

Technical University of Denmark



Optimering af FACT FLUTE metoden til undersøgelse af forurening i kalk

Broholm, Mette Martina; Mosthaf, Klaus; Sørensen, Mie; Janniche, Gry Sander; Keller, Carl; Christensen, Anders G.; Beyer, Monique; Binning, Philip John; Kerrn-Jespersen, H.

Published in:
Miljø og Ressourcer

Publication date:
2015

Document Version
Peer-review version

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Broholm, M. M., Mosthaf, K., Sørensen, M., Janniche, G. S., Keller, C., Christensen, A. G., ... Kerrn-Jespersen, H. (2015). Optimering af FACT FLUTE metoden til undersøgelse af forurening i kalk. *Miljø og Ressourcer*, (1), 8-15.

DTU Library
Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Optimering af FACT FLUTE metoden til undersøgelse af forurening i kalk

Mette M. Broholm¹, Klaus Mosthaf¹, Mie Sørensen¹, Gry S. Janniche^{1,2}, Carl Keller³, Anders G. Christensen², Monique Beyer¹, Philip Binning¹, Henriette Kern-Jespersen⁴

¹DTU Miljø, ²NIRAS, ³FLUTE, ⁴Region Hovedstaden

Forureningskarakterisering i kalk har vist sig særlig udfordrende. Undersøgelsesmetoderne begrænses typisk til analyse af vandprøver udtaget fra ikke helt korte filtre. I få forureningsager suppleres en undersøgelse med udtagning af intakte kalkkerner til analyse for indhold af forureningsstoffer. Denne metode er imidlertid behæftet med betydelig usikkerhed på grund af kernetab og tab af forureningskomponenter som følge af brug af borevand. Højt diskretiseret delprøvetagning af den mht. hårdhed stærkt varierende matrix er endvidere vanskelig. Screeningsmetoder baseret på direct push, der er udbredt i forureningsundersøgelser i prækvarteret, er ikke anvendelige i hård kalk og flint.

FLUTE Activated Carbon Technology eller FACT FLUTE er en ny innovativ metode, som er anvendt ved karakteriseringen af forurening i såvel kalk som moræneler i et samarbejdsprojekt mellem DTU Miljø og Region Hovedstaden (Jordforurening.info 13, 1 og 2). Specielt i kalk viste metoden sig som et lovende supplement til eksisterende metoder for en bedre og mere diskretiseret karakterisering af forureningsfordeling.

I denne artikel præsenteres resultaterne af DTU Miljø's arbejde, der har øget forståelsen af metoden og som fremover vil lette tolkningen af resultaterne. Artiklen afsluttes med præsentation af metodeforbedringerne på en konkret forureningsag (Naverland 26) samt en perspektivering i relation til karakterisering af forurening i kalkmagasiner.

FACT FLUTE metoden præsenteres i boks 1.

Metode optimering

Formålet med det videre arbejde med FACT FLUTE har været at opnå en mere kvantitativ vurdering af resultaterne fra FACT. Der er derfor foretaget supplerende laboratorieundersøgelser af FACT under mættede forhold mht. sorption/optagelse af chlorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter i vandig opløsning samt som DNAPL over tid. Derudover er stoffernes indbyrdes konkurrence ved eksponering af FACT undersøgt (Sørensen og Broholm, 2014). Endelig undersøges betydningen af diffusion i porevand i matrix og sprækker samt vandstrømning i sprækker i kalkaflejringer for optagelsen af stofferne på FACT ved modelsimuleringer (Mosthaf et al., 2014).

Udvalgte resultater af laboratorieforsøg og modellering præsenteres i dette indlæg. Rapporter er tilgængelige på www.sara.env.dtu.dk.

BOKS 1. FLUTE Activated Carbon Technology (FACT)

FACT er en ny og innovativ feltmetode til screening for forureningskomponenter i jord- og grundvandssystemet. En NAPL FACT FLUTE består af: en fleksibel og vandtæt membran, en permeabel hydrophob membran med farvestriber (NAPL FLUTE) påsyet en filtstribe lavet af aktiv-kul (FACT) og en diffusionstæt alufolie, fotos (a-c).



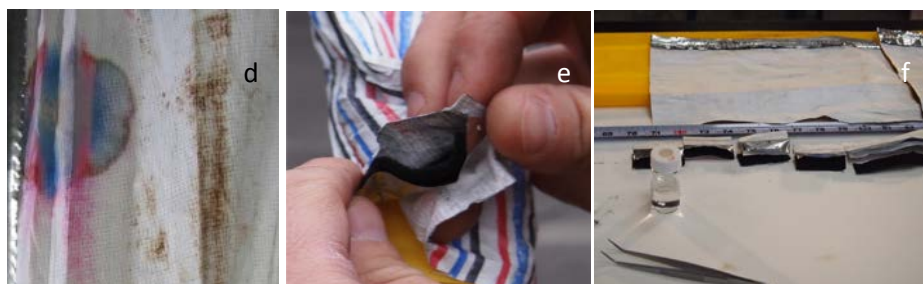
Formål

En NAPL FACT FLUTE omfatter to undersøgelsesmetoder:

1. Direkte påvisning af fri fase på den sribede membran (NAPL FLUTE)
2. Screening af forureningsniveau nær borehullet, idet forurening sorberes på aktiv-kul filtstripen (FACT).

Metoden har været anvendt i et samarbejdsprojekt mellem DTU og Region Hovedstaden til bestemmelse af DNAPL af chlorerede opløsningsmidler i henholdsvis moræneler og kalk, jf. Kern-Jespersen og Broholm (Jordforurening.info 1, 2013 s. 11). Metoden virker især lovende til forureningsundersøgelser af kalk.

Installering og eksponering af FACT



FACT FLUTE installeres i en boring, således at den sribede membran med aktiv-kul filtstripen (e) vender ud mod borevæggen. Tilførsel af vand i den vandtætte (inderste) membran presser NAPL FACT FLUTEN ud mod borevæggen. Ved kontakt med NAPL/fri fase opløses farvestriberne og der dannes farve-plamager på NAPL FLUTEN (d). Opløst stof fra et nærområde af borevæggen diffunderer til og sorberes på aktiv-kul filtstripen.

Efter et tidsrum (helst 2 uger) tages FACT FLUTE op af boringen. Herefter inspiceres den sribede membran for plamager, der viser i hvilke dybder, der har været fri fase i direkte kontakt med borehullet. Aktiv-kul filten klippes i mindre stykker og analyseres for indhold af forureningsstoffer(f).

Analyse af FACT FLUTen

Aktiv-kul filten klippes i passende længder (fx 2-30 cm, diskretisering kan vælges på basis af PID-målinger gennemført henover filten) som overføres til glas indeholdende vand og tillukkes. Forureningskomponenter ekstraheres med pentan ved omrystning i ca. 24 timer, hvorefter ekstraktet analyseres fx ved GC-MS analyse.

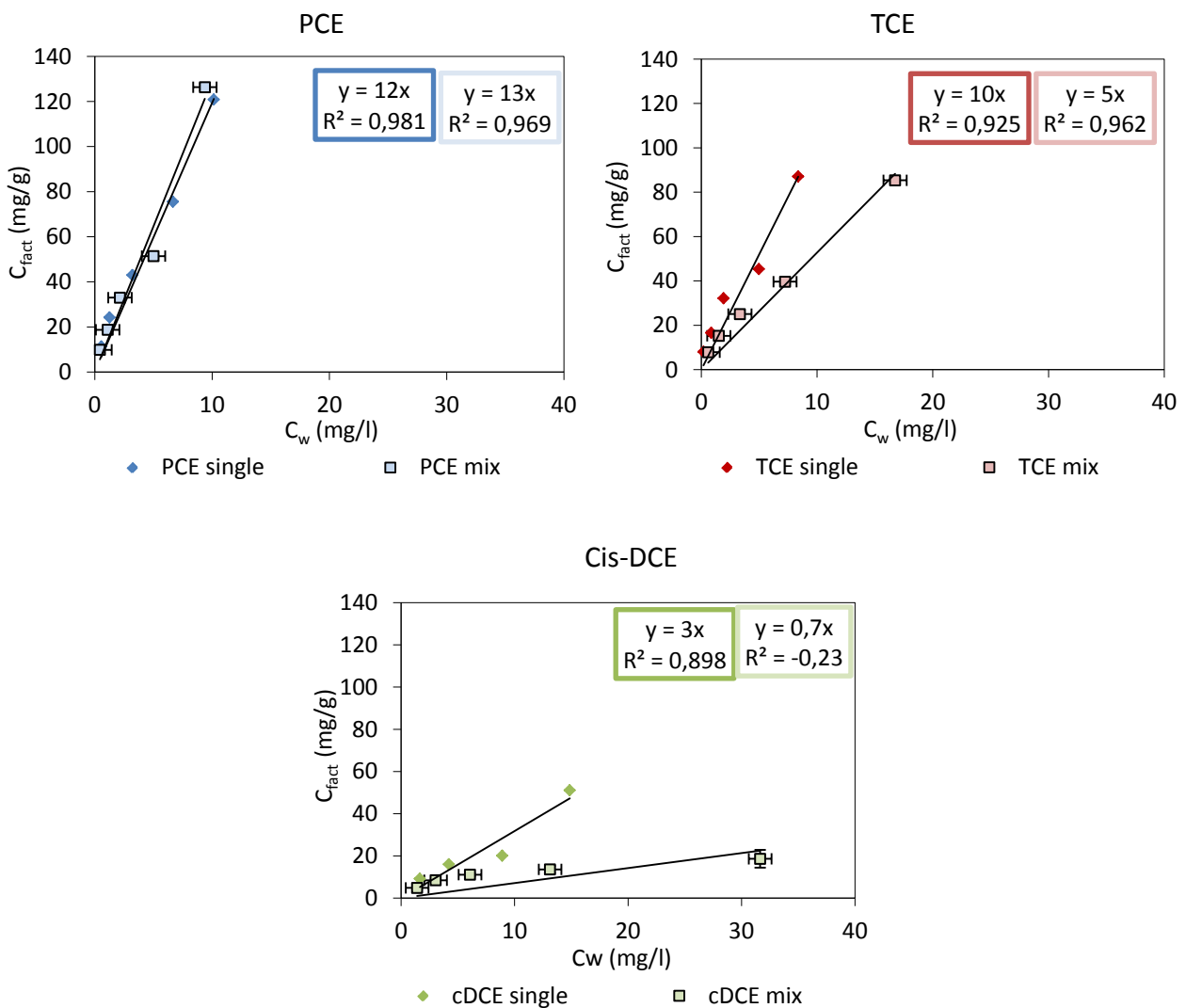
Data og databehandling

Resultaterne fås som mængde forureningsstof pr volumenenhed ekstrakt (fx mg/L) og kan omregnes til mg/g aktiv-kul filt. Dette resultat er ikke direkte udtryk for mængde af forurening i moræneler eller kalk, da det afhænger af diffusion og eksponeringstid, samt af om diffusion sker under mættede eller umættede forhold. Metoden er derfor en screeningsmetode på linie med metoder som PID og MIP. DTU har udviklet en model for omregning af FACT koncentration til porevandskoncentration for kalkmagasiner for at lette forståelsen af resultaterne (se hovedtekst).

Sorption/optagelse på FACT

For at kunne sammenholde forureningskoncentrationer målt på FACT (mg/g aktiv kul-filt) med vandige koncentrationer i et kalkmagasin er det naturligvis nødvendigt at kende sorptionskoefficienten for de relevante stoffer.

Som følge af meget høj sorption af chlorerede opløsningsmidler på FACT kræves et højt forhold mellem forureningsstof i opløsning og FACT for at sikre et repræsentativt koncentrationsniveau i opløsningen ved ligevægt. Det er ved sorptionsforsøg med varierende opløsning:FACT forhold bestemt til 300 mL opløsning til 1,5 cm x 1,5 cm FACT for PCE (forventet højeste sorption). Ligevægt blev opnået efter godt 150 timer, hvor ca. 85% af initialkoncentrationen på 8 mg/L PCE var sorberet. Test med FACT eksponeret gennem NAPL FLUTE membran (farvestribede) viste ingen effekt heraf sammenholdt med direkte eksponering af FACT. Sorptionsisotermer for PCE, TCE og cDCE som enkeltstoffer såvel som i blanding er illustreret i figur 1.



Figur 1: Sorption af PCE, TCE og cDCE på FACT (C_{fact}) ved enkeltstof eksponering hhv. eksponering for blanding af stofferne i vandig opløsning (C_w) (Sørensen og Broholm, 2014). For

data for blanding er gennemsnit og standardafvigelse ved forsøg i triplikat angivet, mens data for enkeltstof forsøg alene er givet som gennemsnit, da de er udført i duplikat. I regressionsligningerne svarer x til C_w og y til C_{fact} .

Ligevægtskoncentrationer fremgår af figuren. Den initiale koncentration af hvert stof var den samme i opløsning med blanding som opløsning med enkelt stof. Initial sammensætningen af stoffer i blandingen var den samme for alle koncentrationsniveauer (fortyndingsrække).

K_d værdier er bestemt ved lineær regression (figur 1) til 12000 L/kg for PCE, 10000 L/kg for TCE og 3000 L/kg for cDCE for enkeltstofferne. Ved eksponering til blanding ses en tilsvarende værdi for PCE (13000 L/kg), mens der observeres lavere værdier for TCE 5000 L/kg og cDCE 700 L/kg.

Der blev observeret en rimelig god linearitet for enkeltstof forsøgene for koncentrationsintervaller på 2-10 til 30 mg/L for PCE, TCE hhv. cDCE, hvorfor der i model (se næste afsnit) er antaget linearitet. Der observeres en tydelig kompetitiv effekt på sorptionen af TCE og specielt cDCE, som har lavere hydrophobicitet (K_{ow}), ved blandingsforurening med PCE i høj koncentration. Dette er også kendt fra aktiv kulfiltre til vandbehandling. Denne effekt synes væsentligt lavere ved lavere PCE koncentration (punkter nær sammenfaldende). Ved andre blandingsforhold kan effekten være anderledes.

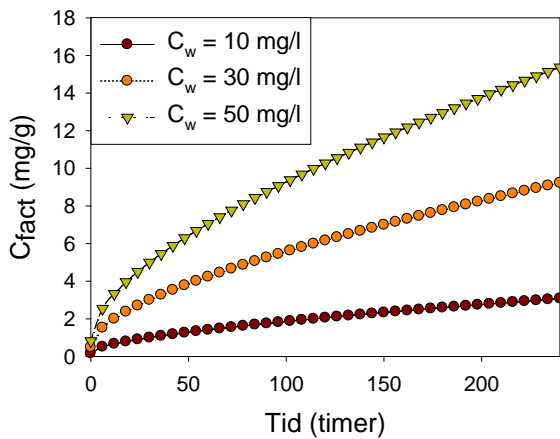
Da der næppe er reel linearitet over væsentligt bredere koncentrationsintervaller for stofferne, vil sorptionskoefficienten for de enkelte stoffer formentlig være lidt højere ved lave koncentrationer, om end regressionslinien for det høje koncentrationsniveau er tvunget gennem 0,0. Sammenholdt med kompetitiv effekt og effekt af diffusion i kalkmatrix for optag på FACT er det formentlig af ringe betydning.

Ved eksponering til PCE DNAPL under vandmættede forhold hhv. uden tilstedeværelse af vand blev der konstateret optag på FACT, som svarede til ca. 1/20 hhv. 2½ gange det forventede optag ved ligevægt med en mættet PCE opløsning ved den målte K_d . Førstnævnte tyder således på, at der er en maksimal kapacitet for sorption på FACT, mens sidstnævnte svarer til, at en betydelig del af porøsiteten blev fyldt med DNAPL.

Effekt af diffusion og advektion i sprække-matrixsystem for optagelse på FACT

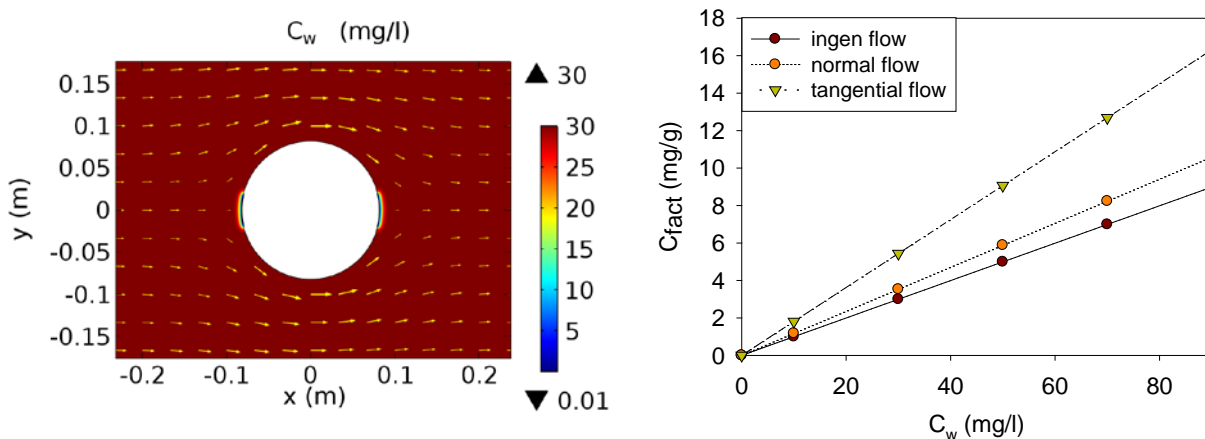
Optagelsen på FACT over tid i kalkmagasin, hvor optagelsen typisk er begrænset af diffusion eller meget lille advektion i matrix, er undersøgt ved modellering. Større advektiv strømning i en sprække vil føre til øget lokal optagelse af stof på FACT ved sprækken. Der vil naturligvis ske en vis udligning vertikalt i koncentrationer i FACT (intern diffusion), men denne hæmmes af den meget store tilbageholdelse ved sorption på FACT. Hvor NAPL og dermed meget høje opløste koncentrationer er tilstede i en sprække, forventes det således at kunne ses ved en diskret zone med forhøjet koncentration på FACT.

Hvor optagelse på FACT er begrænset af diffusion i matrix vil det tage meget lang tid at opnå ligevægt mellem vandige koncentrationer i matrix og koncentration på FACT, illustreret i figur 2.



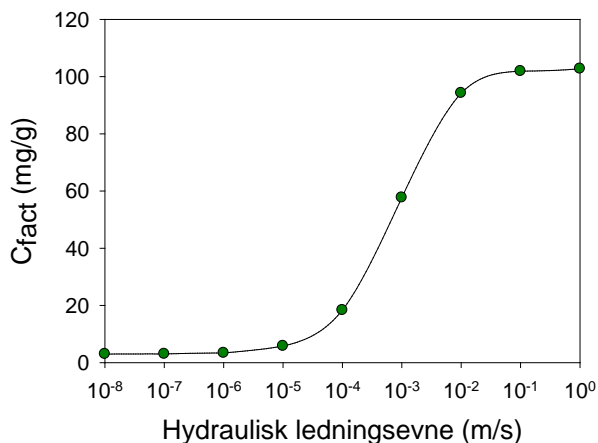
Figur 2. Simuleret koncentrationsudvikling for FACT over tid (eksponeringstid) ved optag fra kalkmatrix begrænset af matrixdiffusion for forskellige porevandskoncentrationer af PCE.

Koncentrationen på FACT må således forventes at være væsentligt lavere end ligevægtskoncentrationen for matrix-/porevandskoncentration, når prøvetagning udføres. Optagelsen på FACT er afhængigt af placering af FACT i forhold til strømningens retning, idet aktiv kul-filtet kun dækker en mindre del af borevæggen, jf. figur 3, der skitserer et borehul set ovenfra. Derudover er optagelsen på FACT afhængig af kalk matrix parametre som porøsitet og specielt hydraulisk ledningsevne, illustreret i figur 4.



Figur 3. Simuleret betydning af placeringen af FACT i forhold til flowretning for optagelsen af PCE på FACT. På figur til venstre er placering af FACT vist normal i forhold til flow (pile), dvs. på opstrøms og nedstrøms side af boring, hvor en påvirkning af porevandskoncentrationen forårsaget af optagelsen på FACT ses. Tangential flow svarer til placering i 90° vinkel fra normal (hvor flowpile længst og vandrette), og ingen flow svarer til en situation hvor tilførsel alene sker ved

diffusion. Resultater for normal såvel som tangentialt flow afhænger af hydraulisk ledningsevne og porøsitet af kalken.



Figur 4. Simuleret betydning af hydraulisk ledningsevne af kalkmatrix (eller sprække) for PCE optag på FACT. Ved de laveste hydrauliske ledningsevner er optaget styret af matrixdiffusion i kalken, ved de højeste er optaget begrænset af diffusion i FACT, hvor den høje sorption bevirker en stærk retardation. Begrænsningen ved diffusion i FACT afhænger af eksponeringstiden, som her er 42 timer, og forsvinder ved uendelig eksponeringstid.

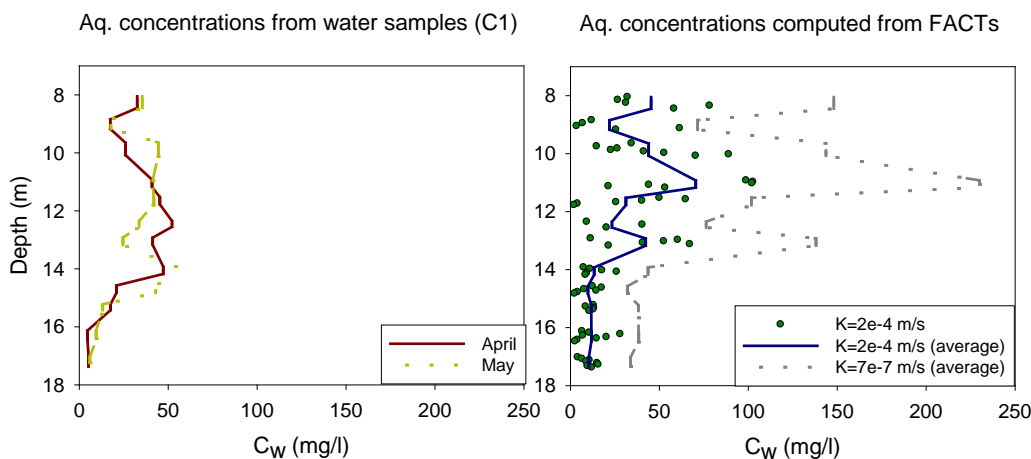
Hvor der optræder en åben sprække i kalken, vil sprække-aperturen have betydning for optagelsen på FACT, idet flowet er højere i sprækken.

Dette vanskeliggør naturligvis anvendelsen af FACT som semi-kvantitativ metode. Derfor er der udviklet en regnearksmodel til omregning af FACT koncentration til porevandskoncentration i kalk under forskellige forhold (Mosthaf et al., 2014b). Regnearksmodellen indeholder omregningsfaktorer baseret på data fra en lang række simuleringer foretaget med ovennævnte model og giver mulighed for at vælge et standardscenarie og/eller udskifte udvalgte parametre. Således at eksempelvis effekten af variation i hydraulisk ledningsevne over dybden i magasinet, hvor FACT er eksponeret, for estimeringen af porevandskoncentrationen kan vurderes.

Sammenligning af FACT data med Water-FLUTE multilevel data

I dette afsnit præsenteres FACT data, der er omregnet ved hjælp af modellen (Mosthaf et al, 2014) til porevandskoncentrationer. FACT data stammer fra en konkret forureningssag (Naverland 26) og resultaterne sammenlignes med vandprøver udtaget fra korte niveauspecifikke filtre ved hjælp af Water FLUTE multilevelsamplere. Denne metode er præsenteret i VJ Info 2013-2 og hele forureningsundersøgelsen er rapporteret i Janniche et al. 2013.

I Figur 5 er PCE FACT data omregnet til porevandskoncentrationer ved hjælp af modellen sammenlignet med data for vandprøver udtaget fra Water FLUTE multilevelsamplere.



Figur 5. Porevandskoncentrationer af PCE beregnet fra PCE FACT-koncentrationer ved hjælp af model (punkter) for en hydraulisk ledningsevne af matrix på $2 \cdot 10^{-4}$ m/s (højre) sammenholdt med PCE koncentrationer målt i grundvand fra Water FLUTE multilevelsamplers (venstre) under og 3 uger efter stop af afværgepumpning i nærliggende boring. Kurverne på højre figur viser gennemsnit af punkter (porevandskoncentrationer beregnet med model fra målte FACT koncentrationer) over dybdeintervaller, som svarer til multilevel filtre, for samme hydrauliske ledningsevne ($2 \cdot 10^{-4}$ m/s, flow-påvirket optagelse, blå) samt for en lavere hydraulisk ledningsevne ($7 \cdot 10^{-7}$ m/s, diffusionsdomineret, grøn). Data fra Janniche et al. (2013) og modelberegninger fra Mosthaf et al. (2014).

Koncentrationerne målt i vandprøver udtaget med Water-FLUTE multilevelsamplers forventes fortrinsvis at afspejle koncentrationer i sprækker (domineret af de hydraulisk mest aktive), mens koncentrationer målt på FACT forventes i højere grad at afspejle porevandskoncentrationer i kalk matrix. Koncentrationerne baseret på FACT resultater viser således højere porevandskoncentrationer end de målte grundvandskoncentrationer fra multilevel filtre. Hvilket er i overensstemmelse med forventningen om, at vandprøver udtaget fra filtre primært repræsenterer hydraulisk aktive sprækker. Dette stemmer godt overens med, at der i to andre kalkboringer på Naverland 26 blev observeret betydelig rebound (koncentrationstilbageslag) ved stop af afværgepumpning, som udtryk for massiv tilbagediffusion fra matrix.

Af figur 5 ses, at koncentrationerne for det diffusions-dominerede tilfælde i flere dybder overskrider PCEs vandopløselighed (og/eller effektive opløselighed i det blandede PCE og TCE forurenede grundvand). Porevandskoncentrationen kan naturligvis ikke overskride den effektive opløselighed, hvorfor dette kan være indikation på tilstedeværelse af PCE NAPL. Men nogen flow i kalkmatrix kan også være en forklaring. De konsistent høje koncentrationer i kalkboringen (med og uden aktiv afværgepumpning) peger også i retning af tilstedeværelse af DNAPL, hvilket stemmer fint overens med lokalitetens historik og det faktum, at afværgeanlægget årligt fjerner store mængder af klorerede opløsningsmidler fra kalken.

Med FACT er opnået en meget høj grad af diskretisering, som afspejler den meget heterogene fordeling af koncentrationer over dybden i kalkmagasinet.

Perspektivering

FACT giver en unik mulighed for at opnå diskretiseret viden om forureningsfordeling i kalkmagasiner. Med den nye viden om sorption og det nye modelværktøj kan koncentrationer på FACT omsættes til koncentrationer i porevand i kalkmatrix under forskellige akviferforhold. I det aktuelle tilfælde er de beregnede gennemsnitlige koncentrationer i porevand højere end målte grundvandskoncentrationer, hvilket er i overensstemmelse med forventningerne. Nærmere vurderinger af forureningen på den specifikke lokalitet vil foretages ved sammenholdning med kernedata og transmissivitetsprofil data. Det vurderes, at den nye viden har hævet FACT til et semi-kvantitativt værktøj for undersøgelser i kalkmagasiner.

Referencer

Janniche, G.S., Fjordbøge, A.S., Broholm, M.M., 2013. DNAPL i moræner og kalk. Vurdering af undersøgelsesmetoder og konceptuel modeludvikling. Naverland 26AB, Albertslund. DTU Miljø og Region Hovedstaden. www.sara.env.dtu.dk

Janniche, G.S., Kerrn-Jespersen, H., Christensen, A.G., Grosen, B., Broholm, M.M., 2013b. Anvendelse af Water FLUTE multilevel vandprøvetagning til DNAPL karakterisering. VJ Info 2013-2, 4-8.

Kerrn-Jespersen, H., og Broholm, M.M., 2013. DNAPL - et samarbejdsprojekt mellem DTU Miljø og Region Hovedstaden. VJ Info 2013-1, 11-13.

Mosthaf, K., Broholm, M.M., Binning, P.J., 2014. The FACT-FLUTE technology. A modeling tool for interpreting field data. DTU Miljø og Region Hovedstaden. www.sara.env.dtu.dk.

Mosthaf et al. 2014. Regnearksmodel for FACT FLUTE. DTU Miljø og Region Hovedstaden. www.sara.env.dtu.dk.

Sørensen, M.B., Broholm, M.M., 2014. Sorption af chlorerede opløsningsmidler på FACT. DTU Miljø og Region Hovedstaden. www.sara.env.dtu.dk.