

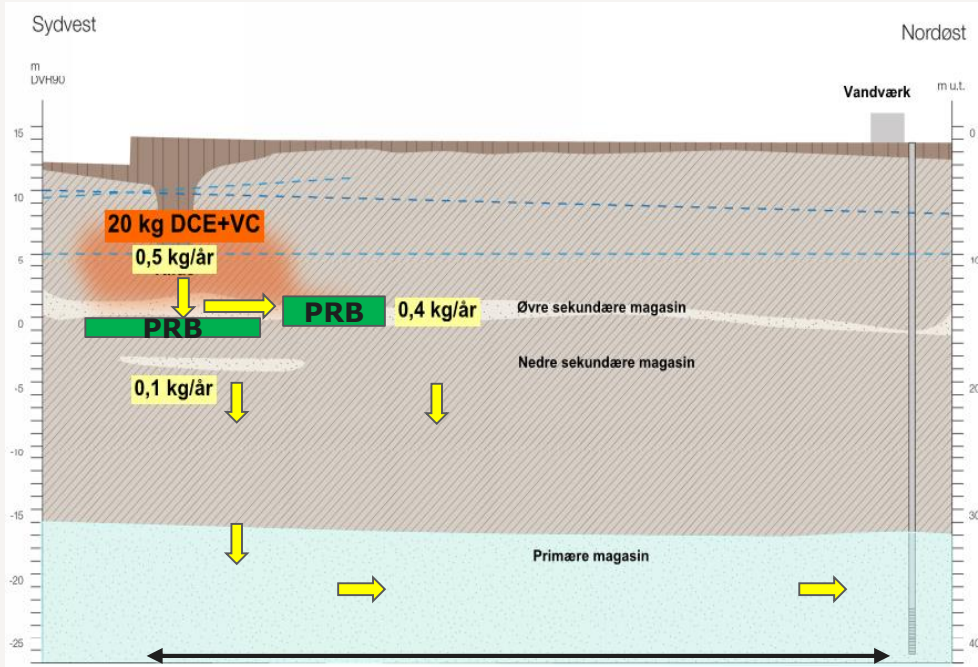
# Reaktiv væg med mikro-ZVI - erfaring med etablering og 3 års monitoring

Torben Højbjerg Jørgensen [tjr@cowi.dk](mailto:tjr@cowi.dk) and Lars Nissen (COWI A/S)

Andrzej Przepiora and Neal Durant (Geosyntec Consultants)

Ole Mikkelsen (Southern Region of Denmark)

# Case - Rugårdsvej i Odense



2

28-11-2018  
ATV MØDE OM GRUNDVANDSFANER

450 m

- > Kilde med cDCE og VC forurening
- > Spredes til det primære magasin og udgør en risiko mod ressource og indvinding
- > Kildeoprensning er ikke cost effektivt - diffus kilde over stort område
- > Region Syddanmark har valgt **afværgelse med mZVI som en afskæringsløsning** – forventet mest cost-effektive løsning

## Særlige udfordringer:

- > Høje indhold af Vinylklorid og cDCE
- > Både horisontal og vertikal spredning

COWI

# Baseline



# VOCs i sekundære magasin

Sum TCE, DCE, VC  
( $\mu\text{g/L}$ )

- >:10.000**
- >:1.000**
- >:100**
- >:10**

VOCs	Max - $\mu\text{g/L}$
TCE	<1
cDCE	12,900
VC	13,000
Ethene	2,800
Ethane	500

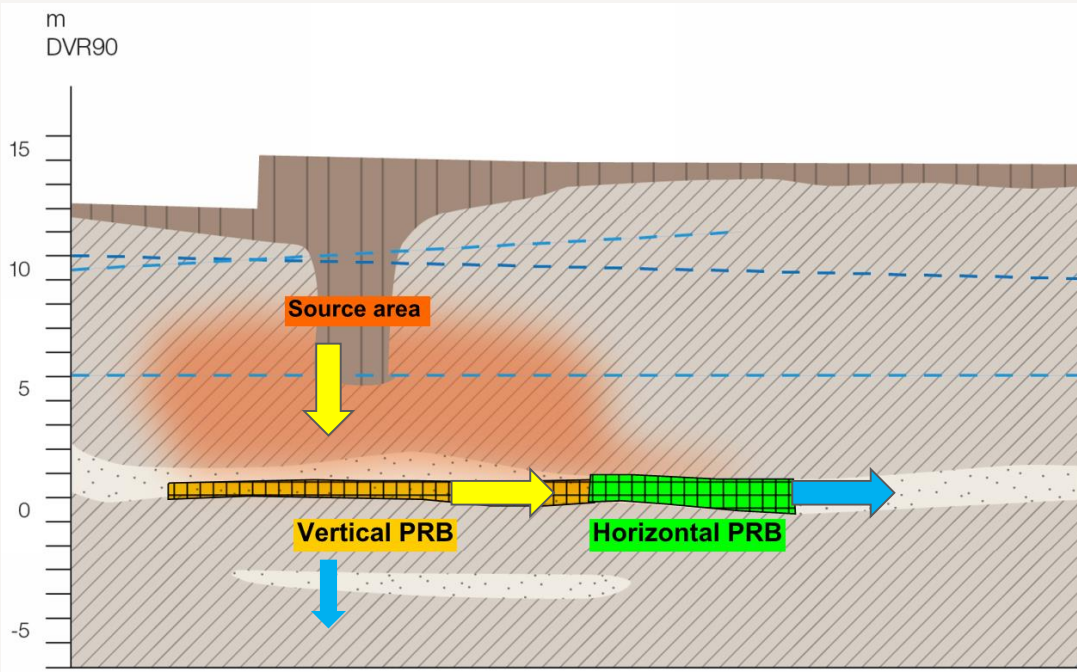


# Uorganisk kemi

Inorganics	mg/L
pH	6.9 – 7.9
<b>Nitrat</b>	<0,3
Iron	1-10
Sulfat	20-100
Methan	1-20
Calcium	100-400
Magnesium	20-40
<b>Bicarbonate</b>	400-800



# Princip for etablering af PRB

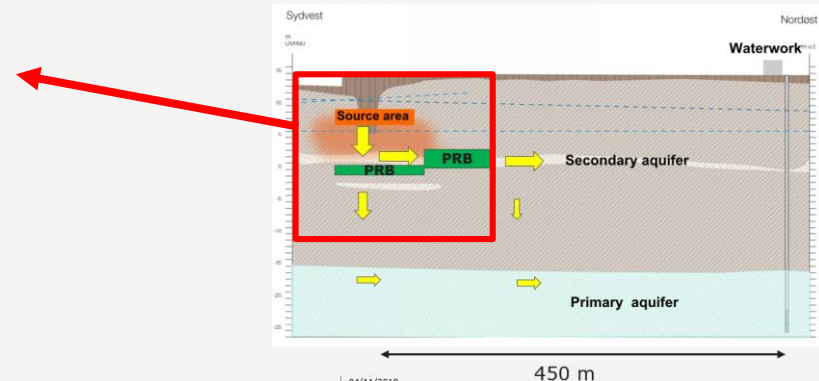


6

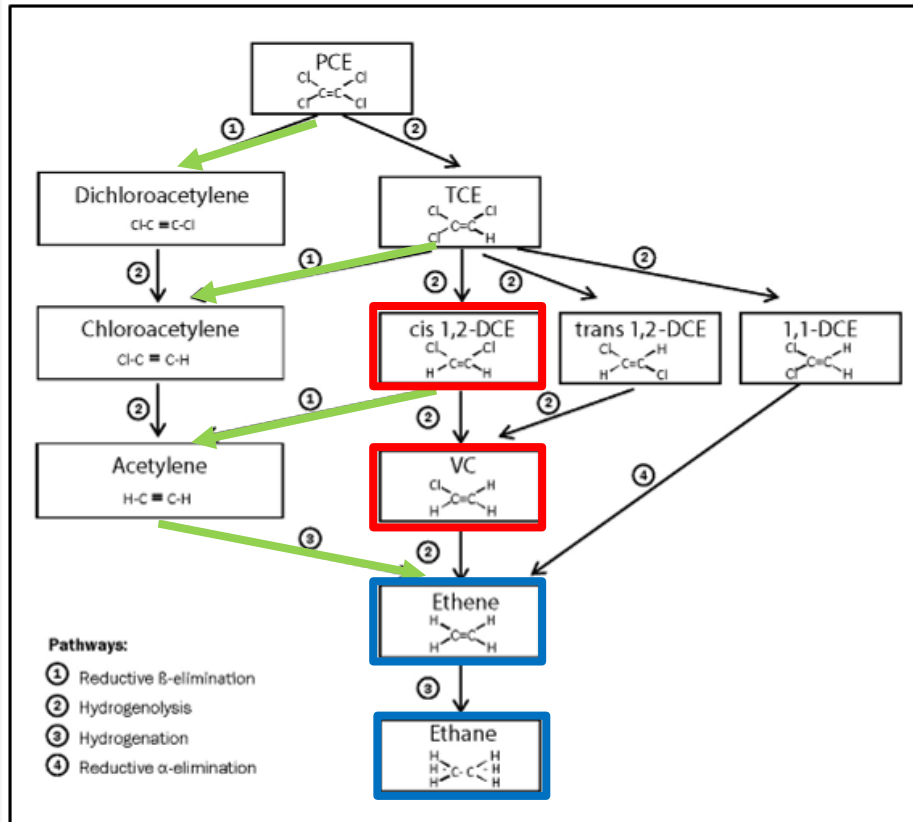
28-11-2018  
ATV MØDE OM GRUNDVANDSFANER

## PRB etablering:

- Horizontal barriere (7.5 m tyk)
- Vertikal barriere (1.2 m tyk)
- Dybde interval  $\sim 12-14$  m u.t. (sekundære magasin, sand)
- mZVI er tilsat ved Direct Push Injektion



# Nedbrydningsveje med ZVI



- Abiotisk reduktion
- β-elimination er den dominerende nedbrydningsvej (>90%), Generering af nedbrydningsprodukter er derfor lille

**Chlorinated Ethene Degradation  
Pathways with mZVI**  
Rugardzvej 234, Odense, Denmark

COWI

# Kommercielle ZVI typer til afværg

Scale	Size Range	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Cost (US\$/kg) *	Vendors
Millimeter	0.1mm - 2mm	1 - 2	\$0.9 - \$1.3	Connelly, Peerless, RioTinto, GMA, Gotthard Maier
Micrometer	20μm - 200μm 1μm - 20μm	3 - 5	\$1.3 - \$2.2 \$11 - \$22	Hepure, RioTinto, Hoganas ISP, BASF
Nanometer	20nm - 200nm	1 - 58	\$44 - \$165	OnMaterials, Nano Iron s.r.o., Crane Company

SSA –specific surface area; \*Unit costs obtained in 2015



Granuleret - Millimeter



Micrometer



nano (Colloidal)



# Design betragtninger af PRB

## Tykkelse af PRB (W)

Afhænger af:

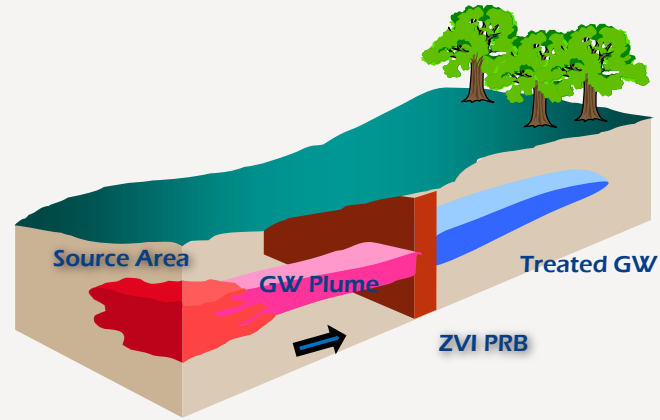
- krav til opholdstid (RT)
- grundvandshastighed ( $V_{PRB}$ )

$$W = (V_{PRB}) \times (RT)$$

## Skal være robust overfor:

- Faldende reaktivitet over tid
- Faldende permeabilitet over tid

## Kræver en vis overdimensionering



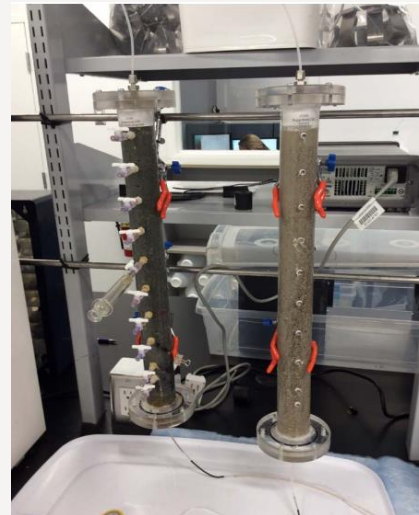
# Laboratorieforsøg 2015/16 (SIREM, Canada)

## Resultater af laboratorieforsøg

- > Ferox-Flow er valgt da den er den mest egnede jerntype til nedbrydning af DCE og VC
- > Design "Half lifes":
  - > cDCE = 20 timer
  - > VC = 25 timer (konservativt)
- > Anbefalet 1.5% ZVI (%vv) til jorden

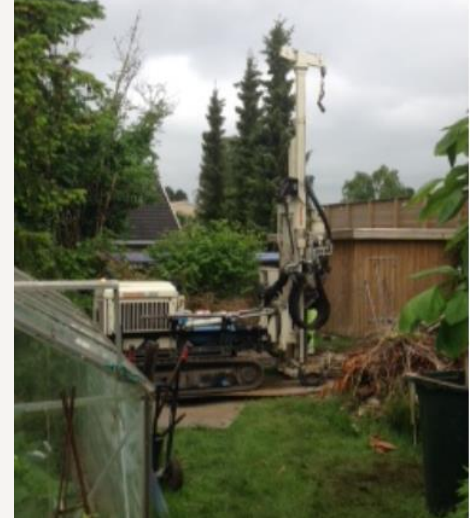
## 4 jerntyper undersøgt:

- Ferox-Flow™ (Hepure, USA)
- FeH4 (Högnäs, Sweden)
- Atomet 86 (Rio Tinto, Quebec, Canada)
- EHC® [mZVI-carbon combination], (Peroxychem, USA)



# Pilottest 2016 - resultater

- > Geoprobe Injektion Sonde viste sig egnet
- > Kerneprøver viste god fordeling af ZVI
- > Injektionsradius > 1,5 m (op til 5 m)
- > Injektionstryk på 1-8 bar

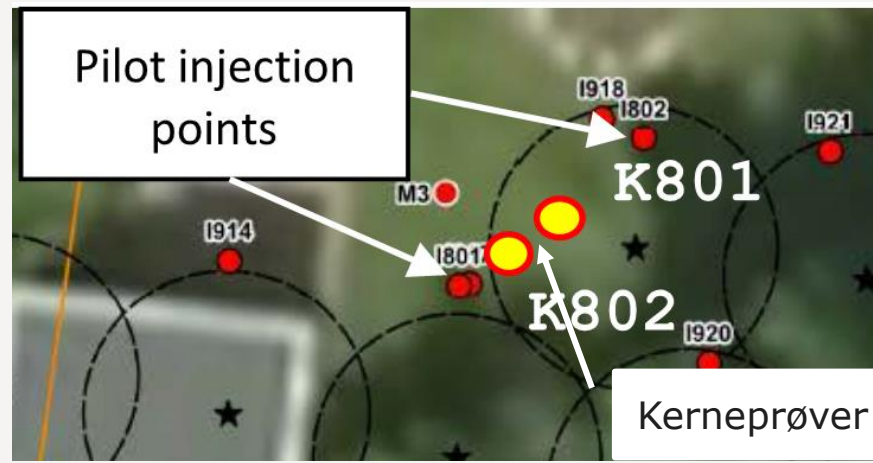


## Geoprobe® 2.25 in. Injection Probe

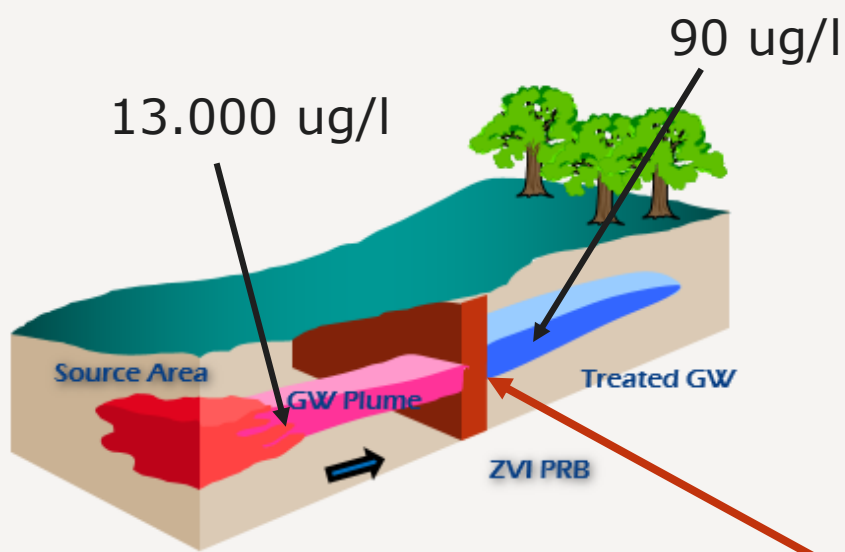
### Accurate Injection Materials Placement

• The Geoprobe® 2.25 in. Injection Probe allows for "Top Down" or "Bottom Up" injection methods. Use with the Geoprobe 2.25 Injection Pull Cap (P/N 37275).

• The four horizontal injection ports provide 360 degrees influence of remediation materials.



Beregning af "vægtykkelse" – VC er den kritiske komponent



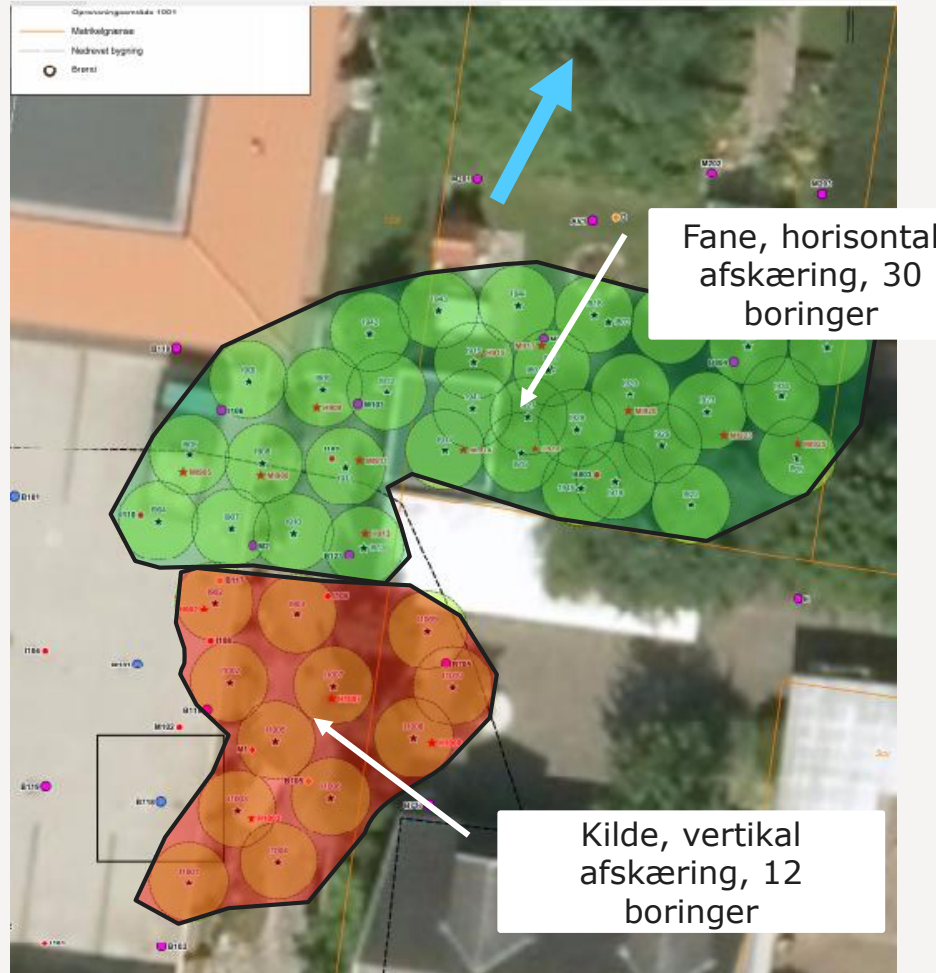
Komponent	Max. concentration	Kriterie, oprensning	Halveringstid	Opholdstid i barriere	Grundvands-hastighed	Tykkelse af barriere*
	(ug/L)	(µg/L)	timer	dage	m/dag	m
<b>VC</b>	<b>13.000</b>	<b>90</b>	<b>25</b>	<b>7,5</b>	<b>0,24</b>	<b>1,8 m</b> <b>7,2 m</b>

\*: Sikkerhedsfaktor = 4

99 % reduktion

# Fuldskala - Etablering

- › Indsatsområde (25 m \* 8 m)
- › Influenradius (ROI) = 1,5 m
- › 42 injektionsboringer
  - › I hver punkt tilsættes ZVI i 5 dybder med 0,3 ms afstand = samlet 210 injektionspunkter
- › Slurry: 300 g ZVI/l og 6 g guar/l =
  - › 12.000 kg ZVI
  - › 240 kg Guar
- › Tilsat bakteriekultur KB1 -



# Bioaugmentation – hvorfor?

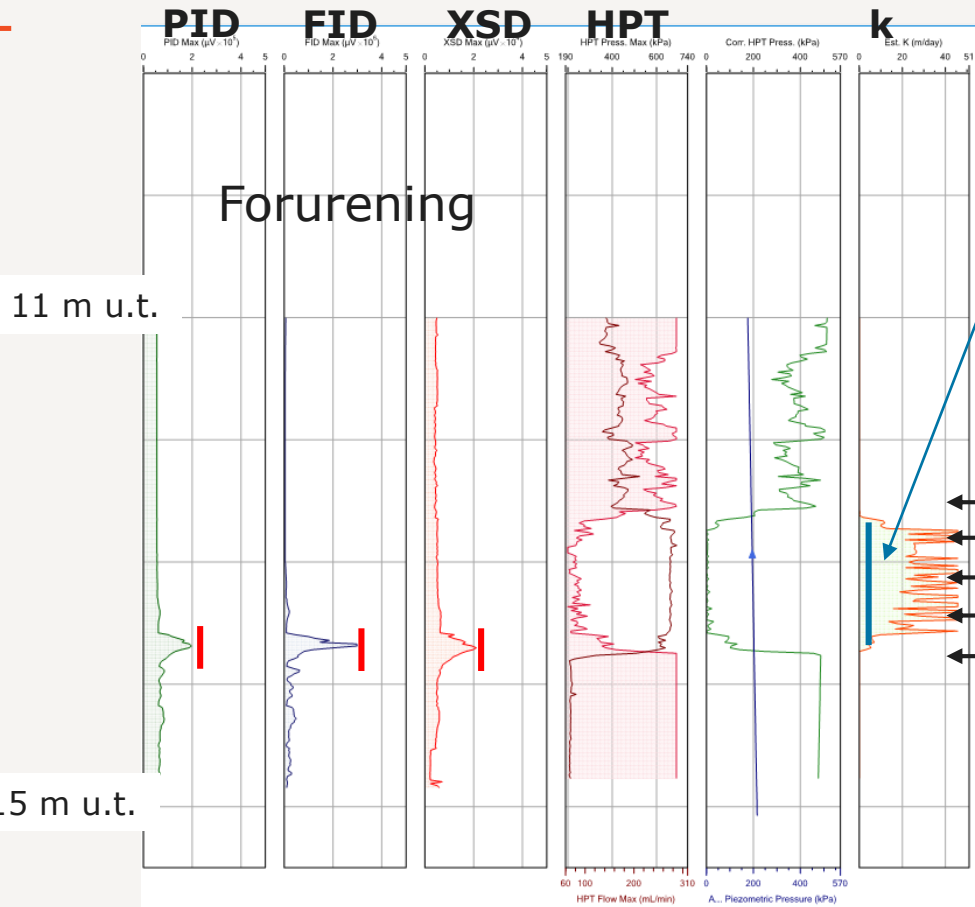
- > Guar – det primære formål er at fungere som transportmiddel for mZVI under injektionen, men Guar fungerer også som kulstofkilde (donor) for biologisk deklorering (SRD)
- > Guar kan midlertidig reducere reaktiviteten af mZVI
- > Risiko for dannelse af VC ved biologisk nedbrydning
- > KB1 kultur (60 L total) er tilsat i PRB for at:
  - > Accelerere nedbrydning af guar
  - > Forhindre **potentielt** akkumulering af VC





# Fastlæggelse af injektionsinterval - MiHPT og HPT sonderinger

## Eksempel MiHPT



11 m u.t.

15 m u.t.

**Permeable aflejringer, ca. 12,6-13,6 m u.t.**

Injektion for hver 0,3 m

Udført af NIRAS

# Sonic og Geoprobe injektionssonder



# mZVI og Guar



mZVI



Guar mixing



## Fuldskala: Blandeudstyr

Slurry: 300 g ZVI/l og 6 g guar/l =  
ialt tilsat 12.000 kg ZVI



# Moniteringsprogram

Grundvandsprøver:

- > Opstrøms/sidestrøms ●
- > Injektionsområde ●
- > Område hvor kriterier skal overholdes ●
- > Nedstrøms ●
- > Dybere magasin ●

**Frekvens:** Baseline, 3, 6 og herefter hver 6 måned

---

## ANALYSE PROGRAM

---

cVOCs

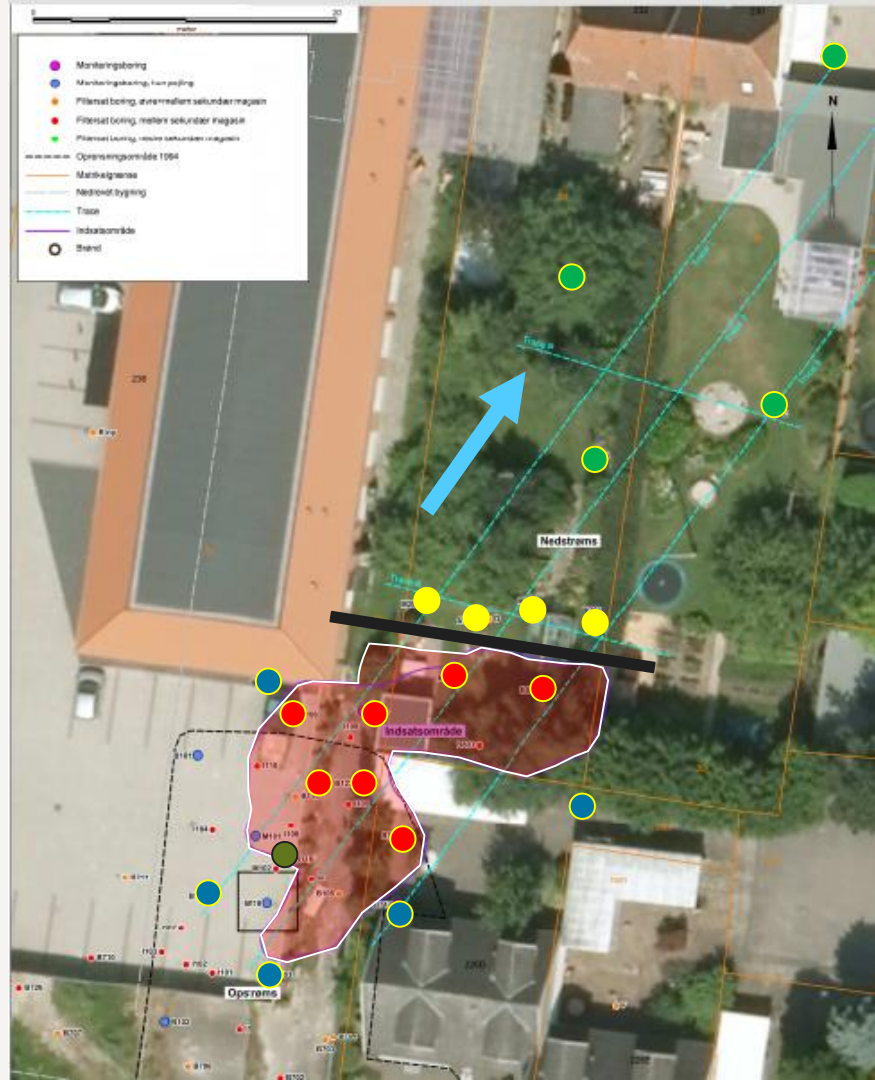
Ethen, ethan, methan

Uorganiske + redox, pH

Felt målinger: pH, ledningsevne, Redox, temperatur

Pejlinger

---





# Potentialeforhold – ingen ændringer ift. baseline

**April 2017**



**Okt. 2017**



**Okt. 2018**



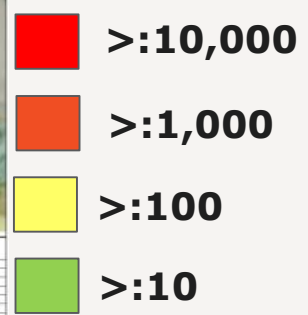


# Baseline

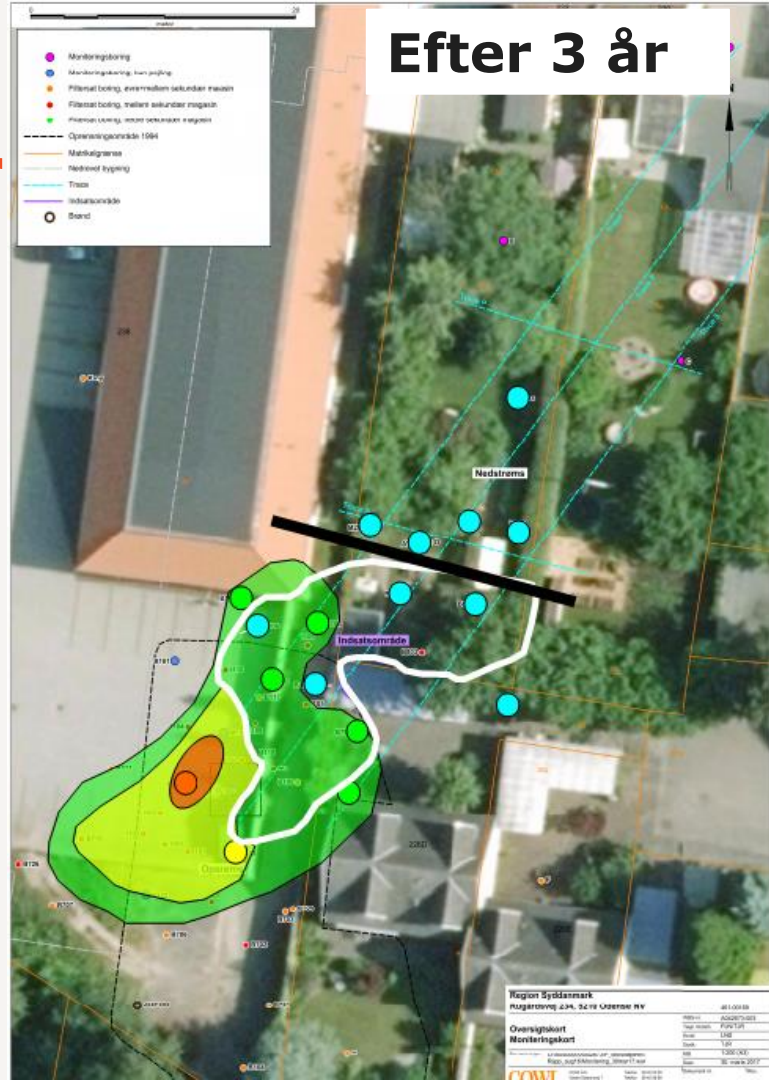


# VOC Resultater

Σ TCE, DCE, VC (µg/L)



# Efter 3 år







# Baseline



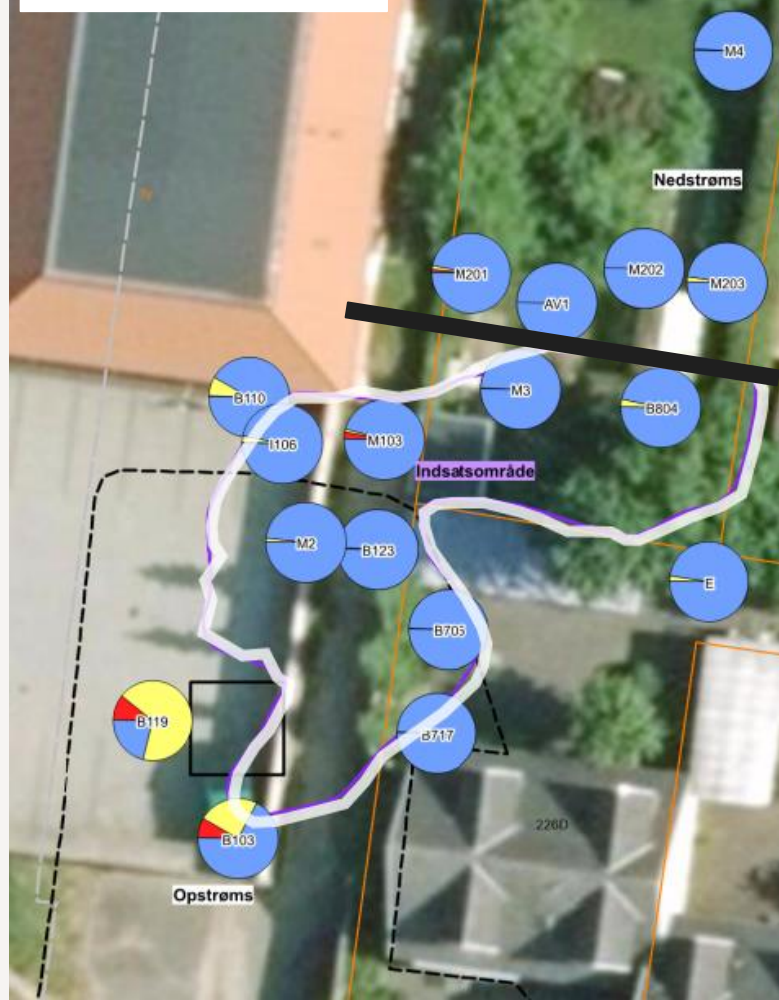
# VOC Resultater

Ethen/ethan op  
Til 10,000 ( $\mu\text{g/L}$ )

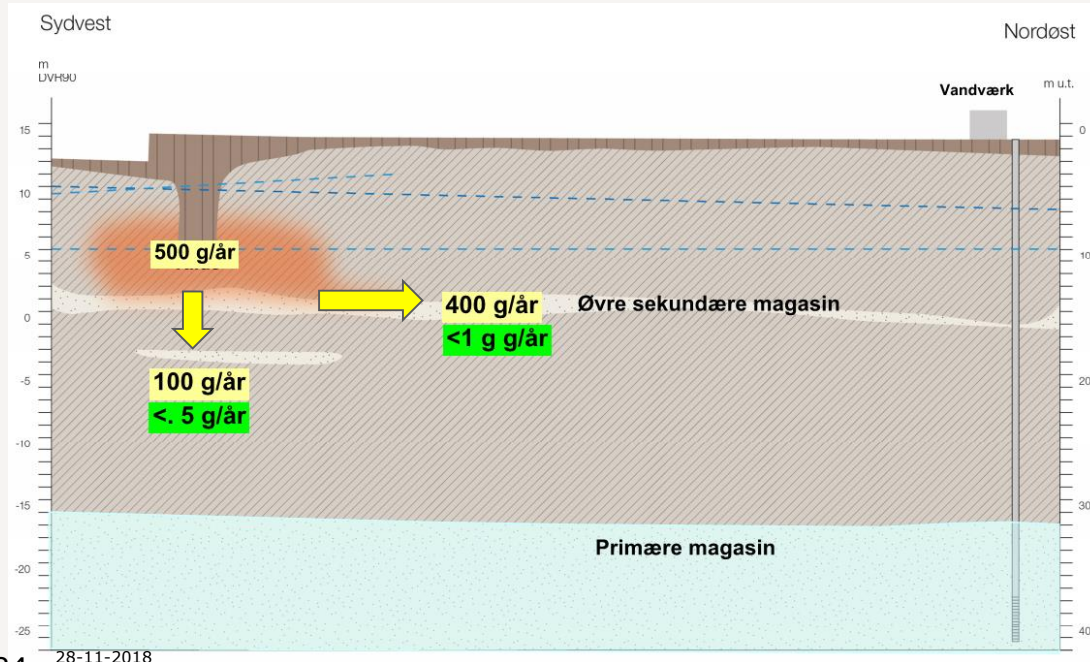
( $\mu\text{g/L}$ )

- cDCE
- Vinylklorid
- Ethen+ethan

# Efter 3 år



# Stor fluxreduktion efter 3 års drift – stadig faldende



# Konklusion

- > Gode resultater af nedbrydning – **afskæringskriterie** blev nået efter 1 år
- > Sandsynligvis både **biotisk og abiotiske** nedbrydning
- > Vigtig med forudgående **laboratorieforsøg og pilottest**
- > Vigtigt med en god **forurenings- og hydrogeologisk** model hvor den **hydrauliske ledningsevne** er en nøgle design parameter
- > **MiHPT/HPT** er et godt redskab til fastsættelse af vertikal indsatsområde

## Usikkerheder:

- > Varighed af mZVI : 5 – 10 år
- > Evt. tab af reaktivitet og porøsitet med tiden
- > Nødvendigt at tilsætte **bakteriekultur** ??

# Tak for opmærksomheden

Rolle	Firma	Person
Bygherre	Region Syddanmark	Ole Mikkelsen
Hovedrådgiver	COWI A/S	Lars Nissen, Bjarke Neiegaard Hoffmark, Torben Højbjerg Jørgensen
Underrådgiver	Geosyntec Consultants	Andrzej Przepiora, Neal D. Durant
Laboratorieforsøg	Sirem, Canada	
Entreprenør, pilotforsøg	Frisesdahl, Probing	
Entreprenør, Fuldskala	Arkil Miljøteknik A/S	Kim Jensen