

MATHEMATICAL MODELING OF IN-SITU CHEMICAL OXIDATION WITH KMnO_4

P. Pech¹, D. Kahuda²

¹*Czech University of Agriculture, Faculty of Forestry and Environment, Prague, Czech Republic*

²*Vodní zdroje, a.s., Prague, Czech Republic*

Oxygen added to contaminated ground water and vadose zone can also enhance biodegradation of contaminants below and above the water table. In-situ oxidation processes are utilized for cleanup groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons. The actual in-situ chemical oxidation is driven by formation of a hydroxyl free radical. The combination of hydrogen peroxide and the catalyst ferrous iron produces the hydroxyl free radical OH^\cdot . This radical is an extremely powerful oxidizer of organic compounds (McCreadie et al., 2003). Hydrogen peroxide and trace quantities of metallic salts are injected into the subsurface by a pressurized injection technique. The oxidation process ultimately converts chlorinated organics to carbon dioxide, water, and chloride ions. Residual hydrogen peroxide rapidly disassociates into oxygen and water. Soluble iron amendment added to the aquifer during injection is precipitated out during the conversion to ferric iron. Mathematical model of groundwater and contaminant transport is applied for specifying the input characteristics of this process and modeling various situations. Vodní zdroje, Inc. and Institute of Chemical Technology Prague applied this method at MOTOCO company in České Budějovice in South Bohemia. "VISUAL MODFLOW PRO" is used in simulation. Chemical reactions are modeled by means of RT3D v 2.5 software.

groundwater; modeling, in-situ chemical oxidation

INTRODUCTION

This task is a part of the study remediation in terms of the first in-situ chemical oxidation of chlor-ethylene (CHE) in Czech Republic pilot application during a contaminant remediation in České Budějovice. The treatment is proceeded by VODNÍ ZDROJE, Inc. co-operating with the Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology in Prague (Hosnedl et al., 2004). Industrial production in the area has been proceeded since the beginning of the 20th century, realisation of the remedial procedure is being dated since 1995 and VODNÍ ZDROJE, Inc. has been performing the works since 1998 (Uhlík et al., 1997). The remediation objective on the site is to cleanup the contamination of unsaturated and saturated zone represented by two major pollutants, which belong among NAPL.

These are as follows:

- **Chlorinated aliphatic unsaturated hydrocarbons based on chlorinated ethylene.** These matters are marked by an abbreviation CIH and belong among DNAPLs. In laboratories they are determined together with matters of the type BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene – which belongs among LNAPLs) like volatile organic matters (VOC/CVOC) using GC/FID or GC/ECD method. Extraction is carried out by purge and annoy or headspace method. The speech is especially about tetrachlorethylene (PCE), trichlorethylene (TCE), cis-1,2-dichlorethylene (cis-1,2-DCE) and vinylchloride (VC).
- **Cutting oil with different additives.** These matters belong among petroleum hydrocarbons and they are

summarily determined using spectrophotometry like non-polar extractable matters (TPH (total petrol hydrocarbons) belong among NAPLs).

Contamination by other pollutants was not detected. Potential contaminants were namely heavy metals – Ni, Cu, Cr, Cd and Zn. All so far determined concentrations in groundwater represent practically just the area of natural or enhanced natural background. The mathematical model of groundwater flow and contaminant transport is suitable to use in order to optimise the practical remediation schedule. The main objective is the specification of the remediation input data, namely concentration of the oxidant solution, form of its application – amount and shape of injecting wells, determination of the flow direction and concentration gradient (contaminant and oxidant), risk delimitation and finally determining of the remediation time. Situation is simulated by finite different method using WHI Visual MODFLOW Pro v 3.1.86 software package, the oxidation itself using RT3D v2.5.

MATERIAL AND METHODS

In-situ chemical oxidation method (ISCO) is a developing technology of unsaturated and saturated zone remediation in contaminant source areas of CHE and petroleum matters. The main advantages are:

- destruction of chlorinated and also unchlorinated parts
- creation of non-toxic products
- controlled secondary reactions and products
- simple use

The most common used oxidation agents are Fenton's agent (H_2O_2 catalysed by Fe^{2+}) and $KMnO_4$ or $NaMnO_4$. According to known investigations it is possible to degrade 70–95% of sum total chlorinated hydrocarbons (CIH) in soil and the groundwater. CIH's typically degrade to CO_2 , H^+ , OH^- and Cl^- .

The Fenton's agent degradation result is water, oxygen, hydrated oxides and hydroxides of Fe^{3+} (rust). The permanganate degradation results in K^+ or Na^+ ions and MnO_2 , which is in standard environmental conditions insoluble mineral (burel).

The groundwater mode is in wide-interest territory affected by pumping in terms of pump and threat and water supply, among which belongs e.g. water inlet for a brewery. Before the initiation of pump and threat started, there had not been sufficient number of hydrogeological wells for measuring and their later realisation proceeded step by step in several years. With regard to natural formed piezometric level of groundwater, data are not available. Because of this reason there were the water tables calibrated primarily using metering from 19. 2. 1996, when a break during pump and threat campaign occurred. Second calibration for steady flow is designed according to the conditions at pump and threat period during the year 2003 and continues the transient flow from beginning of the year 2004 together with CIH transport and $KMnO_4$ injection.

Area discretisation

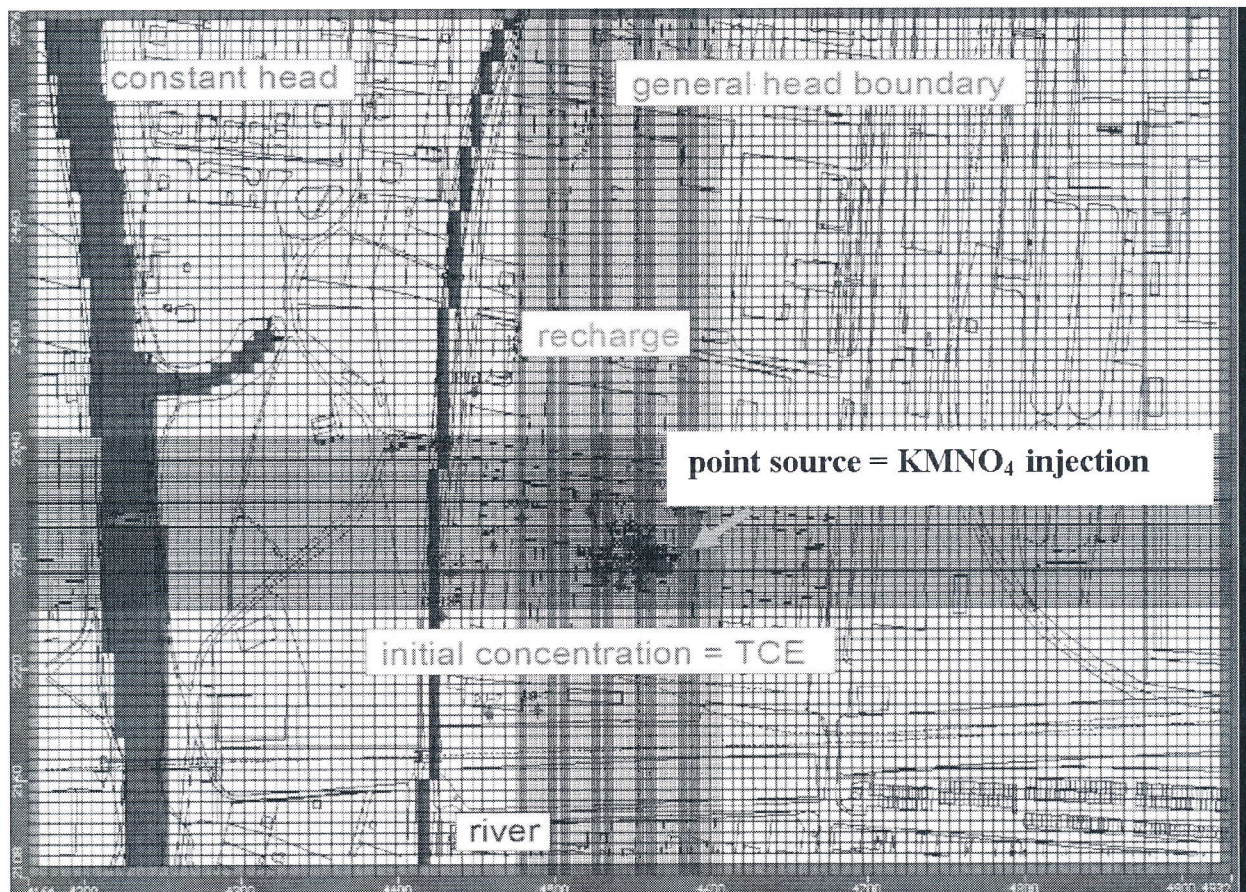
The area is divided into 111 x 81 square elements with side length of 5 m. In the $KMnO_4$ inject-wells area is the mesh condensed. In vertical direction the situation is reflected as 6-layer model, where 1st, 3rd and 5th layers represent permeable quarterly basin sediments, 2nd, 4th and 6th layers represent clay aquitards.

Values of hydraulic and transport parameters are used in the following range:

Mk.	Parameter	Unit	Min.	Max.
K	Conductivity	m/s	1.00E-08	1.00E-04
Ss	Specific storage	s^{-1}	1.00E-0	5.00E-04
Sy	Specific yield	s^{-1}	1.00E-03	3.00E-02
N_{ef}	Effective porosity	%	15	30
C_{org}	Organic carbon	%	0.4	1
Kd	Distribution coefficient	m^3/kg	8.00E-04	2.00E-03
B	Bulk density	kg/m^3	1820	2210

Boundary conditions

Used fundamental boundary conditions in the simulation are the third type conditions, which represent 2 surface streams in the area (Malše and Mlýnská stoka) and



groundwater inflows or drains on borders of 1st, 3rd and 5th model layers (into and out of model territory). Setting downward piezometric altitudes up margins of these saturated layers is then a downward vertical groundwater flow simulated. The second type boundary conditions represent a zero flow over model margins and it was up margins of aquitard layers 2 and 4, resultant flow here is then thought entirely vertical. For simulating the steady state flow is the recharge infiltration set with value 2 l/s/km². For simulating the unsteady state flow measured moon precipitation amount used is measured.

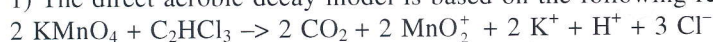
Initial conditions for the CHE transport simulation concentration distribution, based on analyses from regular sampling in the year 2003, before the oxidation campaign began. In the second layer initial concentrations are set as averages of 1st and 3rd layers, in deeper layers there are not any initial concentrations thought.

RESULTS AND DISCUSSION

The natural attenuation of CIH is not simulated in this model. All the concentrations are CIH sum and the sorption parameters are used for TCE. The CIHs are also generally described as TCE.

Model CIH degradation solution counts in variants of direct aerobic decay and electron-acceptor kinetic reactionary model. The complete simulation time was set 120 days.

1) The direct aerobic decay model is based on the following reaction:



and the mass ratio of KMnO₄ consumed to TCE is 1.92.

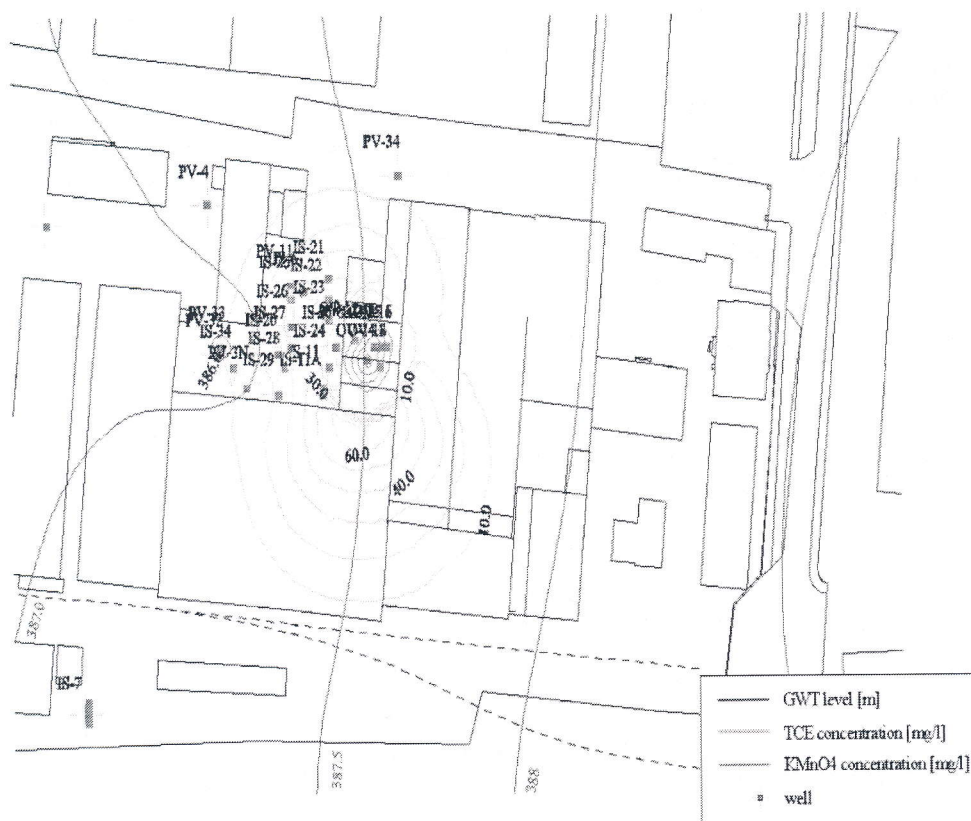
2) The electron-acceptor kinetic reactionary model considers also the concentration of the 2nd reactant (permanganate), the degradation stops when the permanganate is consumed. The ratelaw is expressed:

$$k[\text{TCE}] = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{K_{\text{MnO}_4} + [\text{MnO}_4^-]}$$

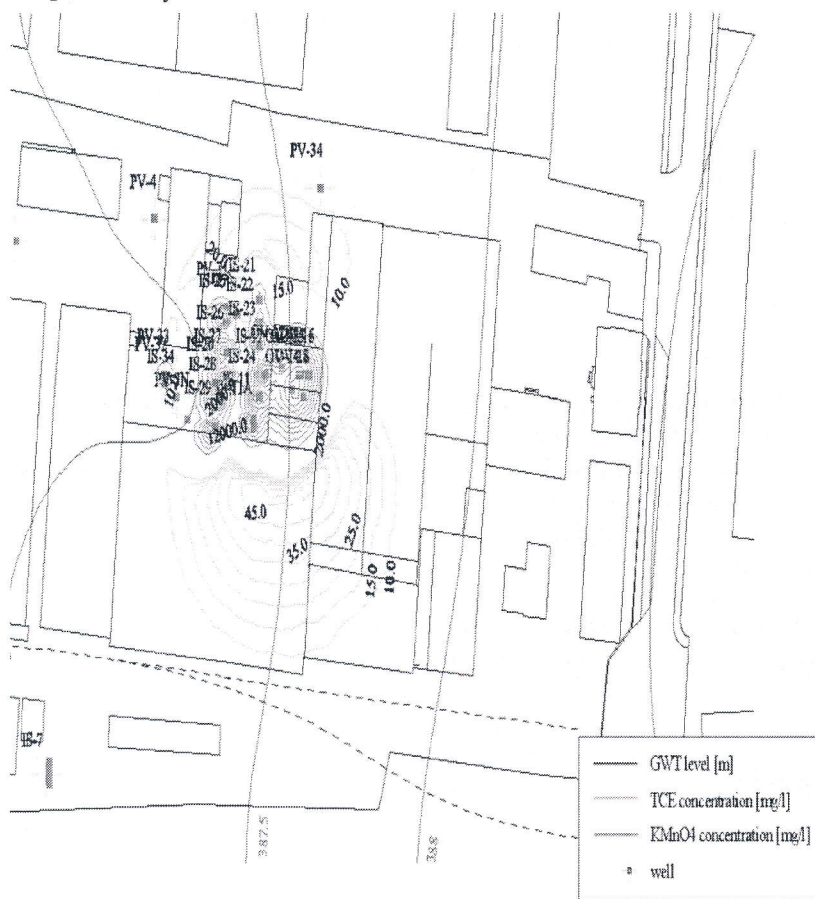
where: k = 1st order rate constant, K_{MnO_4} = half saturation constant

The instantaneous model

$t_1 = 30$ days

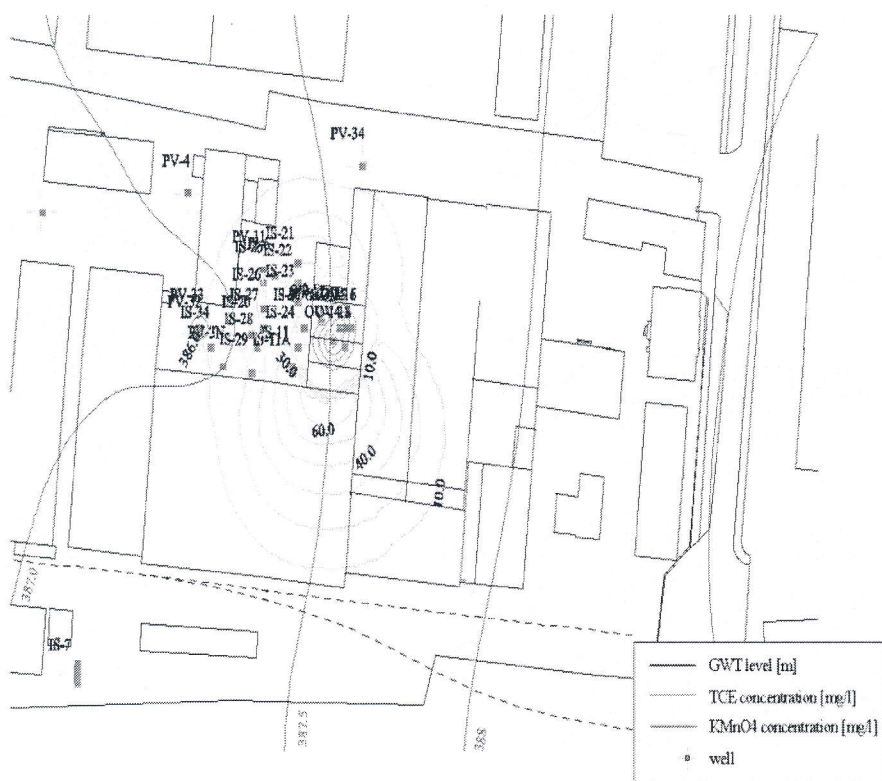


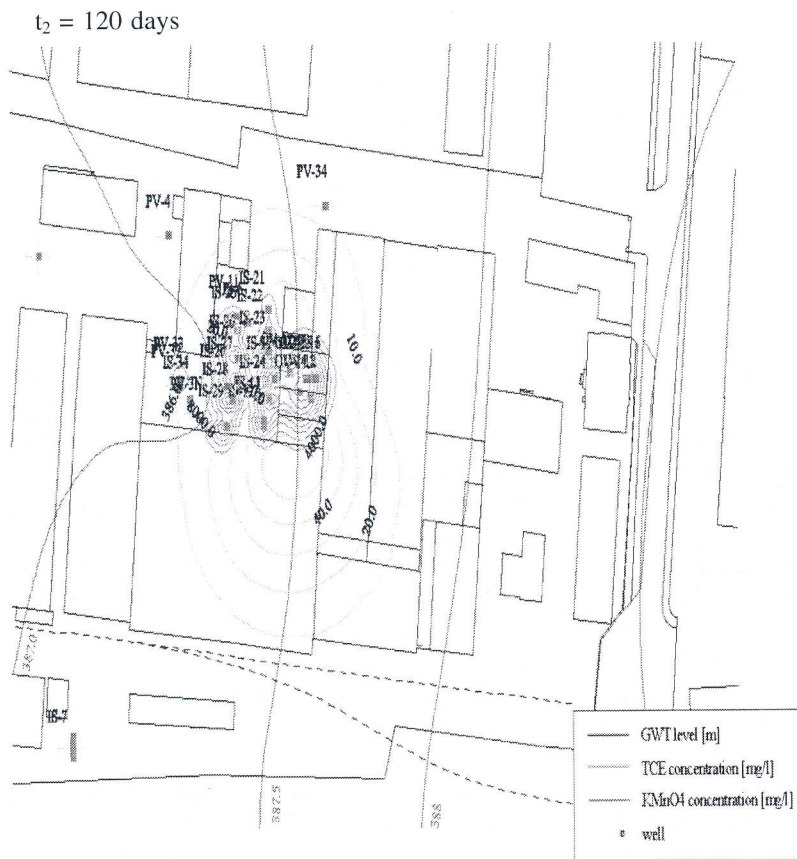
$t_2 = 120$ days



The electron-acceptor kinetic reactionary model

$t_1 = 30$ days





Transport and oxidation CLU

In terms of simulation there is not further CIH input thought, contaminants migrate with the groundwater flow and concentration gradient with a sorption influence.

Model CIH degradation solution counts in variants of direct aerobic decay, first-order reaction and electron-acceptor kinetic reactionary model, there will be versions of different oxidant concentrations simulated.

REFERENCES

- HOSNĚDL, P. et al.: Motoco: Annual report 2003. VODNÍ ZDROJE, a.s., 2004.
- McCREADIE, H. et al.: Advanced groundwater modeling, Waterloo hydrogeologic, Inc., 2003.
- UHLÍK, J. et al.: Motor-Jikov: Actualisation of groundwater flow and contaminant transport model solution. Progeo, s.r.o., 1997.

Received for publication on February 15, 2005

Accepted for publication on June 15, 2005

PECH, P. – KAHUDA, D. (Česká zemědělská univerzita, Fakulta lesnická a environmentální, katedra vodního hospodářství, Praha, Česká republika; Vodní zdroje, a. s., Praha, Česká republika):

Matematické modelování in situ chemické oxidace pomocí $KMnO_4$.

Scientia Agric. Bohem., 36, 2005: 141–146.

Úkol je součástí studie v rámci první poloprovozní aplikace in situ chemické oxidace chlorovaných etylenů v ČR, sanace staré ekologické zátěže v Českých Budějovicích, kterou provádí firma VODNÍ ZDROJE, a. s., ve spolupráci s Ústavem chemie ochrany prostředí VŠCHT.

Průmyslová výroba v areálu probíhá od počátku 20. století, realizace nápravných opatření je datována od roku 1995, firma VODNÍ ZDROJE, a. s., je provádí od roku 1998.

Matematický model proudění podzemní vody a transportu kontaminantů je vhodné použít pro optimalizaci praktického postupu. Hlavním úkolem je zde upřesnění vstupních dat procesu, tedy koncentrace aplikovaného roztoku

oxidantu, forma jeho aplikace – tj. druh, počet a lokalizace hydrogeologických objektů, sledování směrů proudění a koncentrací kontaminantů a oxidantu, vymezení rizik a v neposlední řadě samozřejmě odhad doby trvání sanačních prací.

Situace je modelována metodou konečných diferencí pomocí softwaru Visual MODFLOW Pro v 3.1.86, vlastní reakce potom programem RT3D v2.5.

Metoda in situ chemické oxidace (ISCO) je rozvíjející se technologií sanace nesaturované i saturované zóny ve zdrojových oblastech kontaminace chlorovanými etyleny a ropnými látkami. Hlavními výhodami použití metody jsou:

- destrukce chlorovaných i nechlorovaných složek
- vznik netoxických produktů
- řízené vedlejší reakce a produkty
- snadnost použití

Nejběžnější v zahraničí používaná oxidační činidla jsou Fentonovo činidlo (H_2O_2 s katalyzátorem Fe^{2+}) a $KMnO_4$ nebo $NaMnO_4$. Podle zahraničních terénních studií lze při použití těchto činidel odstranit 70–95 % celkového množství chlorovaných uhlovodíků (CIU) obsažených v zeminách a podzemní vodě. CIU se typicky rozkládají na CO_2 , H^+ , OH^- a Cl^- . Výsledkem rozkladu Fentonova činidla je voda, kyslík, hydratované oxidy a hydroxidy trojmocného železa (rez). Rozkladem manganistanu vznikají ionty draslíku nebo sodíku a MnO_2 , který je v běžných environmentálních podmínkách nerozpustný minerál (burel).

Režim podzemní vody je v širším zájmovém území dlouhodobě ovlivněn čerpáním v rámci sanačních prací a odběry z okolních jímacích objektů, mezi které patří např. i odběr vody pro pivovar. Před zahájením sanačních prací ovšem neexistoval na lokalitě dostatečný počet hydrogeologických objektů pro měření a jejich pozdější realizace probíhala postupně. Data ohledně přirozené ustálené piezometrické úrovně podzemní vody nejsou tedy dostupná. Z tohoto důvodu byla ke kalibraci primárně použita měření z 19. 2. 1996, tedy z konce tehdejší týdenní odstávky sanačního čerpání. Druhá kalibrace pro ustálené proudění je potom provedena podle stavu při sanačním čerpání v průběhu roku 2003 a následuje nestacionární simulace proudění podzemní vody od počátku roku 2004 společně s transportem CIU a injekcí $KMnO_4$. Území je rozděleno na 111 x 81 čtvercových elementů o straně 5 m. V oblasti injektování $KMnO_4$ je potom počítáno se zhuštěním sítě. Ve svislém směru je situace rozdělena do šesti vrstev, kdy 1., 3. a 5. vrstva reprezentují propustné polohy kvartérních a pánevních sedimentů, 2., 4. a 6. vrstva představují polohy jílových izolátorů.

V rámci simulace není uvažováno s dotací CIU, kontaminanty se šíří vlivem proudění podzemní vody a gradientu koncentrací při uvažování sorpce. Modelová degradace CIU je řešena ve variantách přímého aerobního rozkladu CIU, reakce rozkladu CIU prvního řádu a elektron-akceptorového kinetického reakčního modelu, modelovány budou verze různé koncentrace oxidantu $KmnO_4$.

podzemní voda; modelování; in situ chemická oxidace

Contact Address:

Doc. Ing. Pavel Pech, CSc., Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a environmentální, katedra vodního hospodářství, Kamýcká 1157, 165 21 Praha 6-Suchbát, Česká republika, tel.: +420 224 382 132, e-mail: pech@fle.czu.cz
