FACT-FLUTe teknologi

Sorption af chlorerede opløsningsmidler på FACT

Mie B. Sørensen og Mette M. Broholm

DTU Miljø, December 2014

DTU Miljø
Institut for Vand og Miljøteknologi

Region Hovedstaden

Indhold

Indledning 2
FACT 3
FACT Dimensioner 3
Eksperimentalt setup 5
Bestemmelse af passende vand/filt forhold 6
Bestemmelse af eksponeringstid 7
Pentan ekstraktioner 8
Sorptionsforsøg 9
1. Enkelte stoffer 9
2. Stofblandinger 10
3. Påvirkning NAPL FLUTe. 10
4. DNAPL 11
Resultater og diskussion 12
Enkelte stoffer estimering af K_d-værdier 12
Freundlich isotermer 13
Kompetitiv sorption 14
Effekt af NAPL FLUTe 15
Tilstedeværelse af DNAPL 16
Sammenligning med Beyer (2011) data 18
Diskussion af feltdata fra Janniche et al. (2013) 18
Konklusion 19
Referencer 20

Indledning

Omkring 40 % af det danske drikkevand indvindes fra kalk magasiner. Disse magasiner er særlig følsomme overfor antropologiske forureningskilder. Mange steder i Danmark er der sket punktforurening med klorerede opløsningsmidler

Da DNAPL fordeler sig heterogent i undergrunden er det utrolig vigtigt med en høj diskretisering, når forurening skal karakteriseres. Mange forskellige karakteriseringsmetoder blev testet og evalueret i forhold til anvendelse i et kalkmagasin i det nylige DNAPL-projekt. Forureningsfordeling i kalk er særligt dårligt forstået på grund af dets komplekse system, bestående af en lavpermeabel matrix og et kompliceret sprækkenetværk. Desuden er det utroligt udfordrende at udtage hele kalkprøver, da signifikant kerne- og kontamineringstab er sandsynligt. Vandprøver viste sig at være den mest pålidelige karakteriseringsmetode, men her vil diskretiseringen være begrænset. Endvidere vil vandprøver højst sandsynligt repræsentere forureningen i sprækker med højere flow end matrix.

FACT (FLUTe Activated Carbon Technology) er en indirekte karateriseringsmetode. Det er en relativ ny metode, der kombinerer NAPL FLUTe med aktiv kul filt. Aktiv kul filt er en hydrofob, adsorbent. De tilstedeværende forureningsstoffer vil trænge igennem NAPL-FLUTe'en og sorberes til det aktive kul. Efterfølgende kan filten klippes i passende størrelser og analyseres. Hvorved det er muligt at opnå en meget høj diskretisering.

Forskellige spredningshastigheder af stofferne i porevand i matrix og sprækker kan muligvis gøre det muligt at skelne mellem forurening i matrix og sprækker, specielt ved tilstedeværelse af DNAPL i sprækker.

Før FACT blev benyttet i DNAPL projektet, blev der udført en række indledende eksperimenter i et MSc-projekt af M. Beyer (2011). Formålet var at estimere eksponeringstider i felten, samt undersøge forskellige prøvetagnings- og analysemetoder til feltforsøgene. Her viste det sig at sorptionen var stor og skete meget hurtigt. Den høje sorption bevirkede imidlertid at ligevægtkoncentrationen af forurenede stoffer i opløsningen var forsvindende, hvorfor bestemmelsen af ligevægtstid og sorptionskoefficienter var behæftet med stor usikkerhed.

Både NAPL FLUTe og FACT (udviklet af Keller, FLUTe) er beskrevet i detaljer i DNAPL projekt rapporten. Her fandt man at FACT var en lovende ny teknologi indenfor forurenings karakterisering i kalk magasiner, det er dog nødvendigt med bedre forståelse af sorption og optagelse af forureningskomponenter på filten for at opnå en bedre tolkning af felt resultater,

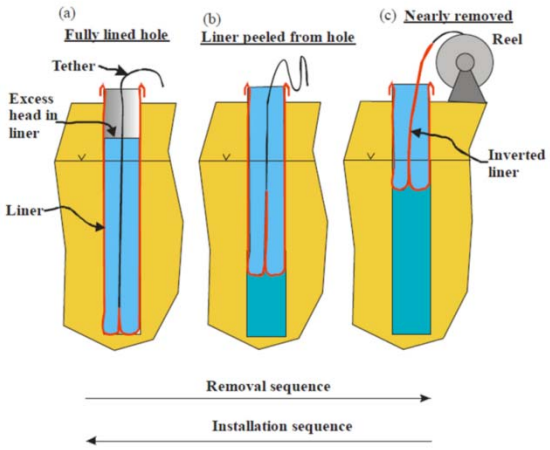
<u>Formålet med dette projekt er:</u>

- At bestemme ligevægtstider og sorptionkoefficienter for klorerede opløsningsmidler på filten
- At evaluere eventuel kompetitiv sorption mellem stofferne PCE, TCE og cDCE.
- At evaluere effekten af NAPL FLUTe for optaget på filten.
- At bestemme den potentielle betydning for optag på filten ved tilstedeværende DNAPL, med og uden direkte kontakt med NAPL FLUTe og filt.
- Resultaterne fra feltundersøgelsen ved Naverland diskuteres på basis af de nye resultater og sammenlignes med data fra vandprøver.

Dataene vil efterfølgende blive anvendt ved modellering af optagelsen af chlorerede opløsningsmidler på FACT i et separat studie. Hvorefter brugen af FACT i forurenede kalk magasiner vil blive evalueret, og der gives anbefalinger omkring datafortolkning.

FACT

FACT er en ny metode til forureningskarakterisering i jord og grundsvandssystemer. Den består at en flexibel FLUTe membran, samt en NAPL FLUTe liner med en påsyet stribe bestående af aktivt kul filt. Et beskyttende lag alumiums folie er placeret bag filten for at forhindre diffusion indadtil. NAPL FLUTe er en fleksibel urethan behandlet nylonmembran, hvor den ene side består af en hydrofob farvestribet membran. Når denne membran kommer i kontakt med NAPL vil der på den modsatte hvide side fremkomme tydelige farvemarkeringer. FACT kan anvendes direkte i et åbent borehul. Ved installation presses den farvestribede side af NAPL FLUTe'en ud mod borevæggen ved tilførsel af vand se Figur 1. Efter en passende eksponeringstid tages FACT'en op igen og NAPL FLUTE lineren undersøges for eventuelle farvemarkeringer. Filten klippes i passende størrelser og overføres til vandholdige vials som efterfølgende ekstraheres med pentan og analyseres på GCMS.



Figur 1: skitse over installation af FACT C. Keller (2011)

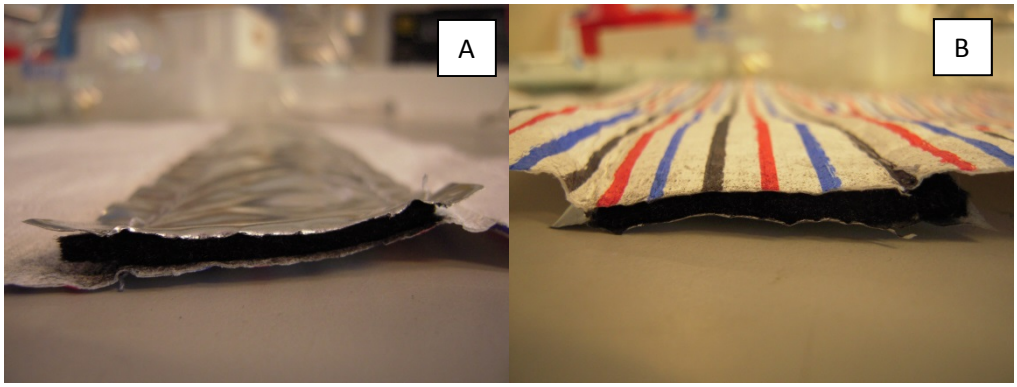
FACT Dimensioner

To strimler kulstof filt er placeret på NAPL-FLUTe lineren, ca diagonal modsatte. Både folien og NAPL-FLUTe'en er papirs tynde. Dimensionerne på de forskellige komponenter er opsummeret i Tabel 1.

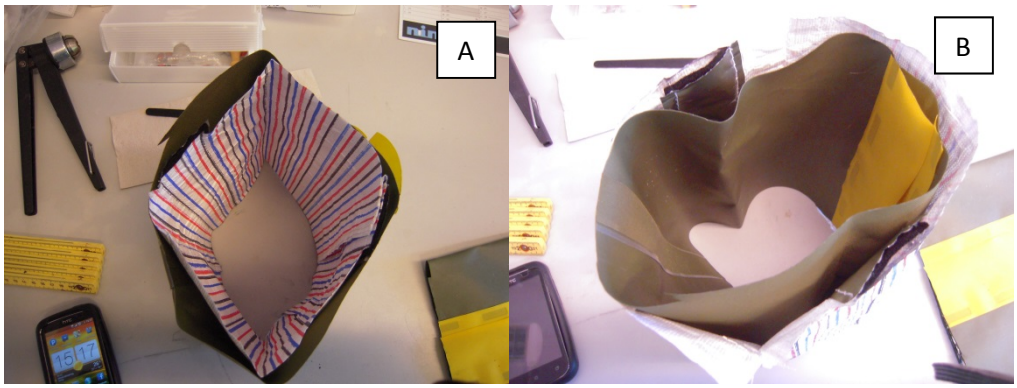
Tabel 1 FACT dimensioner.

Dimensioner for FACT	måling (cm)
Filt bredde	4,0
Filt tykkelse*	0,25
Folie bredde	5
NAPL liner omkreds	51,5
Gummi liner omkreds	51,0
NAPL liner diameter	16,4
Gummi liner diameter	16,2

*: Ikke komprimeret, Når FLUTe ved installationen presses ud mod borevæggen, komprimeres FACT.



Figur 2 aktiveret kulstof filt omgivet af ikke permeabel folie (A) og NAPL FLUTe (B). NAPL FLUTe'en består af en farvestribet hydrofobisk membran der viser tydelige farvemarkeringer ved kontakt med DNAPL.

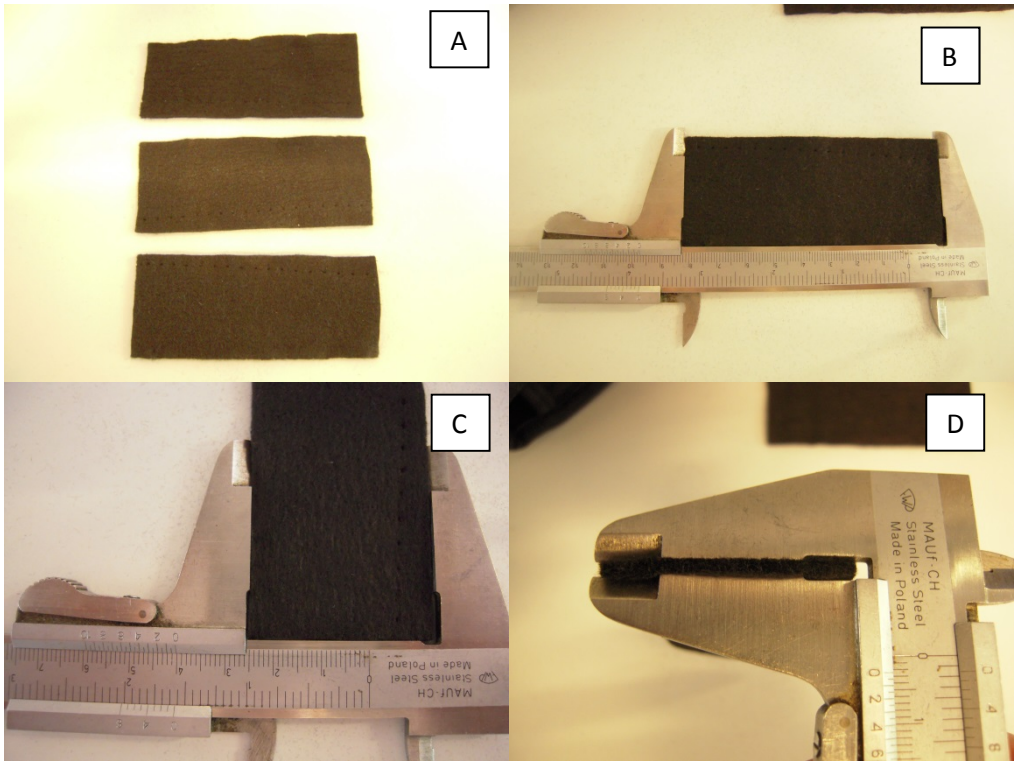


Figur 3: (A) billede af FACT'en med lineren yderst. (B) viser FACT'en som den installeres i felten, med den farvestribet NAPL FLUTe yderst.

Tre 10 cm lange filt prøver blev undersøgt for at estimere rumvægt og tykkelse mere præcist. De målte værdier er summeret i Tabel 2.

Tabel 2 Filtens målte dimensioner. Værdierne I parentes viser den estimerede usikkerhed.

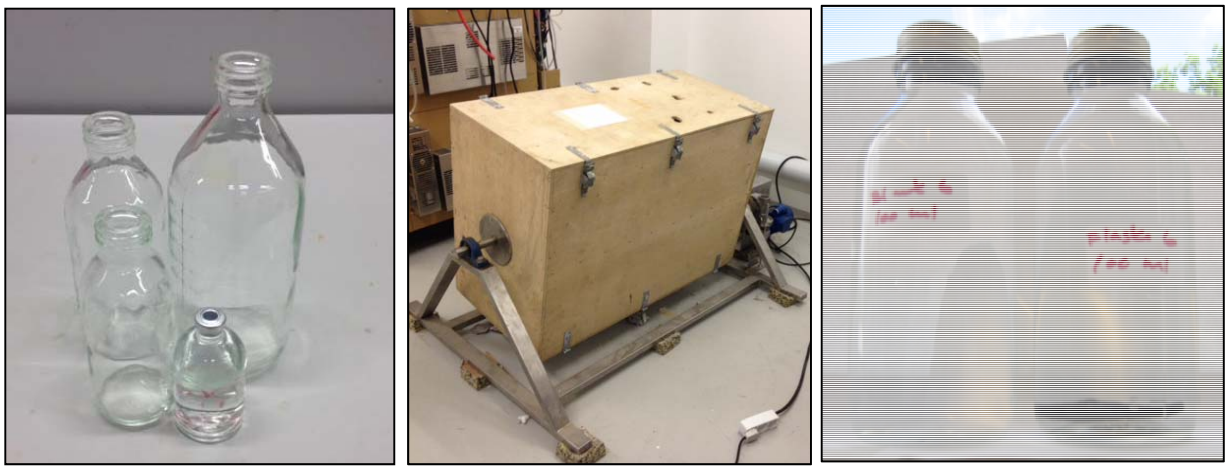
Længde (cm)	Bredde (cm)	Tykkelse (cm)	Vægt (g)	Rumvægt (g/cm^3)
9,9 (±0.2)	4 (±0.1)	0,25 (±0.05)	0,652	0,066
9,7 (±0.2)	4 (±0.1)	0,25 (±0.05)	0,62	0,064
9,9 (±0.2)	4 (±0.1)	0,25 (±0.05)	0,6088	0,061



Figur 4. Estimering af dimensioner. (A) De tre filt prøver. (B) Måling af længde. (C) Måling af bredde. (D) Måling af tykkelse.

Eksperimentalt setup

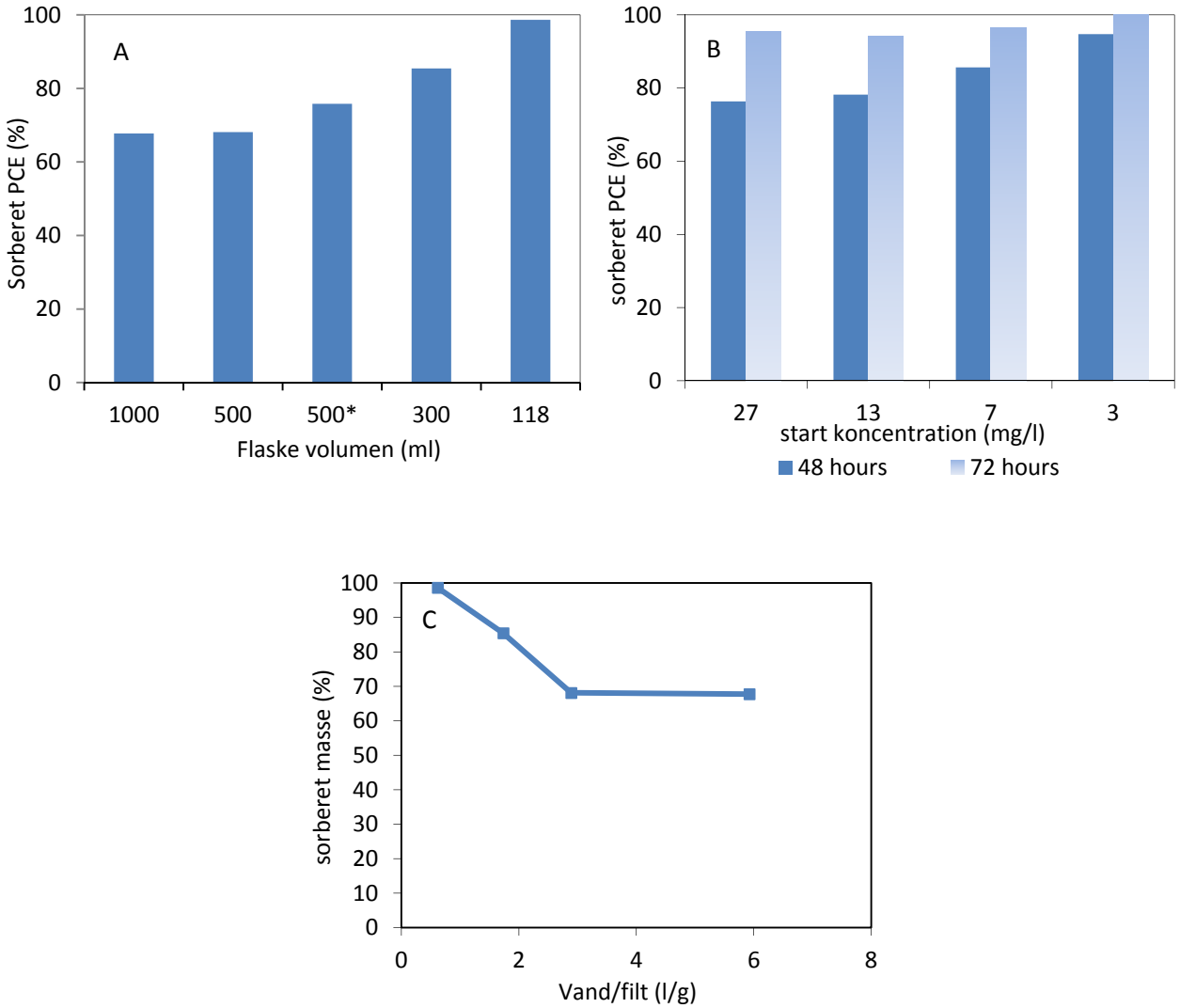
Sorptions forsøgene er udført ved at nedsænke kendte mængder kulstof filt i opløsninger af klorerede opløsningsmidler (PCE, TCE og cis-DCE) i varierende koncentrationer. For at kvantificere mængden af sorberet stof, er vandkoncentrationen målt før og efter tilsætning af filt. Derefter er filten extraheret med pentan. Det er dog vigtigt først at bestemme det rette filt/vand forhold, samt den nødvendige eksponeringstid for at opnå ligevægt.



Figur 5. Billeder af testede flasker, roterkasse, samt færdige flasker.

Bestemmelse af passende vand/filt forhold

For at udføre disse forsøg korrekt er det nødvendigt at finde et passende vand/filt forhold. Fem forskellige flaske størrelser blev testet, alle med en start PCE koncentration på 8 mg/l. Hver flaske blev tilsat en stykke felt (3x4cm) og blev derefter roteret ved 10 °C i 48 timer. Resultaterne kan ses i Figur 6.



Figur 6: (A) bestemmelse af flaskestørrelse. Start koncentration: 8mg/l. Eksponeringstid: 48t. Filt størrelse 3x4cm. *Filt tilsat efter PCE. (B) viser mængden af sorberet PCE (%) ved hhv, 48t og 72t for en flaske størrelse på 300ml. (C) viser mængden af sorberet masse som funktion as vand/filt forholdet.

Ud fra Figur 6a kan det ses at stort set alt PCE bliver sorberes ved en flaske størrelse på 118 ml, det er derfor nødvendigt med en større flaske. Af hensyn til kapacitet, samt belastning på især roterboksen, er det ønskværdigt med så små flasker som muligt. Derudover kan det også give problemer med at opnå ligevægt indenfor en passede tidsinterval hvis vand/filt forholdet er alt for stort. Derfor vælges 300ml flasken. Ved dette vand/filt forhold sorberes ca. 85% af den tilsatte PCE indenfor 48t. Dette vurderes at være en passende mængde, da højere procentmæssig sorption vil medføre for høj måleusikkerhed.

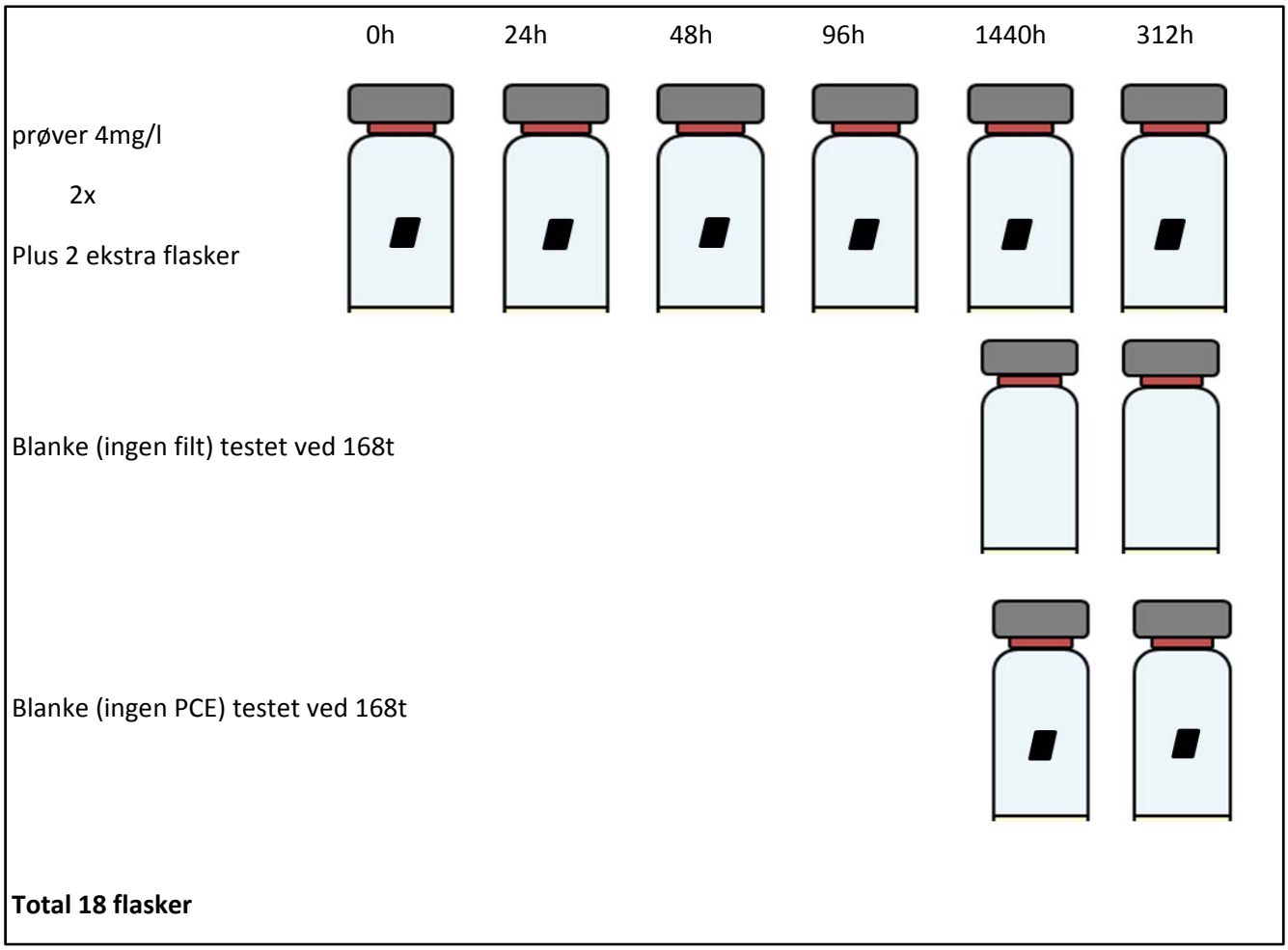
Det viste sig at 48 timer ikke er tilstrækkeligt for at opnå ligevægt ved dette vand:FACT forhold. Figur 6b viser den sorberet mængde PCE ved forskellige startkoncentrationer efter hhv. 48 og 72 timers eksponeringstid. Resultater afslørede, at der ikke var opnået ligevægt indenfor de første 48 timer. Der er desuden ingen dokumentation for at ligevægt var opnået efter 72 timer. Endvidere er mængden af sorberet PCE problematisk høj ved 72 timers eksponering. Ved en start koncentration på 3 mg/l blev 100% af PCE'en sorberet til filten

Figur 6c viser den sorberet masse som funktion af vand/filt forholdet. For at undgå at alt PCE sorberes skal dette forhold justeres. Dette er gjort ved at reducere filt stykkerne i stedet for at ændre flaske størrelsen. Vand:filt forholdet ændres til ca. 6 l/g, (omtrent svarende til forholdet i 1000ml flasken ved det tidligere forsøg).

Bestemmelse af eksponeringstid

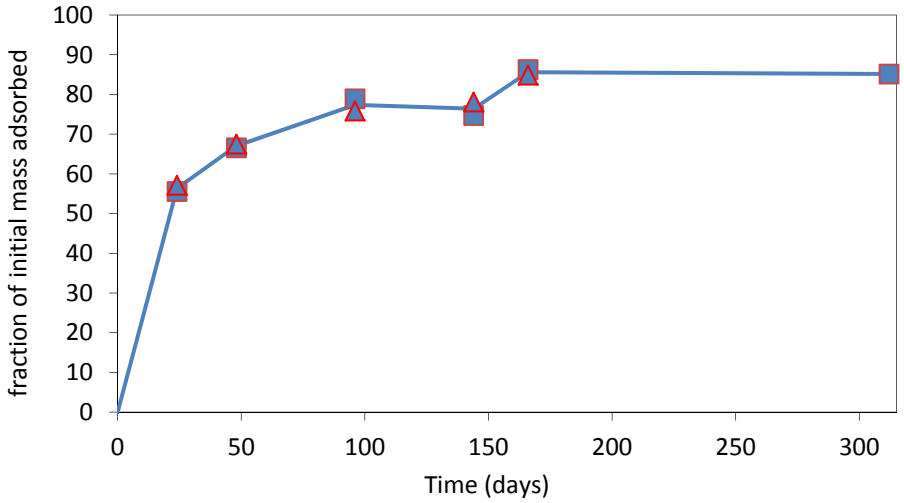
For at estimere en passende eksponeringstid, blev der opstillet en tidsserie. 300ml flasker blev stadig benyttet, men filten blev reduceret til stykker af ca. 1.5x1.5cm (≈0,05g) for at undgå for høj sorption. C_{start} = 4mg/l. Glasperler blev introduceret til opstillingen for at sikre tilstrækkelig blanding i vandfasen og undgå diffusionsbegrænset optag. Flaskerne blev placeret i roterboks ved 10°C i varierende tidsintervaller.

Nedenfor ses on oversigt over forsøgsrækken.



Efter hvert tidsinterval er udtaget vandprøver til analyse. Filtstykket blev endvidere ekstraheret med pentan (fremgangsmåde forklaret nedenfor).

Figur 7 viser tidskurven. Begge duplikater er afbilledet med hhv. en firkant og en trekant, mens kurven repræsenterer gennemsnittet. På kurven kan det ses at der er god overensstemmelse mellem duplikaterne, da spredningen er meget lille. Ud fra kurven kan det ses at det meste sorption sker inden for de første 24 timer, hvor over halvdelen af den tilsatte PCE er blevet sorberet. Derefter flader kurven lidt ud og den resterende mængde sorberes med en langt lavere rate over de efterfølgende 140 timer. Efter 166 timer er ligevægt nået, men for at være helt sikker på at ligevægt opnås I fremtidige forsøg, køres alle flasker minimum 200 timer.



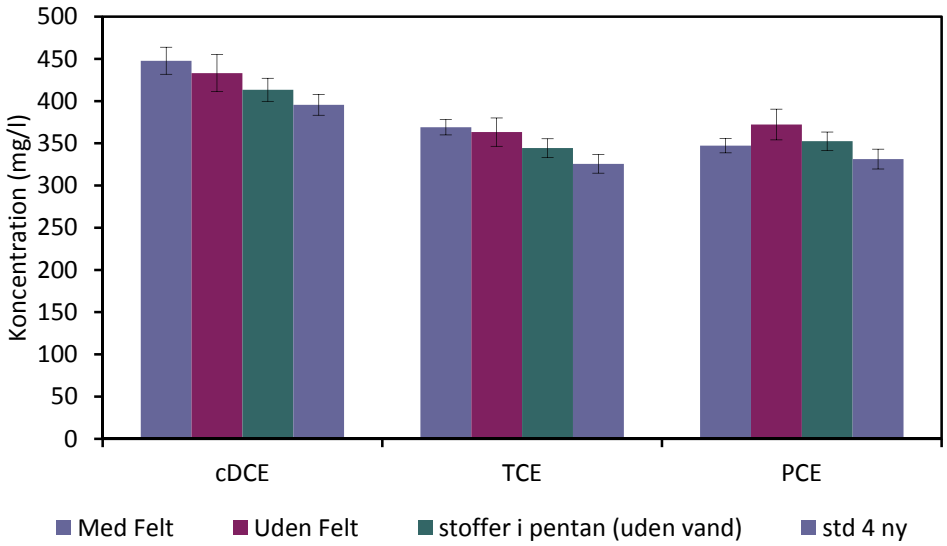
Figur 7: Variation I sorberet PCE over tid. Gennemsnitsværdier for to duplikater er vist som linjen, mens de firkantede og trekantede repræsentere de forskellige duplikater. Flaskestørrelse 300ml. Start koncentration: 4mg/l. Filt størrelse 1.5x1.5cm. Kontrolprøverne havde en standardafvigelse på omkring 6%.

Pentan ekstraktioner

Efter endt sorption blev filtstykkerne overført direkte til en 20 ml vial indeholdende 10 ml vand, hvorefter der er tilsat 3 ml pentan (pentan:vand forhold 3:10). Vialen er vejet både før og efter tilsætning af filten for at tage højde for mængden af stoffer der er overført med vand opsuget i filten. Prøverne er ekstraheret ved omrystning i minimum 48 timer. Resultater fra M. Beyer (2011) indikerede komplet (>96%, 2 prøver) ekstraktion ved denne metode, som således også blev anvendt for feltprøverne. Hvorimod hun observerede forsvindende (<1%) desorption i vand. Vand er således et udmærket medie til opbevaring af filten i forbindelse med feltundersøgelser, og pentan kan efterfølgende tilsættes i laboratoriet for sorption. Der blev tilsyneladende ikke opnået komplet ekstraktion i pentan ved de i nærværende studie udførte forsøg (~50-85%), hvorfor pentan:vand forholdet blev øget til 10:5 og ekstraktionstiden øget til en uge, men med tilsvarende resultater. Der er naturligvis en betydelig usikkerhed forbundet med at sammenholde beregnede sorption baseret på analyse af vandprøver og ekstraheret koncentration fra FACT ved analyse af ekstrakter (forskellige apparater, forskellige kalibreringer, forskellige koncentrationsniveauer).

For på en mere kontrolleret form at teste ekstraktionsmetoden blev der opsat en række forsøg. Dette blev gjort ved at opstille tre forskellige vials, alle med den samme startkoncentration. To vials blev tilsat 5 ml

vand med PCE tilsat, en med og en uden felt. Efter 24 timer blev de ekstraheret med 10 ml pentan og en vial plev tilsat 10 ml spiket pentan. Derudover er std 4 også taget med, da den svare til koncentrationen i de forskellige vials. Resultaterne kan ses i Figur 8. Forskellen på ekstraheret koncentration mellem vials med og uden felt er mindre end eller på niveau med analysevariationen. Det er således sandsynligt at opnå nær komplet ekstraktion af PCE, TCE og cDCE fra FACT med pentan. Ændringen i pentan:vand forholdet og ekstraktionstiden forventes ikke at have haft afgørende betydning. Det kan dog tilstræbes at begrænse vandmængden og øge ekstraktionstiden ved kommende feltanvendelse af FACT.



Figur 8. Sammenligning mellem ekstraktion m/u filt, samt en tilsvarende standard.

Sorptionsforsøg

1. Enkelte stoffer

Stam-opløsninger indeholdende hhv. PCE, TCE og cis-DCE er fremstillet i en koncentration på ca. 100 mg/l. Filten er kommet i 300 ml flasker som efterfølgende er fyldt med vand. Herefter er den mængde vand, der erstattes med stam-opløsning for at opnå den ønskede koncentration, fjernet. Stam-opløsningen er tilsat, hvorefter flaskerne er cappet med minimal headspace. På grund af manglende kapacitet er de fleste sorptionstest udført i duplikater, enkelte målepunkter dog i triplikater for at kunne vurdere usikkerheden på målingerne. For hver koncentration er opsat 2 kontroller uden filt. Tabel 3 viser en oversigt over forsøgsopstillingen. Alle flasker er placeret i roterboks ved 10°C i minimum 200 timer inden analyse. Den sorberede mængde er beregnet som forskellen mellem kontrolflasker og testflasker.

Tabel 3: Overblik over alle flasker, inklusiv blanke.

Concentration (mg/l)	Stam tilsat (ml)	Felt Antal flasker	Blind – ingen filt Antal flasker	Nødvendigt Stam volume (ml)
27	100	2	2	400
13	50	2	2	200
7	25	2	2	100
3	12	2	2	48
1,3	5	2	2	20
0	0	2	-	0
Total		12	10	768

2. Stofblandinger

For flasker indeholdende flere stoffer er fremgangsmåden den samme som for enkelte stoffer, den eneste forskel er at stam-opløsningen indeholder både PCE, TCE og cis-DCE i koncentrationer af ca. 100 mg/l.

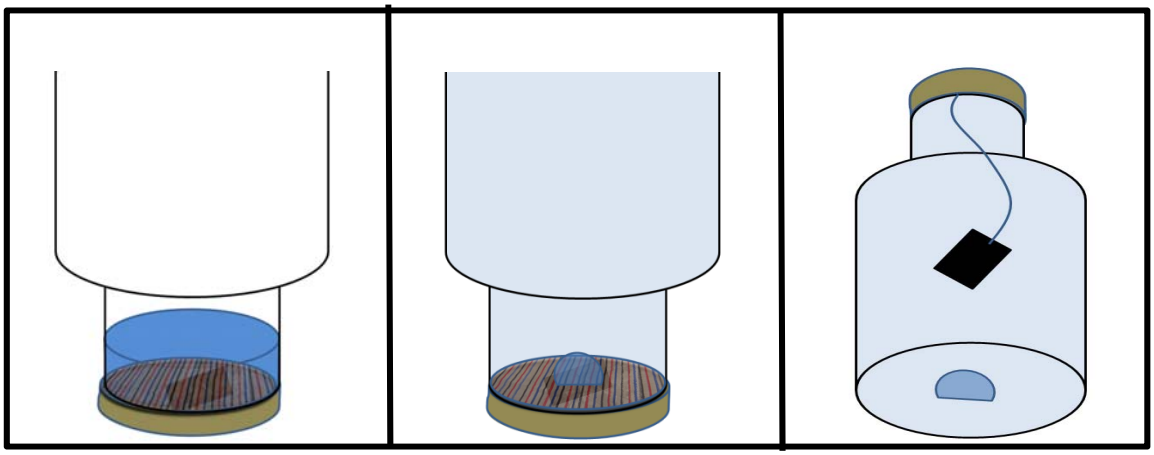
3. Påvirkning NAPL FLUTe.

For at undersøge hvordan tilstedeværelsen af NAPL FLUTe membranen påvirker sorptionsprocessen tilføres den til opsætningen. Figur 9 viser en skitse. Filten placeres i låget, mens NAPL FLUTe'en placeres så den ligger mellem filten og den vandige opløsning. Herved skal stofferne diffundere igennem membranen før de kan sorbere til filten. Der benyttes en opløsning tilsvarende den der blev benyttet til tidskurven på ca. 4 mg/l PCE.

Figur 9. Skitse af opstilling, samt billeder af færdige flasker og placering af filten.

4. DNAPL

Der opstilles 3 forskellige scenarier med DNAPL-fase. To involvere direkte kontakt gennem NAPL-FLUTe lineren, mens den tredje ikke har direkte kontakt (se Figur 10).



Figur 10. skitse over de tre forskellige fri fase forsøg

Ren PCE

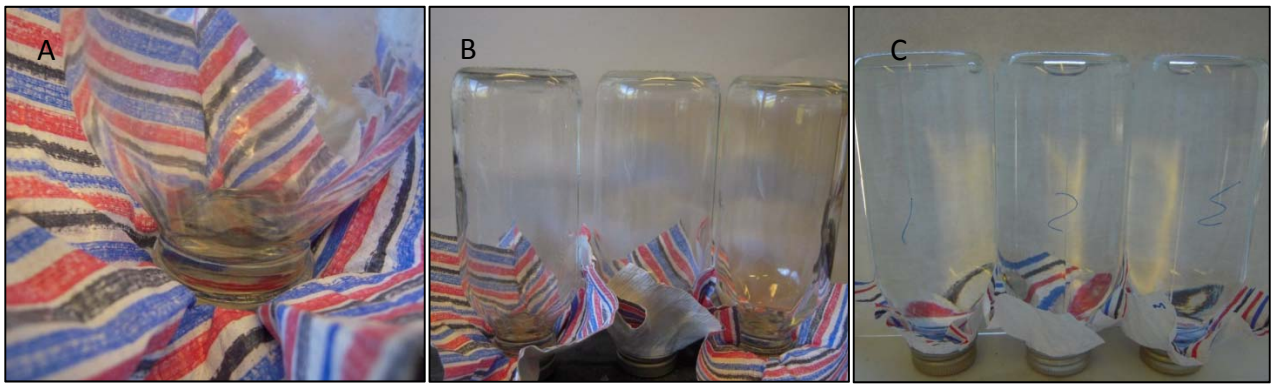
10 ml PCE (ca. 16200 mg) er overført til en 330 ml infusionsflaske. I låget er placeret 1.5cmx1.5cm filt, samt en stykke NAPL FLUTe. Herefter er flaskerne cappet og vendt på hovedet, så låget er fuldstændig dækket af PCE, se Figur 10 og 11. Der er opsat flasker, som er analyseret efter 3, 72 og 144 timer. Alle test er udført i triplikat.

Fri Fase – direkte berøring med NAPL FLUTe

Disse flasker er opsat på samme måde som isorptionsforsøg, men i stedet for at tilsætte stam-opløsning, er der tilsat 0,5 ml PCE (ca. 800 mg) til flasken.

Fri fase – ingen berøring (konstant mættet opløsning)

Her er ligeledes tilsat 0,5 ml PCE (ca. 800 mg), men her var der ingen direkte kontakt mellem filten og DNAPL. Det vil sige af filten er udsat for en opløsning med konstant koncentration lige omkring mætning.

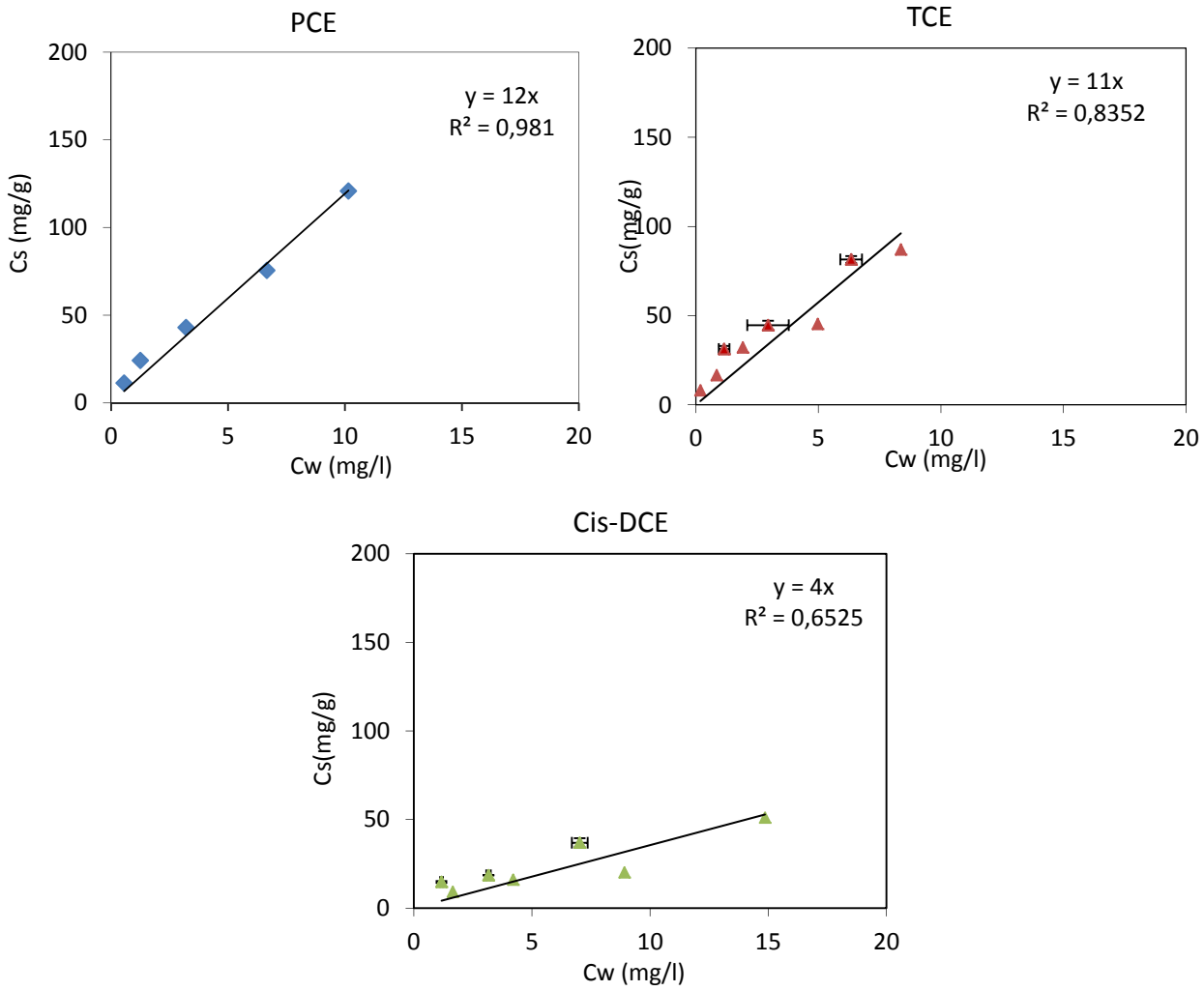


Figur 11. opstilling med fri fase. (A) og (B) er ren pentan, mens (C) er fri fase i vand.

Resultater og diskussion

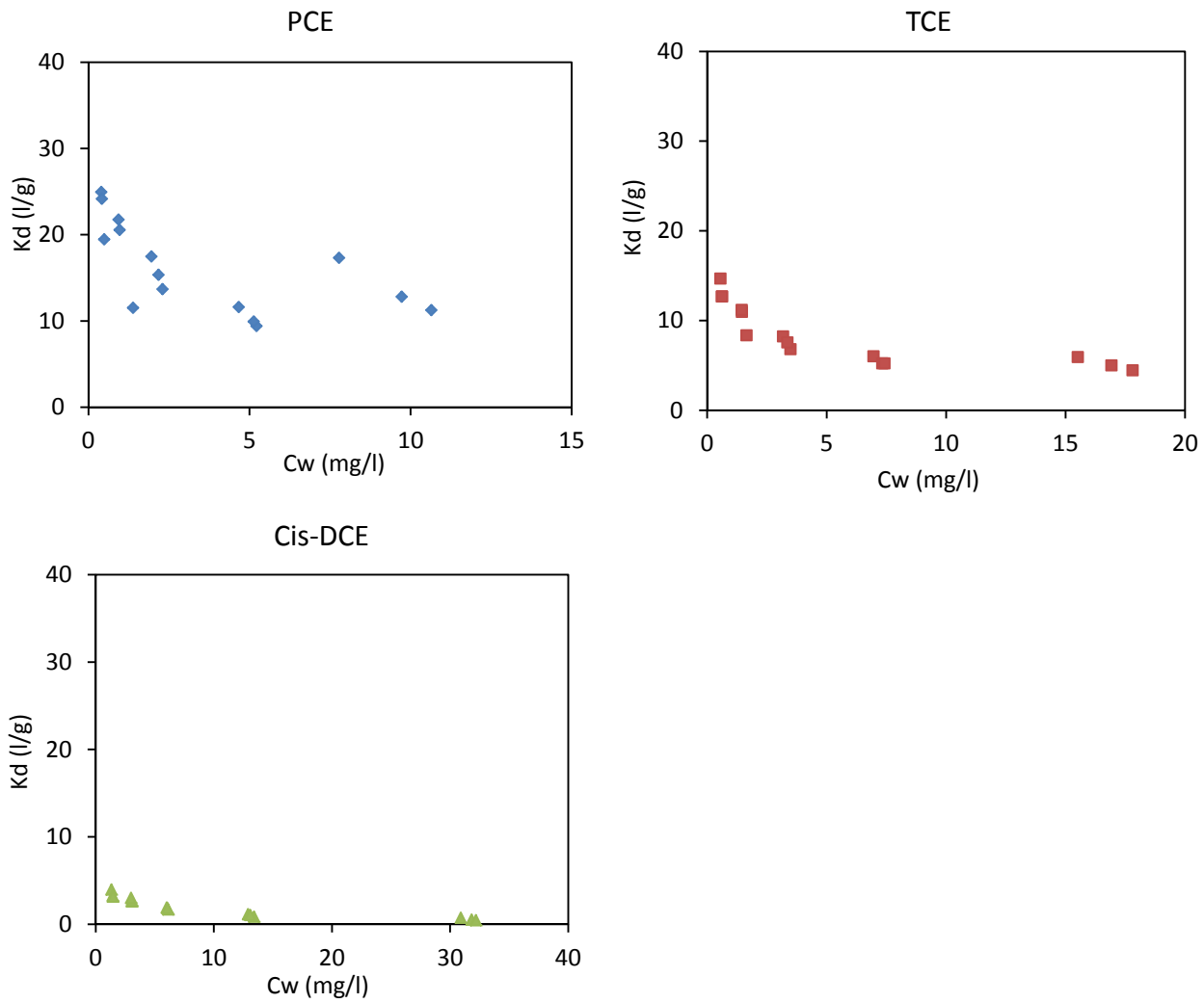
Enkelte stoffer estimering af K_d-værdier

På Figur 12 ses sorptionskurverne for PCE, TCE og cis-DCE. Det er antaget, at en linær isotherm kan benyttes. Det kan ses at sorptionspotentialet er størst for PCE med en K_d-værdi på ca. 12000 l/kg, efterfulgt af TCE med 11000 l/kg og til sidst cis-DCE med en K_d-værdi på 4000 l/kg. Dette stremmer godt overens med at sorptionspotentialet normalt er højest for PCE og derefter TCE og cis-DCE. Det skal dog nævnes, at regressionen på TCE og specielt cis-DCE ikke er så god som for PCE, især for cis-DCE med en R^2-værdi på 0,65, så der er nogen usikkerhed på disse værdier. Tre prøver med hhv. TCE og cis-DCE blev udført i triplikat. Disse er påtegnet error bars for at vise spredningen. Det kan ses, at der er en relativ lille spredning, dog er der formentlig større forskel på forskellige kørsler på GCMS'en. De tre triplikater for både TCE og cis DCE er analyseret senere end de resterende data, og det ser ud til at de ikke helt følger det resterende datasæt. Det er dog ikke ualmindeligt at se en spredning på 15-20 procent mellem individuelle kørsler på denne type analyser, så på bagrund at dette, må resultaterne siges at være troværdige.



Figur 12 Bestemmelse af K_d for PCE, TCE og cis DCE på aktivt kul filt.

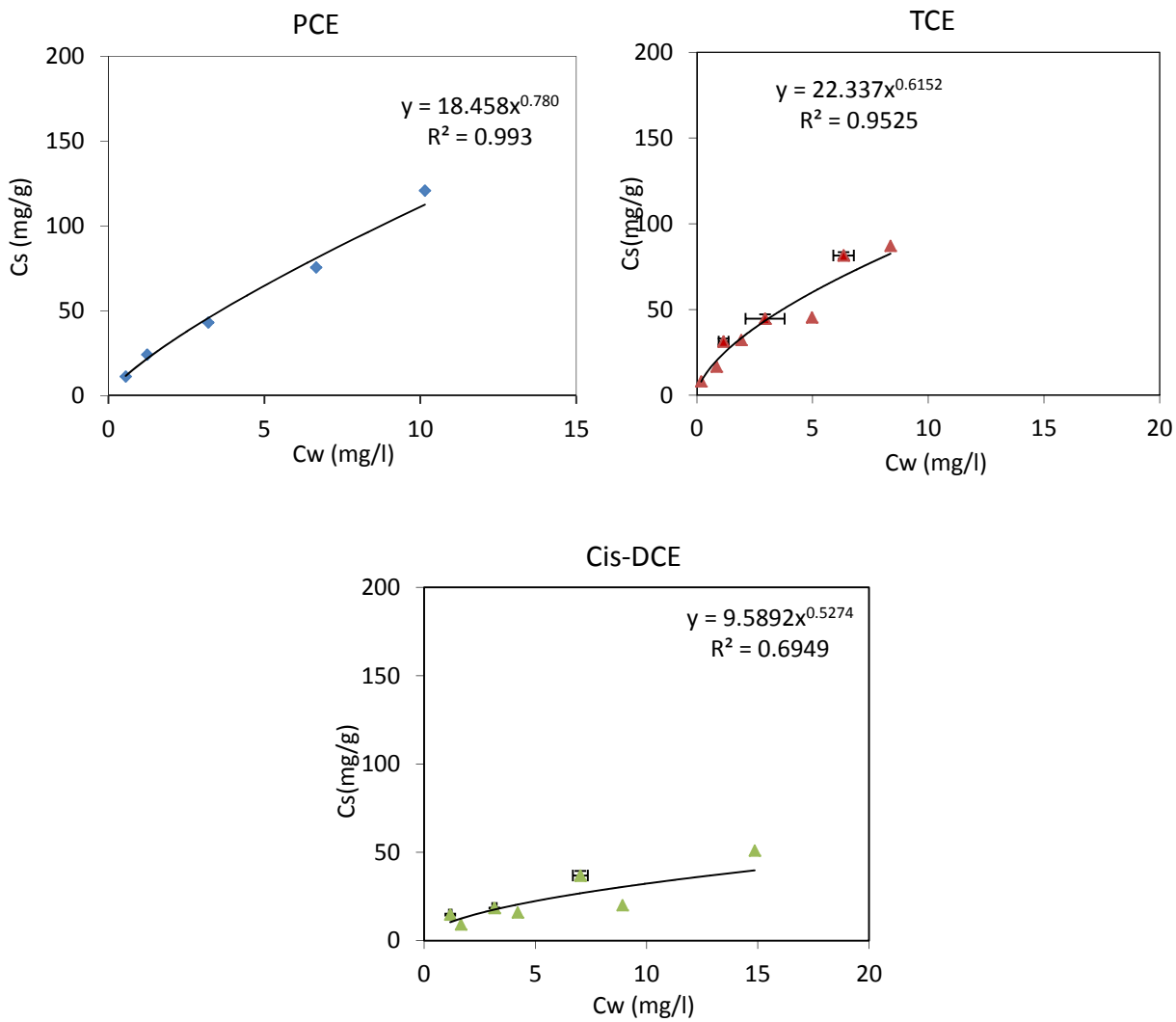
Variationen for K_d beregnet for individuelle testflasker/koncentrationer vist i Figur 13. Her kan det ses at der er en del spredning på K_d. Især ved de lave start koncentrationer er individuelle K_d højere end Kd bestemt ved lineær regression. Dette indikerer, at sorptionen ikke er lineær over større koncentrationsspænd, men måske nærmere følger Freundlich isotermen..



Figur 13. Variation i Kd ved forskellige startkoncentrationer for PCE, TCE og cis-DCE.

Freundlich isotermer

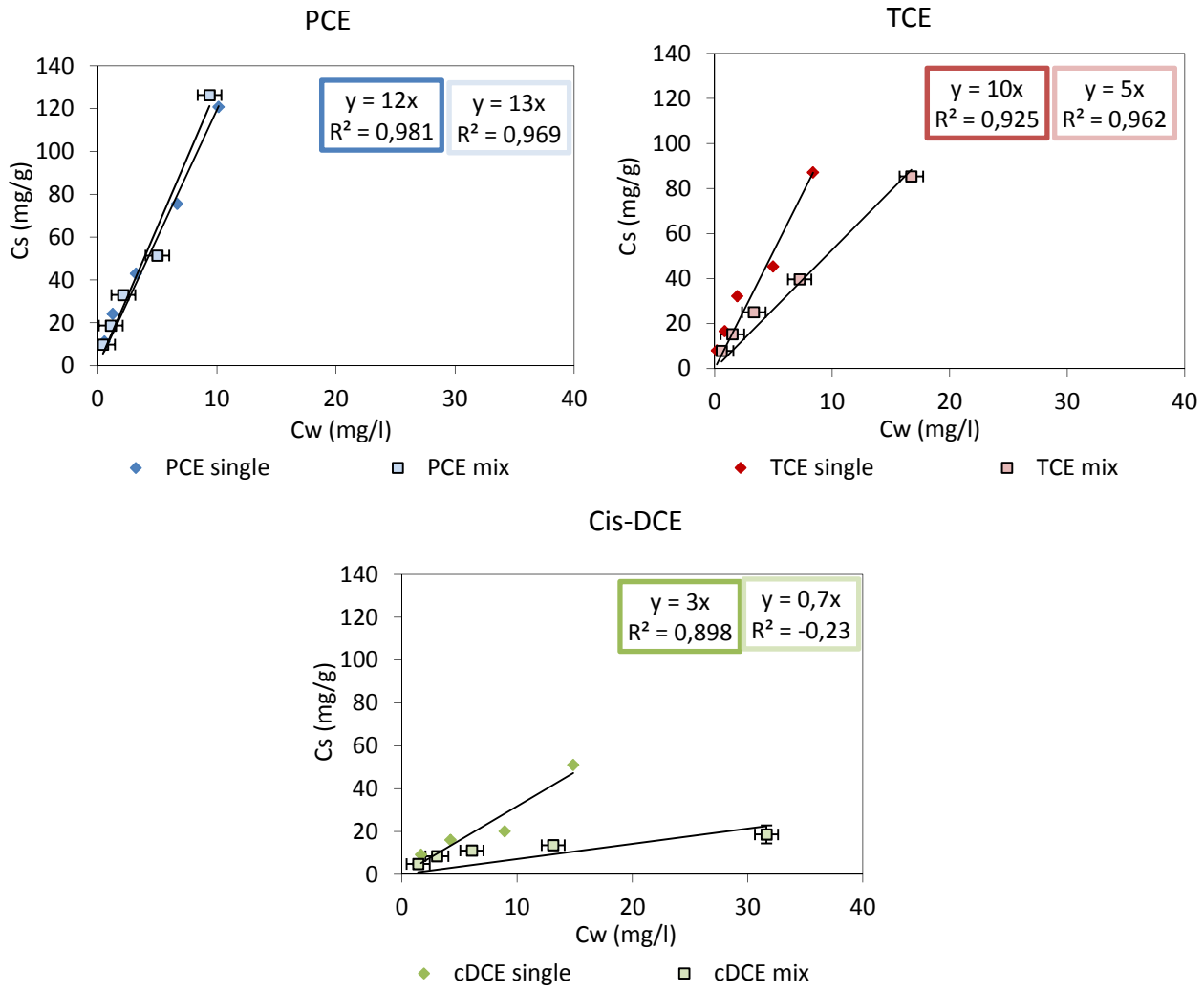
Figur 14 viser de samme data som i Figur 12, her er de dog fittet med en potensregression. Ud fra R^2 værdierne kan det ses at data passer bedre til denne regression, især for TCE. Hos cis-DCE og PCE er der også en mindre forbedring. Det vurderes dog, at lineær regression beskriver sorptionen tilfredsstillende for koncentrationer over 2 mg/l, svarende til koncentrationsniveauet i grundvandet på lokaliteten. Ved lavere koncentrationer må sorptionskoefficienten forventes at være højere.



Figur 14. Sorptions data for PCE, TCE og cis-DCE fittet med Freundlich isotherm

Kompetitiv sorption

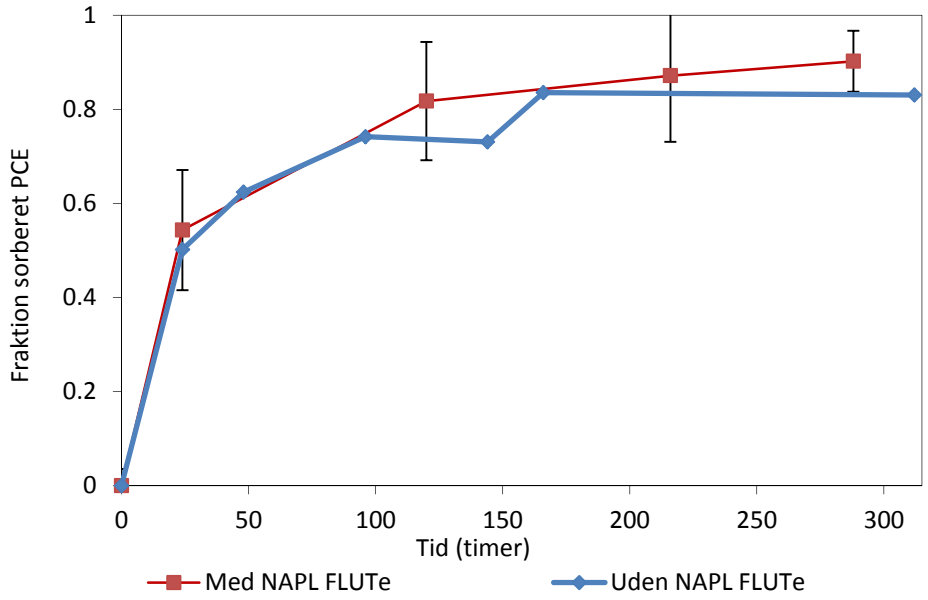
For at evaluere tilstedeværelsen af kompetitiv sorption bland stofferne PCE, TCE og cis-DCE, blev der opstillet en koncentrationsrække med alle stoffer. Koncentrationerne blev holdt i samme niveau som i de forrige forsøg. Det kan ses at sorptions kinetikken for PCE stort set ikke påvirkes af tilstedeværelsen af de to andre stoffer, mens optaget af både cis-DCE og TCE påvirkes, især ved de høje koncentrationer (Figur 15). Især kinetikken for cis-DCE ændres markant, da optaget næsten stagnerer. Dette viser at tilstedeværelsen af både TCE og cis-DCE kan være vanskellig at kvantificere ved høje koncentrationer af PCE.



Figur 15. Sammenligning mellem opløsninger med et enkelt stof eller et mix (PCE, TCE og cis-DCE). Kompetitiv sorption.

Effekt af NAPL FLUTe

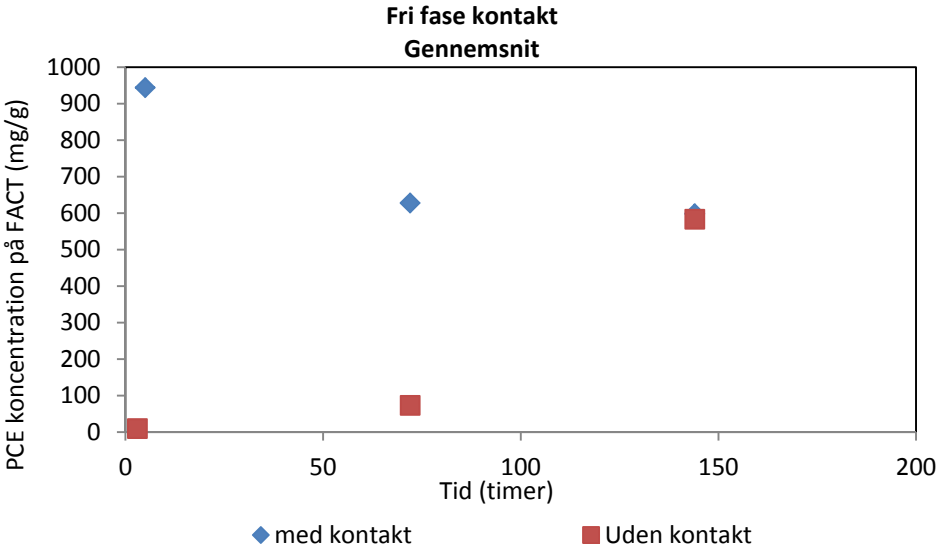
På Figur 16 er resultaterne for NAPL FLUTe forsøget afbilledet sammen med resultaterne fra tidskurven og som det kan ses er der ikke den store forskel på de to kurver. Det kan umiddelbart se ud som om at en større del PCE sorberes, når der er NAPL FLUTe tilstede, men den relativ lille stigning ligger indenfor analyseusikkerheden. Det bedømmes derfor, at NAPL FLUTe membranen ikke vil have den store effekt på hverken optaget eller ligevægtstiden, hvorfor 200 timers eksponeringstid stadig vil være passende. En ting der er værd at bemærke er spredningen på resultaterne, som er betydeligt større end, hvad der er set i de tidligere forsøg. Dette kunne tyde på at NAPL FLUTe har en vis effekt, men kan også skyldes manglende omrystning/rotation af flaskerne.



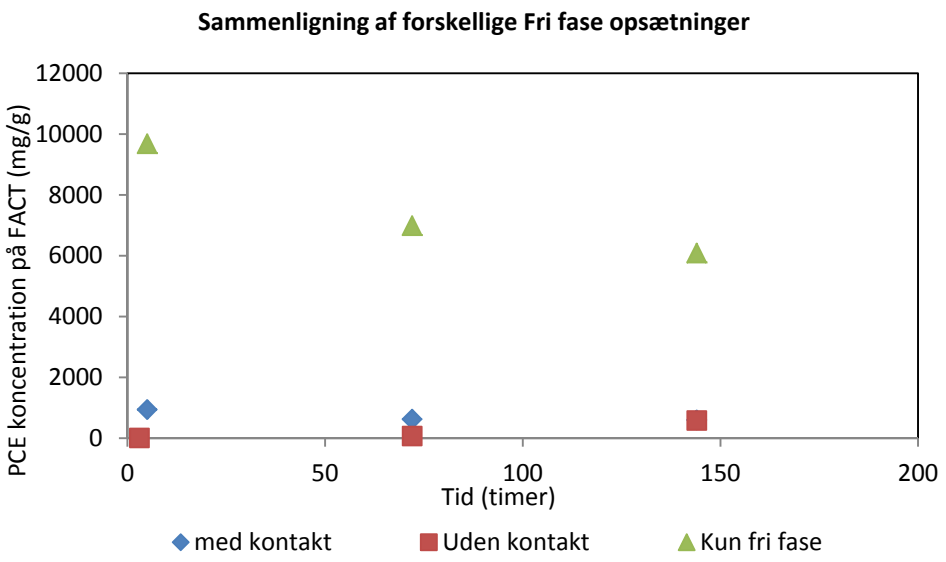
Figur 16. Sammenligning af ligevægtstid med og uden tilstedeværelse af NAPL FLUTe.

Tilstedeværelse af DNAPL

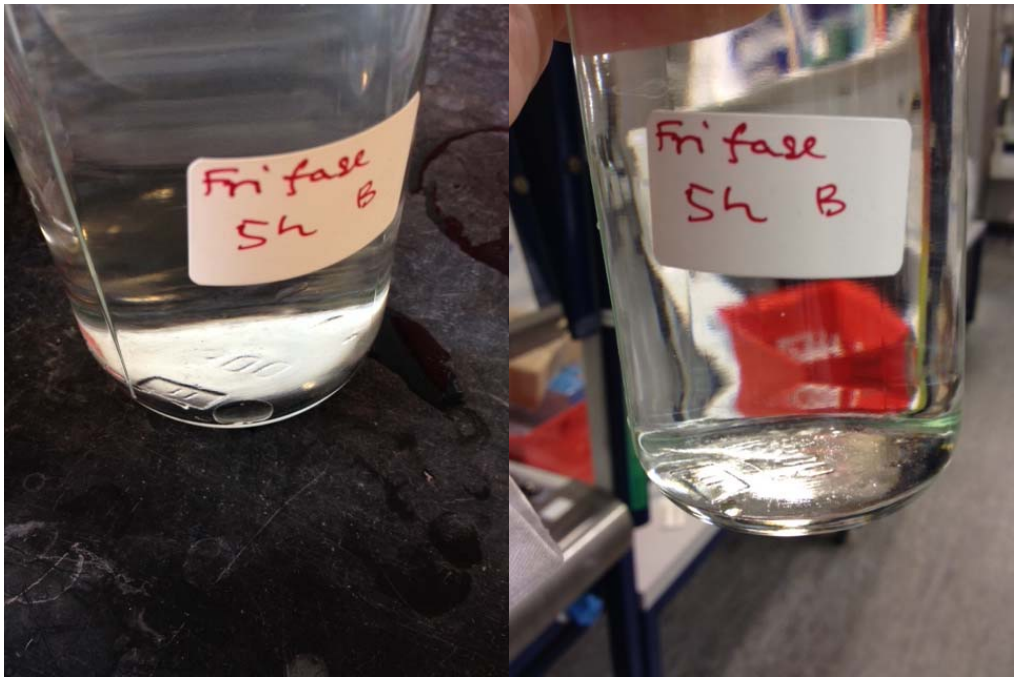
Resultaterne af forsøgene med PCE DNAPL er illustreret i figur 17 for 1 dråbe PCE DNAPL (0,5 ml) i vand henholdsvis med hhv. uden direkte kontakt med FACT og figur 18 samme data samt direkte kontakt med ren PCE DNAPL (10 ml, ingen vand). Det skal bemærkes at der skete overload på GC-MS for flere prøver selv efter 10-100 gange fortynding, hvorfor resultaterne er usikre og potentielt kan være for lave.



Figur 17. Koncentration sorberet på FACT ved tilstedeværelse af 1 dråbe PCE DNAPL (0,5 ml) i vand med hhv uden direkte kontakt mellem DNAPL og FACT. Ved ligevægt med en mættet opløsning (240 mg/l) og en sorptionskoefficient på 12000 l/kg forventes adsorberet koncentration at være 2880 mg/g FACT.



Figur 18. Koncentration på FACT ved direkte kontakt med PCE DNAPL (10 ml) – ingen vand til stede, sammenholdt med data fra figur 17. Koncentration over forventet sorptionsmætning, formentlig DNAPL i porer i FACT. Mængde svarer til at porøsitet af ukomprimeret FACT 80-100% fyldt.

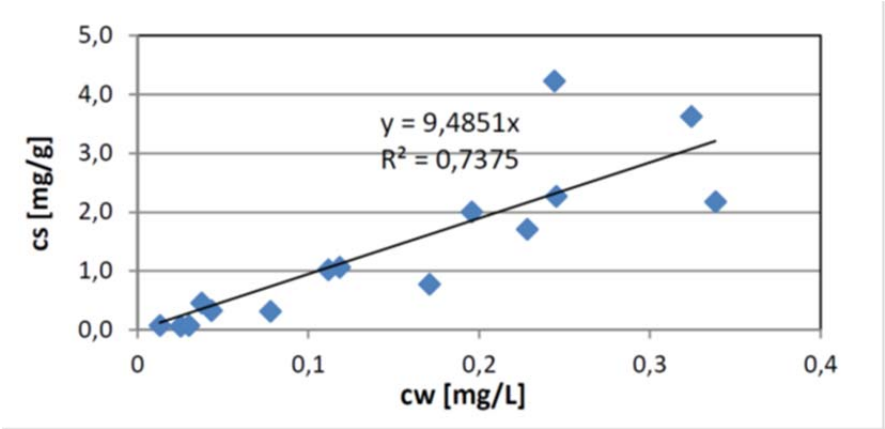


Figur 19. PCE dråbe (0,5 ml = 800 mg) i forsøg med direkte kontakt med FACT efter 0 og 3 timer, efter 5 timer sås ingen DNAPL dråbe. Hvis alt PCE sorberet på FACT svarer det til koncentration omkring 17000 mg/g. Men ville overskride maksimal optag fra forsøg med direkte kontakt med ren PCE DNAPL.

De optagne koncentrationer på FACT fra test med DNAPL i vand er lidt lavere end forventet, hvis lineær sorption helt op til opløselighed, men heller ikke forventeligt. Ved direkte kontakt med ren DNAPL optræder også DNAPL i porerne i FACT.

Sammenligning med Beyer (2011) data

Beyer (2011) bestemte sorptionskoefficienten til 9500 l/kg ved et koncentrationsniveau på 0,1-0,4 mg/l i vandfasen ved ligevægt (efter 3 døgn), jf.figur 20. Idet den sorberede andel svarede til nær 100% kunne sorptionen være underestimeret. Desuden lå ligevægtskoncentrationen i forsøgene under koncentrationsniveauet i grundvand på lokaliteten. Sorptionskoefficienten bestemt i nærværende studie på 12000 l/kg synes umiddelbart i rimelig overensstemmelse, men ved det lavere koncentrationsniveau ses her relativt højere sorption, som understøtter mistanken.



Figur 20. Sorptionsisotherm bestemt af Beyer (2011) .

Beyer (2011) fandt at ligevægt blev opnået på 2-3 døgn. Men omtrent 100% af stoffet blev sorberet, hvorfor det var vanskelligt at bedømme om der reelt var ligevægt. I nærværende studie er det vist at det tager 160-200 dage at opnå ligevægt ved høje vand:felt forhold. Hvorfor en længere eksponeringstid anbefales.

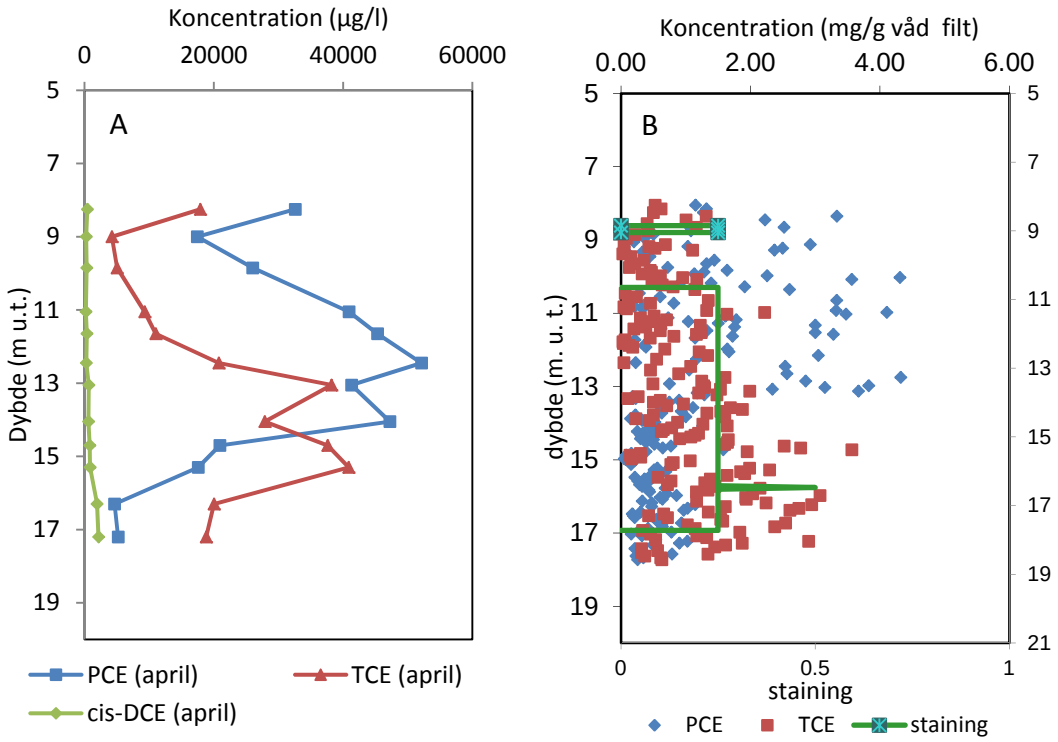
Beyer fandt ved kontakt med PCE NAPL dråbe (2 enkeltprøver) et optag på 2,7-3,5 mg/g FACT. Hvilket er lavt i forhold til forventet sorption (forventes jf figur 20 ved vandig koncentration på ca. 0,35 mg/l), og også væsentligt lavere end observeret (~600 mg/g) i nærværende studie.

Diskussion af feltdata fra Janniche et al. (2013)

Ved feltundersøgelserne i kalken på Naverland (Janniche et al (2012)) var eksponeringstiden 42 timer af praktiske hensyn. Hvilket ifølge nærværende studie ikke er tilstrækkeligt til at opnå ligevægt, selv hvis transport af stof i formationen ikke er diffusionsbegrænset. Efter 42 timer var ca. 60% af sorptionen sket i flaskerne ved det ret høje vand:felt forhold.

Figur 21 viser feltresultater for grundvandsprøver og fra FACT fra den ene kalkboring på Naverland. De målte PCE koncentrationer på FACT ligger i intervallet 0,2-4,3 mg/g våd FACT eller 200-4300 mg/kg våd FACT svarende til 800-22000 mg/kg tør FACT, hvilket såfremt der var ligevægt mellem koncentrationer i porevand og på FACT med K_d på 12000 l/kg ville det svare til porevandskoncentrationer for PCE på 0,068-1,8 mg/l. Der er imidlertid målt 0,016-52 mg/l PCE i grundvandsprøverne fra den installerede multilevel (Water-FLUTe). Det er en tydelig indikation på, at optagelsen på FACT er begrænset af diffusion i kalkmatricen. Optagelsen på FACT ved diffusionsbegrænset optagelse fra kalkmatrix er belyst i sideløbende

modelstudie (Mosthaf et al. 2014). De højeste niveauer på FACT 1-4,3 mg/g våd vægt ligger også langt under observerede værdier for direkte kontakt med PCE DNAPL eller PCE DNAPL i vand.



Figur 21. Resultater fra feltundersøgelse på Neverland. A viser de vandige koncentrationer, mens B viser koncentrationen på filten (i våd vægt). Koncentration pr g tør filt er ca. 4-5 gange højere.

På Naverland lokaliteten blev FACT NAPL FLUTe også anvendt i moræneleren over kalken. Da vandspejlet er truffet ved overgangen til kalken, er der ikke vandprøve-data at sammenligne med der. Der blev i flere tilfælde dokumenteret DNAPL ved pletter på NAPL FLUTe, hvorfor porevandet lokalt må formodes mættet med PCE (opløselighed 240 mg/l). De maksimale koncentrationer på FACT var omkring 27 mg/g våd vægt (omkring 120 mg/g tør FACT) som ved ligevægt for K_d på 12000 l/kg svarer til vandig koncentration på ca. 10 mg/l – ligeledes væsentligt lavere end forventet. Dette bestyrker, at optagelsen formentlig er diffusionsbegrænset.

Konklusion

Sorptionspotentialet for aktiv kul filt er undersøgt. Dette blev gjort ved at opsætte en række sorpsionsforsøg med chlorerede opløsningsmidler. Det blev estimeret at en eksponeringstid på 200 timer, samt et vand/felt forhold på ca. 6 l/g var passende for at opnå K_d-værdier, blev estimeret for PCE, TCE og cis-DCE. Især data for PCE viste sig at følge den lineære isotherm med god tilnærmelse (R^2=0,981). Resultater var en K_d-værdi på 12000 l/kg. TCE og cis-DCE afveg lidt mere fra den lineære isotherm med R^2-værdier på henholdsvis 0,835 og 0,653. K_d-værdierne blev estimeret til 11000 l/kg for TCE og 4000 l/kg for cis-DCE målt som enkeltstoffer. Det blev desuden bestemt at data blev bedre beskrevet ved en freundlich isotherm. Det blev dog vurderet at den lineær isotherm var tilfredsstillende for koncentrationsniveau > 2 mg/L i porevand. Ved lavere vandige koncentrationer forventes en relativt højere sorption.

Derudover blev det undersøgt, hvorvidt der forefindes kompetitiv sorption. Resultaterne viste tydeligt at sorptionen af både TCE og cis-DCE hæmmes af tilstedeværelse af PCE ved høje koncentrationer. K_d-værdien for TCE halveredes fra 11 l/g til omkring 5 l/g, mens sorptionen af cis-DCE næsten blev fuldstændig hæmmet ved vandige koncentrationer over 5 mg/l.

Til sidst blev tilstedeværelsen af NAPL FLUTe evalueret. Det viste sig at det ikke havde den store indvirkning på ligevægtstiden, da 200 timer, stadig virkede som en passende eksponeringstid. Derudover blev der sorberet nogenlunde samme mængde PCE, som der gjorde uden tilstedeværelse af NAPL FLUTe, Hvorfor sorptionskoefficienterne også er gyldige for FACT med NAPL FLUTe.

På bagrund af disse undersøgelser anbefales det, at eksponeringstiden forøges ved fremtidige felt-undersøgelser til 150-200 timer for at opnå lokal ligevægt. De lave resultater fra tidligere feltforsøg tyder på at ligevægt langt fra er nået, da koncentrationen på filten ikke stemmer overens med vandprøver taget fra lokaliteten. Dette formodes imidlertid primært relateret til diffusionsbegrænset transport af forureningskomponenterne i kalkmatrix, der forsinker optagelsen på FACT. Dette belyses nærmere i et modelstudie.

Referencer

Beyer, M. (2011) *DNAPL characterization in clayey till and chalk by FACT (FLUTe Activated Carbon Technique).* DTU Environment Master Thesis

Janniche, G. S., Fjordbøge, A. S., Broholm, M. M. (2013), *DNAPL i moræneler og kalk- vurdering af undersøgelsesmetoder og konceptuel modeludvikling.* DTU Miljø og Region Hovedstaden, Kgs. Lyngby

Keller, C. (2011) *Hydro-geologic Spatial Resolution using Flexible Liners*. Proceedings American institute of professional geologists (AIPG) meeting 2011.

Mosthaf, K., Broholm, M.M., Binning, P.J., 2014. The FACT-FLUTe Technology. A modeling tool for interpreting field data. DTU Miljø and Region Hovedstaden.