

Haalbaarheidsonderzoek in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde grond

Titel rapport Haalbaarheidsonderzoek in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde grond		CUR/NOBIS rapportnummer
		Project rapportnummer
Auteur	ir. J.J. Steketee	Aantal bladzijden Rapport:
Uitvoerende organisatie(s) (Consortium) Tauw bv (ir. J.J. Steketee, 0570-699564) TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. R. van Houten, 055-5493628) TU Delft, Afd. Bioprocesstechnologie (dr.ir. M. Boon, 015-2781551) Pasmenco Budel Zink (ing. T. Feiter, 0495-512911)		
Uitgever CUR/NOBIS, Gouda		
Samenvatting De haalbaarheid van bioleaching –microbiologische uitloging van zware metalen- is beoordeeld op basis van literatuur, karakteriseringsonderzoek en indicatieve kostenberekeningen. Binnen bepaalde randvoorwaarden heeft deze methode perspectief als een technisch en economisch haalbare in-situ saneringstechniek voor zware metalen. De techniek lijkt met name geschikt voor toplagen van grootschalige locaties, zoals braakliggende voormalige industrieterreinen, en doorgangsdepots. De wijze van uitvoering heeft grote invloed op de prestaties van het proces. In technische zin moet bioleaching verder worden ontwikkeld en geoptimaliseerd.		
Trefwoorden Gecontroleerde termen metalen, uitspoeling, bodemverontreiniging		Vrije trefwoorden bioleaching
Titel project Haalbaarheidsonderzoek in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde grond		Projectleiding Tauw b.v. (ir. J.J. Steketee, 0570-699564)
Dit rapport is verkrijgbaar bij: CUR/NOBIS, Postbus 420, 2800 AK Gouda		

Report title Feasibility study in situ bioleaching of heavy metal contaminated soil		CUR/NOBIS report number
Author(s) ir. J.J. Steketee		Project report number
Excecutive organisation(s) (Consortium) Tauw bv (ir. J.J. Steketee, 0570-699564) TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie (dr.ir. R. van Houten, 055-5493628) TU Delft, Afd. Bioprocestechnologie (dr.ir. M. Boon, 015-2781551) Pasmaenco Budel Zink (ing. T. Feiter, 0495-512911)		Number of pages Report:
Publisher CUR/NOBIS, Gouda		
Abstract The feasibility of bioleaching –leaching of metals by microbiological reactions- was assessed based upon literature, soil characterisation and preliminary cost calculations. Within certain limiting conditions this method has potential as a technical and economical in situ remediation technique, wich is highly feasible. This technique is very likely to be suitable for remediation of top soil at large-scale sites, such as brown fields, and depots for amongs others dredge spoil. The way in which such remediation is carried out is of major influence to its success. The technique of bioleaching needs to be further developed and optimised.		
Keywords		
Controlled terms Metals, leaching, soil pollution	Uncontrolled Bioleaching	
Project title Feasibility study in situ bioleaching of heavy metal contaminated soil	Projectmanagement Tauw b.v. (ir. J.J. Steketee, 0570-699564)	
This report can be obtained by: CUR/NOBIS, PO Box 420, 2800 AK Gouda, The Netherlands Dutch Research Programme In-Situ Bioremediation (NOBIS)		

Inhoud

		SAMENVATTING	v
		SUMMARY	vi
Hoofdstuk	1	INLEIDING	1
	1.1	Probleemstelling	1
	1.2	Saneringstechnieken voor zware metalen	1
	1.3	In-situ bioleaching	2
	1.4	Doelstellingen	3
	1.5	Knelpunten	4
	1.6	Fasering	5
	1.7	Opbouw rapport	5
Hoofdstuk	2	LITERATUURONDERZOEK	6
	2.1	Inleiding	6
	2.2	Beschrijving van de locatie	6
	2.3	Theoretische benadering metaalspeciatie in de bodem en mogelijkheden voor bioleaching	6
	2.4	Natuurlijke zwaveloxidatie in de bodem	7
	2.5	Heapleaching	7
	2.6	Ervaring TNO met bioleaching van grond	9
	2.7	Transport van metalen door de bodem	10
	2.8	State of the art bioleaching van verontreinigde grond	10
	2.9	Basis-procesvarianten	12
	2.10	Keuze van procesvarianten in relatie tot site-gegevens	14
Hoofdstuk	3	KARAKTERISERING	15
	3.1	Inleiding	15
	3.2	Opzet	15
	3.3	Resultaten	16
	3.4	Risico-reductie	18
	3.5	Procesontwerp	18
	3.6	Conclusies	20
Hoofdstuk	4	INDICATIEVE KOSTENBEREKENINGEN	21
	4.1	Inleiding	21
	4.2	Beschrijving varianten	21
	4.3	Dimensionering	21
	4.4	Kosten	22
Hoofdstuk	5	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	23
	5.1	State of the art van bioleaching	23
	5.2	Positie van bioleaching als saneringstechniek	23
	5.3	Randvoorwaarden	24
	5.4	Procesvarianten	24
	5.5	Kosten	25
	5.6	Samenvatting	25
Hoofdstuk	6	REFERENTIES	26

SAMENVATTING

Bioleaching is een techniek waarbij met behulp van bacteriën metalen uit een vaste matrix gemobiliseerd worden, die vervolgens door recirculatie van spoelvoeistof verwijderd worden. Deze techniek wordt veel toegepast in de mijnbouw maar (nog) niet in de bodemsanering. Op basis van literatuur, karakteriseringsonderzoek en indicatieve kostenberekeningen wordt geconcludeerd dat bioleaching perspectieven heeft als in-situ techniek voor de verwijdering van metalen uit toplagen of uit materialen die in depot gezet moeten worden, zoals baggerspecie. De techniek is met name geschikt voor de verwijdering van (potentieel) mobiele fracties van metalen die in kationvorm voorkomen, zoals zink, cadmium, koper, nikkel en kwik. Randvoorwaarden voor toepassing zijn dat infiltratie en onttrekking fysiek mogelijk zijn en dat de buffercapaciteit van de grond niet al te hoog is.

Ten opzichte van procesmatige reiniging zijn de voordelen van bioleaching dat het goedkoper is, dat ontgraving en transport niet of in mindere mate nodig zijn en dat er minder residuen resteren. Het belangrijkste voordeel ten opzichte van spoelen met chemisch zuur is dat de aantasting van de bodemmatrix minder zal zijn.

De voordelen van bioleaching worden sterk bepaald door de uitvoeringstechniek. Mogelijke varianten zijn ondermeer infiltratie van in een reactor geproduceerd biologisch zuur, in-situ zuurproductie (substraat- en zuurstoftoevoer nodig) en heap leaching (bioleaching in een depot). In-situ zuurproductie is de meest aantrekkelijke variant.

De kosten van bioleaching liggen op basis van indicatieve berekeningen tussen NLG 15,00 en 50,00 per m³ grond. De belangrijkste kostenposten zijn waterzuivering, eventuele grondhandling en chemicaliën in het geval van bovengrondse productie van biologisch zuur.

Bioleaching heeft waarschijnlijk de meeste toepassingsperspectieven op grootschalige locaties, zoals braakliggende oude industrieterreinen, en in doorgangsdepots. Praktisch gezien moet de techniek op laboratorium- en pilotschaal verder ontwikkeld en geoptimaliseerd worden.

SUMMARY

Bioleaching is a technique consisting of the mobilisation of metals by means of bacteria. The metals can then be removed from the soil by the extraction of flushing water. This technique is frequently applied in the mining industry but not yet in soil remediation. Based on literature, the results of a characterisation investigation and indicative cost accounting, it was concluded that bioleaching is promising as an in-situ technique for the removal of metals from topsoil and from materials that must be placed in a depot, such as dredge spoil. The technique is suitable especially for the removal of (potentially) mobile fractions of metals occurring in the form of cations, such as zinc, cadmium, copper, nickel and mercury. The preconditions for application are that infiltration and extraction must be feasible, and that the buffer capacity of the soil should not be too high.

The advantages of bioleaching over treatment by means of processing are that it is cheaper, that excavation and transport are either not necessary or are necessary to a lesser extent, and that fewer residues will remain behind. Its main advantage over flushing with a chemical acid is that the soil matrix will be less seriously affected.

The advantages of bioleaching depend very much on the way it is executed. Possible variants include infiltration of a biological acid produced in a reactor, in-situ acid production (this requires the supply of a substrate and oxygen), and heap leaching (i.e. bioleaching in a depot). In-situ acid production is the most attractive variant.

Based on indicative calculations, the costs of bioleaching range from NLG 15.00 to NLG 50.00 per m³ of soil. The main cost items are water purification, possible soil handling, and chemicals in the case of on-site production of a biological acid in a reactor.

Bioleaching is probably most promising at large sites (e.g. unused, old industrial estates, so-called brown fields) and in temporary depots. The technique should be further developed and optimised on a laboratory and pilot scale, before it can be put into practice.

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1 Probleemstelling

Zowel in Nederland als in het buitenland zijn een groot aantal locaties verontreinigd met zware metalen. Dit geldt bijvoorbeeld voor de vaak zeer omvangrijke terreinen van (voormalige) mijnbouw- en metallurgische ondernemingen, terreinen van metaalverwerkende bedrijven (zoals galvanische bedrijven) en locaties die zijn opgehoogd of waar anderszins vermenging heeft plaatsgevonden met metaalhoudende residuen als slakken, assen, zuiveringsslibben en baggerspecie.

De directe risico's van zware metalen zijn afhankelijk van de beschikbaarheid voor uitloging en opname door organismen. Via uitloging kan het grondwater verontreinigd worden en kan de verontreiniging zich verspreiden. De zware metalen kunnen een risico vormen voor de volksgezondheid als gevolg van direct contact met de grond (kinderen) of door consumptie van gewassen die op deze grond verbouwd worden. De omvang van de risico's is, naast de huidige en toekomstige gebruiksfunctie van de locatie, sterk afhankelijk van de omvang van de beschikbare metaalfractie. Afhankelijk van factoren als de aard van het metaal, de pH, redoxcondities en de samenstelling van de grond, kan de beschikbaarheid variëren tussen verwaarloosbaar tot 90% van het totaalgehalte. De beschikbaarheid zal in de loop van de tijd vaak veranderen, waarbij zowel immobilisatie (door vorming van onoplosbare verbindingen of door binding aan de grond) als mobilisatie (bijvoorbeeld in het geval van verzuring) kan optreden.

Naast risico-reductie, zijn andere redenen om zware metalenverontreinigingen te saneren het streven naar een multifunctionele bodem en de nuttige toepassing (als bouw materiaal) van grond of gerijpte baggerspecie. Samenvattend kunnen er de volgende redenen zijn om een zware metalen verontreiniging te saneren:

- 1) het reduceren van humane of ecotoxicologische risico's (huidige en/of toekomstige);
- 2) het reduceren van risico's voor grondwaterverontreiniging;
- 3) het realiseren van een multifunctionele bodemkwaliteit;
- 4) het produceren van een toepasbare bouwstof.

1.2 Saneringstechnieken voor zware metalen

Momenteel wordt grond die met zware metalen is verontreinigd wordt in hoofdzaak procesmatig gereinigd of gestort. Afhankelijk van de omvang van de fijne fractie, kunnen bij reiniging aanzienlijke hoeveelheden residu ontstaan. Dit geldt zeker voor de relatief goedkope scheidingstechnieken zoals hydrocyclonage, waarbij een schone zandfractie en een verontreinigde slibfractie worden geproduceerd.

De omvang van de verontreinigde locaties is vaak zodanig dat een sanering middels ontgraven en procesmatig reinigen economisch gezien onhaalbaar is. Voor het industrieterrein Budel-Dorplein liggen de kosten van deze aanpak tussen één en drie miljard gulden indien wordt uitgegaan van het multifunctionaliteitscriterium [1]. Voor dergelijke terreinen zou een goedkope in-situ variant perspectieven kunnen bieden.

Er is in Nederland één voorbeeld van een geslaagde in-situ sanering van een met zware metalen (in dit geval cadmium) verontreinigd terrein. [2]. Hierbij werd de grond gespoeld met water, aangezuurd met zoutzuur. Het spoelwater werd via drains onttrokken, gezuiverd met ionenwisselaars en grotendeels gerecirculeerd.

Uit deze succesvolle sanering, die is uitgevoerd door Tauw en Mourik, blijkt dat in-situ technieken voor metalen technisch en economisch haalbaar zijn op praktijkschaal.

Hoewel de haalbaarheid van het spoelen met anorganische zuren dus is aangetoond, leidt de **in-situ bioleaching** mogelijk tot verdere kostenverlaging. Daarom is de haalbaarheid van deze techniek onderzocht.

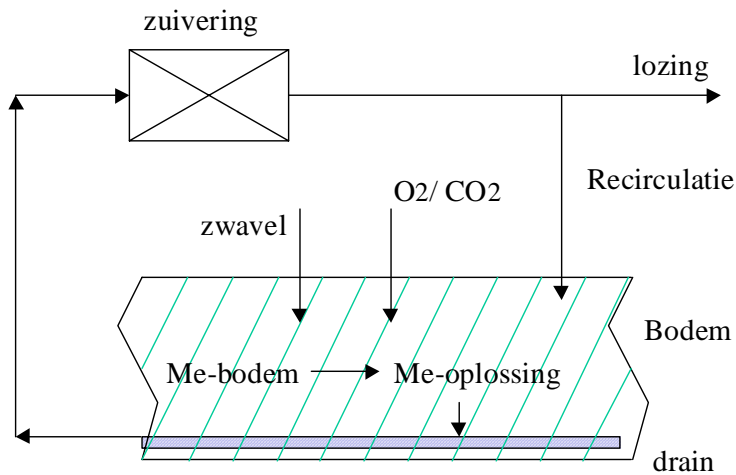
1.3 In-situ bioleaching

Bioleaching is een proces waarbij bacteriën gereduceerde zwavel- en ijzerverbindingen oxideren en de zware metalen in oplossing gaan als gevolg van pH-verlaging, redox-effecten en afbraak van de (sulfide)matrix waarin ze gebonden zijn. Het verontreinigde percolaat moet vervolgens onttrokken en gereinigd worden. Combinatie van dit proces met afbraak van organische verontreinigingen is in principe mogelijk. Dit onderzoek beperkt zich echter tot een studie naar de haalbaarheid van in-situ bioleaching voor de sanering van met zware metalen verontreinigde sites. Het voorgestelde concept is schematisch weergegeven in figuur 1. Essentiële onderdelen van het proces zijn:

1. microbiologische zuurproductie en/of oxidatie van metaalsulfiden. In de regel zal zwavel als zuurvormend substraat aan de bodem toegevoegd moeten worden;
2. het in oplossing brengen van metalen als gevolg van de processen ad 1;
3. neerwaarts transport van de opgeloste metalen naar een onttrekkingsstelsel;
4. zuivering van de onttrokken vloeistof, (gedeeltelijke) recirculatie van de gezuiverde vloeistof;
5. veelal zal een nabewerking van de bodem, zoals pH-correctie, noodzakelijk zijn om tot een acceptabele eindkwaliteit te komen.

De gewenste eindkwaliteit na de sanering zal per locatie kunnen verschillen tussen een minimale eis van risicoreductie door verwijdering van de **beschikbare (potentieel mobiele)** metaalfractie tot een maximale eis van het bereiken van de streefwaarden. In het eerste geval wordt verdere verspreiding van de verontreiniging voorkomen en kan het materiaal ook als secundaire grondstof worden toegepast. Dit laatste is echter ook afhankelijk van de gehalten in de vaste stof.

De saneringsdoelen zullen afhankelijk zijn van het huidige en toekomstige gebruik van de locatie, de kosten van de sanering etc.



Figuur 1. Schema van een bioleaching proces

1.4 Doelstellingen

De belangrijkste doelstelling van dit project is het vaststellen van de technische en economische haalbaarheid van in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde locaties. Voor de beoordeling van deze haalbaarheid moet worden vastgesteld welke randvoorwaarden gelden ten aanzien van ondermeer de verontreinigingen, bodemsamenstelling, zuiveringsvoorzieningen en eindkwaliteit van de bodem.

De aandacht richt zich primair op de haalbaarheid van bioleaching voor het industrieterrein Budel-Dorplein. De opzet is echter om ook in algemenere zin randvoorwaarden te formuleren voor de haalbaarheid van het proces, ondermeer wat betreft de rol van bodemsamenstelling.

Het project heeft de volgende neven doelstellingen:

- 1) Bepalen van de juiste uitvoeringsvorm voor in-situ biotechnologische metaalmobilisatie op basis van technische mogelijkheden, kosten en de te verwachten eindkwaliteit van de bodem;
- 2) Globale optimalisatie van het technisch proces met betrekking tot de pH, toevoeging van nutriënten, zwavelverbindingen, zuurstof (perslucht);
- 3) Bepalen van de voorspellende waarde van bestaande karakteriseringsmethoden (extractie en pH-gestuurde uitloogtesten) voor de mobilisatie van metalen door bacteriën;
- 4) Vaststellen van de begin- en eindkwaliteit van de behandelde grond, zowel wat de macrosamenstelling betreft als de mobiliteit van de (rest)verontreiniging onder realistische omstandigheden. Vaststellen van de noodzaak en de mogelijkheden om de gereinigde bodem te neutraliseren via bekalking of loogdosering.

1.5 Knelpunten

Met de in-situ mobilisatie van zware metalen in verontreinigde grond is nog nauwelijks ervaring opgedaan. Het huidige onderzoek naar de toepassing van thiobacilli richt zich namelijk veelal op slurry-reactoren. Hierbij zijn voor enkele metalen tegen aanvaardbare kosten goede reinigingsresultaten behaald (95% Cd-verwijdering, 70 à 90% Zn-verwijdering). Bij de aanvang van dit project is geconcludeerd dat er op de volgende gebieden knelpunten kunnen zijn wat betreft het ontwerp of de uitvoering van in-situ bioleaching:

Karakterisering

Standaard worden van metalen totaal-gehalten na een agressieve ontsluiting (koningswater) bepaald. Met uitloogtesten wordt de fractie van de metalen bepaald die actueel mobiel is. In de loop van de tijd kan de mobiliteit van de metalen echter toenemen (bijvoorbeeld door verzuring, veranderingen in landgebruik) of afnemen door fixatie-processen. Voor een goede beoordeling van het nut en de mogelijkheden van bioleaching is het nodig om te weten welke fracties van de metalen met deze techniek verwijderd kunnen worden. Er is behoefte aan de volgende karakterisering:

- 1) huidige risico's: welke fractie is actueel uitloogbaar;
- 2) toekomstige risico's: worden de metalen in de toekomst meer of minder mobiel;
- 3) effect behandeling met thiobacilli: welke fractie is hiermee te verwijderen;
- 4) restrisico's: wat is de (potentiële) mobiliteit na behandeling.

Voor de actuele uitloging zijn standaarduitloogtesten beschikbaar. Methoden als pH-gestuurde uitloogtesten en sequentiële extracties geven informatie over de potentiële en toekomstige risico's. Nagegaan moet worden of deze methoden tevens een goede voorspelling geven van de mogelijkheden om metalen in-situ te verwijderen.

Proceskennis

Het is onduidelijk in hoeverre optimale condities betreffende pH en redoxpotentiaal in-situ bereikt en gehandhaafd kunnen worden.

De mobilisatie van metalen kan plaatsvinden in verschillende uitvoeringsvormen, dat wil zeggen met zuurproductie boven- of ondergronds. Bovengrondse biologische zuurproductie gevolgd door het verpompen van het zuur met de micro-organismen, nutriënten en een electronenacceptor heeft duidelijke voordelen uit het oogpunt van snelheid en beheersbaarheid. Het is echter niet uitgesloten dat het transport van de micro-organismen traag is en dat ondergronds een zwavelbron, zuurstof en kooldioxide moeten worden toegevoerd om in-situ biomassavorming (en daarmee directe interactie tussen bacteriën en de bodemmatrix) te stimuleren. De snelheid van biomassa-vorming kan daarbij een knelpunt zijn vanwege de lage groeiopbrengst van de toe te passen organismen en vanwege sub-optimale condities in de bodem (zoals onvoldoende beschikbaarheid van zuurstof, kooldioxide, nutriënten en substraat). Dit zijn punten van aandacht bij onderzoek en modellering.

Een ander aandachtspunt is de optimalisatie van het proces uit oogpunt van de aantasting van de bodemmatrix. Naarmate de pH lager wordt zal het proces sneller verlopen en zullen meer metalen worden verwijderd maar zal ook de bodemmatrix sterker worden aangetast. Naast een mogelijk negatieve invloed op de eindkwaliteit van de bodem zouden dergelijke processen kunnen leiden tot vermindering van de doorlatendheid (als elders precipitatie optreedt), het achterblijven van de metalen (door co-precipitatie) en een extra belasting van de zuiveringsinstallatie.

Het is nog onduidelijk of deze verschijnselen voldoende tegengegaan kunnen worden door te sturen op een relatief hoge pH (bijvoorbeeld pH 4). Een hogere pH is vanuit economisch oogpunt aantrekkelijk, omdat de kosten van zuurtoediening en nabehandeling (neutralisatie) lager uitvallen.

Beoordeling eindresultaat

De eindkwaliteit van de behandelde, meer of minder zure grond is belangrijk voor de beoordeling van de haalbaarheid. Het ecologisch herstel van de bodem kan een probleem geven als tijdens het proces veel nuttige bestanddelen zijn uitgespoeld. Ook moet worden nagegaan of de mobiliteit van de resterende verontreiniging tot een aanvaardbare risiconiveau is teruggebracht. Daarbij is onduidelijk of pH-correctie door bekalking of looginjectie wenselijk en technisch realiseerbaar is.

Monitoring en sturing

De redoxpotentiaal en de pH zouden geschikt kunnen zijn voor de monitoring en sturing van zwaveloxidatie. Sturing is in principe mogelijk via de samenstelling en toevoersnelheid van infiltraat (zuur of zwavelbron), en met de luchttoevoer. Dit zal uitgetest moeten worden. Metaaluitloging kan gemonitord worden door middel van chemische analyse van percolaat. De bruikbaarheid van voorspellingen op basis van bodemkarakterisering, laboratoriumexperimenten en procesmodellering dient uitgezocht te worden.

Waterzuivering

De zuivering van het geproduceerde percolaat zou een knelpunt kunnen zijn, met name in economische zin.

1.6 Fasering

Het onderzoek is uitgevoerd in drie fasen:

- 1) Literatuuronderzoek;
- 2) Monsterneming, veldmetingen, karakterisering uitgangsmateriaal;
- 3) Indicatieve beoordeling van de haalbaarheid.

Aangezien de kosten die volgden uit de indicatieve berekeningen voor de probleemhebber te hoog waren, is het onderzoek na fase 3 beëindigd.

1.7 Opbouw rapport

In hoofdstuk 2 wordt een samenvatting gegeven van het literatuuronderzoek, in hoofdstuk 3 van de karakterisering, in hoofdstuk 4 volgt de indicatieve kostenraming en hoofdstuk 5 bevat de conclusies en aanbevelingen. Voor een volledige weergave van de resultaten wordt verwezen naar de onderliggende rapporten [1,2].

HOOFDSTUK 2

LITERATUURONDERZOEK

2.1 Inleiding

Het literatuuronderzoek bestaat uit een aantal verschillende deelstudies die door de deelnemers aan het consortium zijn uitgevoerd. Er volgt eerst een samenvatting per deelstudie en daarna worden de resultaten geïntegreerd. Hierbij wordt het accent gelegd op de verschillende uitvoeringsvormen van bioleaching en wordt nagegaan welke vormen voor de onderhavige locatie perspectieven bieden.

2.2 Beschrijving van de locatie

Er is aandacht besteed aan de ontstaanswijze van de verontreiniging, de ruimtelijke verspreiding en de gehalten, informatie over eventuele verschillen in speciatie (chemische bindingsvormen) van de metalen, de geohydrologie en bodemeigenschappen als de doorlatendheid.

De bodem is overwegend zandig. Op sommige plaatsen zijn leemlaagjes aanwezig. De bodemvervuiling op het terrein is hoofdzakelijk tot stand gekomen door uitloging van gestorte kelderassen en infiltratie van metalen in de bodem van klaarvijvers. Van belang zijn met name zink en cadmium en in mindere mate arseen (alleen in de klaarvijvers). De gehalten van deze metalen liggen op een niveau van maximaal 2* de interventiewaarde. Het is aannemelijk dat de metaalspeciatie in het kelderassengebied en de klaarvijvers duidelijk zal verschillen. De metalen in de klaarvijvers zijn waarschijnlijk relatief sterk gebonden en ten minste voor een deel als sulfiden aanwezig. Voor de bodem onder de kelderassen geldt dat de metalen relatief zwak zijn gebonden en dat sulfide-vorming, uitzonderingen daargelaten, niet aannemelijk is. Voor de beoordeling van de haalbaarheid moeten daarom twee deellocaties bemonsterd worden, een onder de klaarvijvers en een onder de kelderassen. De bodem onder de kelderassen is minstens tot 5 m –mv verontreinigd, die onder de klaarvijvers hooguit tot 1 m –mv.

Uit de studie blijkt verder dat de doorlatendheid van de bodem in de regel voldoende is om bioleaching te kunnen toepassen en dat de buffer- en bindingscapaciteit van de grond op de meeste plaatsen laag zijn. Ongunstig voor bioleaching is de hoge grondwaterstand (circa 0,5 m –mv), hetgeen inhoudt dat verlaging van de grondwaterstand nodig is bij in-situ varianten. Dit om ongecontroleerde verspreiding van de gemobiliseerde metalen te voorkomen en (bij in-situ zuurproductie) voldoende zuurstof te kunnen toevoeren.

2.3 Theoretische benadering metaalspeciatie in de bodem en mogelijkheden voor bioleaching

Metalen kunnen in chemisch verschillende vormen aanwezig zijn:

- 1) geadsorbeerd aan klei, organische stof en ijzeroxiden;
- 2) geprecipiteerd als carbonaten, sulfiden e.a.;
- 3) gecoprecipiteerd met ijzerhydroxide, jarosiet e.a.;
- 4) sterk gebonden in silicaatmatrices e.a.

Bij matig zure pH-waarden (pH 3 – 4) zal een deel van de genoemde metaalspecies niet oplossen: sulfiden, ijzeroxiden en jarosiet blijven stabiel. Voor sulfiden is een oxidatie-stap nodig omdat sulfiden vrijwel onoplosbaar zijn. Deze oxidatie treedt alleen op bij biologische uitloging, omdat de micro-organismen hierin een essentiële rol spelen. Bij spoelen met chemisch zuur blijven sulfiden stabiel.

Tijdens bioleaching worden gereduceerde zwavelverbindingen (sulfiden, elementair zwavel) door bacteriën (met name thiobacilli) geoxideerd tot sulfaat. Tegelijk kan ook tweewaardig ijzer worden geoxideerd tot ferri, hetgeen een sterke oxidator is. Deze ferri-ionen oxideren sulfide tot elementair zwavel, zodat de ijzeroxidatie een essentieel onderdeel is van de biologische sulfide-oxidatie. Het pH-optimum van de gecombineerde sulfide-/ijzeroxidatie ligt tussen 1,6 en 2. Het pH-optimum van de verschillende thiobacilli varieert overigens tussen 2 en 8. Bij hogere pH-waarden zal de sulfide-oxidatie aanzienlijk trager verlopen. Van belang voor de in-situ processen is dat de micro-organismen niet alleen zuurstof en zwavel (en/of tweewaardig ijzer) nodig hebben, maar ook CO₂.

2.4 **Natuurlijke zwaveloxidatie in de bodem**

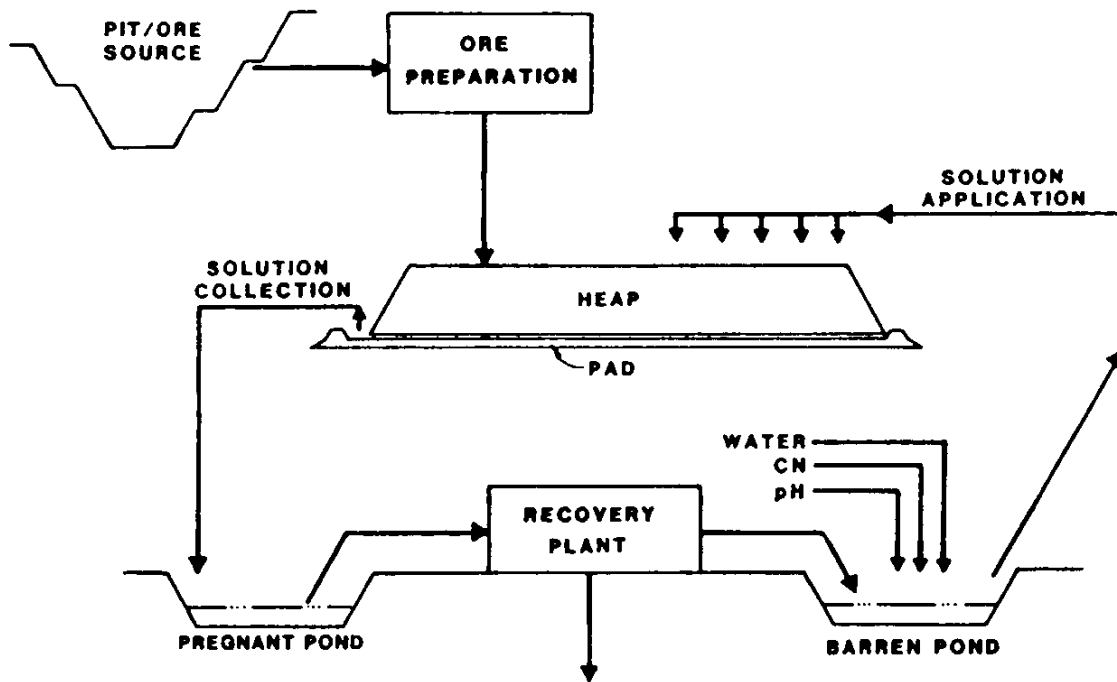
In een aërobe landbodem komt anorganisch zwavel van nature als sulfaat voor terwijl in anaërobe zones of in waterbodems sulfide (vooral pyriet) de belangrijkste zwavelvorm is. Wanneer gronden worden ingepolderd of de grondwaterstand wordt verlaagd, worden de aanwezige sulfiden langzaam geoxideerd tot sulfaat. Hierbij wordt zuur geproduceerd en als de buffercapaciteit (kalkgehalte) van de grond laag is, kan een zodanige verzuring optreden dat de grond niet meer bruikbaar is voor landbouwkundige doeleinden (katteklei).

De natuurlijke oxidatie wordt gelimiteerd door de zuurstofdiffusie in de bodem. Factoren als bodemstructuur, waterhuishouding en temperatuur spelen hierbij (ook) een rol. Verder zijn van invloed de pH, de korrelgrootte van de zwavelbevattende deeltjes, de vorming van precipitaten als jarosiet, die de zwaveldeeltjes kunnen afschermen tegen verdere oxidatie, en de aanwezigheid van organische stof.

In de praktijk (inpolderingen, rijping van baggerspecie) duurt het 1 tot 10 jaar voor het sulfide in een bodemlaag van 1 m volledig is geoxideerd. Het natuurlijke proces biedt daarom aanknopingspunten voor extensieve varianten van bioleaching. Mogelijkheden voor optimalisatie zijn bijvoorbeeld grondbewerking, gericht op structuurverbetering, aanzuren van substraten en het doseren van substraten in de toplaag in verband met de zuurstoftoevoer.

2.5 **Heapleaching**

Heapleaching is een in de mijnbouw op zeer grote schaal gebruikte techniek om metalen te winnen uit 'arme' ertsen. Hiertoe worden de ertsen in depot gezet en wordt een uitloogvloeistof door het depot gepercoleerd. De opgeloste metalen worden verwijderd en de vloeistof wordt gerecicleerd. Zonodig worden chemicaliën toegevoegd of wordt de pH gecorrigeerd. Het conditioneren van de uitloogvloeistof is belangrijk om te voorkomen dat op grote schaal precipitatie optreedt van bijvoorbeeld ijzer, waardoor een depot verstopt kan raken. Navolgend is een heapleaching proces schematisch weergegeven.



Figuur 2 Schematische weergave heap leaching

Bij heap leaching gaat het meestal om sulfidische ertsen, zodat lucht nodig is voor de oxidatie. De luchttoevoer gebeurt meestal op passieve wijze, waarbij de doorlatendheid van de ertsen en schoorsteeneffecten (de oxidatie-reacties resulteren in warmteproductie) een rol spelen.

De ertsen worden op twee manieren voorbereid: steenachtige materialen worden gebroken, kleiige materialen worden gepelletiseerd. De schaalgrootte in de praktijk varieert tussen circa 10.000 ton en 1.000.000 ton, waarbij het laatste getal geldt voor leaching van tailings (mijnafval). De recovery bij heap leaching ligt meestal tussen 70 en 80% bij een verblijftijd variërend tussen 1 maand en 1,5 jaar. Grotere depots resulteren in langere verblijftijden. De gehalten van de te winnen metalen variëren tussen enkele milligrammen (goud) tot enkele grammen (koper). De kosten van heap leaching zijn relatief laag, namelijk NLG 20,00 per ton erts voor een middelgrote goudwinningsoperatie (prijsspeil 1988). De laatste jaren is er veel aandacht voor de modellering van de processen.

Geconcludeerd wordt dat heap leaching interessant is voor toepassing als bodemsanerings-techniek. Veel van de opgedane ervaringen zijn ten minste voor een deel toepasbaar bij grondreiniging. Hierbij gaat het om het depotontwerp, optimalisatie van de metaalverwijdering, de zuurstofvoorziening, verbetering van de doorlatendheid, beheersing van de waterkwaliteit (voorkomen van precipitatie/verstopping), procesmonitoring en modellering.

2.6 Ervaringen TNO met bioleaching van grond

TNO heeft onderzoek uitgevoerd met twee land- en vier waterbodems. Er zijn schud- en kolomtesten uitgevoerd, waarbij de kolommen zijn doorspoeld met extern geproduceerd biologisch zuur en water; het laatste soms in combinatie met additie van zwavel.

De resultaten bevestigen de belangrijke rol van de buffercapaciteit, bij waarden >1 mol H^+ /kg moet zoveel zuur water worden doorspoeld dat de haalbaarheid van bioleaching kritisch gaat worden. De verhouding spoelwater/grond stijgt dan tot boven de 10, hetgeen betekent dat de kosten voor waterzuivering op onacceptabele niveau's gaan komen.

De benodigde hoeveelheid zuur is overigens niet alleen afhankelijk van de buffercapaciteit maar ook van het type metaal. Zink blijkt het gemakkelijkst te mobiliseren (pH 5), gevolgd door Ni/Cu (pH 4), Cd (pH 3), As (pH 2) en Pb (pH 1). Hoewel deze waarden per bodem zullen variëren, geeft dit duidelijk aan dat bioleaching voor het ene metaal gemakkelijker te realiseren is dan voor het andere.

Uit de experimenten blijkt dat in-situ zuurproductie met doorspoeling van zuurstofrijk water onhaalbaar is. Dit leidt tot onacceptabele hoeveelheden spoelwater en een zeer langdurige behandeling. In-situ zuurproductie is daarom alleen haalbaar indien zuurstof via de luchtfase wordt aangevoerd.

Verhoging van de redoxpotentiaal blijkt voor een aantal metalen een zeer positief effect te hebben, met name voor koper (factor 20 of meer) en zink (maximaal factor 1,5). Redox-effecten zijn te onderscheiden in effecten op de snelheid (verhoging, dus de saneringsduur wordt bekort) en effecten op de stabiliteit (als de redox te laag blijft, blijven de sulfiden stabiel). Toevoeging van redox-verhogende chemicaliën als ferri lijkt economisch niet haalbaar, tenzij reststoffen kunnen worden ingezet.

Uit vergelijking van biologische en chemische uitloging blijkt dat er op voorhand geen duidelijke voorkeur kan worden uitgesproken voor een van de processen, tenzij de metalen met name in sulfide-vorm aanwezig zijn. In dit geval is het biologische proces duidelijk in het voordeel. In andere situaties zal per locatie een technische/economische afweging gemaakt moeten worden. Op de korte termijn resulteert het biologische proces weliswaar in hogere rendementen (5 - 15% meer metaalverwijdering dan bij toepassing van chemisch zuur) maar de verwachting is dat bij langdurige in-situ processen dergelijke verschillen wegvallen.

Uit het onderzoek blijkt dat de bodemmatrix door bioleaching wordt aangetast, een kwantificering is echter niet uitgevoerd. Er moet bij voorkeur niet beneden een pH van 3 worden gewerkt.

In kolommen blijken concentratiegradiënten te ontstaan omdat metalen bovenin de kolom in oplossing gaan maar verderop weer precipiteren. Dergelijke reacties vertragen het saneringsproces.

2.7 Transport van metalen door de bodem

Een goed begrip van het transport van de gemobiliseerde metalen is alleen mogelijk indien er inzicht is in de processen die de oplosbaarheid bepalen. Onder normale bodemcondities zijn sorptie-processen in de regel bepalend voor de concentraties in het bodemvocht, dit geldt zeker voor zink en cadmium. Bij bioleaching kan reprecipitatie van eerder gemobiliseerde metalen een belangrijke vertraging van het transport veroorzaken.

Het is onvermijdelijk dat er bij bioleaching ook macrobestanddelen gemobiliseerd worden. Deze mobilisatie kan beperkt worden door de pH zo hoog mogelijk te houden, snel te verzuren en een hoge sulfaatconcentratie te handhaven door de uitloogvloeistof te recirculeren. Op deze wijze kan de uitspoeling van calcium, de belangrijkste component tot pH-waarden van circa 4, beperkt worden. Voor wat betreft de sulfaatconcentratie moet het optimum experimenteel bepaald worden omdat een ongelimiteerde toename waarschijnlijk een negatief effect heeft op het transportgedrag.

Bij hoge transportsnelheden c.q. korte verblijftijden is de kans op reprecipitatie kleiner. Het is daarom beter om pulsgewijs met een hoge snelheid te spoelen dan over langere perioden met een lagere snelheid. Ook is in-situ zuurproductie principieel beter dan zuurdosering vanaf het oppervlak omdat er geen chemische gradiënten ontstaan. Er is dan veel minder kans op reprecipitatie terwijl ook de mobilisatie van de verschillende macrobestanddelen beter is te scheiden.

Voor modellering van het transportproces geldt dat bestaande gekoppelde chemisch evenwicht/transport modellen bruikbaar zijn tot pH-waarden van 3 à 4. Het is echter wel nodig om het desorptie-gedrag met (semi-)empirische vergelijkingen in de modellen op te nemen. Bij extremere condities zijn wellicht meer aanpassingen noodzakelijk. Bij processen met interne zuurproductie of locaties met een aanzienlijk deel van de metalen in sulfide-vorm, is het noodzakelijk de kinetiek van de zwaveloxidatie in de modellen op te nemen.

2.8 State of the art bioleaching van verontreinigde grond

Algemeen geldt dat bioleaching niet is ontwikkeld als bodemreinigingstechniek maar stamt uit de mijnbouw. De heap leaching variant (uitloging van arme erts in depots) heeft veel overeenkomsten met grondreiniging in grootschalige depots. Heap leaching is een op praktijkschaal, voor verscheidene metalen, bewezen techniek. De mijnbouwervaringen zijn daarom zeker bruikbaar en de resultaten zijn bemoedigend, zowel wat betreft verwijderingsrendementen als het kostenniveau (circa NLG 20,00 per ton erts).

Bioleaching als bodemreinigingstechniek moet nog in belangrijke mate ontwikkeld worden. Op basis van theorie en beperkte laboratoriumervaringen wordt echter geconcludeerd dat bioleaching duidelijke perspectieven biedt om zware metalen in-situ uit verontreinigde grond te verwijderen. De belangrijkste pluspunten van de techniek zijn:

- 1) de mogelijkheid om sulfide-gebonden metalen en andere, gereduceerde, metaalvormen binnen een redelijk tijdsbestek te mobiliseren. (opmerking: dergelijke metaalspecies zijn in het algemeen weinig beschikbaar en vormen dus geen direct risico. Dit geldt echter alleen zolang het milieu zuurstofloos blijft. Baggerspecie die in een bovengronds depot wordt gezet, zal op termijn aëroob worden, zodat sulfide-gebonden metalen geoxideerd worden, waardoor de beschikbaarheid toeneemt).

- 2) een lager zuurverbruik ten opzichte van spoelen met chemisch zuur. Dit geldt alleen als in-situ zuurproductie wordt toegepast, omdat er dan geen zuurgradiënten ontstaan, waarbij de pH bovenin verder daalt dan noodzakelijk is.
- 3) een lagere afvalwaterproductie ten opzichte van spoelen met chemisch zuur. Dit geldt alleen als in-situ zuurproductie wordt toegepast en de zuurvormende fase (bijvoorbeeld elementair zwavel) in vaste of sterk geconcentreerde vorm kan worden toegevoegd of reeds in de grond aanwezig is. Water is dan niet nodig als transportmedium voor het zuur maar alleen om de gemobiliseerde metalen af te voeren. De oplosbaarheid van de metalen moet dan niet beperkend zijn.
- 4) minder aantasting van de bodemmatrix. Dit is gerelateerd aan punt 2 en geldt dus eveneens uitsluitend bij in-situ zuurproductie.
- 5) een gunstiger transportgedrag bij in-situ zuurproductie. Bij een homogene verzuring (gelijmatig over de gehele grondkolom) ontstaat geen pH-gradiënt, waardoor metalen en macrobestanddelen niet eerst oplossen en dieper in de bodem weer precipiteren. Het transport zal bij homogene verzuring daarom sneller verlopen. Ook geldt dat in een dergelijke situatie de mobilisatie van verschillende macrobestanddelen min of meer te scheiden is, hetgeen voordelen kan hebben uit het oogpunt van waterzuivering en recycling van de wasvloeistof.

De optimale procesconfiguraties en -condities van in-situ bioleaching zijn momenteel nog onvoldoende duidelijk. Belangrijke aandachtspunten hierbij zijn:

- a) werken onder zo mild mogelijke pH-condities om de aantasting van de bodemmatrix te beperken:
 - een pH van circa 4 indien relatief mobiele metalen als zink verwijderd moeten worden (of indien alleen de potentieel uitloegbare fracties van metalen verwijderd moeten worden);
 - een pH van 3 indien sulfide-gebonden metalen gemobiliseerd moeten worden.
- b) streven naar minimale percolaatproductie en maximale recycling van het percolaat.

Het is duidelijk dat de procesconfiguratie een sleutelfactor is voor de haalbaarheid en de toekomstige positie van bioleaching. Afgezien van mogelijke redox-effecten heeft biologisch zuur op zichzelf geen duidelijke voordelen boven chemisch zuur als het gaat om aspecten als rendement, snelheid en kosten. De uitvoeringstechniek biedt echter wel mogelijkheden om te komen tot een concurrerend proces, door een geringere productie van afvalwater, een geringer zuurverbruik en vermindering van de aantasting van de bodem.

Randvoorwaarden voor in-situ bioleaching zijn:

- 1) bodemeigenschappen: de bodemopbouw moet zodanig zijn dat lucht en water in voldoende mate toegevoerd en onttrokken kunnen worden. Bij in-situ zuurproductie gelden de normale randvoorwaarden voor aërobe in-situ processen. Bij on-site zuurproductie moet de grond voldoende doorlatend zijn voor zuur.
- 2) diepte van de verontreiniging, grondwaterstand: indien de verontreiniging zich op een grotere diepte bevindt dan enkele meters beneden het maaiveld en/of in het grondwater ligt, zal in-situ zuurproductie economisch minder interessant worden. Varianten met on-site zuurproductie zijn tot op grotere diepte uitvoerbaar, mits onttrekking van het zure percolaat mogelijk is.
- 3) type verontreiniging: bioleaching is niet erg geschikt voor de verwijdering van metalen of metalloïden in anionvorm, zoals arseen. Verder is lood onder bioleaching condities onvoldoende mobiel. Combinatie-processen zijn denkbaar, zoals een anaërobe voorbehandeling om arseen te mobiliseren of de inzet van complexvormers.

- 4) buffercapaciteit van de grond: voor varianten met ons-site zuurproductie ligt de grens bij ongeveer 1 mol H⁺/kg grond. Bij in-situ zuurproductie zijn hogere waarden, bijvoorbeeld tot 5 mol H⁺/kg mogelijk, mits voldoende zuurstof kan worden toegevoerd. Overigens is de economie van de processen nog onvoldoende duidelijk.

Bodem- en locatietekenen zijn in mindere mate beperkend indien het proces in een depot wordt uitgevoerd. Uiteraard moet de grond dan wel eerst ontgraven worden.

2.9 Basis-procesvarianten

Op basis van de literatuurstudie worden de volgende basis-varianten onderscheiden:

- 1) de '**natuurlijke**' variant. Dit is de meest extensieve methode. Er wordt geen extra water of lucht toegevoerd. De zwaveloxidatie is afhankelijk van zuurstofdiffusie, het transport van metalen is afhankelijk van de regenval (het neerslagoverschot). Wel moeten de volgende maatregelen worden getroffen:
 - indien de bodem onvoldoende zuurvormend zwavel bevat, moet elementair S aan de toplaag worden toegevoegd;
 - zonodig kunnen maatregelen als structuurverbetering, additie van nutriënten worden toegepast;
 - aanleg van een drainagesysteem, onttrekking en zuivering van het drainwater (dit geldt voor alle varianten).
- 2) in-situ varianten met **in-situ zuurproductie**. Kenmerken hiervan zijn:
 - zonodig additie van zwavel, bij voorkeur in de gehele te saneren laag;
 - luchttoevoer;
 - discontinue afvoer van gevormd zuur en gemobiliseerde metalen door spoelen met een minimale hoeveelheid water.
- 3) in-situ varianten met **on-site zuurproductie**. Kenmerken hiervan zijn:
 - doorspoelen met in een reactor geproduceerd zuur;
 - continue afvoer van percolaat;
- 4) '**heap leaching**' variant met als kenmerken:
 - aanleg van een depot met onderafdichting, drainage-systeem;
 - zuurproductie kan zowel in de grond (in-situ) als in een reactor (on-site) plaatsvinden;
 - recirculatie van alle proceswater, na verwijdering van de metalen.

NB Het is mogelijk om meerdere varianten te bedenken door combinatie van verschillende kenmerken, bijvoorbeeld eerst aanzuren met chemisch zuur en daarna overgaan op een biologisch proces. Ter wille van de overzichtelijkheid worden dergelijke varianten niet uitgewerkt.

De verschillende varianten worden in tabel 1 met elkaar vergeleken op basis van een kwalitatieve score van 1 tot 4. Een score van 1 betekent dat het proces het minst efficiënt is, het duurt etc., een score van 4 wordt gegeven als het proces naar verwachting als beste uit de bus komt. Als er geen verschil wordt verwacht, wordt een gemiddelde score toegekend. De volgende aspecten worden onderscheiden:

- 1) rendement van de metalenverwijdering: dit wordt naar verwachting hoger naarmate het proces beter te sturen is;
- 2) beheersbaarheid van het proces (kans op lekverliezen, sturing van condities, effecten van inhomogeniteiten in de bodem);
- 3) tijdsduur;

- 4) vereiste procesmonitoring (omvang);
- 5) vereiste omgevingsmonitoring: deze is afhankelijk van de tijdsduur en de kans op lekverliezen;
- 6) investeringen: duidelijk is dat voor de natuurlijke variant de investeringen minimaal zijn. Van de overige varianten zijn er nog onvoldoende gegevens om een goede vergelijking te maken. De belangrijkste investeringen zijn: drainage-systeem bij alle in-situ varianten (bij heap leaching is dit veel kleiner), sproei-systeem (verplaatsbaar, voor alle varianten behalve natuurlijk), depot (alleen bij heap leaching), bioreactor bij on-site zuurproductie, luchtinjectie-systeem bij in-situ zuurproductie;
- 7) variabele kosten (personeel, energie, chemicaliën, analyses, waterzuivering etc.). Deze zijn vermoedelijk eveneens het laagst bij de natuurlijke variant. Overigens is nog geen goede vergelijking mogelijk;
- 8) hoeveelheid te zuiveren water: deze wordt bepaald door (1) de minimale pH van biologisch geproduceerd zuur (on-site zuurproductievariant, pH 1); (2) de noodzakelijke eind-pH van de grond (voor alle varianten gelijk); (3) het al dan niet optreden van pH-gradiënten. Voor de natuurlijke variant geldt verder dat het proces langzaam op gang komt, waardoor het eerste percolaat wellicht niet effectief is;
- 9) hoeveelheid te lozen water. Deze zal minimaal zijn bij maximale recirculatie van water. Bij heap leaching is dit standaard, maar bij de in-situ processen, uitgezonderd de natuurlijke variant, is dit ook mogelijk.
- 10) aantasting bodemmatrix. Deze neemt toe naarmate (locaal) lagere pH-waarden ontstaan.

Tabel 1. Kwalitatieve beoordeling van vier bioleaching procesvarianten: natuurlijk proces, in situ zuurproductie, spoelen met on-site geproduceerd zuur en heap leaching, door scores van 1 – 4 (zie tekst).

Aspect	Natuurlijk	In-situ zuur-productie	On-site zuur-productie	Heap leaching
Rendement	1	2,5	2,5	4
Beheersbaarheid	1	2,5	2,5	4
Tijdsduur	1	2,5	4	2,
Procesmonitoring	4	2,5	2,5	1
Omgevingsmonitoring	1	2	3	4
Investerings	4	?	?	?
Variabele kosten	4	?	?	?
Te zuiveren water	1	3,5	2	3,5
Te lozen water	1	3,5	2	3,5
Aantasting bodem	1,5	3,5	1,5	3,5
totaal-score (1):	11,5	22,5	20	26

(1) exclusief investeringen en variabele kosten

Uit de totale score blijkt dat de natuurlijke variant het laagst scoort en heap leaching het hoogst (dit is exclusief de kosten!). Voor de varianten met in-situ en on-site zuurproductie is er weinig verschil. Het totaal is uiteraard zeer betrekkelijk aangezien het een sommatie is van onderling niet gelijkwaardige aspecten. Toch wordt wel geïllustreerd dat heap leaching een interessante optie is en dat in-situ en on-site zuurproductie beide plus- en minpunten hebben. De waarde van de natuurlijke variant is vooral gelegen in het naar verwachting lagere kostenniveau. De belangrijkste informatie van tabel 1 is echter niet de totaal score, maar het overzicht van de sterke en zwakke punten van de verschillende varianten.

2.10 Keuze van procesvarianten in relatie tot site-gegevens

Bij de selectie van de procesvarianten moet met de volgende randvoorwaarden rekening worden gehouden:

- fysische parameters: doorlatendheid (deze is voldoende), hoge grondwaterstand;
- buffercapaciteit van de grond: naar verwachting is deze relatief laag en daarom niet beperkend voor een van de procesvarianten;
- type en speciatie verontreiniging: het gaat met name om zink en cadmium en in mindere mate om arseen. Naar verwachting speelt sulfide-binding een belangrijke rol in de klaarvijvers;
- verspreiding van de verontreiniging: in het klaarvijvergebied tot 1 m –mv, in het kelderassengebied tot 5 m –mv.

Bij de beoordeling van de varianten zijn met name de volgende aspecten doorslaggevend:

- a) de natuurlijke variant is voor deze locatie niet aantrekkelijk omdat verlaging van de grondwaterstand noodzakelijk is. Door de lange duur van het natuurlijke proces moeten grote hoeveelheden extra grondwater worden onttrokken;
- b) de variant met in-situ zuurproductie in voor het kelderassengebied niet aantrekkelijk omdat in-situ menging van elementair zwavel over een diepte van 5 m niet eenvoudig is. Het toevoegen van zwavel in opgeloste vorm (zoals thiosulfaat) is technisch wel mogelijk, maar lijkt economisch weinig aantrekkelijk. In-situ zuurproductie kan nog wel interessant zijn als in deelgebieden volstaan kan worden met een sanering van toplagen.

Uit het type metalen dat aanwezig is volgt dat in het kelderassen gebied kan worden volstaan met een pH van circa 3, in het klaarvijver gebied moet rekening worden gehouden met een pH van circa 2.

Samenvattend wordt het volgende geconcludeerd:

- 1) De natuurlijke variant is op zichzelf interessant maar is niet geschikt voor de locatie;
- 2) Voor het kelderassengebied zijn varianten met on-site zuurproductie en heap leaching geschikt;
- 3) Voor het klaarvijver gebied zijn alle bioleaching varianten (behalve de natuurlijke) technisch gezien geschikt;
- 4) Chemische uitloging is voor het kelderassengebied een alternatief, voor het klaarvijvergebied niet.

De beoordeling zal aangescherpt worden op basis van de karakterisering (zie hoofdstuk 3).

HOOFDSTUK 3

KARAKTERISERING

3.1 Inleiding

Naast algemene aspecten als het verkrijgen van een beter beeld van de verspreiding van de verontreiniging, is de uitgevoerde karakterisering vooral gericht geweest op de bepaling van de metaalspeciatie (de verdeling van een metaal over chemisch verschillende vormen).

Om de haalbaarheid van bioleaching te kunnen beoordelen is de karakterisering van de metaalspeciatie een cruciale stap. Hieruit moet in de eerste plaats duidelijk worden of bioleaching überhaupt een zinnige aanpak is; indien de metalen zeer sterk aan de matrix zijn gebonden zal het rendement van bioleaching laag zijn. Als duidelijk is dat de metalen in voldoende mate via bioleaching zijn te verwijderen, zijn de resultaten van de karakterisering ook bruikbaar om het proces te ontwerpen en te optimaliseren. Hierbij gaat het om de procesconfiguratie (b.v. ondergrondse of bovengrondse zuurproductie), de optimale pH en de daaraan gekoppelde zuurproductie en de optimale redoxcondities.

De doelstellingen van de karakterisering zijn als volgt:
selectie en bemonstering van representatieve deellocaties;
karakterisering van de monsters, waarbij te onderscheiden zijn:

- a) samenstelling;
- b) de actuele uitloging van de metalen en de uitlogbaarheid bij verlaging van de pH;
- c) bepaling van de metaalspeciatie;
- d) bepaling van de mobilisatie van macro-componenten bij pH-verlaging c.q. aantasting van de bodemmatrix;
- e) kwantificering van de te bereiken potentiële risico-reductie, dit is de belasting van het grondwater;
- f) selectie van procesvarianten en procescondities.

3.2 Opzet

Op basis van bekende gegevens zijn een klaarvijver en een locatie in het met kelderassen opgehoogde gebied geselecteerd voor monsterneming. Er zijn laagsgewijs mengmonsters samengesteld per 0,5 m (klaarvijver) of 1 m (kelderassen) over trajecten van 1 m respectievelijk 5 m –mv.

De karakterisering van de monsters omvatte de volgende elementen:

- 1) bepaling van de korrelverdeling, macro-samenstelling, gehalten van de verontreinigingen, nutriënten, zwavelspeciatie (totaal-, sulfaat- en sulfide-zwavel) en buffercapaciteit;
- 2) bepaling van de actuele uitloging met een kolomtest;
- 3) bepaling van de mobilisatie van verontreinigingen en macro-componenten als functie van de pH in een range van de natuurlijke waarde tot een pH van 1 à 2. Bij deze testen is in een open systeem stikstof doorborreld, daarnaast zijn een aantal testen uitgevoerd met toevoer van zuurstof om redoxeffecten te kwantificeren;
- 4) bepaling van de metaalbindingsvormen door sequentiële extractie met verschillende media waardoor de volgende fracties onderscheiden kunnen worden: geadsorbeerde, aan organische stof gebonden, aan ijzeroxiden gebonden en sulfidegebonden metalen en een als inert te beschouwen restfractie.

Na bepaling van de samenstelling zijn de overige testen uitgevoerd met vier monsters, te weten het monster van de bovenste 0,5 m uit de klaarvijverbodem en de monsters 20-100, 200-300 en 400-500 cm -mv uit het kelderassengebied.

3.3 Resultaten

Veldwaarnemingen

De bodems bestaan overwegend uit matig grof tot fijn zand. In de klaarvijverbodem is plaatselijk leem en veen aanwezig. In het kelderassengebied is met name in de bovenste 1 m lokaal leem aanwezig en in de laag 4 – 5 m –mv is plaatselijk veen en leem aanwezig. De tussenliggende lagen zijn homogeen.

Samenstelling

De belangrijkste samenstellingsgegevens zijn samengevat in tabel 2. Hieruit volgt dat de doorlatendheid van de gronden voldoende is en dat de buffercapaciteit tot pH-waarden van circa 3 (zeer) gering is. Het verontreinigingsniveau varieert voor zink per laag van 3* de I-waarde tot net onder de I-waarde, terwijl alle cadmiumgehalten onder de I-waarde liggen. Verder ligt in de klaarvijver het arseengehalte op een niveau van 3* de I-waarde.

Tabel 2 Samenstelling mengmonsters. KA = kelderassengebied; KV = klaarvijver

Parameter	KA 0,2-1 m -mv	KA 2-3 m -mv	KA 4-5 m -mv	KV 0-0,5 m –mv
lutum (% van ds)	6,4	2,1	4,2	2,3
org. stof (% van ds)	3	<1	2	4
CaCO ₃ (% van ds)	0,3	0,3	0,4	<0,1
pH-H ₂ O	5,8	5,9	5,1	7,3
zink (mg/kg ds)	1000	200	550	370
cadmium (mg/kg ds)	5	1	3,5	5
buffercap. (mmolH ⁺ /kg ds)				
tot pH 4	16	3,5	8	84
tot pH 3	60	30	17	204
tot pH 2	360	320	250	730

In de monsters is vrijwel geen (zuur hydrolyseerbaar) sulfide aantoonbaar, behalve in de klaarvijver waar ruim 116 mg/kg ds is gemeten. Dit betekent dat het voor bioleaching benodigde zwavel grotendeels moet worden toegevoegd.

Uitloging

De uitloging gemeten met de kolomtest is weergegeven in tabel 3. Het is duidelijk dat de uitloging van de kelderassengrond zeer aanzienlijk is. De categorie 2 waarden van het Bouwstoffenbesluit worden zowel voor zink als cadmium fors overschreden (factor 5-8), zodat er een duidelijk risico is voor verontreiniging van het grondwater. Dit geldt niet voor de klaarvijverbodem, zink en cadmium voldoen aan categorie 1 waarden. Daarentegen overschrijdt arseen de categorie 2 waarde. De sterkere binding van zink en cadmium in de klaarvijverbodem is een gevolg van de hogere pH, in combinatie met een gereduceerd karakter (sulfides zijn aanwezig). Onder dergelijke condities kan arseen, door reductie tot arseniet, echter relatief mobiel zijn

Tabel 3 Uitloging mengmonsters. Vrachten kolomtest in mg/kg ds. KA = kelderassengebied; KV = klaarvijver

Parameter	KA 0,2-1 m -mv	KA 2-3 m -mv	KA 4-5 m -mv	KV 0-0,5 m -mv
zink	117	97	116	1,7
cadmium	0,27	0,37	0,35	<0,01
arseen	-	-	-	15,0

Behalve verwijdering van de actueel mobiele fracties is nagegaan of verdere verlaging van de gehalten mogelijk is door uitloging bij verlaagde pH. Uit tabel 4 kan worden afgeleid dat voor het bereiken van interventiewaarden pH-waarden van >3 volstaan, behalve voor arseen. Dit element, dat in anionvorm voorkomt, is ook minder mobiel onder zure condities dan kationogene elementen als zink en cadmium.

Tabel 4 Uitloging mengmonsters tijdens roertesten bij eigen pH en verlaagde pH. Vrachten in mg/kg ds en percentages van het totaalgehalte. KA = kelderassengebied; KV = klaarvijver

Parameter	KA (1) 0,2-1 m -mv	KA 2-3 m -mv	KA 4-5 m -mv	KV (1) 0-0,5 m -mv
zink				
Roertest L/S 20	13	25	-	<1
Roertest L/S 20 pH 4	24/66	44	47	32/92
Roertest L/S 20 pH 3	70/76	90	87	46/97
Roertest L/S 20 pH 2	94/96	100	100	65/100
Cadmium				
Roertest L/S 20	5	15	-	<1
Roertest L/S 20 pH 4	12/40	32	20	12/88
Roertest L/S 20 pH 3	48/60	70	29	22/88
Roertest L/S 20 pH 2	88/92	80	37	34/92

(1) uitloging bij matige/verhoogde redoxpotentiaal, circa 450 resp. 650 mV

Voor het bereiken van streefwaarden zijn wat betreft zink pH-waarden van 2 – 3 vereist. Voor cadmium zijn de behaalde rendementen bij pH 2 in de regel nog te laag. Een verdere verlaging van de pH is mogelijk, maar leidt tot een zeer sterke aantasting van de bodemmatrix. Het verhogen van de redoxpotentiaal biedt meer perspectieven. In tabel 5 zijn verhoudingsgetallen weergegeven tussen de uitloging bij sterk aërobe condities (Eh 600 – 700 mV) en matig aërobe condities (Eh circa 450 mV). Hieruit blijkt dat voor de min of meer aërobe kelderassengrond de maximale uitloging (pH 2) niet toeneemt maar dat er wel een verschuiving optreedt naar hogere pH-waarden. Dit geldt ook voor de anaërobe klaarvijverbodem, maar daar wordt ook de maximale uitloging een factor 2 groter (pH 2). Deze tabel illustreert goed de meerwaarde van bioleaching ten opzichte van uitloging met chemisch zuur, waarbij geen hoge redoxpotentiaal zal ontstaan: er kan bij relatief hogere pH-waarden worden gewerkt en in het geval van anaërobe bodems zal tevens het totale verwijderingsrendement toenemen.

Tabel 5 Verhouding tussen uitloging onder sterk aërobe en matig aërobe condities

	kelderassengrond 0,2-1 m -mv			klaarvijver 0-0,5 m -mv		
pH:	4	3	2	4	3	2
cadmium	3,5	1,3	1,1	7,6	4,0	2,7
zink	2,8	1,1	1,0	2,8	2,1	1,6

Sequentiële extracties

De resultaten van de sequentiële extracties bevestigen de resultaten van de uitloogtesten bij verschillende pH-waarden. In de kelderassengrond zijn cadmium en zink relatief zwak gebonden: 60 tot 100% van het totaalgehalte is aanwezig in de fracties geadsorbeerd en carbonaatgebonden. Daarentegen is in de klaarvijverbodem 4 % van het cadmium en 34% van het zink zwak gebonden en spelen binding aan organische stof, ijzeroxiden en sulfiden ook een belangrijke rol.

3.4 Risico-reductie

Op basis van de potentiële beschikbaarheid van de metalen kan er op het gehele industrieterrein in een periode van 900 jaar circa 1300 ton zink uitloggen naar het grondwater. Ook wanneer de werkelijke uitloging lager is dan de potentiële beschikbaarheid, is duidelijk dat zeer grote volumina grondwater verontreinigd kunnen worden. Door de beschikbare metalen uit de toplaag te verwijderen, wordt deze verontreiniging voorkomen. Uit oogpunt van risico-reductie is de behandeling daarom zinvol. Het verontreinigde grondwater zal weliswaar via het aanwezige beheersysteem worden onttrokken, maar dit volume is meer dan tienmaal zo groot als het volume dat voor bioleaching is benodigd.

3.5 Procesontwerp

Zoals bij de resultaten al is vermeld, kan uit de gegevens worden afgeleid onder welke condities een bepaald verwijderingsrendement wordt bereikt. Het gewenste verwijderingsrendement is gekoppeld aan het doel van de sanering.

Vooralsnog worden drie opties onderscheiden:

- 1) het terugdringen van de uitloging tot een niveau dat er geen bedreiging meer is voor de kwaliteit van grondwater. Dit niveau wordt gelijkgesteld aan de categorie 1 waarde voor uitloging van het Bouwstoffenbesluit. Dit is de minimum eis;
- 2) het produceren van een materiaal dat (eventueel onder voorwaarden) herbruikbaar is als bouw materiaal. Dit betekent dat er naast een eis voor de uitloging ook een grenswaarde geldt voor de samenstelling. De metaalgehalten mogen dan niet hoger zijn dan de interventiewaarden;
- 3) het terugsaneren tot de streefwaarden.

De doelstellingen 2 en 3 zijn direct te vertalen in gehalten in de gereinigde grond en daarmee in verwijderingsrendementen. Doelstelling 1 is dit niet omdat de restuitloging van behandeld materiaal niet bekend is. Een mogelijkheid is om uit te gaan van verwijdering van de vrachten die vrijkomen tijdens de kolomtest. Dit is wellicht een onderschatting omdat er op de lange termijn, bij hogere L/S-waarden, nog steeds metalen vrij zullen komen en omdat er ook verzuring op kan treden. Daarom is uitgegaan van het volledig verwijderen van de fracties geadsorbeerde + carbonaatgebonden metalen, die als potentieel uitloogbaar beschouwd kunnen worden (de werkelijke lange termijnuitloging is waarschijnlijk wel wat lager). Doelstelling 1 blijkt in dat geval binnen doelstelling 2 te vallen, zodat deze samengevat worden:

- 1) volledige risico-reductie uitloging en gehalten <l-waarde (de grond is in dit geval ook toe- pasbaar als categorie 1 bouw materiaal);m
- 2) multifunctioneel, gehalten voldoen aan streefwaarden.

De noodzakelijke verwijderingsrendementen voor doelstellingen 1 en 2 zijn vermeld in tabel 6. De rendementen voor doelstelling 1 liggen meestal tussen 60 en 90% verwijdering en die voor doelstelling 2 tussen 80 en 90%.

Tabel 6 Vereiste verwijderingsrendementen (in %) voor (1) gehalte <l-waarden en uitloging < categorie 1 Bouwstoffenbesluit en (2) gehalte = streefwaarde.

Metaal en bodemlaag (m –mv)	Gehalte <l-waarde en uitloging categorie 1	Gehalte streefwaarde
Zink		
Kelderassen 0,2-1	84	93
Kelderassen 2 –3	76	70
Kelderassen 4-5	62	88
Klaarvijver 0-0,5	56	83
Cadmium		
Kelderassen 0,2-1	93	90
Kelderassen 2 –3	>90	60
Kelderassen 4-5	56	86
Klaarvijver 0-0,5	37	90
Arseen		
Klaarvijver 0-0,5	53	92

Uit de resultaten van de pH-gestuurde roertesten volgt dat de voor doelstelling 1 vereiste rendementen voor zink veelal bij een pH van 4 gehaald kunnen worden, *mits* wordt gewerkt bij een hoge redoxpotentiaal.¹ Voor de toplaag van het kelderassengebied is een pH van circa 3 vereist. De gewenste verwijdering van cadmium vereist vergelijkbare of lagere pH-waarden: in de bovenlagen van het kelderassengebied moet de pH circa één eenheid lager zijn, waarbij ook bij een hoge redoxpotentiaal moet worden gewerkt. Het arseenverwijderingsrendement wordt alleen benaderd indien bij een pH van 2 onder oxiderende condities wordt gewerkt.

Doelstelling 2 is voor de meeste monsters nog te realiseren bij pH-waarden tot minimaal 3. Onzeker is of dit geldt voor de kelderassenlaag 4-5 m –mv. Duidelijk is dat arseenverwijdering uit klaarvijvergrond tot de streefwaarde niet haalbaar is met bioleaching.

Het vereiste pH-profiel in het kelderassengebied (laagste pH in de toplaag) is gunstig voor varianten met zuurinfiltratie of met zuurproductie in de toplaag. Bij deze varianten zal er in de toplaag een lagere pH ontstaan dan in de diepere lagen.

¹ Wat betreft de lagen kelderassengrond 2-3 en 4-5 m –mv is het redoxeffect niet gemeten maar geëxtrapoleerd uit de andere testresultaten

Samenvattend geldt dat de vereiste pH-waarden van 2 tot 4, bij een maximale L/S-waarde van 20, technisch haalbaar zijn in een bioleaching proces.

De vereiste zuurdosering kan berekend worden uit de bepalingen van de buffercapaciteit en de vereiste condities. Hieruit volgt dat aan de kelderasgrond circa 0,5% elementair zwavel moet worden toegevoegd en aan de klarvijvergrond circa 0,1%².

Uit analyses en berekeningen volgt verder dat bij in-situ processen dosering van stikstof (maximaal 60 mg/kg ds) en fosfaat (10 mg/kg ds, alleen klarvijverbodem) nodig is.

De haalbaarheid van de 'natuurlijke' bioleaching variant (verzuring in de toplaag, transport via het neerslagoverschot) is beoordeeld door modellering van de desorptie met een extended Freundlich vergelijking. Hieruit volgt dat het, ook bij sterke verzuring tot pH 2, circa 700 jaar duurt voordat in de toplaag de interventiewaarde is bereikt. De natuurlijke variant is daarom niet haalbaar, de doorspoeling moet kunstmatig versneld worden om binnen een redelijke termijn tot sanering te komen.

De andere bioleaching varianten zijn technisch gezien in principe uitvoerbaar, hoewel in-situ zuurproductie op de onderhavige locatie beperkingen heeft: het opmengen van vast substraat over een diepte van 5 m is niet eenvoudig terwijl ook de hoge grondwaterstand nadelig is. Deze zou immers gedurende de saneringstijd verlaagd moeten worden. Het ligt daarom meer voor de hand om te kiezen voor infiltratie van biologisch zuur of eventueel heapleaching in een tijdelijk depot.

3.6 Conclusies

De toegepaste karakteriseringstechnieken geven een goed beeld van de (potentiële) beschikbaarheid van de metalen en zijn zowel bruikbaar uit oogpunt van beoordeling van de risico's als om een eerste inschatting te maken van de saneringscondities.

De aanwezige metalen zijn voor globaal 10% direct beschikbaar en voor 60-100% potentieel beschikbaar. Dit geldt voor de kelderasgronden, in de klarvijverbodem is de beschikbaarheid veel lager hetgeen voor een deel wordt verklaard uit het anaërobe milieu.

Gezien de beschikbaarheid en de omvang van de verontreiniging vormen de aanwezige metalen een bedreiging voor het grondwater, zodat sanering zinvol is.

De vereiste saneringscondities zijn qua zuurgraad en hoeveelheid spoelwater haalbaar met bioleaching. Gezien de site-condities, met name de diepte van de verontreiniging en de hoge grondwaterstand, ligt als uitvoeringsvariant het spoelen met biologisch zuur het meest voor de hand. Het voordeel van biologisch zuur is dat door redox-effecten de vereiste pH-waarde 1 tot 2 eenheden hoger ligt dan bij spoelen met chemisch zuur, waardoor de bodemmatrix minder wordt aangetast.

² In dit geval wordt niet gestreefd naar arseenverwijdering conform de saneringsdoelstellingen. Hiervoor zijn andere technieken, zoals een anaërobe voorbehandeling, mogelijk geschikter.

HOOFDSTUK 4

INDICATIEVE KOSTENBEREKENINGEN

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten van een indicatieve kostenberekening gepresenteerd voor twee procesvarianten van bioleaching, te weten infiltratie van on-site geproduceerd biologisch zuur en heap leaching (bioleaching met in-situ zuurproductie in een depot). De vereiste procescondities zijn gebaseerd op de karakterisering en op kolomproeven die door Tauw zijn uitgevoerd [4]. Het proces is niet uitgebreid getest, noch op laboratoriumschaal, noch op pilotschaal. De berekeningen hebben daarom een indicatief karakter. Verder geldt dat de keuze van de procescondities sterk afhankelijk is van de site. In andere situaties kunnen de condities gunstiger of ongunstiger zijn, hetgeen belangrijke consequenties heeft voor de kosten.

4.2 Beschrijving varianten

On-site zuurproductie

Biologisch zuur wordt in een reactor geproduceerd en via sproeien of bevoeien in de bodem gebracht. Het zure water met de gemobiliseerde metalen wordt onttrokken via drains op een diepte van 5,5 m –mv. Het water wordt na zuivering grotendeels gerecirculeerd. Na uitloging van de metalen wordt de pH van de bodem gecorrigeerd met landbouwkalk (toplaag) en een oplossing van natronloog en kalkmelk (diepere lagen).

Heappleaching

De grond wordt ontgraven, gemengd met zwavel, nutriënten en zonnodig entmateriaal en in depot gezet. Uit het toegevoegde zwavel wordt in-situ zuur geproduceerd met behulp van toevoer van perslucht. De gemobiliseerde metalen worden afgevoerd door periodiek spoelen via een systeem van sproeiers op het depot en drains onderin het depot. Het water wordt na zuivering grotendeels gerecirculeerd. De pH van de grond wordt na afloop van de behandeling gecorrigeerd met landbouwkalk, waarna de grond wordt teruggestort en het depot opnieuw wordt gevuld. Het depot is op het industrieterrein gesitueerd, zodat de transportafstanden beperkt zijn (gemiddeld 1 km).

4.3 Dimensionering

On-site zuurproductie

Op basis van labproeven wordt ingeschat dat een laag grond in 8 weken kan worden gereinigd. Er wordt gespoeld met zuur met een pH van 1, hetgeen betekent dat er minimaal $3,1 \text{ m}^3$ zuur/ton ds (L/S 3,1) nodig is in verband met de vereiste pH. Op basis van uitgevoerde kolomtesten is geschat dat een L/S van 2 tot 4 voldoende is om de metalen uit te spoelen. Verder moet nog extra $0,13 \text{ m}^3/\text{m}^3$ grondwater worden onttrokken in verband met verlaging van de grondwaterstand.

Heappleaching

In het depot kunnen per jaar circa 5 batches worden behandeld (10 weken per batch, inclusief aan- en afvoer). De hoeveelheid spoelwater ligt evenals bij de voorgaande variant tussen L/S 2 en 4 plus $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ voor bronbemaling tijdens de ontgraving. Het persluchtdebiet ligt tussen 0,7 en $1 \text{ m}^3/\text{ton}$, dag. Verder is per ton grond 5 kg zwavel en 10 kg landbouwkalk nodig.

4.4 Kosten

Een overzicht van de belangrijkste kosten wordt gegeven in tabel 7. Opgemerkt wordt dat voor waterzuivering is uitgegaan van een prijs van NLG 1,35 per m³, zijnde de kosten voor zuivering in de bestaande SRB-installatie van Budel Zink. De kosten van biologisch zuur zijn onzeker omdat er geen ervaring is met grootschalige productie. Daarom is een range aangehouden van NLG 17,50 – 30,00 per kmol H⁺.

Tabel 7 Kosten voor twee bioleaching varianten bij grootschalige toepassing (10⁶ m³ grond). Kosten in NLG/m³ grond.

Kostenpost	Infiltratie zuur	Heap leaching
Hardware	1,30	0,22
Bemaling	0,06	0,20
Grondhandling	-	42,50
Sproeien/luchtoevoer	-	0,30
Chemicaliën	19,30-25,90	2,35
Waterzuivering	7,30-9,30	4,60-9,20
Toezicht/analyses	0,26	0,70
Totaal	28-37	51-56

Tabel 7 laat zien dat de echte in-situ variant (infiltratie van zuur) goedkoper is dan heap leaching. Dit laatste kan nog wel interessant zijn als het in depot zetten van materiaal om bepaalde redenen onvermijdelijk is, bijvoorbeeld bij rijping van baggerspecie.

De belangrijkste kostenposten zijn bij infiltratie van zuur de chemicaliën en de zuivering van het spoelwater. Bij heap leaching zijn dit de grondhandling en waterzuivering. Mogelijkheden voor optimalisatie zijn:

- 1) beperken van de kosten voor de productie van biologisch zuur door bijvoorbeeld menging met chemisch zuur;
- 2) optimalisatie van het spoelwaterdebiet.

In het geval van infiltratie van zuur zijn verder de kosten voor neutralisatie relatief hoog omdat op grotere diepte voornamelijk het duurdere natronloog moet worden gebruikt, in plaats van het goedkopere landbouwkalk.

Ondanks de onzekerheden in de huidige raming is het aannemelijk dat bioleaching kan concurreren met ex-situ bodemreiniging. Op locaties met een minder diepe verontreiniging (bijvoorbeeld de bovenste 2 m) kunnen de kosten nog verder worden beperkt door in-situ zuurproductie toe te passen. Dit betekent zowel minder kosten voor chemicaliën als het grotendeels vervallen van de kosten voor grondhandling (wel moeten de chemicaliën worden gemengd met de grond). Globaal worden de kosten van deze variant geschat op NLG 15,00 tot 30,00 per m³ grond.

HOOFDSTUK 5

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

5.1 State of the art van bioleaching

Bioleaching is een techniek waarbij met behulp van bacteriën een lage pH en hoge redoxpotentiaal in een vast substraat wordt gerealiseerd, zodat metalen gemobiliseerd en vervolgens uitgespoeld kunnen worden. Er is met deze techniek, met name in de vorm van heap leaching, veel ervaring opgedaan in de mijnbouw maar niet in bodemsanering. Er zijn echter zoveel overeenkomsten tussen bepaalde mijnbouwvarianten en de situatie bij in-situ grondreiniging dat wordt geconcludeerd dat bioleaching bruikbaar is als bodemsaneringstechniek. Het kostenniveau ligt in de mijnbouw op globaal NLG 20,00 per ton erts.

Bestaande karakteriseringstechnieken, met name uitloogtesten, pH-gestuurde roertesten en sequentiële extracties, geven een redelijk beeld van de actuele en potentiële risico's (kans op verspreiding, biologische beschikbaarheid) en de mogelijkheden om deze risico's door bioleaching te elimineren. Ook kan op basis van karakterisering de technische haalbaarheid en chemicaliënbehoefte worden beoordeeld. Een gedetailleerde vergelijking van de resultaten van bioleaching met die van karakteriseringstesten is echter nog niet beschikbaar.

5.2 Positie van bioleaching als saneringstechniek

Bioleaching biedt de meeste perspectieven voor de verwijdering van metalen uit onverzadigde toplagen (bovenste 1-2 m) of in situaties dat materialen in depot gezet moeten worden (bijvoorbeeld bij rijping van baggerspecie, tijdelijke opslag van grond).

Hoewel van geval tot geval de bindingssterkte van de metalen moet worden beoordeeld zullen gehalten <I-waarden en uitloogwaarden die voldoen aan het Bouwstoffenbesluit in veel gevallen haalbaar zijn. Bioleaching is dus een geschikte techniek om de verspreidingsrisico's van metalen te elimineren en om grond voor hergebruik als bouwstof geschikt te maken. Het bereiken van streefwaarden zal in veel gevallen wellicht niet haalbaar zijn.

Bioleaching is geschikt voor de verwijdering van metalen die bij lage pH in kationvorm aanwezig zijn (b.v. zink, cadmium, koper, nikkel, kwik) maar minder voor elementen die in anionvorm aanwezig zijn (b.v. arseen, chromaat).

In tabel 8 wordt bioleaching vergeleken met de klassieke ex-situ grondreiniging en met spoelen met chemisch zuur.

Tabel 8 Vergelijking van bioleaching met andere reinigingstechnieken: 0 = geen verschil; <bioleaching scoort lager; >bioleaching scoort hoger

Aspect	Ex-situ reiniging	In-situ spoelen met chemisch zuur
Rendement		
Totaalgehalte	<	0
Beschikbare fractie	0	0
Breedte toepasbaarheid (1)	<	0
Ontgraving/transport	minder of geen	0
Hoeveelheid residuen	< (minder)	<
Aantasting bodemmatrix	< (minder)	<
Kosten	< (lager)	0/>

(1) bodemtype en aantal/soort verontreinigingen

Ten opzichte van procesmatige reiniging scoort bioleaching beter als het gaat om ontgraving en transport, residuen, aantasting van de bodemmatrix en kosten. Daarentegen zal de totale verwijdering van verontreinigingen minder zijn en is bioleaching minder breed toepasbaar (niet geschikt voor bijvoorbeeld arseen, cyaniden, mogelijk wel te combineren met biologisch afbreekbare organische verontreinigingen).

Bioleaching is in veel opzichten vergelijkbaar met spoelen met chemisch zuur maar omdat er onder mildere condities kan worden gewerkt zullen de aantasting van de bodemmatrix en de productie van zuiveringsslib minder zijn.

5.3 Randvoorwaarden

Bioleaching kent een aantal randvoorwaarden:

- 1) het is met name geschikt de verwijdering van kationoge metalen uit toplagen en grond in depots (zie voorgaande);
- 2) infiltratie en onttrekking moeten fysiek mogelijk zijn. Dit stelt eisen aan de doorlatendheid van de bodem maar ook aan de condities op de locatie. In het algemeen zal bioleaching alleen mogelijk zijn op onbebouwde terreinen of in depots;
- 3) gezien de hoeveelheden te zuiveren spoelwater moet de buffercapaciteit van de grond niet groter zijn dan 1 mol H^+ /kg grond. Dit geldt met name voor processen waarbij zuur wordt geïnfilteerd;
- 4) hoewel dit niet expliciet is onderzocht, zal voor de economische haalbaarheid van in-situ varianten een zekere schaalgrootte zijn vereist, waarbij wordt gedacht aan terreinen van globaal 1 ha en groter.

5.4 Procesvarianten

Er worden vier basisvarianten onderscheiden:

- 1) de 'natuurlijke' variant: zuurproductie in de toplaag door reactie met atmosferische zuurstof, afvoer metalen via neerslagoverschot en drainage. Dit is qua uitvoering de eenvoudigste en goedkoopste variant. Een groot nadeel is dat de sanering 10 tot >100 jaar gaat duren, zodat deze variant slechts heel beperkt toepasbaar zal zijn;
- 2) in-situ varianten met zuurproductie in de grond: de grond wordt gemengd met zwavel en belucht met perslucht. Nadat voldoende verzuring is bereikt, worden de gemobiliseerde metalen verwijderd door spoelen met water;
- 3) in-situ varianten met zuurproductie in een reactor: de grond wordt gespoeld met in een (on-site) reactor geproduceerd biologisch zuur. Ten opzichte van chemisch zuur is het voordeel dat een hogere redoxpotentiaal wordt bereikt, waardoor mobilisatie van metalen bij lagere pH-waarden optreedt;
- 4) heap leaching: bioleaching volgens variant 2 of eventueel 3 in een depot.

De variant met in-situ zuurproductie (2) heeft de grootste potenties wat betreft minimalisatie van het spoelwaterdebiet en beperking van de aantasting van de bodemmatrix.

5.5 **Kosten**

Op basis van indicatieve berekeningen liggen de kosten van bioleaching bij grootschalige toepassing tussen NLG 15,00 en NLG 50,00 per m³ grond. Dit zijn kosten voor verschillende uitvoeringsvarianten, waarbij in-situ zuurproductie het goedkoopst is en heap leaching het duurst, met name door het benodigde grondverzet (ontgraven en terugbrengen).

5.6 **Samenvatting**

Bioleaching heeft binnen bepaalde randvoorwaarden perspectief als een technisch en economisch haalbare in-situ saneringstechniek voor zware metalen. De techniek lijkt met name geschikt voor grootschalige locaties, zoals braakliggende voormalige industrieterreinen, en doorgangdepots. De uitvoeringstechniek heeft een grote invloed op de prestaties van het proces. In technische zin moet bioleaching zowel op laboratorium- als pilotschaal verder worden ontwikkeld en geoptimaliseerd.

HOOFDSTUK 6

REFERENTIES

1. Tauw/Budel Zink/TNO MEP/TU Delft: Haalbaarheidsonderzoek in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde grond. Fase I.1: literatuuronderzoek. Rapport R3540170, Tauw, Deventer.
2. Urlings, L.G.C.M. (1990): In situ cadmium removal – Full scale remedial action of contaminated soil. In: Int. Symposium on hazardous waste treatment and treatment of contaminated soils, A&WMA, US EPA, Febr. 5-8, 1990, Cincinnati, USA.
3. Tauw/Budel Zink/TNO MEP/TU Delft: Haalbaarheidsonderzoek in-situ bioleaching van met zware metalen verontreinigde grond. Fase I.2: karakterisering. Rapport R3540170H05, Tauw, Deventer.
4. Tauw: bioleaching via interne zuurproductie in kolommen. Niet gepubliceerde gegevens, Tauw, Deventer.