

SN-003

De actieve barrière

Eindrapport

drs. F.A. Weststrate (GeoDelft)
ir. D. Pereboom (GeoDelft)

december 2001

Gouda, SKB

Auteursrechten

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze opgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van SKB.

Het is toegestaan overeenkomstig artikel 15a Auteurswet 1912 gegevens uit deze uitgave te citeren in artikelen, scripties en boeken mits de bron op duidelijke wijze wordt vermeld, alsmede de aanduiding van de maker, indien deze in de bron voorkomt, "©"De Actieve Barrière - Eindrapport", december 2001, SKB, Gouda."

Aansprakelijkheid

SKB en degenen die aan deze publicatie hebben meegewerkt, hebben een zo groot mogelijke zorgvuldigheid betracht bij het samenstellen van deze uitgave. Nochtans moet de mogelijkheid niet worden uitgesloten dat er toch fouten en onvolledigheden in deze uitgave voorkomen. Ieder gebruik van deze uitgave en gegevens daaruit is geheel voor eigen risico van de gebruiker en SKB sluit, mede ten behoeve van al degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt, iedere aansprakelijkheid uit voor schade die mocht voortvloeien uit het gebruik van deze uitgave en de daarin opgenomen gegevens, tenzij de schade mocht voortvloeien uit opzet of grove schuld zijdens SKB en/of degenen die aan deze uitgave hebben meegewerkt.

Copyrights

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording and/or otherwise, without the prior written permission of SKB.

It is allowed, in accordance with article 15a Netherlands Copyright Act 1912, to quote data from this publication in order to be used in articles, essays and books, unless the source of the quotation, and, insofar as this has been published, the name of the author, are clearly mentioned, "©"The Active Barrier - Final report", December 2001, SKB, Gouda, The Netherlands."

Liability

SKB and all contributors to this publication have taken every possible care by the preparation of this publication. However, it can not be guaranteed that this publication is complete and/or free of faults. The use of this publication and data from this publication is entirely for the user's own risk and SKB hereby excludes any and all liability for any and all damage which may result from the use of this publication or data from this publication, except insofar as this damage is a result of intentional fault or gross negligence of SKB and/or the contributors.

Titel rapport
De Actieve Barrière

SKB rapportnummer
SN-003

Eindrapport

Project rapportnummer
SN-003

Auteur(s)
drs. F.A. Weststrate
ir. D. Pereboom

Aantal bladzijden
Rapport: 32
Bijlagen: cd-rom

Uitvoerende organisatie(s) (Consortium)

DSM Limburg BV (ing. M.J. Angenent, 046-4766248)
Kemira Agro Pernis BV (ir. P.R. Mertens, 010-2952393)
Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
Gemeentewerken Rotterdam Ingenieursbureau (ing. A.G. van Vliet, 010-4896201)
HBG Group Technology (ir. C.E.H.M. Buijs, 070-3722079)
HBG Civiel Grondtechniek (ir. E.J. Huiden, 0182-590563)
HBG Civiel Milieu (ing. A.B. Slagmolen, 0182-590484)
GeoDelft (ir. D. Pereboom, 015-2693733)

Uitgever
SKB, Gouda

Samenvatting

Dit rapport beschrijft het resultaat van het project 'de Actieve Barrière'. Onderzoek is verricht naar de toepasbaarheid voor de verwijdering van een mobiele niet-biologisch afbreekbare verontreiniging met zware metalen (koper, nikkel en zink) en arseen uit het grondwater. Als mogelijke barrièrematerialen zijn glauconiet, pyrolusiet en zeoliet onderzocht. Procesfactoren die van grote invloed zijn op de keuze van materialen, dus op de performance van de barrière, zijn vastleggingscapaciteit, concentraties aan aanwezige verontreinigingen en andere opgeloste stoffen (zoutniveau), pH en de mate van evenwichtinstelling.

Gegeven de variaties in ruimte en tijd van de grondwaterkwaliteit bij de in dit onderzoek model staande case en de bevindingen is het voorschrijven van een min of meer homogeen uit één of twee materialen opgebouwde barrière van circa 1 m dikte als saneringsmaatregel in de praktijk niet haalbaar. Evaluatie van de resultaten wijst erop dat voor de onderzochte locatie de verwachte levensduur bij een verdere optimalisatie van de genoemde procesfactoren voor zware metalen al gauw een factor 10 - 50 hoger kan komen te liggen (bijvoorbeeld voor zink 5 - 25 jaar in plaats van 0,5 jaar). Bij de toepassing zal er sprake zijn van maatwerk toegesneden op de vast te leggen verontreiniging in relatie tot de samenstelling van bodem en grondwater.

Het gehele projectresultaat overziend, is het dan ook niet uitgesloten dat er voor combinaties van verontreinigingen barrièrematerialen te kiezen zijn waarmee een haalbare saneringsmaatregel te realiseren is.

Trefwoorden

Gecontroleerde termen:
barrière, desorberen, emissiereductie, materiaal-
beproeving, sortie, zware metalen

Vrije trefwoorden:

Titel project
De Actieve Barrière

Projectleiding
GeoDelft
(ir. D. Pereboom, 015-2693733)

Dit rapport is verkrijgbaar bij:
SKB, Postbus 420, 2800 AK Gouda

Report title
The Active Barrier

SKB report number
SN-003

Final report

Project report number
SN-003

Author(s)
drs. F.A. Weststrate
ir. D. Pereboom

Number of pages
Report: 32
Appendices: CD-ROM

Executive organisation(s) (Consortium)

DSM Limburg BV (ing. M.J. Angenent, 046-4766248)
Kemira Agro Pernis BV (ir. P.R. Mertens, 010-2952393)
Port of Rotterdam (ing. W.A. van Hattem, 010-2521447)
Public Works Rotterdam (ing. A.G. van Vliet, 010-4896201)
HBG Group Technology (ir. C.E.H.M. Buijs, 070-3722079)
HBG Civil Ground Technique (ir. E.J. Huiden, 0182-590563)
HBG Civil Environment (ing. A.B. Slagmolen, 0182-590484)
GeoDelft (ir. D. Pereboom, 015-2693733)

Publisher
SKB, Gouda

Abstract

This report presents the result of the project 'the Active Barrier'. Research has been performed at the removal of a mobile biologically non-degradable contamination with heavy metals (copper, nickel and zinc) and arsenic from the groundwater. Glauconite, pyrolusite and zeolite were identified as possible barrier materials. Factors in the process influencing material choice and barrier performance are precipitation capacity, concentrations of contaminants and other components in solution (salt level), pH and the level of equilibrium reached in the process time available. Given the laboratory and varying field conditions for the prototype being represented in the project and the project's findings, a 1 m thick barrier more or less homogeneously made out of one or two barrier materials is not practically feasible as a remediation tool. Evaluation of the results indicates that with a further optimization of the mentioned factors in the process possible lifetime could be a factor 10 - 50 times higher (e.g. for zinc 5 - 25 years instead of 0.5 year). Application of the concept of the active barrier will always involve custom-made design and implementation in relation to the contaminants to be removed and the actual soil and groundwater conditions. This implies that generally for a combination of contaminants barrier materials can be available to realize a feasible remediation.

Keywords

Controlled terms:

barrier, desorbing, emission reduction,
heavy metals, materials testing, sorption

Uncontrolled terms:

Project title
The Active Barrier

Projectmanagement
GeoDelft
(ir. D. Pereboom, 015-2693733)

This report can be obtained by: SKB, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands
Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge Transfer (SKB)

INHOUD

| | | | |
|-----------|-------|---------------------------------------------------------------------------|------|
| | | SAMENVATTING | V |
| | | SUMMARY | VIII |
| Hoofdstuk | 1 | INLEIDING | 1 |
| | 1.1 | Aanleiding tot het project | 1 |
| | 1.2 | Afperking en doel van het onderzoek | 3 |
| | 1.2.1 | Afperking van het onderzoek | 3 |
| | 1.2.2 | Doel van het onderzoek | 3 |
| | 1.3 | Opzet van het eindrapport | 4 |
| | 1.4 | Consortium | 4 |
| | 1.5 | Kennisintegratie | 4 |
| Hoofdstuk | 2 | ONDERZOEKSONDERDELEN, ONDERZOEKSOPZET EN UITVOERING | 5 |
| Hoofdstuk | 3 | SAMENVATTING VAN DE BELANGRIJKSTE RESULTATEN | 7 |
| | 3.1 | Representatief grondwatertype | 7 |
| | 3.1.1 | Variabiliteit | 7 |
| | 3.1.2 | Macro-elementen | 7 |
| | 3.1.3 | Concentraties zware metalen | 8 |
| | 3.1.4 | Berekeningen met behulp van MINTEQA2 | 8 |
| | 3.1.5 | Samenstelling van het synthetisch grondwater (SGW) | 9 |
| | 3.1.6 | Vergelijking van het synthetisch grondwater met peil- buiswaarnemingen | 10 |
| | 3.2 | Geotechnische randvoorwaarden, uitvoeringswijzen en globale kosten | 10 |
| | 3.2.1 | Geotechniek | 10 |
| | 3.2.2 | Uitvoeringswijzen | 11 |
| | 3.2.3 | Globale kosten | 13 |
| | 3.3 | Programma van eisen | 13 |
| | 3.4 | Mogelijke barrièrematerialen | 13 |
| | 3.4.1 | Vooronderzoek | 13 |
| | 3.4.2 | Uiteindelijke materiaalkeuze | 14 |
| | 3.5 | Schudproeven | 15 |
| | 3.5.1 | Schudproeven met de afzonderlijke materialen | 15 |
| | 3.5.2 | Schudproeven met een mix van As, Cu, Ni en Zn | 17 |
| | 3.5.3 | Conclusies van de schudproeven | 19 |
| | 3.6 | Kolomproeven | 20 |
| | 3.6.1 | Resultaten | 21 |
| | 3.6.2 | Berekening van de doorbraak door de chemische barrière | 22 |
| | 3.6.3 | Conclusies van de kolomproeven | 23 |
| | 3.7 | Marktpotentie | 23 |
| | 3.7.1 | Overheidsbeleid | 23 |
| | 3.7.2 | Overige (NOBIS-)'scherm'projecten | 24 |
| | 3.7.3 | Markt | 24 |

| | | | |
|-----------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Hoofdstuk | 4 | EVALUATIE VAN DE RESULTATEN | 25 |
| | 4.1 | Inleiding | 25 |
| | 4.2 | Procestype | 25 |
| | 4.3 | Procesfactoren | 26 |
| | 4.3.1 | Vastleggingscapaciteit | 26 |
| | 4.3.2 | Concentraties aan verontreinigingen en opgeloste stoffen in het grondwater (zoutniveau) | 26 |
| | 4.3.3 | pH | 26 |
| | 4.3.4 | Evenwichtsinstelling | 27 |
| | 4.4 | Invloed van de procesfactoren op de levensduur | 27 |
| | 4.5 | Voortzetting van het onderzoek | 28 |
| Hoofdstuk | 5 | CONCLUSIES | 29 |
| | | LITERATUUR | 31 |
| Bijlage | A | MATERIAAL- EN VELDGEGEVENS VAN DE 'ACTIEVE BARRIÈRE' | |
| Bijlage | B | PROGRAMMA VAN EISEN VOOR DE 'ACTIEVE BARRIÈRE' | |
| Bijlage | C | RAPPORTAGE VAN DE SCHUDPROEVEN (THE 'ACTIVE BARRIER' - BATCH EXPERIMENTS) | |
| Bijlage | D | RAPPORTAGE VAN DE KOLOMPROEVEN | |
| Bijlage | E | GEOTECHNIEK E1 Uitvoeringsmogelijkheden E2 Steunvloeistoffen voor actieve wanden | |
| Bijlage | F | MARKTVERKENNING - OVERHEIDSBELEID | |
| Bijlage | G | MARKTVERKENNING - OVERIGE NOBIS-'SCHERM'PROJECTEN | |
| Bijlage | H | SAMENVATTING VAN HET ONDERZOEK VAN H.J. KERS EN M.G. KEIZER, WAGENINGEN UNIVERSITEIT | |
| Bijlage | I | ADSORPTIE VAN EEN MIX VAN METALEN OP PYROLUSIET | |

SAMENVATTING

De Actieve Barrière

Door een consortium bestaande uit DSM Limburg BV, Kemira Agro Pernis BV, Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam, Gemeentewerken Rotterdam Ingenieursbureau, HBG Group Technology, HBG Civiel Grondtechniek, HBG Civiel Milieu en GeoDelft is met ondersteuning van NOBIS en onder begeleiding van een klankbordgroep onderzoek verricht naar de toepasbaarheid van de 'actieve barrière' voor de verwijdering van een mobiele niet-biologisch afbreekbare verontreiniging met zware metalen en arseen uit het grondwater.

Gezien de opgedane ervaringen in dit onderzoek blijkt dat de wijze van vastlegging van een mix van grondwaterverontreinigingen nader en meer fundamenteel onderzoek behoeft om het effect hiervan te kunnen voorspellen op de mogelijke geschiktheid van barrièrematerialen. Procesfactoren die van grote invloed zijn op de keuze van materialen, dus op de performance van de barrière, zijn:

- vastleggingscapaciteit;
- concentraties aan aanwezige verontreinigingen en andere opgeloste stoffen (zoutniveau);
- pH;
- mate van evenwichtinstelling.

Bij de toepassing zal er sprake zijn van maatwerk toegesneden op de vast te leggen verontreiniging in relatie tot de samenstelling van bodem en grondwater. Vermeden moet worden dat er een opeenstapeling van onderzoekskeuzes plaatsvindt die nagenoeg alle in een bepaalde, in dit geval negatieve, richting uitpakken. Het uitvoeren van een proefonttrekking van verontreinigd grondwater door middel van een putfilter omhuld door barrièremateriaal kan naast laboratorium- en modelleringsresultaten een beeld van de vastlegging geven. Ook is het van belang stil te staan bij de zelfreinigende werking van de (schone) bodem die in contact komt met het verontreinigde grondwater.

Het project is gevoed met informatie van een case met mobiele verontreinigingen in het Rotterdamse havengebied. Toepassing van de actieve barrière op deze locatie richt zich op de reductie van de emissie van de grondwaterverontreiniging naar het oppervlaktewater. De verontreiniging bestaat uit arseen, koper, nikkel en zink. Als mogelijke barrièrematerialen zijn glauconiet, pyrolusiet en zeoliet onderzocht. Uit dit onderzoek blijkt dat, indien de verontreinigingen afzonderlijk in het grondwater aanwezig zouden zijn, met name pyrolusiet voor de vastlegging van arseen, koper en nikkel en zeoliet voor de vastlegging van koper, nikkel en zink geschikt zijn.

Indien de verontreinigingen arseen, koper, nikkel en zink echter tezamen voorkomen in hoge concentraties (tot enkele 10-tallen ppm's), nemen, als gevolg van adsorptiecompetitie en het afwijkende gedrag van arseen, de vastlegging van nikkel en zink aanzienlijk af. Hierdoor zijn de materialen niet zonder meer geschikt om de concentraties tot een aanvaardbare waarde te reduceren over een lange periode.

Uitgaande van een 1 m dikke barrière en de heersende grondwatersnelheid bij de case vindt doorbraak van zink en nikkel uitgedrukt in 10 % van de ingangconcentratie bij pyrolusiet en zeoliet plaats binnen circa 0,5 jaar (Zn) en 0,2jaar (Ni). Opgemerkt wordt dat de ingangconcentraties ongeveer een factor 100 hoger liggen dan de concentraties die zijn gemeten in een voor de emissie van belang zijnde peilbuis.

Indien in het grondwater geen arseen aanwezig is, verdient onder de gegeven randvoorwaarden en omstandigheden het gebruik van pyrolusiet en/of zeoliet met een verhoging van de pH de voorkeur. Indien in het grondwater wel arseen aanwezig is, verdient het gebruik van de combinatie pyrolusiet/zeoliet, met in het zeoliet eventueel een verhoging van de pH, de voorkeur. De emissie van met name zink wordt in beide gevallen gereduceerd. De verhoging van de pH kan worden gerealiseerd door het bijmengen in het barrièremateriaal van CaCO_3 of betongranulaat.

Gegeven de variaties in ruimte en tijd van de grondwaterkwaliteit bij de in dit onderzoek model staande case en de bovenstaande bevindingen (competitie tussen koper, nikkel en zink en het afwijkende gedrag van arseen) is het voorschrijven van een min of meer homogeen uit één of twee materialen opgebouwde barrière van circa 1 m dikte als saneringsmaatregel in de praktijk niet haalbaar. Met de onderzochte barrièrematerialen is onder de onderzoekscondities (een mix van zware metalen en arseen, met hoge concentraties) de levensduur van 30 jaar en een reductie van de concentraties tot de tussenwaarden niet haalbaar voor nikkel en zink, maar wel voor arseen en koper.

Evaluatie van de resultaten wijst erop dat voor de onderzochte locatie de verwachte levensduur bij een verdere optimalisatie van de genoemde procesfactoren voor zware metalen al gauw een factor 10 - 50 hoger kan komen te liggen (bijvoorbeeld voor zink 5 - 25 jaar in plaats van 0,5 jaar).

Het gehele projectresultaat overziend, is het niet uitgesloten dat er voor combinaties van verontreinigingen barrièrematerialen te kiezen zijn waarmee een haalbare saneringsmaatregel te realiseren is.

Voor wanden tot 20 m diepte bestaat er een voorkeur voor de aanleg van het te ontgraven gat met een mechanische ondersteuning door een buis of soortgelijk. Bij grotere diepte krijgt de aanleg met een hydraulische ondersteuning (steunvloeistof) de voorkeur. Als basis voor de steunvloeistof kan worden gekozen voor afbreekbare polymeren, waarbij Xanthan gum en Guar gum de voorkeur hebben.

Bij de toepassing van een afbreekbare steunvloeistof moet eventueel in een pilot, die overigens bescheiden van opzet kan zijn, in het veld voorafgaand aan de bouw van de barrière de afbraak worden bepaald. In de wand kunnen voorzieningen worden opgenomen om de wand te doorspoelen en vervuilingen te verwijderen. Dit kan de levensduur van de wand vergroten.

Gegeven de resultaten van dit onderzoek en de voor de model staande case oorspronkelijk afgeleide saneringsmogelijkheden is de eerder gegeven vergelijking met andere saneringsvarianten, zoals immobilisatie of het toepassen van een horizontale onttrekkingsdrain, op basis van een haalbaar saneringsresultaat niet reëel te noemen. Zowel de mate van detailuitwerking als de gebleken invloed van procesfactoren bepalen in grote mate de uitkomsten. Eenzelfde mate van uitwerking en onderzoek naar de procesfactoren is bijvoorbeeld voor de saneringsvariant immobilisatie niet beschikbaar.

De geraamde globale kosten van de aanleg van de barrière (circa f 625,- per m^2) liggen circa 20 % hoger dan de ramingen die eerder bij het opstellen van de kosten van de verschillende saneringsvarianten van de in het onderzoek model staande case zijn gehanteerd. Deze 20 % hoger uitkomende kosten hebben overigens geen consequenties voor de genoemde voorkeursvolgorde van de saneringsvarianten.

De nieuwe beleidsontwikkelingen vormen zeker geen belemmering voor het toepassen van een actieve barrière. In het algemeen wordt het belang van de techniek van de actieve barrière om in situ niet-biologisch afbreekbare componenten aan te pakken onderschreven. Tezamen met biologische in situ sanering kan een totaaloplossing voor verontreinigde locaties worden aangeboden.

Vanuit het onderzoek en het consortium is contact ontstaan en wordt contact onderhouden met de markt. Dit betreft onder meer een stortlocatie met fluorideverontreiniging, het SKB-project 'ijzerwand' en een locatie met verontreiniging met arseen en soortgelijke elementen. Aansluiting wordt gezocht bij het NICOLE-EU netwerk en een Brits kennisnetwerk over permeabele reactieve barrières.

SUMMARY

The Active Barrier

Supported by NOBIS and a sounding board a research project on 'the Active Barrier' has been performed. In this project, the active barrier is aimed at the removal of heavy metals (copper, nickel and zinc) and arsenic from the groundwater. Involved parties have been DSM Limburg BV, Kemira Agro Pernis BV, Port of Rotterdam, Public Works Rotterdam, HBG Group Technology, HBG Civil Ground Technique, HBG Civil Environment and GeoDelft.

From the experiences in this project it evolves that the way a mix of contaminants is captured requires more and fundamental research to be able to forecast the effects on the feasibility of possible barrier materials. Factors in the process influencing material choice and barrier performance are:

- precipitation capacity;
- concentrations of contaminants and other components in solution (salt level);
- pH;
- the level of equilibrium reached in the process time available.

Application of the concept of the active barrier will always involve custom-made design and implementation in relation to the contaminants to be removed and the actual soil and groundwater conditions. An accumulation of research choices having one more or less certain, in this case negative impact on the results should be avoided. The execution of a field pilot by abstracting groundwater from a well with a filter pack consisting of barrier materials gives an impression of the removal of contaminants additionally to laboratory and modelling results. Besides, it is important to pay attention to the self-cleaning capacity of (clean) soil being flown through by contaminated groundwater.

The project received its data from a site with mobile contaminants in the harbour area of Rotterdam. At this location, the active barrier aims at a reduction of the emission of contaminants to the surface water. Glauconite, pyrolusite and zeolite were identified as possible barrier materials.

In case of the contaminants being present in the groundwater one at the time, the investigations reveal that pyrolusite is suitable for the removal of arsenic, copper and nickel whereas zeolite is suitable to remove copper, nickel and zinc.

In case of the contaminants being present in the groundwater all at the same time at relatively high concentrations (upto several 10's of ppms), the removal of nickel and zinc are largely reduced because of competition in adsorption and the deviating behaviour of arsenic. For that reason, the materials are not just like that suitable to reduce the concentrations to an acceptable level during a longer period.

Assuming a thickness of barrier of 1 m, with the existing groundwater velocity, breakthrough calculations were made for the barrier materials pyrolusite and zeolite. Breakthrough of zinc and nickel expressed in 10 % of the concentration of the inflow occurs within approximately 0.5 year (Zn) and 0.2 year (Ni). It is worth noting that the concentration of the inflow is about 100 times higher than the concentrations as measured at locations relevant for the emission towards the surface water.

If, under the given circumstances and boundary conditions, there is no arsenic present, preference should be given to pyrolusite and/or zeolite with an increased pH. If there is arsenic present, preference should be given to the combination of pyrolusite/zeolite with possibly an increased pH in the zeolite. The emission of zinc is reduced in both cases. An increase of pH can be realized by mixing the barrier materials with CaCO_3 or granulated concrete. Also the increase of the adsorption surface, by downsizing the grains of the materials, can have a positive effect.

Competition between copper, nickel and zinc and arsenic's deviating behaviour have a major impact given the laboratory and varying field conditions. For the case studied here it resulted from batch, column testing and numerical modelling that a 1 m thick barrier is not practically feasible as a remediation tool. With the barrier materials as investigated and for a working lifetime of 30 years, the reduction of concentrations to a mean value between (Dutch) intervention and standard background levels is possible for arsenic and copper but not for nickel and zinc.

Evaluation of the results indicates that with a further optimization of the mentioned factors in the process possible lifetime could be a factor 10 - 50 times higher (e.g. for zinc 5 - 25 years instead of 0.5 year). This implies that generally for a combination of contaminants barrier materials can be available to realize a feasible remediation.

Technically, considering the workability of the construction method, a preference exists for a mechanical support (tubing and likewise) for barriers to a depth of 20 m. Greater depth ranges require the use of a hydraulic support fluid. This fluid can be made based on degradable polymers, preferably Xanthan gum and Guar gum. The degrading behaviour of the hydraulic support fluid may have to be investigated in a small pilot preceding actual construction.

In the barrier devices can be included for flushing and removal of contaminants. This may increase the possible lifespan of the barrier.

Given the results of this project for the case studied here, the earlier given comparison based on achievable remediation result with the other originally perceived remediation options such as immobilization or applying a horizontal abstraction drain is not realistic. Both the level of detailed design as well as the experienced influence of the factors governing the process determine the results to a large extent. For instance, a comparable level of detailed design and research of the influence of the factors governing the process is not available for the remediation option of immobilization.

A rough cost estimate for the construction of a barrier (1 m wide, 100 m long, 8 m deep, material zeolite) amounts to approximately NLG 625 per m^2 . This is about 20 % higher than originally estimated. However, this does not have consequences for the given preferential sequence of remediation options.

Developments in Dutch environmental policy do support the application of the concept of the active barrier. Generally speaking, the importance of the technique to the in situ remediation of non-biologically degradable contaminants is acknowledged. In combination with in situ biological remediation an integral and complete solution for contaminated locations can be offered.

From the investigations and the involved parties contacts emerged with other developments in the market. In the Netherlands these are a waste dump with contamination with fluoride, the SKB-project 'iron wall' and a waste dump with contamination with arsenic and comparable elements. Internationally connection was made with the NICOLE-EU network and the British PRB-net.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Aanleiding tot het project

Bij vele bodemsaneringslocaties wordt de saneringsvoortgang belemmerd door een mobiele verontreiniging, een restverontreiniging met biologisch niet of traag afbreekbare componenten of nalivering van de verontreiniging van grond aan het grondwater.

De biologische in situ saneringstechnieken hebben door NOBIS een sterke impuls gekregen. De toepassingsmogelijkheden van deze technieken zullen verder verruimen als verwijdering van het biologisch niet-afbreekbare deel van de verontreiniging kan worden gerealiseerd.

Het NOBIS-project 'de Actieve Barrière' (projectnummer 98-1-04) heeft zich geconcentreerd op de verwijdering van een mobiele niet-biologisch afbreekbare verontreiniging met zware metalen uit het grondwater. In de bodem wordt benedenstrooms van de verontreinigde locatie een verticale wand gemaakt die doorlatend is voor het grondwater, maar waarin de verontreiniging achterblijft (zie fig. 1).

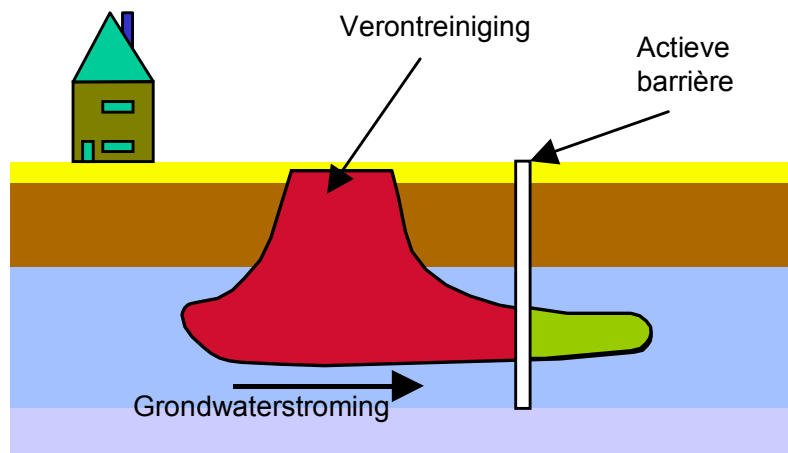


Fig. 1. Principe van de 'actieve barrière'.

Voor de saneringsaanpak is geen grondwateronttrekking nodig en kan ook een grondwaterzuivering achterwege blijven. Totaal kan een aanzienlijke kostenbesparing worden gerealiseerd, mits aan een aantal randvoorwaarden kan worden voldaan. Deze randvoorwaarden betreffen met name de levensduur van de wand en de te realiseren reductie in de emissie van verontreinigingen.

De samenstelling (keuze van barrièremateriaal) en effectiviteit van de wand is daarbij afhankelijk van de grondwatersamenstelling, inclusief de verontreinigingen, en van de onderlinge competitie van de verontreinigingen om de vastleggingsplaatsen.

De actieve barrière verlangt na de aanleg, afgezien van de controle en de monitoring, geen andere activiteiten (lucht- en/of watertoe- of afvoer) ten behoeve van de werking van het proces. De grondwaterstroming wordt niet belemmerd; met als het ware een 'filterzakje' wordt de verontreiniging uit het doorstromende grondwater vastgelegd. Dit in tegenstelling tot de bioschermen, waar bijvoorbeeld voor de luchtinjectie een continue energievoorziening nodig is.

Aan het einde van de werkzame levensduur van de barrière zullen een aantal overwegingen spelen hoe met het eventueel verwijderen of achterlaten en onder beheer houden van de barrière kan worden omgegaan. Ofschoon het niet altijd van toepassing hoeft te zijn en er in het kader van dit onderzoek ook verder niet op is ingegaan, lijkt het reëel om uit te gaan van de minimumeis dat de wand in ieder geval terugneembaar moet zijn, zonder dat bij de terugname alsnog een onaanvaardbare verspreiding van de verontreiniging in de bodem of andere compartimenten optreedt.

Het project is gevoed met informatie van een case in het Rotterdamse havengebied. Op deze locatie zijn mobiele verontreinigingen aanwezig. Het betreft met name zware metalen, maar ook andere anorganische (arseen) en in beperkte mate organische verontreinigingen.

In een in 1997 afgeronde studie naar (kosten van) mogelijke saneringsvarianten [GeoDelft, 1997] bleek het concept van de actieve barrière aantrekkelijk te zijn (zie tabel 1). Uit deze tabel blijkt dat de op één na goedkoopste techniek (immobilisatie) geschat een factor 1,6 duurder is. Als in de gebruiksperiode van 30 jaar tussentijdse vervanging van de actieve barrière door een geringere levensduur wel nodig is, terwijl immobilisatie een levensduur heeft van 30 jaar, verandert deze factor. Uitgaande van een lineair verband tussen de lagere levensduur en de hogere kosten nemen bij een levensduur van circa 19 jaar voor de gehele gebruiksperiode van 30 jaar de kosten met een factor 1,6 toe. In dat geval wordt de actieve barrière even duur als immobilisatie.

Tabel 1. Kostenverhoudingen tussen saneringsvarianten voor de case, gebaseerd op een 30-jarige levensduur.

| saneringsvariant | techniek | kostenverhouding ten opzichte van actieve barrière |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|
| isoleren | actieve barrière | 1,0 |
| aanpakken van bronnen | immobilisatie (kalkdosering) | 1,6 |
| bronaanpak en isolatie | immobilisatie en actieve barrière | 2,6 |
| isoleren | horizontale drain | 4,6 |
| aanpakken van bronnen | afgraven | 26,0 |
| MF-variant | | 45,2 |

Het onderzoek aan de actieve barrière op deze locatie heeft zich uitsluitend gericht op de reductie van de emissie van de zware metalen en arseen uit de grondwaterverontreiniging naar het oppervlaktewater. Later uitgevoerd, niet in dit NOBIS-project meegenomen veldonderzoek heeft overigens uitgewezen dat de mate van verontreiniging juist voor wat betreft de potentiële emissie naar het oppervlaktewater beduidend lager is dan op basis van eerder veldonderzoek is aangenomen en in dit NOBIS-project is gehanteerd voor de case.

Om de verdere ontwikkeling van het algemene concept van de actieve barrière (doorlatend voor grondwater, vastlegging van zware metalen) mogelijk te maken, is eind 1998 een aanvraag voor ondersteuning in het kader van NOBIS gedaan.

Het onderzoek is erop gericht geweest de haalbaarheid van de uitgangspunten (gebruiksperiode = levensduur = 30 jaar, dikte = 1 m) voor de actieve barrière te toetsen.

1.2 Afperking en doel van het onderzoek

1.2.1 Afperking van het onderzoek

Vanuit de beschikbare informatie en literatuur is er een aantal knelpunten geïdentificeerd die het mogelijk gebruik van de actieve barrière in de weg staan. Via een ontwikkelingsinspanning is gezocht naar een oplossing van deze zes knelpunten:

1. het uitgevoerde theoretisch en laboratoriumonderzoek naar het vastleggingsgedrag van zware metalen betreft veelal 1 metaal en niet de combinatie van een aantal verontreinigingen;
2. de omstandigheden bij het uitgevoerde laboratoriumonderzoek zijn niet zoals die in werkelijkheid in het bodemsysteem voorkomen;
3. de relaties tussen snelheid van vastleggingsprocessen, barrièrematerialen en vast te leggen stoffen en de invloed daarop van de grondwatersnelheid zijn onbekend;
4. de mogelijkheden, risico's en kosten bij de keuze voor een aanlegtechniek voor de realisatie van de actieve barrière, het gedrag van het barrière materiaal daarbij en het gedrag van de steunvloeistof indien wordt gekozen voor de aanleg met een diepwandsysteem zijn onbekend;
5. de instrumentatie en het meten bij en in een actieve barrière om de werking in het bodemsysteem te controleren kan onder locatiespecifieke omstandigheden door de mogelijke beïnvloeding van de grondwatersamenstelling (bijvoorbeeld door wijzigende redoxomstandigheden, wijzigend zuurstofgehalte) een knelpunt vormen;
6. hoe en in welke mate het functioneren van de barrière verandert tijdens de levensduur is onbekend. Dit wordt niet alleen bepaald door de vastleggingsprocessen en de veranderingen daarin. Ook de geotechnische en geohydrologische processen zijn van belang. Ook is het niet duidelijk of de eventuele ontwikkeling van het bodemleven in de barrière nadelige invloeden op het functioneren heeft.

In het prekwalificatievoorstel zijn deze knelpunten nader toegelicht. Geconstateerd is dat een studie die alle knelpunten omvat zeker een drietal stappen zal moeten doorlopen:

- stap 1 - laboratoriumwerk (onderzoek);
- stap 2 - pilotproef (haalbaarheid);
- stap 3 - bouw en gebruik (implementatie).

De aanvraag en de uiteindelijke honorering tot het NOBIS-project 'de Actieve Barrière' hebben zich alleen gericht op stap 1, waarbij wel aandacht gegeven zou worden aan de (haalbaarheid van) uitvoeringsmogelijkheden die beschikbaar zijn voor de aanleg.

1.2.2 Doel van het onderzoek

Het doel van het NOBIS-project 'de Actieve Barrière' is in het basisprojectplan als volgt geformuleerd:

- het selecteren van het barrière materiaal en het vaststellen van de technische uitvoerbaarheid van een actieve barrière voor het vastleggen van zware metalen in de bodem;
- het toetsen van eigenschappen van materialen aan eisen vanuit de geotechniek, geochemie, biochemie en geohydrologie; de specificaties waaraan het barrière materiaal moet voldoen, zijn verbonden aan de bodem- en grondwaterkarakteristieken van de case en de gewenste emissiereductie;
- naast het selecteren van het barrière materiaal moet worden aangegeven of de pilotproef en later de realisatie van de actieve barrière technisch uitvoerbaar zijn en dient aandacht te worden geschonken aan de mogelijkheden en de beperkingen die de techniek van installatie van de actieve barrière biedt.

1.3 Opzet van het eindrapport

Hoofdstuk 2 gaat kort in op de opzet en uitvoering van het onderzoek. Hoofdstuk 3 vat de belangrijkste resultaten en conclusies van de verschillende onderdelen van het onderzoek samen. De resultaten zijn (in de vorm van de uitgebrachte tussentijdse rapportages) integraal in de bijlagen van dit eindrapport opgenomen. De bijlagen zijn op cd-rom toegevoegd. In hoofdstuk 4 worden de belangrijkste factoren die de levensduur van een actieve barrière bepalen nader bekeken en wordt nagegaan welke invloed elke factor kan hebben op de effectiviteit van het vastleggingsproces en daarmee op de levensduur van de actieve barrière. Hoofdstuk 5 sluit vervolgens af met de conclusies.

1.4 Consortium

De volgende partijen hebben als consortiumpartners samen met NOBIS de realisatie van het onderzoek mogelijk gemaakt:

- DSM Limburg BV;
- Kemira Agro Pernis BV;
- Gemeentelijk Havenbedrijf Rotterdam;
- Gemeentewerken Rotterdam Ingenieursbureau;
- HBG Group Technology;
- HBG Civiel Grondtechniek;
- HBG Civiel Milieu;
- GeoDelft.

1.5 Kennisintegratie

Op voorstel van NOBIS is ter begeleiding van het project naast het consortium een klankbordgroep opgezet. De volgende personen hebben hierin zitting gehad:

- dr. H.A. van der Sloot, Stichting ECN;
- prof.dr.ir. R.D. Schuiling, Faculteit Aardwetenschappen, RU Utrecht;
- dr.ir. C. Zevenbergen, Vermeer Infrastructure Development B.V.;
- ir. M.G. Keizer, Sectie Bodemkwaliteit, Wageningen Universiteit;
- ir. E. Mulder, Afdeling rest- en grondstoffen, TNO-MEP.

Tevens is onder begeleiding van de heer Keizer door de heer Kers aan Wageningen Universiteit afstudeerwerk verricht aan de vastlegging van zware metalen en arseen aan barrièrematerialen. Zijn werk heeft een grote bijdrage geleverd aan het verkregen inzicht, met name ten aanzien van de modellering van vastlegging en transport. Een samenvatting van dit onderzoek is opgenomen in bijlage H.

HOOFDSTUK 2

ONDERZOEKSONDERDELEN, ONDERZOEKSOPZET EN UITVOERING

De opzet van het onderzoek is er primair op gericht geweest om, na het vaststellen van potentieel geschikte barrièrematerialen passend bij de verontreinigingssituatie van de locatie, met laboratoriumonderzoek de daadwerkelijke geschiktheid vast te stellen. Daarnaast is, in beperkte mate, onderzoek gedaan naar de marktpotentie van de actieve barrière in algemene zin.

Belangrijke onderdelen van het onderzoek zijn geweest:

1. Locatiespecifieke omstandigheden van de locatie:
 - representatief grondwatertype;
 - representatieve verontreiniging (arsen, koper, nikkel en zink);
 - vaststelling van geotechnische randvoorwaarden en mogelijke uitvoeringswijzen (mede door het uitvoeren van proeven die gericht zijn op de uitvoeringswijze met een steunvloeistof);
 - vaststellen van het programma van eisen voor de toepassing van de actieve barrière in de case.
2. Keuze van geschikte barrièrematerialen:
 - vaststelling van mogelijke barrièrematerialen (zeoliet, glauconiet en pyrolusiet);
 - vaststelling van de effectiviteit van het fysisch-chemische proces door de uitvoering en interpretatie met gebruikmaking van de modellering van:
 - schudproeven;
 - kolomproeven.

Bij het uitvoeren van de bovengenoemde onderdelen is gebruik gemaakt van de gegevens die in en met andere onderdelen van het onderzoek zijn ontwikkeld en/of vastgelegd:

- vormgeven aan de kennisintegratie met behulp van het overleg met de klankbordgroep;
- verzamelen van veldgegevens van de locatie;
- verzamelen van gegevens van de geschikt geachte barrièrematerialen (in eerste instantie Lytag, calciumtriplefosfaat, zeoliet en dolomiet, na overleg met de klankbordgroep vervangen door zeoliet, glauconiet en pyrolusiet);
- werkoverleg en consortiumoverleg.

Het uitvoeren van de kolomproeven in combinatie met de modellering is er als laatste onderdeel op gericht geweest om met de experimenteel bepaalde 'performance' een uitspraak te kunnen doen over de dimensionering en levensduur van de actieve barrière.

HOOFDSTUK 3

SAMENVATTING VAN DE BELANGRIJKSTE RESULTATEN

3.1 Representatief grondwatertype

3.1.1 Variabiliteit

De locatie van de case kent een sterke variabiliteit in plaats en tijd van de grondwaterkwaliteit. Er is geen (peilbuis)locatie waar de complete mix van zware metalen en arseen in hoge concentraties voorkomt.

Het streven om in het laboratoriumonderzoek de grondwaterkwaliteit op de locatie exact na te bootsen is losgelaten. Het onderzoek heeft zich meer gericht op de algemene toepassingsmogelijkheden van een actieve barrière voor zware metalen en niet zozeer op de toepassing bij de specifieke locatie van de case.

Voor het laboratoriumonderzoek is de keuze gemaakt te werken met een vereenvoudigd synthetisch grondwater, qua samenstelling geënt op de waarden die zijn gemeten in peilbuizen op de locatie. Dit impliceert dat bijvoorbeeld invloeden van (variatie in) redoxomstandigheden en complexatie aan opgelost organisch koolstof niet aan de resultaten van het laboratoriumonderzoek afleesbaar zijn. Het onderzoek heeft zich derhalve vooral gericht op de vastlegging van de verontreiniging aan de barrièrematerialen onder beheersbare constante (laboratorium-)omstandigheden.

3.1.2 Macro-elementen

Door het voorkomen van pyriet en gips op delen van het terrein, komen in het freatisch grondwater op deze terreindelen hoge concentraties van de macro elementen Na, K, Ca, Mg en SO_4^{2-} voor. Gezien de Ca- en SO_4^{2-} -concentraties is het grondwater in evenwicht met gips. Een uitgebreide analyse op het voorkomen van gereduceerde verbindingen heeft laten zien dat het grondwater aëroob is met een pH in een range van 6 tot 7,5. NO_3^- komt alleen voor in hoge concentraties buiten de genoemde terreindelen.

Op basis van de veldgegevens van het freatisch grondwater geeft dit de in tabel 2 vermelde macrosamenstelling van het 'grondwater'.

Tabel 2. Voorgestelde macrochemische samenstelling van het 'grondwater'.

| element | mg/l | meq/l |
|-------------|-------|-------|
| natrium | 100 | 4,4 |
| kalium | 100 | 2,5 |
| calcium | 700 | 35 |
| magnesium | 80 | 6,6 |
| bicarbonaat | 300 | 5 |
| chloride | 250 | 7 |
| nitraat | 100 | 1,5 |
| sulfaat | 1.700 | 35 |

Gezien de pH range van 6 tot 7,5 van het grondwater van de betreffende locatie is op basis van de in tabel 2 gegeven 'gemiddelde samenstelling' een drietal typen synthetisch grondwater gekozen, 1 met pH 6, 1 met pH 7,5 en 1 met een tussenliggende pH (6,8).

3.1.3 Concentraties zware metalen

Uit de beschikbare veldgegevens (zie bijlage A) is nagegaan wat de hoogste gemeten concentraties zware metalen en arseen in het grondwater zijn geweest.

In tabel 3 zijn de analyseresultaten in µg/l van de betreffende meetpunten weergegeven.

Tabel 3. Gemeten concentraties zware metalen en arseen.

| element | pb 315 | pb 13.3 | pb 610 |
|----------|--------|---------|--------|
| arseen | 14.000 | < 2 | < 2 |
| cadmium | 0,4 | 130 | 0,6 |
| chromium | 140 | < 2 | < 2 |
| koper | 10 | 23.000 | < 3 |
| lood | 1 | < 2 | < 2 |
| nikkel | < 0,03 | 76 | 390 |
| zink | < 1 | 22.000 | 19.000 |

Op basis van deze gemeten concentraties op de locatie is voor het onderzoek uitgegaan van de in tabel 4 genoemde concentraties, hoewel de gemeten hoogste concentraties niet op 1 meetpunt gezamenlijk zijn aangetroffen. Dit betekent dat voor dit onderzoek van de qua verontreiniging meest ongunstige situatie is uitgegaan. Voor het overgrote deel van de peilbuizen zijn de concentraties (veel) lager dan de waarden zoals die in dit NOBIS-onderzoek zijn aangehouden.

Tabel 4. Voorgestelde samenstelling van het 'grondwater', zware metalen.

| element | µg/l ¹⁾ | µmol/l ²⁾ | tussenwaarde µg/l | maximale overschrijdingsfactor van de tussenwaarde |
|----------|--------------------|----------------------|-------------------|----------------------------------------------------|
| arseen | 14.000 | 190 | 35 | 400 |
| cadmium | 130 | 1 | 3 | 43 |
| chromium | 140 | 3 | 16 | 9 |
| koper | 23.000 | 360 | 45 | 511 |
| lood | 180 | 1 | 45 | 4 |
| nikkel | 390 | 7 | 45 | 9 |
| zink | 22.000 | 340 | 430 | 51 |

¹⁾ maximaal gemeten concentraties

²⁾ voorgestelde concentraties in het synthetisch grondwater

3.1.4 Berekeningen met behulp van MINTEQA2

De aanmaak van deze typen grondwater en de uiteindelijke samenstelling is onder meer op basis van berekeningen (MINTEQA versie 2) bepaald. De belangrijkste uitgangsmaterialen zijn gips en calciumcarbonaat en een partiële CO₂-druk van 0,024 atmosfeer.

Het recept is als volgt:

- Synthetisch grondwater:
 - 1 overmaat aan calciumsulfaat (gips);
 - 2 overmaat aan calciumcarbonaat (calciet);
 - 3 3,35 mmol/l natriumchloride;
 - 4 1,97 mmol/l kaliumchloride;
 - 5 0,59 mmol/l kaliumnitraat;
 - 6 0,51 mmol/l magnesiumnitraat;
 - 7 2,78 mmol/l magnesiumsulfaat.
- Zware metalen en arseen:
 - 8 0,39 mmol/l koperchloride;
 - 9 85,2 µmol/l nikkelchloride;
 - 10 0,38 mmol/l zinkchloride;
 - 11 0,33 mmol/l arsenaat.

Variabele pH's (b.v. 6, 6,5 en 7) kunnen worden verkregen door het (synthetisch) grondwater in evenwicht te brengen met partiële CO₂-drukken (in dit geval b.v. respectievelijk 0,8, 0,015 en 0,001 atm.).

Uitgaande van de bovenstaande samenstelling zijn met behulp van MINTEQA2 verschillende evenwichtssituaties uitgerekend. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in tabel 5. Het blijkt uit deze berekeningen dat, wanneer de metalen worden toegevoegd (stap 3) aan het synthetische grondwater, koperarsenaat (Cu₃(AsO₄)₂·6H₂O) neerslaat. Bij een hogere pH gaat procentueel meer koperarsenaat neerslaan.

Tabel 5. Belangrijkste resultaten van de berekeningen met behulp van MINTEQA2.

| | stap 1 | stap 2 | stap 3 | stap 4 |
|---------------------------------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| pH bij evenwicht | 7.760 | 5.803 | 5.800 | 6.600 |
| neerslag | geen | gips | gips, Cu-arsenaat | gips, Cu-arsenaat |
| % neergeslagen: | | | | |
| Ca ²⁺ | | 28,4 | 17,0 | 17,1 |
| SO ₄ ²⁻ | | 28,9 | 12,2 | 12,3 |
| H ₃ AsO ₄ | | | 32,4 | 67,6 |
| Cu ²⁺ | | | 41,2 | 86,0 |

3.1.5 Samenstelling van het synthetisch grondwater (SGW)

In tabel 6 zijn de concentraties van arseen, koper, nikkel en zink in het leidingwater, de concentraties van de metalen in het synthetisch grondwater zonder toevoeging van de metalen en arseen en de concentraties in het synthetisch grondwater met toevoeging van de metalen en arseen weergegeven.

Het blijkt dat de concentratie arseen en koper, in het SGW met toevoeging van de metalen, lager is dan aanvankelijk is toegevoegd (zie tabel 4). Dit komt overeen met de berekeningen gedaan door MINTEQA2. Volgens die berekeningen slaat koperarsenaat bij een pH van 5,8 neer.

De voorgestelde mix van metalen (zie tabel 4) kan dus niet bestaan onder alle gebruikte omstandigheden. Koper slaat samen met arseen neer, het percentage gevormde neerslag wordt hoger bij een hogere pH.

Tabel 6. Gegevens van het synthetisch grondwater.

| metaal | leidingwater | SGW zonder toevoeging van metalen | SGW met toevoeging van metalen (C ₀) |
|-----------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| As (µg/l) | < d.l.* | < d.l.* | 4.100 |
| Cu (µg/l) | 140 | 110 | 3.200 |
| Ni (µg/l) | 43 | < d.l.* | 360 |
| Zn (µg/l) | 730 | 42 | 23.000 |

* < d.l. de concentratie van het metaal is lager dan de detectielimiet, deze is voor As 5,0 µg/l, voor Cu 5,0 µg/l, voor Ni 5,0 µg/l en voor Zn 10,0 µg/l

3.1.6 *Vergelijking van het synthetisch grondwater met peilbuiswaarnemingen*

De in tabel 6 gegeven samenstelling wordt niet aangetroffen in één van de voor de case beschikbare peilbuizen. In de voor de emissie van belang zijnde peilbuizen, direct nabij het oppervlaktewater, is één peilbuis beschikbaar waar arseen, koper, nikkel en zink gezamenlijk voorkomen in concentraties die ongeveer éénhonderste bedragen van die in tabel 6. De concentraties in deze peilbuis bedragen 58 µg As/l, 20 µg Cu/l, 10 µg Ni/l en 710 µg Zn/l. Dit geeft aan dat de in 3.1.3 (zie tabel 3) aangegeven concentraties inderdaad benoemd mogen worden als de qua verontreiniging meest ongunstige situatie. Ook de concentraties in het synthetisch grondwater (zie tabel 6) kunnen nog als zeer ongunstig worden gekenschetst. Op de gevolgen van onder andere de qua verontreinigingsniveau ongunstige aannamen wordt in dit hoofdstuk en in hoofdstuk 4 ingegaan. In dit hoofdstuk betreft het met name de directe interpretatie van de resultaten van de schud- en kolomproeven. In hoofdstuk 4 (Evaluatie van de resultaten) wordt een inschatting gegeven wat het effect zou kunnen zijn indien er van minder ongunstige aannamen wordt uitgegaan.

3.2 **Geotechnische randvoorwaarden, uitvoeringswijzen en globale kosten**

3.2.1 *Geotechniek*

Het is van belang de juiste korrelverdeling van het barrièremateriaal te kiezen. Fijne deeltjes uit de omliggende grondslag mogen niet door de grondwaterstroming worden meegevoerd en in het korrelskelet van het barrièremateriaal tot verstopping leiden. De hieruit voortvloeiende eis voor de korrelverdeling is mede bepalend voor het vastleggend vermogen van het barrièremateriaal per volume-eenheid.

Bij een toenemende fijnheid van het materiaal wordt een toename van het vastleggend vermogen verwacht door een groter beschikbaar oppervlak per volume-eenheid. Het programma van eisen (zie bijlage B) geeft de gewenste waarde voor de korrelverdeling.

Uitgaande van de doorlatendheidsgegevens van het bodemmateriaal, de gewenste doorlatendheid van het barrièremateriaal en de gewenste filtereigenschappen om inspoeling en verstopping door bodemdeeltjes te voorkomen, kunnen voor het wandmateriaal de volgende eisen voor de korrelgrootteverdeling worden gesteld:

- D₁₀ circa 0,1 tot 0,3 mm;
- D₁₅ circa 0,25 tot 0,3 à 0,4 mm;
- D₅₀ maximaal 2,5 mm.

In het uitgevoerde onderzoek is gekozen voor zeer grofkorrelig (uitgezeefd op een korreldiameter tussen 2,0 en 2,8 mm) adsorptiemateriaal om de waterdoorlatendheid hoog te houden. In hoofdstuk 4 (Evaluatie van de resultaten) wordt op de invloed van de te hanteren korreldiameter ingegaan.

3.2.2 Uitvoeringswijzen

Voor het installeren van de actieve barrière moet de grond in het wandtracé worden vervangen door het gewenste barrièremateriaal (b.v. zeoliet). Zowel tijdens het ontgraven van de grond als nadat het gat op diepte is, moet het gat blijven openstaan totdat het barrièremateriaal is gestort. Het gat moet hiertoe zijdelings worden gesteund. In de rapportage 'Uitvoeringsmogelijkheden' (zie bijlage E1) wordt uitgebreid op de uitvoeringswijzen en de eventueel daarbij te betrekken keuze van een geschikte steunvloeistof ingegaan (zie bijlage E2). Het ondersteunen van het ontgraven gat kan op twee principiële verschillende wijzen worden gerealiseerd:

- het gat wordt gesteund door de druk van een spoeling in het gat: een hydraulische ondersteuning (zie fig. 2);
- de wand wordt mechanisch ondersteund door een buis of soortgelijk.

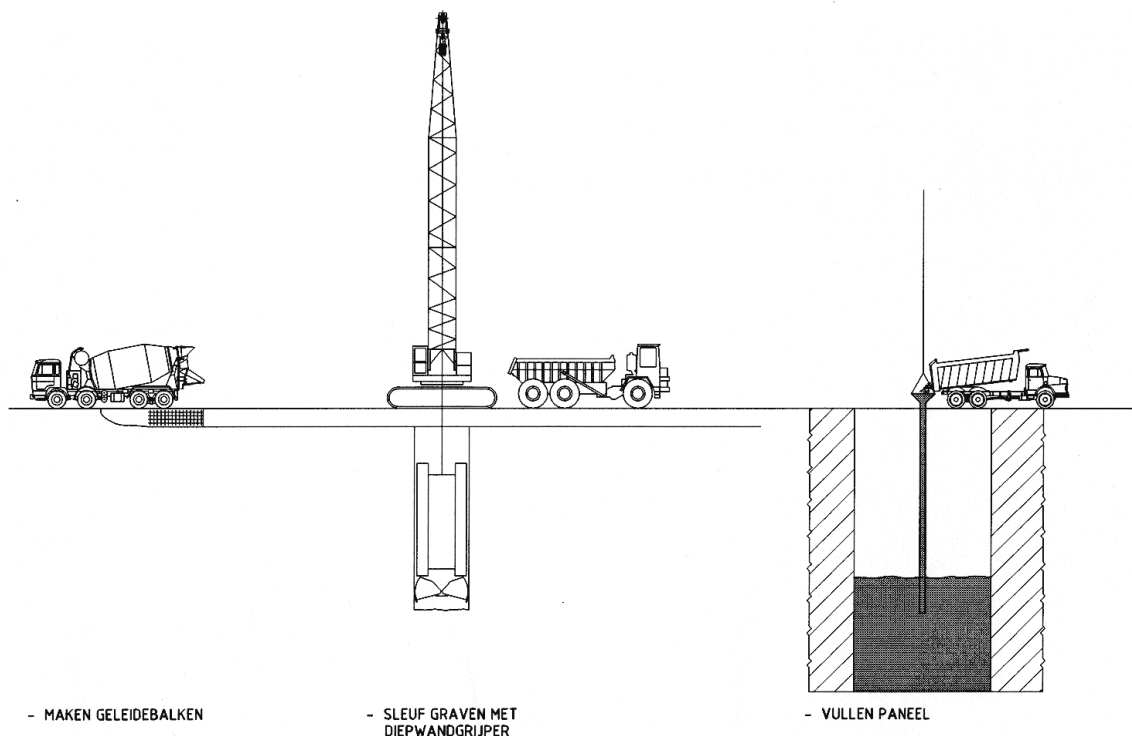


Fig. 2. Uitvoeringswijze van de 'actieve barrière'.

Beide methoden hebben hun specifieke kenmerken en eisen. Bij vergelijking van beide methoden bestaat er een voorkeur voor de mechanische ondersteuning voor de relatief ondiepe wanden (tot 10 m beneden het maaiveld). Deze voorkeur is gebaseerd op twee overwegingen:

- prijstechnisch; een gegraven systeem vereist meer handelingen en is duurder;
- risico's van eventueel disfunctioneren door het niet geheel verdwijnen van restanten van de afbreekbare polymeren.

Voor wanden tot 20 m¹ diepte bestaat dezelfde voorkeur, tenzij de ondergrond bestaat uit zeer vaste grondlagen. In dat geval vereist de aanleg van de mechanische ondersteuning met buizen een dermate grote inspanning (benodigd vermogen van de werktuigen en sterkte van het buismateriaal) dat de aanleg met een hydraulische ondersteuning de voorkeur krijgt. Dit geldt ook bij nog grotere diepten dan 20 m beneden het maaiveld. In de wand kunnen voorzieningen worden opgenomen om de wand te doorspoelen en vervuilingen te verwijderen. Dit kan de levensduur van de wand vergroten.

Voor het geval dat er een steunvloeistof wordt gebruikt, is het gelet op de testresultaten (waaronder metingen aan de afbraaksnelheid door middel van het verloop in de tijd van de viscositeit, zie fig. 3) waarin een aantal polymeren uit een groter totaal overzicht als basis voor de steunvloeistof zijn gekozen en gelet op de kosten aan te bevelen om de volgende polymeren te gebruiken:

- Xanthan gum in een dosering van 2 gram per liter;
- Guar gum in een dosering van 4 gram per liter.

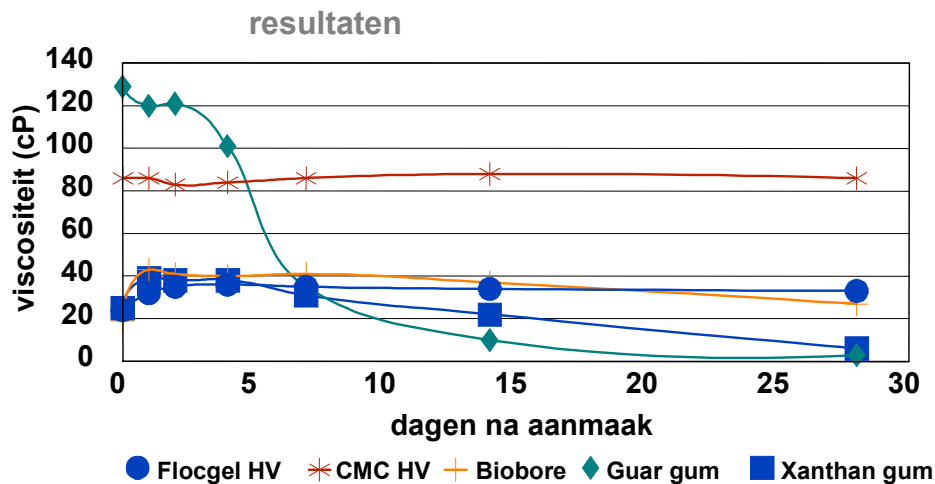


Fig. 3. Afbraak van polymerspelingen.

Xanthan gum dient te worden gebruikt als men de spoeling wat langer wil gebruiken (regenereren). De andere polymeren (Flocgel HV en Biobore) kunnen niet worden gebruikt als een dispergeermenger wordt gebruikt bij de aanmaak van de graafspoeling, omdat de polymeren dan mechanisch worden afgebroken tijdens het mengproces. In zijn algemeenheid kan worden gesteld dat CMC waarschijnlijk niet geschikt is om als basismateriaal van de steunvloeistof te dienen. Dit omdat de natuurlijke afbraak waarschijnlijk te langzaam gaat.

In de praktijk is uitgebreide ervaring beschikbaar over het boren en graven met (afbreekbare) steunvloeistoffen en de daarvoor benodigde basismaterialen. Bij de olie- en gaswinning en bij de drinkwaterwinning worden bij het slaan van putten onder andere zetmeel en andere natuurlijke en (semi-)synthetische polymeren als basismateriaal voor afbreekbare steunvloeistoffen gebruikt. Ook bij horizontaal gestuurde boringen worden steunvloeistoffen gebruikt, die in het geval van de aanleg van een horizontale drain eveneens afbreekbaar dienen te zijn.

De resultaten van de afbraak, die uiteindelijk in het geval van een horizontale drain (en ook een actieve barrière) moeten resulteren in een volledig herstel van de doorlatendheid van en naar de drain, zijn sterk wisselend. De procesomstandigheden in de bodem, die kunnen verschillen van die in het laboratorium, bepalen uiteindelijk de afbraak 'in situ'. Het schoonpompen of 'ontwikkelen' van een drain of boorgat tezamen met de afbraak resulteert niet altijd in een volledig herstel. Soms wordt spoelen met een oxidator, zoals waterstofperoxide of chloorbleekloog, ingezet om de minimaal gewenste doorlatendheid te bereiken, indien dit niet als gevolg van de natuurlijke afbraak van de boorvloeistof bereikbaar blijkt te zijn. Bij toepassing van een afbreekbare steunvloeistof dient eventueel in een pilot, die overigens bescheiden van opzet kan zijn, in het veld voorafgaand aan de bouw van de barrière de afbraak te worden bepaald.

3.2.3 *Globale kosten*

De onderstaande bedragen zijn uitsluitend bedoeld om een relatieve vergelijking op de prijs voor een redelijk groot project te kunnen maken. De lokale grondgesteldheid, obstakels, toegankelijkheid en bijvoorbeeld de grootte van het project zijn noodzakelijkerwijs buiten beschouwing gebleven. De genoemde bedragen zijn exclusief ontwerpkosten, afvoer van uitkomende grond en levering van elektrische energie en water. Uitgegaan wordt van een 100 m lange barrière tot een diepte van 8 m - mv:

- Hydraulische ondersteuning, wanddikte 0,8 m. Inclusief aanleg van geleidebalken, afbreekbare spoeling op basis van CMC en vulling met zeoliet is de richtprijs circa f 550.000,--.
- Mechanische ondersteuning met buisdiameter \varnothing 914 mm; h.o.h. 750 mm. Inclusief aanleg van geleidebalken/frame en vulling met zeoliet is de richtprijs circa f 400.000,--.

Deze globale kosten (circa f 625 per m² barrière) liggen circa 20 % hoger dan de ramingen die bij het opstellen van tabel 1 (kostenverhoudingen tussen saneringsvarianten) zijn gehanteerd. Dit heeft geen consequenties voor de uit tabel 1 volgende voorkeursvolgorde van saneringsvarianten.

3.3 **Programma van eisen**

Het programma van eisen voor de toepassing van de actieve barrière in de case (zie bijlage B) is in het voorgaande al genoemd. De belangrijkste invloed die ervan op het onderzoek is uitgegaan is de mate van de emissiereductie die met de actieve barrière zo mogelijk bereikt diende te worden. Het onderzoek is erop gericht geweest met de actieve barrière een emissiereductie van de waargenomen concentraties tot de tussenwaarde (zie tabel 3) mogelijk te maken.

3.4 **Mogelijke barrièrematerialen**

3.4.1 *Vooronderzoek*

Begin 1998 is door GeoDelft onderzoek verricht naar de beschikbaarheid van mengsels die geschikt zouden zijn voor verwerking in de chemische wand. Er zijn gesprekken gevoerd met mogelijke leveranciers van mengsels of grondstoffen. Ook is op basis van literatuur en via Internet informatie opgevraagd.

De criteria voor de keuze, die bij dit onderzoek zijn gehanteerd, zijn:

- mate van directe beschikbaarheid;
- barrièremateriaal als mogelijke toepassing voor het hergebruik van een reststof;
- het proces dient voldoende resultaat op te leveren ten aanzien van:
 - stabiliteit van het gevormde adsorbens en/of neerslag;
 - (ir-)reversibiliteit;
- prijs;
- doorlatendheid.

Op grond van het bovenstaande werd al geconstateerd dat klei- en veenachtige materialen niet in aanmerking komen vanwege de lage doorlatendheid. Adsorbtieprocessen zijn in het algemeen omkeerbaar en daarom minder ideaal. De meest stabiele neerslagen zijn silicaten. In de beproevingen zouden in ieder geval materialen met een puzzolane (cement-)reactie moeten worden meegenomen.

Samenvattend is begin 1998 geconstateerd dat er onder de gehanteerde criteria geen leveranciers zijn die geschikte mengsels aanbieden. Wel is wetenschappelijk onderzoek verricht en is er ook wel sprake van toepassingen in de praktijk. Dat betreft dan veelal pilotstudies en ijzerwanden. Ook is in die zin informatie beschikbaar voor delen van de mix aan verontreinigingen die is aangetroffen, bijvoorbeeld alleen koper.

Geconcludeerd is dat, voorafgaand aan iedere toepassing van de chemische wand, aan de hand van de verontreinigings- en bodemsituatie onderzoek moet worden verricht naar de samenstelling van het te gebruiken mengsel.

Begin 1998 is er op basis van de beschikbare informatie en de genoemde criteria van uitgegaan dat het onderzoek zich op de volgende direct beschikbare materialen (deels reststoffen) zou richten:

- Neerslagproces:
 - Lytag (vliegaskgranaat met puzzolane werking): wordt geleverd onder certificaat, voldoet aan de eisen van het Bouwstoffenbesluit en is in Nederland verkrijgbaar;
 - magnesiumcarbonaat/dolomiet: wordt als landbouwkalk op de markt gebracht en is wellicht direct beschikbaar;
 - hydroxy-apatiet (calciumtriplefosfaat): vormt fosfaatneerslagen en is wellicht direct (als superfosfaat) beschikbaar.
- Adsorbtieproces:
 - zeoliet: wordt als waterontharder toegepast en heeft goede adsorbtie-eigenschappen.

3.4.2 Uiteindelijke materiaalkeuze

In overleg met de klankbordgroep is de materiaalkeuze uit het vooronderzoek nogmaals belicht. In tabel 7 zijn een aantal opmerkingen ten aanzien van de materiaalkeuze samengevat.

Tabel 7. Mogelijke barrièrematerialen, mogelijkheden, beperkingen en score.

| score (aantal punten) ¹⁾ | materiaal | precipitatie | adsorptie | | kosten per ton | uitloging Bouwstof- fenbesluit | doorlatend- heid | beschik- baarheid |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|-----------|----------|-------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------|
| | | | As | kationen | | | | |
| 7 | 1. zeoliet | | +/- | ++ | >> 300 | + | + | |
| 4 | 2. glauconiet | | ++ | | 150 - 250 | ++ | ? | |
| 5 | 3. mangaanoxide (Oekraïne) | | | ++ | laag | ? | ? | |
| 3 | 4. houtsnippers (redu- cerende wand) | + | | | laag | ++ | | |
| 5 | 5. ijzer(hydr)oxiden | | + | ++ | << 50 | | dichtslaan? | |
| | 6. Calho (klei alumi- niumhydroxide) | | | ++ | ? | | ? | - |
| | 7. thermisch gerei- nigde zware grond | | | ++ | << 50 | | ? | |
| | 8. beringiet | | | | ? | | ? | |
| | 9. Lytag | - | - | - | << 50 | | ++ | |
| 4 | 10. Lytag + Fe-coating | - | + | + | ? 100 - 150 | Mo | ++ | -- |
| | 11. dolomiet | + | - | - | | | | |
| | 12. calciumtriplefosfaat | + Pb/Zn | - | - | | | | |

¹⁾ totaal aan punten, score gegeven door leden van de klankbordgroep

++ zeer geschikt

+ geschikt

- ongeschikt

-- zeer ongeschikt

Als resultaat heeft het onderzoek zich gericht op de als meest kansrijk gekenschetste materialen:

- zeoliet;
- glauconiet;
- pyrolusiet (β - MnO_2);
- goethiet (FeOOH).

Goethiet blijkt niet verkrijgbaar te zijn. Glauconiet is (nog) niet in gepelletiseerde vorm beschikbaar. Het materiaal is wel meegenomen in het onderzoek met de schudproeven. Op basis van de ongeschikte korrelverdeling is het materiaal niet meegenomen in de kolomproeven. Voor zeoliet bedraagt de kostprijs per ton circa f 330,-- en voor pyrolusiet f 550,--.

3.5 Schudproeven

Om inzicht te verkrijgen in welke mate de gekozen materialen geschikt zijn om de genoemde verontreinigingen vast te leggen, zijn een aantal schudproeven uitgevoerd met de afzonderlijke verontreinigingen. In een later stadium zijn ook enkele schudproeven uitgevoerd, waarbij een mix van de genoemde verontreinigingen is gebruikt.

De schudproeven zijn uitgevoerd door aan het synthetisch grondwater 1 component in oplopende concentraties toe te voegen en dit gedurende 24 uur te schudden met het materiaal, bij een verhouding vloeistof/materiaal van 5 ($L/S = 5$). Ook zijn enkele experimenten met een hogere L/S -verhouding uitgevoerd. De pH tijdens de schudproeven is niet constant gehouden, maar is bepaald door het systeem zelf.

3.5.1 Schudproeven met de afzonderlijke materialen

De resultaten van de schudproeven zijn opgenomen in bijlage C van dit rapport.

Samengevat blijkt, onder de condities waarmee de proeven zijn uitgevoerd, het volgende:

- glauconiet en pyrolusiet zijn in staat om arseen sterk vast te leggen;
- koper wordt met name vastgelegd door zeoliet en in mindere mate door pyrolusiet;
- nikkel wordt door pyrolusiet en zeoliet in beperkte (gelijke) mate vastgelegd;
- zink wordt beter door zeoliet vastgelegd dan door pyrolusiet;
- koper, nikkel en zink worden niet vastgelegd door glauconiet.

Uitgaande van de schudproeven is berekend wat de doorslagtijd van de elementen arseen, koper, nikkel en zink zal zijn, uitgaande van een barrière van 1 m dikte en een grondwatersnelheid van 8 m/j. Men dient er wel op bedacht te zijn dat deze resultaten zijn verkregen op basis van schudproeven, waarbij aan het synthetisch grondwater steeds slechts 1 component is toegevoegd.

Hoogst gemeten concentratie als beginconcentratie

In tabel 8 is de ranking van de materialen weergegeven voor hun geschiktheid als barrière-materiaal. Hierbij is uitgegaan van de hoogst gemeten verontreinigingsconcentratie (C_{\max}) en de tijd waarin de concentraties van de verontreinigingen oplopen tot hun tussenwaarde respectievelijk tot 10 % van de beginconcentratie ($10\% \cdot C_{\max}$). Deze resultaten zijn tussen haakjes weergegeven.

Tabel 8. Geschiktheid van materialen voor de vastlegging van As, Cu, Ni en Zn

| | C_{max} ($\mu\text{g/l}$) | $10\% \cdot C_{max}$ ($\mu\text{g/l}$) | T-waarde ($\mu\text{g/l}$) | glaucaniet | pyrolusiet | zeoliet |
|----|-------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------|------------|---------|
| As | 14.000 | 1.400 | 35 | + (+) | - (-) | - (-) |
| Cu | 23.000 | 2.300 | 45 | - (-) | - (-) | ++ (++) |
| Ni | 390 | 40 | 45 | - (-) | - (-) | - (-) |
| Zn | 22.000 | 2.200 | 430 | - (-) | - (-) | - (-) |

- ++ doorslag > 30 jaar
- + doorslag 20 - 30 jaar
- doorslag < 10 jaar

Uit tabel 8 blijkt dat om de concentraties over een periode van 30 jaar te reduceren alleen glaucaniet voldoet voor arseen en zeoliet voor koper. Figuur 4 geeft het beeld van de doorbraak bij pyrolusiet; alle verontreinigingen vertonen een doorbraak binnen 10 jaar. Doordat zeoliet koper bevat, kan dit concentraties in het grondwater opleveren tot enkele malen de tussenwaarde, hoewel dit op basis van de uitgevoerde kolomproeven (zie bijlage D) naar verwachting tijdelijk zal zijn. De vastlegging van nikkel en zink door de gebruikte materialen lijkt onder de geldende condities op basis van deze resultaten een probleem te zijn.

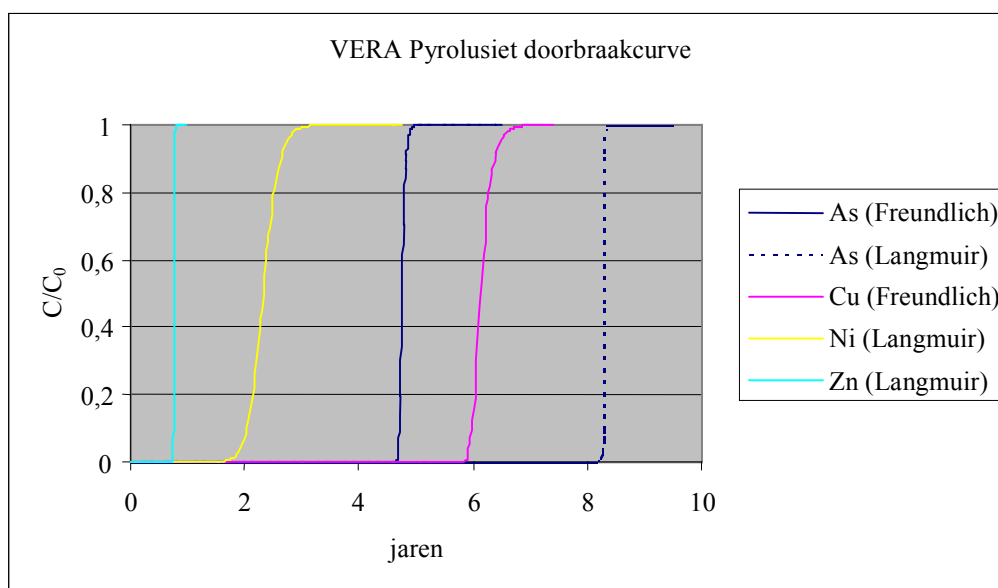


Fig. 4. Simulatie van kolomproeven met pyrolusiet.

10% van de hoogst gemeten concentratie als beginconcentratie

Aangezien bij de berekeningen is uitgegaan van de hoogste (over alle meetpunten) gemeten concentraties, maar de locatie een sterke variabiliteit kent (zie 3.1.6 en tabel 3), zijn de berekeningen eveneens uitgevoerd voor een beginconcentratie die een factor 10 lager is. Deze lagere beginconcentraties zijn nog altijd hoger (een factor 3 à 4 voor Zn en Ni, een factor 24 voor As en een factor 115 voor Cu) dan in de voor de emissie van belang zijnde peilbuis, zoals is aangegeven in 3.1.6. De resultaten zijn in tabel 9 weergegeven. Hieruit blijkt dat bij een lagere grondwaterconcentratie glaucaniet en pyrolusiet geschikt zijn om aan de eisen te voldoen voor arseen en zeoliet voor koper. Een combinatie van pyrolusiet en zeoliet lijkt in eerste instantie geschikt als barrière wanneer de genoemde verontreinigingen gezamenlijk voorkomen.

Tabel 9. Geschiktheid van materialen voor de vastlegging van As, Cu, Ni en Zn bij een 10 maal lagere concentratie.

| | C_{max} ($\mu\text{g/l}$) | $10\% \cdot C_{max}$ ($\mu\text{g/l}$) | T-waarde ($\mu\text{g/l}$) | glaucaniet | pyrolusiet | zeoliet |
|----|-------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------|------------|---------|
| As | 1.400 | 140 | 35 | ++ (++) | + (+) | - (-) |
| Cu | 2.300 | 230 | 45 | - (-) | 0 (0) | ++ (++) |
| Ni | 40 | 4 | 45 | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. |
| Zn | 2.200 | 220 | 430 | - | - | - |

- ++ doorslag > 30 jaar
- + doorslag 20 - 30 jaar
- 0 doorslag 10 - 20 jaar
- doorslag < 10 jaar

3.5.2 Schudproeven met een mix van As, Cu, Ni en Zn

Naast de schudproeven met de afzonderlijke elementen zijn er een beperkt aantal experimenten uitgevoerd met een mix van de genoemde componenten aan het materiaal pyrolusiet en zeoliet. Dit onderzoek heeft plaatsgevonden bij de Sectie Bodemkwaliteit van Wageningen Universiteit in het kader van een afstudeeronderzoek. Een beperkt aantal schudproeven met de mix van componenten heeft, eveneens in het kader van een afstudeeronderzoek, plaatsgevonden bij GeoDelft. De resultaten van de onderzoeken bij de Sectie Bodemkwaliteit van Wageningen Universiteit en bij GeoDelft zijn opgenomen in de bijlagen H en I. Bedacht dient te worden dat deze onderzoeken zijn uitgevoerd deels tijdens en na het uitvoeren van de in 3.6 opgenomen kolomproeven.

Uit de resultaten (zie fig. 5) van het Wageningse onderzoek blijkt dat de invloed van de pH op de vastlegging van arseen, koper, nikkel en zink (beginconcentraties resp. 14.000, 10.000, 5.000 en 10.000 $\mu\text{g/l}$) aan pyrolusiet een belangrijke rol speelt. Verhoging van de pH met 1 eenheid, van pH = 5 naar pH = 6, doet de adsorptie van nikkel en zink ongeveer verdubbelen. Koper adsorbeert al bijna maximaal en de adsorptie van arseen neemt in slechts geringe mate af.

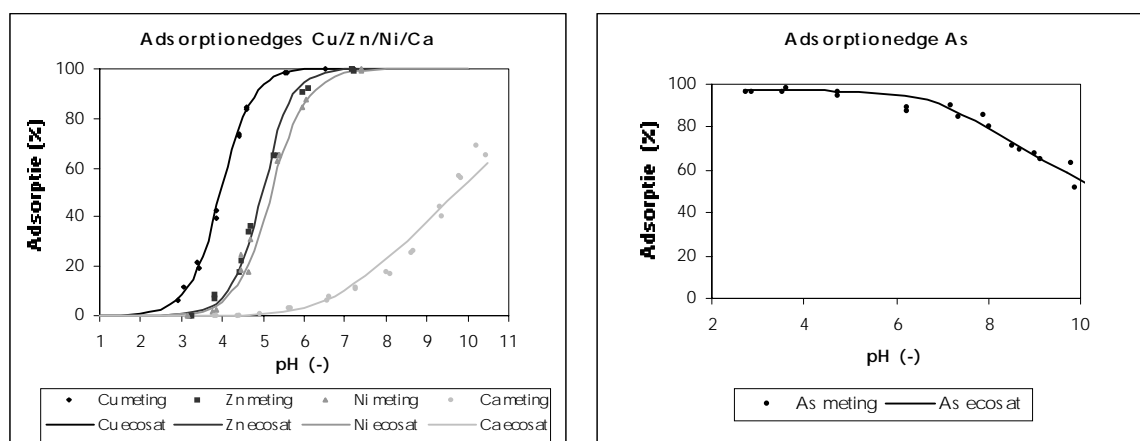


Fig. 5. Invloed van de pH op de vastlegging van As, Cu, Ni, Zn en Ca aan pyrolusiet (bron: Wageningen Universiteit - zie bijlage H).

De resultaten van de bij GeoDelft uitgevoerde schudproeven met de mix van arseen, koper, nikkel en zink (bij de concentraties volgens bijlage I) laten zien dat in dit geval de adsorptie van nikkel en zink aanzienlijk afneemt, terwijl ook de adsorptie van arseen en koper in enige mate wordt

gereduceerd. Dit duidt op adsorptiecompetitie. In de figuren 6 tot en met 9 is dit voor het barrièremateriaal pyrolusiet weergegeven.

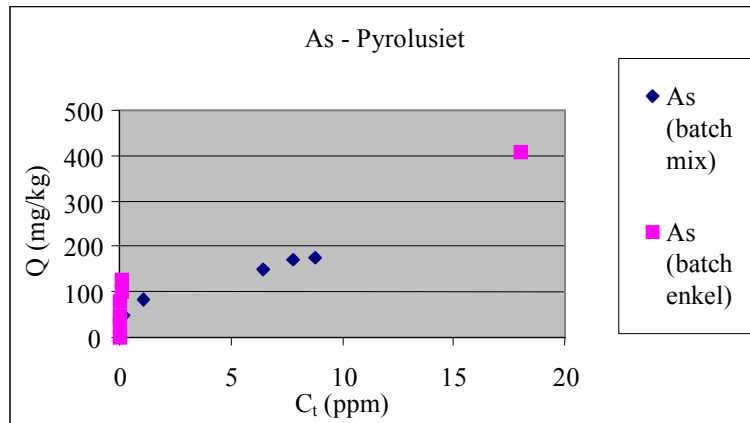


Fig. 6. As (opgelost in een mix van metalen en als een enkel element) adsorptie aan pyrolusiet. Q is de hoeveelheid geadsorbeerd. C_t is de concentratie in de oplossing.

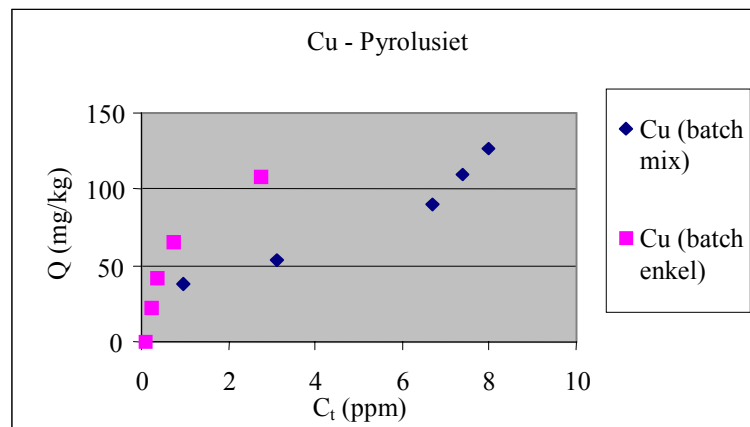


Fig. 7. Cu (opgelost in een mix van metalen en als een enkel element) adsorptie aan pyrolusiet. Q is de hoeveelheid geadsorbeerd. C_t is de concentratie in de oplossing.

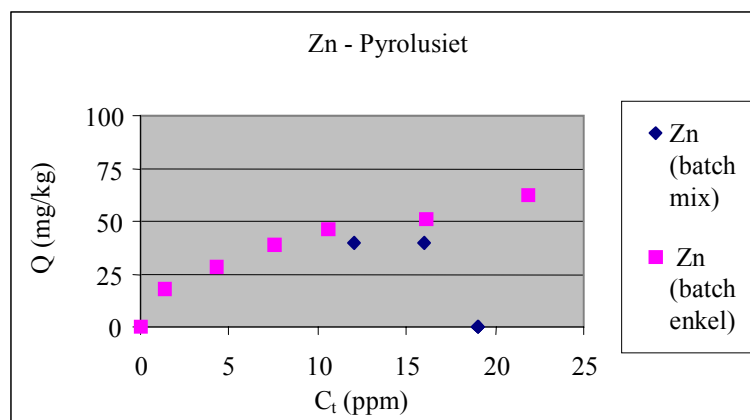


Fig. 8. Zn (opgelost in een mix van metalen en als een enkel element) adsorptie aan pyrolusiet. Q is de hoeveelheid geadsorbeerd. C_t is de concentratie in de oplossing.

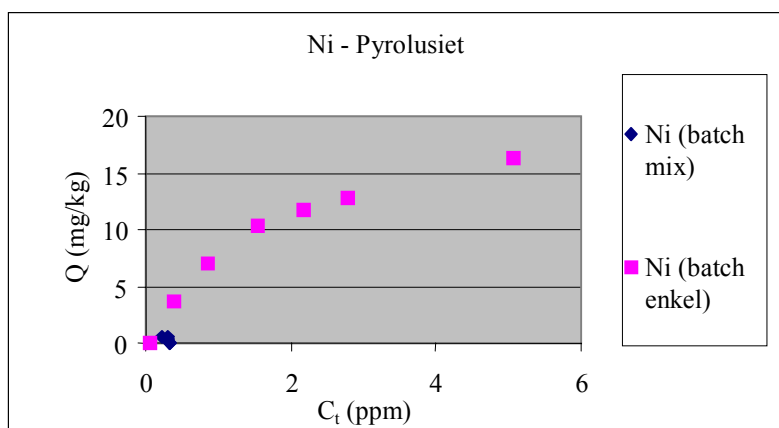


Fig. 9. Ni (opgelost in een mix van metalen en als een enkel element) adsorptie aan pyrolusiet. Q is de hoeveelheid geadsorbeerd. C_t is de concentratie in de oplossing.

Adsorptiecompetitie betekent dat er tussen de verontreinigingen concurrentie optreedt voor de bezetting van de adsorptieplaatsen. Metalen met een hoge adsorptieaffiniteit (b.v. koper) voor een materiaal zullen bij voorkeur worden geadsorbeerd, waardoor er voor metalen met een geringere affiniteit (b.v. zink en nikkel) minder adsorptieplaatsen beschikbaar zijn en deze dus minder zullen worden vastgelegd. Ook speelt de concentratie hierin een belangrijke rol. Metalen met een hoge concentratie zullen meer adsorptieplaatsen innemen, waardoor er voor metalen met een lagere concentratie minder adsorptie zal optreden, uitgaande van eenzelfde adsorptieaffiniteit.

Dit kan onder andere de reden zijn waarom nikkel en zink ook al bij de schudproeven met de afzonderlijke componenten vrij slecht adsorberen, namelijk door de hoge concentratie calcium in het synthetisch grondwater (zie tabel 2).

Omdat zowel de adsorptieaffiniteit als het concentratieniveau een rol speelt bij competitie is in deze situatie niet 1 op 1 een vertaalslag te maken van de adsorptie van de afzonderlijke componenten naar een situatie waarbij een mix van componenten met verschillende concentraties aanwezig is. Het functioneren van de actieve barrière is zeer sterk locatiespecifiek bepaald.

Om de invloed van de adsorptieaffiniteit en het concentratieniveau te kunnen voorspellen, is meer fundamenteel onderzoek nodig. Een aanzet hiertoe is het door Wageningen Universiteit uitgevoerde afstudeeronderzoek, waarvan de samenvatting is opgenomen in bijlage H.

Als gevolg van de grotere affiniteit van koper voor zowel pyrolusiet als zeoliet zijn er minder of geen adsorptieplaatsen voor nikkel en zink beschikbaar. Nikkel wordt vrijwel helemaal niet geadsorbeerd, hetgeen mogelijk ook het gevolg kan zijn van competitie met zink, dat in hoge concentratie aanwezig is (23.000 $\mu\text{g/l}$ zink tegen 360 $\mu\text{g/l}$ nikkel). Ook het feit dat arseen minder goed geadsorbeerd wordt duidt op competitie tussen positief (koper, nikkel en zink) en negatief (arseen) geladen ionen. Hierover is echter weinig bekend.

3.5.3 Conclusies van de schudproeven

Schudproeven aan afzonderlijke componenten:

- De materialen glauconiet en pyrolusiet zijn geschikt om arseen zodanig vast te leggen dat kan worden voldaan aan de eisen van een reductie tot de tussenwaarde over een periode van 30 jaar voor een wand van 1 m dikte. De voorwaarde bij pyrolusiet is dat de arseenconcentratie niet te hoog is, < 1 ppm.

- Pyrolusiet is geschikt om koper vast te leggen over een periode van 15 jaar met een wanddikte van 1 m, echter op voorwaarde dat de koperconcentratie niet te hoog is, < 2 ppm. Een verbetering kan waarschijnlijk worden gerealiseerd door de pH van pyrolusiet te verhogen en/of de korrelgrootte te verkleinen, zodat het adsorptieoppervlak toeneemt.
- Koper wordt het beste vastgelegd door zeoliet. Zeoliet kan de emissie van koper zodanig reduceren dat aan de eisen kan worden voldaan. Evenwel kan in de beginfase enig koper uitloggen in concentraties boven de tussenwaarde.
- Zink wordt door zeoliet het beste vastgelegd. Bij hoge zinkconcentraties (boven ca. 1 ppm) is zeoliet echter niet in staat om zink zodanig vast te leggen dat over een periode van 30 jaar een aanzienlijke reductie van de concentratie tot bijvoorbeeld 10 % optreedt. Het verhogen van de pH en een mogelijke verkleining van de korrelgrootte kunnen hierop een positieve uitwerking hebben.
- Nikkel blijkt nauwelijks vastgelegd te worden aan de onderzochte materialen (onder de condities waarbij het onderzoek heeft plaatsgevonden) en kan dus een probleem vormen.

Schudproeven met een mix van componenten:

- Bij een mix van componenten in de concentraties, zoals is gebruikt bij de experimenten, blijkt pyrolusiet alleen te voldoen aan de eisen van arseen en koper en zeoliet alleen aan de eisen van koper. Als gevolg van adsorptieconcurrentie, door waarschijnlijk koper, neemt de vastlegging van de andere metalen nikkel en zink zodanig af dat onder de gebruikte condities deze materialen geen oplossing lijken te bieden voor de verwijdering van zink en nikkel.
- Vergroting van het adsorptieoppervlak en een verhoging van de pH kunnen evenwel een positieve invloed hebben op de vastlegging van nikkel en zink bij een mix van verontreinigingen. Dit kan echter leiden tot een verminderde vastlegging van arseen.

Uit de resultaten blijkt dat bij de gehanteerde mix van verontreinigingen (zie bijlage I) niet aan de voorwaarden voor een barrière, zoals hiervoor is gesteld, kan worden voldaan voor de materialen glauconiet, pyrolusiet en zeoliet. Glauconiet voldoet wel aan de eisen voor arseen, pyrolusiet eveneens, indien de arseenconcentraties lager dan 1 ppm zijn. Zeoliet voldoet voor koper.

De verwachting is wel dat een verhoging van de pH en het vergroten van het adsorptieoppervlak, door het verkleinen van de materialen, een positief effect zullen hebben op de vastlegging van koper, nikkel en zink. Dit en het vóórkomen van deze verontreinigingen in lagere concentraties dan tijdens de proeven is gehanteerd, kan de haalbaarheid van een barrière aanzienlijk vergroten. In hoofdstuk 4 (Evaluatie van de resultaten) wordt uitgebreid op deze en andere procesfactoren die van belang zijn voor de interpretatie ingegaan.

3.6 Kolomproeven

Uitgaande van de resultaten van de schudproeven met de enkelvoudige componenten zijn voor de materialen pyrolusiet en zeoliet kolomproeven uitgevoerd met een mix van de componenten om het effect hiervan te onderzoeken en de resultaten van de schudproeven te kunnen onderbouwen. Glauconiet is (nog) niet in gepelletiseerde vorm beschikbaar en is op basis van de ongeschikte korrelverdeling niet meegenomen in de kolomproeven. Het onderzoek door middel van de kolomproeven is parallel uitgevoerd aan de in 3.5.2 gerapporteerde schudproeven met een mix van As, Cu, Ni en Zn. De gekozen mix van componenten (zie tabel 6) betreft wel een 'worst case' benadering, omdat deze mix met de bijbehorende hoogste concentraties niet als combinatie in één enkel meetpunt voorkomen op de onderzoekslocatie.

De volgende kolomproeven zijn uitgevoerd:

- een kolom met een vulling van pyrolusiet;
- een kolom met een vulling van zeoliet;
- een kolom gevuld met 50 % pyrolusiet en 50 % zeoliet, in 2 lagen;
- een kolom gevuld met 50 % zeoliet en 50 % pyrolusiet, in 2 lagen;
- een kolom gevuld met 50 % zeoliet en 50 % pyrolusiet, gemengd.

De lengte van de kolommen is 10 cm. De kolommen zijn van onder naar boven doorstroomd, om te voorkomen dat slechts een beperkt gedeelte van de kolommen als gevolg van voorkeursstroming wordt doorstroomd. De doorstroomsnelheid bedraagt 20 en 33 m/j.

Voor de kolomexperimenten met een doorstroomsnelheid van 20 m/j (2,5 maal zo hoog als de Darcy-grondwatersnelheid van 8 m/j) is doorstroomd met synthetisch grondwater waaraan een mix van arseen, koper, nikkel en zink is toegevoegd met de concentraties zoals in tabel 6 zijn weergegeven.

De experimenten met een doorstroomsnelheid van 33 m/j zijn, met uitzondering voor nikkel, met lagere concentraties uitgevoerd (arsen 2.700 µg/l, koper 2.600 µg/l, nikkel 300 µg/l, zink 2.700 µg/l). Deze concentraties zijn een factor 5 tot 10 lager dan de in tabel 4 genoemde maximale concentraties, maar altijd nog een factor van minimaal 4 (zink) tot maximaal 130 (koper) hoger dan gemeten in de voor de emissie naar het oppervlaktewater meest relevante peilbuis, zoals is aangegeven in 3.1.6.

Daarnaast zijn een drietal kolomexperimenten uitgevoerd bij de Sectie Bodemkwaliteit van Wageningen Universiteit (zie bijlage H) met doorstroomsnelheden van 34 en 57 m/jaar en beginconcentraties arseen, koper, nikkel en zink van respectievelijk 14.000, 10.000, 5.000 en 10.000 µg/l.

3.6.1 Resultaten

Bij het vaststellen van de opzet van de kolomproeven met pyrolusiet en zeoliet zijn een aantal opmerkingen van de klankbordgroep meegenomen. De resultaten van de kolomproeven zijn weergegeven in bijlage D. De resultaten van de kolomexperimenten die zijn uitgevoerd door Wageningen Universiteit zijn weergegeven in bijlage H.

In alle kolommen breken nikkel en zink eerder door dan theoretisch wordt verwacht. Nikkel en zink zijn in alle kolommen even ver gevorderd met uitzondering van de kolom gevuld met een mengsel van zeoliet en pyrolusiet (het influent stroomt in deze kolom eerst door zeoliet en vervolgens door pyrolusiet). De eerdere doorbraak van nikkel en zink wordt waarschijnlijk veroorzaakt door competitie om adsorptieplaatsen met koper (zie ook 3.5.2).

De pH en Ec zijn stabiel in alle kolommen, wat betekent dat pyrolusiet en zeoliet een sterke buffercapaciteit hebben.

Tevens is gebleken dat het effect van het concentratieniveau op de vastlegging van nikkel en zink groter is dan het effect van de doorstroomsnelheid. De grondwatersnelheid (of de snelheid waarmee de kolommen worden doorstroomd) lijkt binnen de geteste range geen rol te spelen (zie fig. 10). De resultaten van de kolomexperimenten die zijn uitgevoerd door Wageningen Universiteit vertonen een vergelijkbaar beeld. In hoofdstuk 4 (Evaluatie van de resultaten) wordt nader ingegaan op het effect van de grondwatersnelheid en het al of niet bereiken van een evenwichtinstelling op de mate van vastlegging.

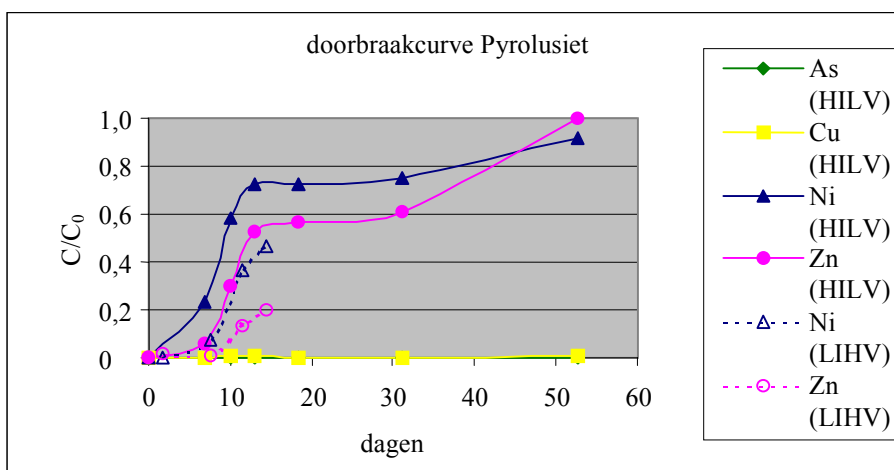


Fig. 10. Vergelijking van de resultaten van de doorbraakcurven van de kolomproeven gevuld met pyrolusiet (HILV betekent hoog influent, lage snelheid; LIHV betekent laag influent, hoge snelheid).

3.6.2 Berekening van de doorbraak door de chemische barrière

Uitgaande van de gegevens afkomstig van de kolomproeven uit bijlage D is berekend wat dit betekent voor de levensduur van een chemische barrière met een wanddikte van 1 m en een grondwatersnelheid van 8 m/j. De resultaten van de kolomproeven zijn in bijlage D weergegeven als de concentratieontwikkeling tegen het aantal dagen dat de kolom (lengte 10 cm) is doorspoeld. De doorstromingsnelheid van de kolommen is 20 m/j, dat wil zeggen 2,5 maal zo hoog als de grondwatersnelheid. De in de kolomproeven gehanteerde mix aan verontreiniging is weergegeven in tabel 6.

De beginconcentraties (C_0) in $\mu\text{g/l}$ van de bij GeoDelft uitgevoerde kolomproeven zijn in tabel 10 herhaald. In tabel 11 zijn de berekende doorbraaktijden voor nikkel en zink voor 10 % en 50 % doorbraak weergegeven.

Tabel 10. Beginconcentraties (C_0) in $\mu\text{g/l}$.

| component | beginconcentraties (C_0) in $\mu\text{g/l}$ |
|-----------|-------------------------------------------------|
| As | 4.100 |
| Cu | 3.200 |
| Ni | 360 |
| Zn | 23.000 |

Tabel 11. Doorbraaktijd in jaren, berekend voor 10 % en 50 % doorbraak.

| barrièremateriaal | Ni 10 % | Ni 50 % | Zn 10 % | Zn 50 % |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| pyrolusiet | 0,25 | 0,61 | 0,58 | 0,89 |
| zeoliet | 0,17 | 0,47 | 0,48 | 1,94 |
| pyrolusiet/zeoliet | 0,16 | 0,65 | 0,62 | 1,42 |
| zeoliet/pyrolusiet | 0,33 | 0,92 | 0,77 | 1,52 |
| mix van zeoliet/pyrolusiet | 0,29 | 0,68 | 0,61 | 0,92 |

Dit betekent dat onder deze condities (een mix van zware metalen en arseen, met hoge concentraties) met deze materialen de levensduur van 30 jaar en een reductie van de concentraties tot de tussenwaarden niet haalbaar is voor nikkel en zink.

Uitgaande van de duur van de kolomexperimenten die, omgeschaald naar een barrière van 1 m dikte en een grondwatersnelheid van 8 m/j, een tijd van 2 jaar bestrijken, blijken de concentraties van koper en arseen nog beneden de tussenwaarden te liggen met uitzondering voor de combinatie van arseen en het barrièremateriaal zeoliet.

3.6.3 *Conclusies van de kolomproeven*

De volgende conclusies zijn getrokken:

- Als gevolg van de aanwezigheid van een mix van verontreinigingen neemt de vastlegging van zink en nikkel aanzienlijk af als gevolg van concurrentie om de adsorptieplaatsen van pyrolusiet en zeoliet. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de grotere affiniteit van koper voor deze materialen.
- Indien de verontreinigingen tezamen voorkomen in hoge concentraties (tot enkele 10-tallen ppm's) zijn de materialen niet zonder meer geschikt om de concentraties tot een aanvaardbare waarde te reduceren over een lange periode. De doorbraak van zink en nikkel, uitgedrukt in 10 % van de ingangconcentratie, vindt bij pyrolusiet en zeoliet plaats binnen circa 0,5 jaar (Zn) en 0,2 jaar (Ni). Opgemerkt wordt dat de ingangconcentraties ongeveer een factor 100 hoger liggen dan de concentraties die zijn gemeten in de voor de emissie van belang zijnde peilbuis, zoals is aangegeven in 3.1.6.
- Indien in het grondwater geen arseen aanwezig is, verdient het gebruik van zeoliet en/of pyrolusiet met een verhoging van de pH de voorkeur. De pH kan bijvoorbeeld worden verhoogd door toevoeging van CaCO_3 of betongranulaat. De emissie van met name zink en nikkel kan hierdoor worden gereduceerd.
- Indien in het grondwater wel arseen aanwezig is, verdient het gebruik van de combinatie pyrolusiet/zeoliet, met in het zeoliet eventueel een verhoging van de pH, de voorkeur.

Ook uit de resultaten van de kolomproeven blijkt dat bij de gehanteerde mix van verontreinigingen niet aan de voorwaarden voor een barrière, zoals hiervoor is gesteld, kan worden voldaan voor de materialen pyrolusiet en zeoliet. Voor een mix van arseen met koper lijken de materialen pyrolusiet en een combinatie van pyrolusiet en zeoliet veelbelovend, ondanks de gebruikte hoge concentraties. Net zoals bij de schudproeven is de verwachting dat een verhoging van de pH en het vergroten van het adsorptieoppervlak, door het verkleinen van de materialen, een positief effect zullen hebben op de vastlegging van koper, nikkel en zink. Dit en het vóórkomen van deze verontreinigingen in lagere concentraties dan is gehanteerd, kan de haalbaarheid van een barrière aanzienlijk vergroten. In hoofdstuk 4 (Evaluatie van de resultaten) wordt uitgebreid op deze en andere procesfactoren die van belang zijn voor de interpretatie ingegaan.

3.7 **Marktpotentie**

3.7.1 *Overheidsbeleid*

De nieuwe beleidsontwikkelingen vormen zeker geen belemmering voor het toepassen van een actieve barrière (zie bijlage F). Er wordt juist meer ruimte geschapen voor een dergelijke (nog niet standaard) aanpak. Het is dan ook zinvol oog te houden op de uitwerking van de financiële en juridische aspecten van het nieuwe bodembeleid en de mogelijke implicaties hiervan voor het toepassen van een actieve barrière.

De kwaliteitseisen, zoals die in het rapport "Van trechter naar zeef: afwegingsproces saneringsdoelstelling" [SDU, 1999] zijn voorgesteld voor grond en grondwater, kunnen, alhoewel nog niet

formeel vastgesteld, een leidraad vormen voor de saneringsdoelstelling(en). Het inbouwen van ijkmomenten in de uiteindelijke full-scale aanpak vormt dan ook een belangrijk punt van aandacht.

3.7.2 *Overige (NOBIS-)'schermp'projecten*

Alle schermprojecten, waaronder de bioschermpprojecten in NOBIS-verband, richten zich op onderdelen van schermconstructies die ook van belang zijn voor de actieve barrière. Bij de bioschermpprojecten in NOBIS-verband worden genoemd marktverkenning, monitoring en beleidsmatige aspecten bij toepassing (zie bijlage G).

In het algemeen wordt het belang van de techniek van de actieve barrière om in situ niet-biologisch afbreekbare componenten aan te pakken onderschreven. Tezamen met biologische in situ sanering kan een totaaloplossing voor verontreinigde locaties worden aangeboden.

3.7.3 *Markt*

Vanuit het onderzoek en het consortium is contact ontstaan en wordt contact onderhouden met de markt.

Het concept van de actieve barrière wordt door GeoDelft al toegepast op een stortlocatie met een fluorideverontreiniging. Binnen SKB loopt het project 'ijzerwand', waar het gaat om de chemische reductie van gechloreerde koolwaterstoffen. GeoDelft onderhoudt contacten met een locatie waar sprake is van een verontreiniging met arseen en soortgelijke elementen.

Voorts worden contacten onderhouden via het NICOLE-EU netwerk. Er wordt getracht aan te sluiten bij een Brits kennisnetwerk over permeabele reactieve barrières. Vragen die vanuit de markt worden gesteld met betrekking tot de aanpak van verontreinigingen met zware metalen worden in verband gebracht met het consortium en de genoemde netwerken.

HOOFDSTUK 4

EVALUATIE VAN DE RESULTATEN

4.1 Inleiding

Afgaande op het voorgaande ontstaat de indruk dat het concept van een actieve barrière als middel om verdere verspreiding van verontreinigingen in het grondwater tegen te gaan nauwelijks bruikbaar is. Op basis van het uitgevoerde onderzoek zou de levensduur van de actieve barrière immers teleurstellend kort zijn. Dat is echter een te negatief beeld, wat ontstaan is door de specifieke eigenschappen van de locatie waarnaar onderzoek is gedaan en door de specifieke keuzes die in het uitgevoerde onderzoek zijn gemaakt.

In de volgende paragrafen worden de belangrijkste factoren die de levensduur van een actieve barrière bepalen nog eens nader bekeken en wordt nagegaan welke invloed elke factor kan hebben op de effectiviteit van het vastleggingsproces en daarmee op de levensduur van de actieve barrière.

4.2 Procestype

Verwijdering van verontreinigingen uit het grondwater kan gebeuren door afbraak, precipitatie en adsorptie. Bij afbraak gaat het vooral om organische verontreinigingen in een bioscherm. De verwijdering is onder gunstige omstandigheden vaak compleet. Gezien de aard van de verontreinigingen in de onderzochte locatie (zware metalen en arseen) is afbraak hier echter niet relevant.

Precipitatie (bijvoorbeeld in de vorm van metaalcarbonaat, metaalsulfide of Fe-arsenaat) is een zeer goede mogelijkheid om hoge concentraties aan zware metalen en arseen sterk te verlagen. In dit onderzoek is dit proces echter uitgesloten vanwege de te verwachten problemen met de waterdoorlatendheid van de actieve barrière. Of dat ook werkelijk een groot probleem is hangt mede af van de te verwachten hoeveelheid neerslag en de porositeit van de barrière. Ervaringen elders lijken erop te wijzen dat dit vaak wel meevalt.

Wil adsorptie effectief zijn als verwijderingsproces dan moeten de omstandigheden waaronder adsorptie plaatsvindt optimaal zijn. Het onderzoek heeft zich gericht op het beter leren kennen van de belangrijkste factoren die daarop invloed uitoefenen met de bedoeling een zo goed mogelijk onderbouwde voorspelling te kunnen doen over de snelheid en effectiviteit van het vastleggingsproces. Deze factoren zijn:

- vastleggingscapaciteit;
- concentraties aan aanwezige verontreinigingen en andere opgeloste stoffen (zoutniveau);
- pH;
- mate van evenwichtsinstelling.

Wanneer de onderlinge relaties in een goed fysisch-chemisch model worden vastgelegd, kunnen voorspellingen over het vastleggingsgedrag worden gedaan. Dit type modellering is met de huidige kennis echter nog slechts beperkt mogelijk. Net als bij precipitatie moet overigens worden bedacht dat bij adsorptie sprake is van een labiel evenwicht. Bij verandering van milieumomstandigheden (bijvoorbeeld de pH) kan het proces plotseling veel beter dan wel veel slechter verlopen. Deze factoren moeten daarom gedurende de beoogde looptijd van een saneringsproject in het oog worden gehouden.

4.3 Procesfactoren

4.3.1 Vastleggingscapaciteit

In het uitgevoerde onderzoek is gekozen voor zeer grofkorrelig (uitgezeefd op een korreldiameter tussen 2,0 en 2,8 mm) adsorptiemateriaal (zeoliet en pyrolusiet) om de waterdoorlatendheid hoog te houden. Dit heeft echter tot gevolg dat er per m³ relatief weinig adsorptieoppervlak beschikbaar is. Wanneer voor fijner materiaal kan worden gekozen, heeft dit een sterk positief effect op de vastlegging. Ook zou verder kunnen worden gezocht naar materialen met een hogere vastleggingscapaciteit.

4.3.2 Concentraties aan verontreinigingen en opgeloste stoffen in het grondwater (zoutniveau)

Om zoveel mogelijk aan te sluiten bij de verontreinigingssituatie op de locatie, waarvan de gegevens voor dit onderzoek gebruikt zijn, is gekozen voor een mix aan zware metalen (Ni, Zn en Cu) en arseen. De gekozen concentraties zijn erg hoog (overeenkomend met per element in afzonderlijke peilfilters gemeten maximale waarden).

De kationen Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ en SO₄²⁻ komen in grote hoeveelheden voor, waardoor er sprake is van een relatief hoge zoutconcentratie. Dit pakt zeer nadelig uit voor de adsorptie van zware metalen en arseen. Ook door de competitie met vooral Ca zal de adsorptie van zware metalen negatief worden beïnvloed.

Door de gekozen hoge concentraties aan Cu en arseen treedt in de kolomproeven bij relatief hoge pH-waarden al snel precipitatie van Cu-arsenaat op. Dit leidt tot een effectieve verwijdering die echter niet aan adsorptie mag worden toegeschreven. Om dezelfde reden zal in de praktijk (aëroob grondwater met een pH van 6 tot 7,5) de combinatie van hoge Cu- en As-waarden waarschijnlijk niet voorkomen.

De keuze voor relatief hoge invoerconcentraties aan zware metalen bij de kolomproeven leidt ertoe dat relatief snel verzadiging van het beschikbare oppervlak optreedt en dat de onderlinge competitie hevig is (Cu en Ca verdringen in sterke mate Ni en Zn). Dit betekent dat in dit onderzoek de voorwaarden voor binding van Ni en Zn uiterst ongunstig zijn geweest.

In de veldsituatie kan de (schone) bodem die in contact komt met het verontreinigde grondwater overigens ook zorgen voor een concentratiedaling door adsorptie.

Dit kan de relatief lage concentraties in de voor de emissie van belang zijnde peilbuizen direct nabij het oppervlaktewater (zie 3.1.6) verklaren. Hier is geen nader onderzoek naar verricht. De lage concentraties kunnen uiteraard ook het gevolg zijn van een van oudsher lokaal minder sterke verontreiniging.

4.3.3 pH

De adsorptie van zware metalen en arseen aan metaal(hydr)oxiden is sterk afhankelijk van de pH. Dat geldt in dit onderzoek dus vooral voor de vastlegging aan pyrolusiet. De binding aan zeoliet lijkt minder sterk van de pH af te hangen voor zover het om ionenwisseling gaat. Voor een deel lijkt hier echter ook sprake te zijn van specifieke adsorptie (verschillend per stof) die wel sterk pH-afhankelijk is. Een hoge pH bevordert de vastlegging voor de metalen Ni, Zn en Cu, maar voor het negatief geladen arseen (in de vorm van arsenaat) werkt dit juist tegenovergesteld. Door de specifieke adsorptie van zware metalen verzuurt het bodemmilieu geleidelijk, zodat voldoende bufferend vermogen aanwezig moet zijn om de pH langdurig op hoge waarden te houden (pH ca. 7). Dit speelt vooral bij het onderzochte pyrolusiet. Mengen met kalkhoudend materiaal lijkt noodzakelijk om de vastlegging van de metalen te bevorderen. Voor arseen heeft dit echter een negatief effect. Zo blijkt dat ook het optimaliseren van procesfactoren, zoals de pH, om de

vastlegging van anorganische verontreinigingen te bevorderen afhankelijk is van het soort aanwezige verontreinigingen. Wat voor het ene type verontreiniging positief uitwerkt kan in voorkomende gevallen voor het andere type verontreiniging negatief uitwerken.

4.3.4 Evenwichtsinstelling

De snelheid, waarmee de evenwichtsinstelling wordt bereikt, bepaalt in sterke mate de effectiviteit van de vastlegging in de actieve barrière. Bij een relatief hoge stroomsnelheid van het grondwater zal er onvoldoende tijd zijn voor een volledige interactie met het bodemmateriaal. Dit zal leiden tot een versnelde doorbraak.

Uit het uitgevoerde onderzoek bij twee verschillende stroomsnelheden (20 en 33 m/j) blijkt geen verschil in de vastlegging op te treden. Dit wijst echter niet zonder meer op een evenwichts-situatie. De gekozen snelheid van 33 m/j kan veel te hoog zijn geweest, waardoor een beperkte snelheidsverlaging tot 20 m/j onvoldoende effect heeft. Uit aanvullend onderzoek, uitgevoerd door Wageningen Universiteit (zie bijlage H), blijkt dat bij de gekozen snelheden (34 en 57 m/j) er in hoge mate sprake is van een niet-evenwicht. Voor de niet-reactieve stof chloride is een 5 keer zo snelle doorbraak gemeten als theoretisch bij een evenwicht kan worden verwacht.

De werkelijk voorkomende grondwatersnelheid bedraagt 8 m/j. Vermoedelijk zijn de gekozen snelheden veel te hoog geweest om in het grofkorrelige materiaal een situatie van evenwicht te benaderen. Deze relatief hoge waarden zijn gekozen om in de kolomexperimenten snel een doorbraak te krijgen. Of bij het gekozen grofkorrelige materiaal bij 8 m/j wel volledig evenwicht zal optreden is niet bekend.

Het zal zeker ook helpen wanneer gewerkt gaat worden met fijner adsorptiemateriaal: verbetering van het contact tussen de vloeistof en het reactief oppervlak en vergroting van de vastlegingscapaciteit.

4.4 Invloed van de procesfactoren op de levensduur

Het geheel aan procesfactoren overziend, kan worden geïnventariseerd in welke mate en richting deze samen invloed hebben op de levensduur van de actieve barrière. Voor een goede kwantitatieve onderbouwing zal zeker meer onderzoek nodig zijn. In tabel 12 is volstaan met een voorzichtige kwalitatieve inschatting.

Tabel 12. Invloed van de procesfactoren op de levensduur.

| factor | richting | effect op de levensduur |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| fijner adsorptiemateriaal (verhoging van de vastlegingscapaciteit) | toename | factor 2 tot 3 |
| lager zoutniveau, minder Ca, lagere concentraties | toename | factor 2 tot 3 |
| hogere pH: - zware metalen - arseen | toename afname | factor 1 tot 2 factor 1 tot 2 |
| betere evenwichtsinstelling (lagere stroomsnelheid, fijner adsorptiemateriaal) | toename | factor 2 tot 4 |
| totaal | toename | factor 8 tot 72 |

Voor de onderzochte locatie kan de verwachte levensduur bij een verdere optimalisatie voor zware metalen dus al gauw een factor 10 - 50 hoger komen te liggen (bijvoorbeeld voor zink 5 - 25 jaar in plaats van 0,5 jaar).

4.5 Voortzetting van het onderzoek

Het type onderzoek, dat nodig is om voldoende kwalitatief goede gegevens te verkrijgen, bestaat uit verschillende onderdelen.

Allereerst is een goede inventarisatie nodig van de situatie ter plaatse (samenstelling van het grondwater, chemische en fysische bodemeigenschappen en stroomsnelheid).

Daarnaast is een goede beschrijving van het vastleggingsgedrag van de betreffende verontreiniging aan het beoogde adsorbens nodig. Daarvoor zijn ter ondersteuning relatief eenvoudige laboratoriumexperimenten nodig (titraties en adsorptie-experimenten) en kan er worden gekozen voor een probleemafhankelijke meer of minder geavanceerde fysisch-chemische modellering. Er zal voortdurend een afweging moeten worden gemaakt over de te hanteren complexiteit en praktische uitvoerbaarheid ten aanzien van bijvoorbeeld concentratieniveaus in het te hanteren influent bij de laboratoriumexperimenten en modellering.

Bij een meer modelmatige aanpak zal de hier gevonden opeenstapeling van onderzoekskeuzes, die nagenoeg alle in een bepaalde, in dit geval negatieve, richting uitpakken, voorkomen kunnen worden. Daarmee kunnen de effecten van die factoren ook beter worden gekwantificeerd. Een eerste aanzet voor die modelmatige aanpak is beschreven in bijlage H.

Om na te gaan of het model de vastlegging goed beschrijft, dienen ter afronding altijd kolomproeven te worden uitgevoerd in combinatie met stoftransportberekeningen (o.a. controle op de evenwichtinstelling).

Veldvalidering via beperkte veldmetingen (bijvoorbeeld monitoring en pilotproef) zal zo'n aanpak completeren. Een pilotproef kan worden uitgevoerd in de vorm van een 'putproef', waarbij een onttrekkingsfilter niet omhuld wordt door het gebruikelijke filtermateriaal maar door het te onderzoeken barrièremateriaal. De proef wordt uitgevoerd in een qua verontreiniging representatieve zone van de verontreinigde locatie. Door grondwater uit het filter te onttrekken en door in de tijd de kwaliteit van het onttrokken grondwater te vergelijken met de kwaliteit van het grondwater aan de buitenzijde van het barrièremateriaal ontstaat een beeld van de vastlegging.

Tenslotte is het van belang stil te staan bij de zelfreinigende werking in de bestaande situatie. De (schone) bodem die in contact komt met het verontreinigde grondwater kan zorgen voor een concentratiedaling door adsorptie.

HOOFDSTUK 5

CONCLUSIES

Gezien de opgedane ervaringen in dit onderzoek blijkt dat de wijze van vastlegging van een mix van grondwaterverontreinigingen nader en meer fundamenteel onderzoek behoeft om het effect hiervan te kunnen voorspellen op de mogelijke geschiktheid van barrièrematerialen. Procesfactoren die van grote invloed zijn op de keuze van materialen, dus op de performance van de barrière, zijn:

- vastleggingscapaciteit;
- concentraties aan aanwezige verontreinigingen en andere opgeloste stoffen (zoutniveau);
- pH;
- mate van evenwichtsinstelling.

Bij de toepassing zal er sprake moeten zijn van maatwerk leidend tot een 'engineered barrier', toegesneden qua materialen en (beïnvloedbare) processen op de vast te leggen verontreiniging en de micro- en macrochemie van bodem en grondwater. Ervaringen opgedaan in dit onderzoek zijn bruikbaar voor vervolgprouwen (ijzerwanden, barrières rondom stortlocaties). Vermeden moet worden dat er een opeenstapeling van onderzoekskeuzes plaatsvindt die nagenoeg alle in een bepaalde, in dit geval negatieve, richting uitpakken. Het uitvoeren van een proefonttrekking van verontreinigd grondwater door middel van een putfilter omhuld door barrièremateriaal kan naast laboratorium- en modelleringsresultaten een beeld van de vastlegging geven. Ook is het van belang stil te staan bij de zelfreinigende werking van de (schone) bodem die in contact komt met het verontreinigde grondwater.

Gegeven de resultaten van dit onderzoek en de voor de model staande case oorspronkelijk afgeleide saneringsmogelijkheden is de eerder gegeven vergelijking met andere saneringsvarianten, zoals immobilisatie of het toepassen van een horizontale onttrekkingsdrain, op basis van een haalbaar saneringsresultaat niet reëel te noemen. Zowel de mate van detailuitwerking als de gebleken invloed van procesfactoren bepalen in grote mate de uitkomsten. Eenzelfde mate van uitwerking en onderzoek naar de procesfactoren is bijvoorbeeld voor de saneringsvariant immobilisatie niet beschikbaar.

De geraamde globale kosten van de aanleg van de barrière (circa f 625 per m^2) liggen circa 20 % hoger dan de ramingen die eerder bij het opstellen van de kosten van de verschillende saneringsvarianten van de in het onderzoek model staande case zijn gehanteerd. Deze 20 % hoger uitkomende kosten hebben overigens geen consequenties voor de genoemde voorkeursvolgorde van de saneringsvarianten.

Gegeven de variaties in ruimte en tijd van de grondwaterkwaliteit bij de in dit onderzoek model staande case en de bevindingen van dit onderzoek is het op basis van de huidige resultaten voorschrijven van een min of meer homogeen uit één of twee materialen opgebouwde barrière van circa 1 m dikte als saneringsmaatregel in de praktijk niet haalbaar. Met de onderzochte barrièrematerialen is onder de onderzoekscondities (een mix van zware metalen en arseen, met hoge concentraties) de levensduur van 30 jaar en een reductie van de concentraties tot de tussenwaarden niet realiseerbaar voor nikkel en zink, maar wel voor arseen en koper. Evaluatie van de resultaten wijst erop dat voor de onderzochte locatie de verwachte levensduur bij een verdere optimalisatie van de genoemde procesfactoren voor zware metalen al gauw een factor 10 - 50 hoger kan komen te liggen (bijvoorbeeld voor zink 5 - 25 jaar in plaats van 0,5 jaar).

Het gehele projectresultaat overziend, is het dan ook niet uitgesloten dat er voor combinaties van verontreinigingen barrièrematerialen te kiezen zijn waarmee een haalbare saneringsmaatregel te realiseren is.

Voor wanden tot 20 m diepte bestaat er een voorkeur voor de aanleg van het te ontgraven gat met een mechanische ondersteuning door een buis of soortgelijk. Bij grotere diepte krijgt de aanleg met een hydraulische ondersteuning (steunvloeistof) de voorkeur. Als basis voor de steunvloeistof kan worden gekozen voor afbreekbare polymeren, waarbij Xanthan gum en Guar gum de voorkeur hebben.

Bij de toepassing van een afbreekbare steunvloeistof moet eventueel in een pilot, die overigens bescheiden van opzet kan zijn, in het veld voorafgaand aan de bouw van de barrière de afbraak worden bepaald. In de wand kunnen voorzieningen worden opgenomen om de wand te doorspoelen en vervuilingen te verwijderen. Dit kan de levensduur van de wand vergroten.

De nieuwe beleidsontwikkelingen vormen zeker geen belemmering voor het toepassen van een actieve barrière. In het algemeen wordt het belang van de techniek van de actieve barrière om in situ niet-biologisch afbreekbare componenten aan te pakken onderschreven. Tezamen met biologische in situ sanering kan een totaaloplossing voor verontreinigde locaties worden aangeboden.

Vanuit het onderzoek en het consortium is contact ontstaan en wordt contact onderhouden met de markt. Dit betreft onder meer een stortlocatie met fluorideverontreiniging, het SKB-project 'ijzerwand' en een locatie met verontreiniging met arseen en soortgelijke elementen. Aansluiting wordt gezocht bij het NICOLE-EU netwerk en een Brits kennisnetwerk over permeabele reactieve barrières.

LITERATUUR

GeoDelft, 1997.

Een in 1997 afgeronde studie naar (kosten van) mogelijke saneringsvarianten.
GeoDelft, CO-371750.

SDU, 1999.

Van trechter naar zeef: afwegingsproces saneringsdoelstelling.
SDU, Den Haag, ISBN 90 1208843 7.

Geraadpleegde literatuur

Allison, J.D., D.S. Brown en K.J. Novo-Gradac, 1991.

MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 users manual.
Epa/600/3-91/021.

Corwin, D.L., A. David en S. Goldberg, 1999.

Mobility of arsenic in soil from Rocky Mountain Arsenal area.
Journal of Contaminant Hydrology 39: 35-58.

Harter, R.D., 1983.

Effect soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 47-51.

Kurdi, F. en H.E. Doner, 1983.

Zinc and copper sorption an interaction in soils.
Soil Sci. Am. J. 47: 873-876.

McLean, J.E. en B.E. Bledsoe, 1992.

Groundwater issue, behavior of metals in soils.
Epa/540/s-92/018.

Mumpton, F.A., 1999.

La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry.
Proc. Natl. Acad. Sci. 96: 3463-3470.

Oscarson, D.W., P.M. Hunag, W.K. Liaw en U.T. Hammer, 1983.

Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides.
Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 644-648.

Plassard, F., T. Winiarski en M. Petit-Ramel, 2000.

Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies.
Journal of Contaminated Hydrology 42: 99-111.

Post, J.E., 1999.

Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance.
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96: 3447-3454.

Powell, R.M., D.W. Blowes, R.W. Gilham, D. Schultz, T. Sivavec, R.W. Puls, J.L. Vogan, P.D.
Powell en R. Landis, 1998.
Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation.
Epa/600/R-98/125.

Sposito, G., 1989.
The chemistry of soils.
Oxford University Press

Stumm, W., 1992.
Chemistry of the solid-water interface.
John Wiley & Sons.

Zasoski, R.J. en R.G. Burau, 1988.
Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide.
Soil Sci. Am. J. 52: 81-87.

BIJLAGEN

De bijlagen zijn op cd-rom toegevoegd. Deze bijlagen zijn:

| | | |
|---------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bijlage | A | MATERIAAL- EN VELDGEGEVENS VAN DE 'ACTIEVE BARRIÈRE' |
| Bijlage | B | PROGRAMMA VAN EISEN VOOR DE 'ACTIEVE BARRIÈRE' |
| Bijlage | C | RAPPORTAGE VAN DE SCHUDPROEVEN (THE 'ACTIVE BARRIER' - BATCH EXPERIMENTS) |
| Bijlage | D | RAPPORTAGE VAN DE KOLOMPROEVEN |
| Bijlage | E | GEOTECHNIEK E1 Uitvoeringsmogelijkheden E2 Steunvloeistoffen voor actieve wanden |
| Bijlage | F | MARKTVERKENNING - OVERHEIDSBELEID |
| Bijlage | G | MARKTVERKENNING - OVERIGE NOBIS-'SCHERM'PROJECTEN |
| Bijlage | H | SAMENVATTING VAN HET ONDERZOEK VAN H.J. KERS EN M.G. KEIZER, WAGENINGEN UNIVERSITEIT |
| Bijlage | I | ADSORPTIE VAN EEN MIX VAN METALEN OP PYROLUSIET |