE. De resterende 13% er fortsat tilbage i systemet. I sandslirens nedstrøms ende er der i hele perioden et betydeligt overskud af oxidationsmiddel.

Den udførte simulering viser, at en meget stor del af forureningsfanen kan renses op, såfremt det tilførte oxidationsmiddel ikke reagerer med andre stoffer end PCE. Det tilførte oxidationsmiddel trænger ind i den inderste del af leret og omsætter PCE. Dermed antydes det, at en effektiv oprensingsstrategi potentielt set er mulig såfremt de reaktionskemiske begrænsninger i form af permanganatumsætning ved organisk stof eller lign. kan omgås. Den konstaterede reaktionskemiske barriere er dermed i lige så høj grad styrende for oprensingsmetodernes effektivitet som PCE-diffusionen ind og ud af leret, når afstanden mellem sandslirerne er, som angivet.

7 Konklusion

Der er med udgangspunkt i felldata fra lokaliteten på Dalumvej 34B, Fyn, opstillet en numerisk strømningssmodel til evaluering af de hydrogeologiske og reaktionskemiske processer, der er styrende for kemisk oxidation som afværgestrategi. Der er med modellen udført forskellige afværge- og modelscenarier, hvor randbetingelserne vedr. hydraulik, nedbrydningszone, fordeling og koncentration af forurening samt tilførsel af kaliumpermanganat som oxidationsmiddel er varieret.

De udførte simuleringer med ændring i de reaktionskemiske parametre har vist at:

- En ændret fordeling/startkoncentration af PCE i leren ændrer ikke væsentligt på tidshorisonten for fuld oprensning.
- En øget dosering af kaliumpermanganat reducerer udløbskoncentrationen i perioden med afværge, men ændrer ikke oprensningsgraden væsentligt målt i massefjernelse, ligesom tidshorisonten for fuld oprensning ikke ændres væsentligt.
- En større reaktionszone og indtrængningsdybde for kaliumpermanganat giver en øget massefjernelse og reducerer PCE-koncentrationen i udløbet, men reducerer ikke tidshorisonten for fuld oprensning væsentligt.
- En øget uddiffusion af PCE ud af lermatrix øger stoffluxen til sandsliren. Under de givne forhold er massefjernelsen for det samlede system beskeden i forhold til basisscenariet, da den øgede PCE-masse i sandsliren ikke omsættes/udvaskes i samme grad som uddiffusionen fra matrix. En optimal doseringsstrategi af permanganat vil for denne situation kunne reducere den samlede oprensningshorisont.

Disse simuleringer viser, at en øget tilførsel af permanganat eller udvidelse af den reaktive zone forbedrer oprensningen, men har begrænset effekt på den PCE-mængde, der findes i den inderste del af leren. Uddiffusion af PCE fra leren er vist at være styrende for den reaktionstilgængelige PCE-mængde i oxideret sand og ler og dermed også for den samlede oprensningshorisont.

De udførte simuleringer med ændring i det hydrauliske system har endvidere vist at:

- En øget vandgennemstrømning i sandsliren sikrer en bedre spredning af det tilførte oxidationsmiddel og fastholder en større diffusionsgradient ud af leren. Der opnås en øget oprensning, men tilsætningen af permanganat øger blot den samlede massefjernelse i begrænset omfang ligesom tidshorisonten for fuld oprensning ikke ændres væsentligt.
- En reduceret afstand mellem sandslirerne øger oprensningens effektivitet væsentligt. Massefjernelsen målt relativt øges i forhold til udgangsscenariet, ligesom tidshorisonten for oprensningen reduceres. Der opnås

dog ikke fuld oprensning inden for den betragtede periode med mindre afstanden mellem sandslirerne reduceres til 20-30 cm.

- Koncentrationen af PCE i den inderste del af leren afhænger i høj grad af både afstanden mellem sandslirerne og den betragtede afstand nedstrøms injektionsboringen. I stor afstand fra permanganatinjektionen er den inderste del af leren næsten upåvirket af afværgetiltaget. En øget vandgennemstrømning og/eller øget permanganatdosering udjævner dog koncentrationsforskellen i den indre del af leren langs profilsnittet.

Disse simuleringer viser, at ændringer i det hydrauliske system kan give en forbedret oprensningsgrad som følge af den øgede diffusionsgradient, øget relativ vandgennemstrømning og reducerede diffusionsafstande.

På baggrund af de præsenterede modelscenarier vedr. kemisk oxidation som afværgestrategi, kan det samlet set konkluderes at:

- Ved stor afstand imellem sandslirerne er massefjernelsen ved afværgestrategien beskedent.
- Reduceres afstanden mellem sandslirerne øges massefjernelsen ved afværge.
- Det er muligt at reducere koncentrationen i forureningens nedstrøms ende ved at regulere på strømningshastighed i sandsliren eller afstanden mellem injektionspunkterne.
- Afværgeteknikkens effektivitet målt i massefjernelse er i mindre grad afhængig af startkoncentrationen og fordeling i leren.
- En væsentlig koncentrationsøgning af permanganat giver en fuldstændig omsætning af PCE i sandsliren i oprensningsperioden, men har blot en mindre effekt på den samlede massefjernelse.
- Den tilførte mængde permanganat er ikke nok til at oxidere det organiske materiale i leren og dermed øge den reaktive zone i den betragtede oprensningsperiode.
- En delvist øget reaktiv zone giver en total omsætning af PCE i sandsliren i oprensningsperioden, men har blot en beskedent effekt på den samlede massefjernelse.
- Ved en øget diffusionskonstant mobiliseres PCE fra den inderste del af leren og der konstateres en koncentrationsreduktion i den inderste del af leren omkring injektionsfeltet.
- Oprensning ved hjælp af den anvendte metode kan ikke fjerne PCE fra den indre del af lermatrix inden for en 10-20 årig oprensningshorisont, såfremt afstanden mellem sandslirerne er som på lokaliteten Dalumvej 34B.

Endelig er der udført en simulering for et modelregime, hvor et tilført oxidationsmiddel alene reagerer med PCE uden at reagere med andre stoffer. Denne simulering har vist, at ca. 90% af den betragtede forureningsfane kan fjernes i løbet af 15 år, under forudsætning af, at det tilsatte oxidationsmiddel i langt

mindre grad reagerer med organisk stof eller andre stoffer i lermatrix. En oprensingsstrategi med tilsætning af oxidationsmiddel kan således effektivt fjerne PCE under forudsætning af, at det tilførte oxidationsmiddel kun omsættes ved reaktion med PCE. Fremtidsperspektivet ved afværgemetoden afhænger således af, hvorvidt det er muligt at finde et oxidationsmiddel, der i langt mindre grad reagerer med andre stoffer end de klorerede stoffer.

8 Referencer

- /1/ Broholm, M.M., Hønning, J., og Bjerg, P.L., (2005). Kemisk Oxidation. Fastlæggelse af dimensionerings- og spredningsparametre for kaliumpermanganat. Miljøstyrelsen, København, Danmark.
- /2/ Fyns Amt, (2003a): Afværgeforanstaltninger. Dalumvej 34B, Odense SV. Dokumentationsrapport. Udskiftning af forurenede jord i kildeområde og omsætning af restforurening ved kemisk oxidation. Udarbejdet af Hedeselskabet Miljø og Energi. Juli 2003.
- /3/ Fyns Amt, (2003b): Monitoring. Dalumvej 34B, Odense SV. 1. Statusrapport. Oprensning af chlorerede opløsningsmidler med kemisk oxidation med kaliumpermanganat. Udarbejdet af NIRAS. November 2003.
- /4/ Broholm, M.M., Broholm, K., og Arvin, E., 1999. Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, 227-247.
- /5/ Hønning, J., og Skou, J., 2003. In situ kemisk oxidation af PCE forurenede grundvandsmagasiner. Eksamensprojekt ved Miljø & Ressourcer DTU. Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby, Danmark.
- /6/ Kjeldsen, P., og Christensen, T.H. (eds.), 1996. Kemiske Stoffers opførsel i jord og grundvand. Bind 2. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen, nr. 20. Miljøstyrelsen, København, Danmark.
- /7/ RT3D – A modular computercode for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensionel groundwater systems. T.P.Clement, U.S. Department of Energy
- /8/ Modflow 2000, The U.S. Geological Survey Modular Groundwater model – User Guide to Modularization Concept and the Groundwater flow Process. Arlen W. Harbaugh, Edward R. Banta, Mary C. Hill, Michael G. McDonald, U.S. Geological Survey.
- /9/ Therrien, R. & Sudicky, E.A., (1996): Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and transport in discretely-fractured porous media: Model development and illustrative examples, *Jour. Contam. Hydrol.*, 23(1-2), s. 1-44.
- /10/ Broholm, M.M., Broholm, K., og Arvin, E., 1999. Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, 227-247.
- /11/ Lide (ed.), 1992. *CRC Handbook of chemistry and physics*, 73rd edition, CRC Press Inc., New Yourk, U.S.A.

Bilag 1: Indsamlede konstanter fra det udførte feltarbejde

Fysisk/kemiske parameter	Enhed	PCE	MnO ₄ ⁻
Opløselighed	mg/l	240	60 000
logK _{ow}		2.88	0
K _{oc}	l/kgOC	143	0
K _d (sandslire)	l/kgTS	0	0
K _d (reaktionsfront)	l/kgTS	0.29	0
K _d (moræneler)	l/kgTS	0.47	0
LaBass Volumen		128	
Diffusionskoefficient i frit vand (10C)	cm ² /s	5.61E-06	1.11E-05
Effektiv diffusionskoefficient, sandslire	cm ² /s	1.85E-06	3.66E-06
Effektiv diffusionskoefficient, reaktionsfront	cm ² /s	5.08E-07	3.05E-06
Effektiv diffusionskoefficient, moræneler	cm ² /s	1.54E-06	3.05E-06

Reaktionshastigheder for permanganat

MnO ₄ - Koncentration	mg/l	<10	10-100	100-1 000
Reaktionshastighed med OC indtil NOD nået	timer ⁻¹	50	5	0.5
For hvert mg PCE omsat forbruges 0,96 mg MnO ₄ ⁻				

Reaktionshastigheder for PCE

MnO ₄ - Koncentration	mg/l	<10	10-100	100-1 000
Reaktionshastighed med permanganat	timer ⁻¹	0.1	0.3	0.5

Initialkoncentration for permanganat 1000 mg MnO₄⁻/l

Hydrauliske parameter	Enhed	Sandslire	Reaktionsfront	Moræneler
Porøsitet		0.33	0.275	0.275
Tørdensitet	kgTS/l	1.81	1.96	1.96
Våddensitet	kg/l	2.14	2.24	2.24
Tortuositet		0.33	0.275	0.275
foc		0	0.002	0.0033
NOD (MnO ₄ ⁻ konc. 500 mg/l)	g MnO ₄ ⁻ /kgTS	0	0	1.7
Tykkelse (for reaktionsfront og moræneler på hver side af sandslire)	m	0.05	0.02	0.50
Længde	m	30	30	30
Initiel PCE konc. (mg/kgTS)	mg/kgTS	12	35	50

Grundvand

gradient		0.028	0.028	0.028
hydraulisk ledningsevne	m/s	1.00E-05	0	0
effektiv porøsitet		0.2	0	0
porevandshastighed	m/år	44	0	0

Hvis udgravning der fyldes er 5 m bred og strømningshastighed er 44 m/år, tilføres der opløsning til sandslire i 1,3 mdr. for hver tilsætning. Tilsætning hver tredje måned.

Bilag 2: Konstanter anvendt ved modelopstilling

Fysisk/kemiske parameter	Enhed	PCE	MnO ₄ ⁻
Opløselighed	g/m ³	240	60 000
logKow		2.88	0
Koc	m ³ /g	0.000143	0
Kd (sandslire)	m ³ /g	0	0
Kd (reaktionsfront)	m ³ /g	0.00	0
Kd (moræneler)	m ³ /g	0.00	0
LaBass Volumen		128	
Diffusionskoefficient i frit vand (10C)	m ² /s	5.61E-10	1.11E-09
Effektiv diffusionskoefficient, sandslire	m ² /s	1.85E-10	3.66E-10
Effektiv diffusionskoefficient, reaktionsfront	m ² /s	5.08E-11	3.05E-10
Effektiv diffusionskoefficient, moræneler	m ² /s	1.54E-10	3.05E-10

Reaktionshastigheder for permanganat

MnO ₄ ⁻ Koncentration	mg/l	<10	10-100	100-1 000
Reaktionshastighed med OC indtil NOD nået	s ⁻¹	0.0138889	0.00138889	0.0001389
For hvert mg PCE omsat forbruges 0,96 mg MnO ₄ ⁻				

Reaktionshastigheder for PCE

MnO ₄ ⁻ Koncentration	mg/l	<10	10-100	100-1 000
Reaktionshastighed med permanganat	s ⁻¹	2.778E-05	8.3333E-05	0.0001389

Initialkoncentration for permanganat 1000 mg MnO₄⁻/l

Hydrauliske parameter	Enhed	Sandslire	Reaktionsfront	Moræneler
Porøsitet	-	0.33	0.275	0.275
Tørdensitet	gTS/m ³	1 810 000	1 960 000	1 960 000
Våddensitet	g/m ³	2 140 000	2 240 000	2 240 000
Tortuositet		0.33	0.275	0.275
foc	-	0	0.002	0.0033
NOD (MnO ₄ ⁻ konc. 500 mg/l)	g Mn/gTS	0	0	0.0017
Tykkelse (for reaktionsfront og moræneler på hver side af sandslire)	m	0.05	0.02	0.50
Længde	m	30	30	30
Initiel PCE konc. (mg/kgTS)	g/gTS	0	0	0

Grundvand

gradient	-	0.028	0.028	0.028
hydraulisk ledningsevne	m/s	1.00E-05	0	0
effektiv porøsitet	-	0.2	0	0
porevandshastighed	m/s	0	0	0

Bilag 3a: Massebalance for PCE og kaliumpermanganat efter 15 år i enheden [g]

Stof:	PCE 15 år [g]				Permanganat 15 år [g]						
	Scenarium	Tilført i alt	Nedbrudt	Udvasket	Rest	Tilført i alt	Omsat i alt	Omsat v. PCE	Omsat v. organisk stof	Udvasket	Rest
1a	3027	0	516	2511	0	-	-	-	-	-	-
1b	3027	437	317	2273	1349	1352	420	929	0	0	0
2a	3027	0	794	2234	0	-	-	-	-	-	-
2b	3027	621	254	2152	1347	1120	597	523	229	0	0
3a	955	0	510	445	0	-	-	-	-	-	-
3b	955	422	302	231	1348	1348	405	943	0	0	0
4a	1514	0	259	1255	0	-	-	-	-	-	-
4b	1514	276	123	1115	1349	1349	265	1084	0	0	0
5a	1352	0	422	930	0	-	-	-	-	-	-
5b	1352	379	253	720	1349	1349	364	985	0	0	0
6a	3027	0	516	2511	0	-	-	-	-	-	-
6b	3027	681	142	2204	6663	6660	654	6006	7	0	0
7a	3027	0	516	2511	0	-	-	-	-	-	-
7b	3027	691	190	2146	1354	1346	663	683	7	0	0
8a	3027	0	628	2399	0	-	-	-	-	-	-
8b	3027	371.9	562	2093	1355	1355	357	998	0	0	0

Beskrivelse af scenarier:

1a	Basis
1b	Basis + permanganat
2a	Basis + høj ledningsevne i sand
2b	Basis + høj ledningsevne i sand + Permanganat
3a	Reduceret afstand mellem linser
3b	Reduceret afstand mellem linser + Permanganat
4a	Reduceret startkoncentration
4b	Reduceret startkoncentration + Permanganat
5a	Variierende startkoncentration
5b	Variierende startkoncentration + permanganat
6a	Basis
6b	Højere startkoncentration af permanganat (x5)
7a	Basis
7b	Ændret indtrængningsdybde for oxidation (x2)
8a	Basis + øget diffusionskonstant
8b	Basis + øget diffusionskonstant + Permanganat

Bilag 3b: Massebalance for PCE og kaliumpermanganat efter 15 år i enheden [%]

Stof:	PCE 15 år [g]				Permanganat 15 år [g]					
Scenarium	Tilført i alt	Nedbrudt	Udvasket	Rest	Tilført i alt	Omsat i alt	Omsat v. PCE	Omsat v. organisk stof	Udvasket	Rest
1a	100%	0%	17%	83%	-	-	-	-	-	-
1b	100%	14%	10%	75%	100%	100%	31%	69%	0%	0%
2a	100%	0%	26%	74%	-	-	-	-	-	-
2b	100%	21%	8%	71%	100%	83%	44%	39%	17%	0%
3a	100%	0%	53%	47%	-	-	-	-	-	-
3b	100%	44%	32%	24%	100%	100%	30%	70%	0%	0%
4a	100%	0%	17%	83%	-	-	-	-	-	-
4b	100%	18%	8%	74%	100%	100%	20%	80%	0%	0%
5a	100%	0%	31%	69%	-	-	-	-	-	-
5b	100%	28%	19%	53%	100%	100%	27%	73%	0%	0%
6a	100%	0%	17%	83%	-	-	-	-	-	-
6b	100%	22%	5%	73%	100%	100%	10%	90%	0%	0%
7a	100%	0%	17%	83%	-	-	-	-	-	-
7b	100%	23%	6%	71%	100%	99%	49%	50%	1%	0%
8a	100%	0%	21%	79%	-	-	-	-	-	-
8b	100%	12%	19%	69%	100%	100%	26%	74%	0%	0%

Beskrivelse af scenarier:

1a	Basis
1b	Basis + permanganat
2a	Basis + høj ledningsevne i sand
2b	Basis + høj ledningsevne i sand + Permanganat
3a	Reduceret afstand mellem linser
3b	Reduceret afstand mellem linser + Permanganat
4a	Reduceret startkoncentration
4b	Reduceret startkoncentration + Permanganat
5a	Variierende startkoncentration
5b	Variierende startkoncentration + permanganat
6a	Basis
6b	Højere startkoncentration af permanganat (x5)
7a	Basis
7b	Ændret indtrængningsdybde for oxidation (x2)
8a	Basis + øget diffusionskonstant
8b	Basis + øget diffusionskonstant + Permanganat