

Zuivering van met cyaniden en fenolen verontreinigd grondwater van voormalige gasfabrieksterreinen

1. Inleiding

De sanering van de bodem van het voormalige gasfabrieksterrein aan de Nieuwe Prinsenkade te Breda (zie afb. 1) zal in hoofdlijnen bestaan uit een ontgraving tot max. 6 m –m.v., en het onttrekken van ca. 400.000 m³ grondwater. Tijdens de ontgraving zal max. 150 m³/h worden opgepompt, daarna ca. 35 m³/h. De sanering is in het provinciaal bodem-saneringsprogramma 1986 opgenomen. Om budgettaire redenen werd een afronding van de voorbereidende werkzaamheden



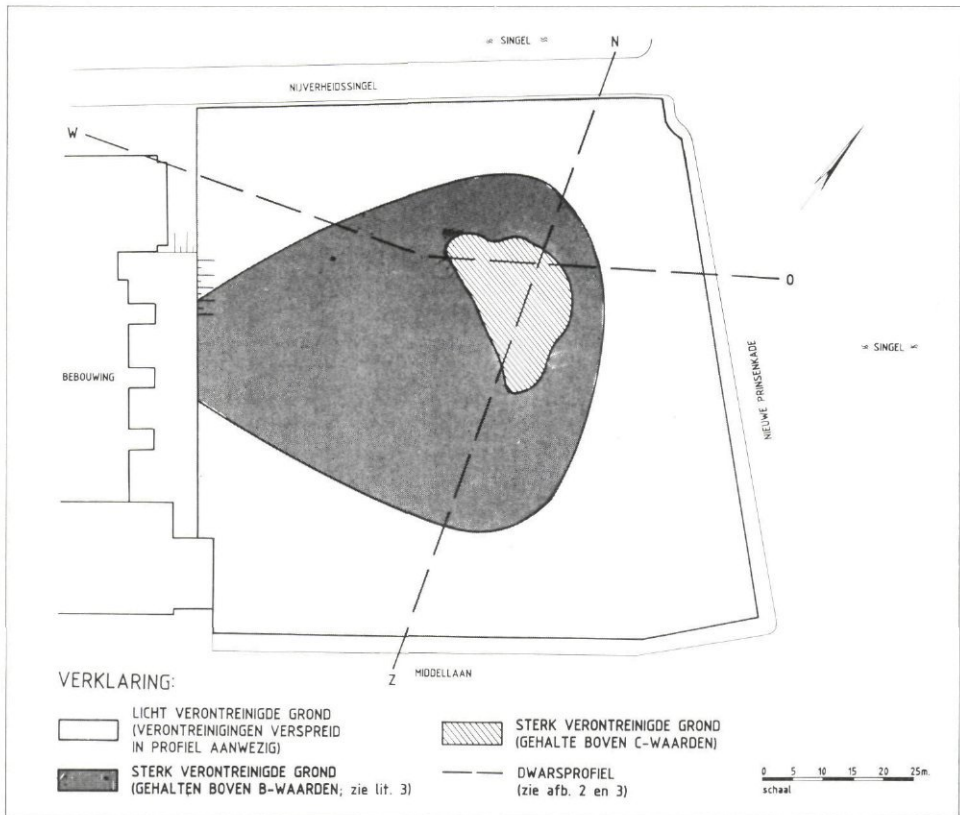
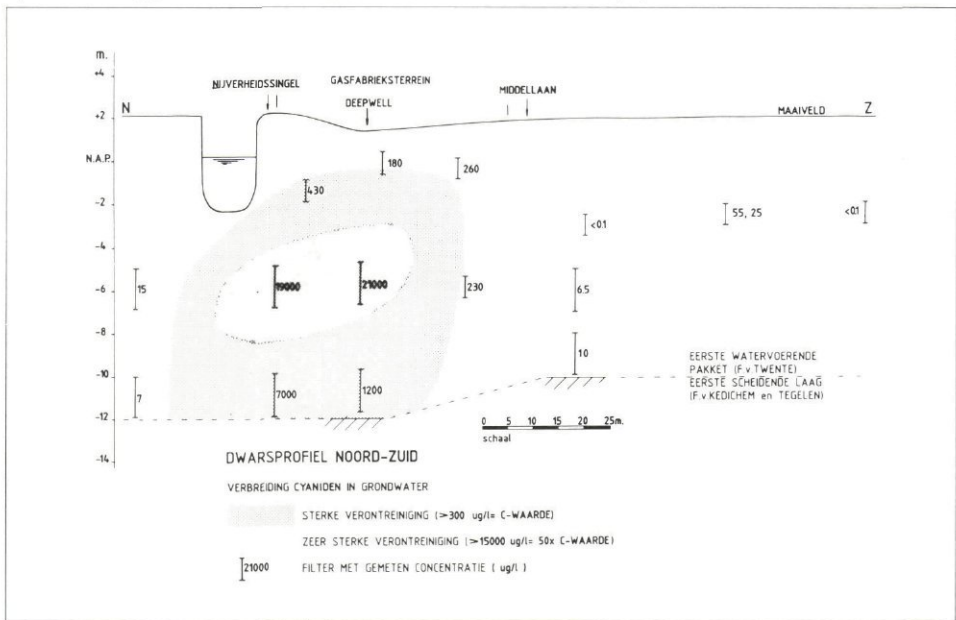
IR. P. SCHELLEKENS
Ingenieursbureau
'Oranjewoud' B.V.



IR. K. VAN MALDEREN
Ingenieursbureau
'Oranjewoud' B.V.

(aanvullende onderzoeken, besteksvorbereiding en aanbesteding) in 1986 gewenst. Dit heeft geleid tot het parallel uitvoeren van diverse onderzoeken, waardoor een vrij compleet beeld van alle relevante aspecten van de grondwaterverontreinigingsproblematiek op voormalige gasfabrieksterreinen tot stand is gekomen. Aangetekend wordt, dat bepaalde onderdelen van het onderzoek wellicht niet of op een andere wijze zouden zijn uitgevoerd, indien niet onder tijdsdruk zou zijn gewerkt. Het gehele onderzoek is in nauw overleg met de Milieu-

Afb. 2 - Omvang grondwaterverontreiniging met cyaniden; noord-zuid dwarsprofiel.



Afb. 1 - Situatietekening en begrenzing verontreinigde grond.

dienst van de Gemeente Breda uitgevoerd. De verontreinigingen in het grondwater zijn karakteristiek voor voormalige gasfabrieksterreinen: het betreft voornamelijk cyaniden, fenolen, naftaleen, vluchtige aromaten en ammonium-stikstof. Bovendien is het water grijs-zwart gekleurd door gereduceerde zwavelverbindingen. Bij de voorbereiding van de sanering is met het Hoogheemraadschap West-Brabant

(HWB) overleg gepleegd over de mogelijkheden van lozing van ongezuiverd grondwater op de riolering. Mogelijke effecten van de lozing op de rwzi-Nieuwveer stonden daarbij centraal. Om een verantwoorde afweging te kunnen maken over al of niet ongezuiverd lozen, is een onderzoeksprogramma opgesteld waarbij de nadruk lag op de mogelijke effecten van cyanide en in mindere mate van fenolen. Tegelijkertijd werd onderzoek uitgevoerd naar in aanmerking komende fysisch-chemische zuiveringsmethoden. In dit artikel komen achtereenvolgens aan de orde: verspreiding van de verontreinigingen in het grondwater, proefbronnering, effecten op actief slib (laboratoriumschaal en rwzi-Nieuwveer) en fysisch-chemische reinigingsmethoden (laboratoriumschaal en pilot-plant). Dit artikel wil een bijdrage leveren om te komen tot een doelgerichte aanpak van de sanering van grondwater van voormalige gasfabrieksterreinen. Uit inventarisatie van de beschikbare literatuur en vooral uit nr. 53 van de Reeks Bodembescherming 'Reiniging van grondwater van voormalige gasfabrieksterreinen' [lit. 1] bleek, dat de praktische kennis over dit onderwerp zeer beperkt is.

2. Verontreinigingssituatie van het grondwater

Geohydrologisch gezien bestaat de ondergrond ter plaatse van het onderzoeksterrein vanaf maaiveld uit een zandige deklaag (Formatie van Twente), op circa 13 m –m.v.

begrensd door een scheidende laag van fijnzandige kleien (Formaties van Kedichem en Tegelen) [lit. 2]. De regionale grondwaterstroming is noord-westelijk gericht. Door een grote onttrekking op een belendend perceel (ten behoeve van bouw) is dit beeld verstoord geweest. Bovendien hebben de in de nabijheid gelegen singels een drainerende invloed, waardoor de grondwaterstroming van het eerste watervoerend pakket lokaal sterk wordt beïnvloed. De actuele omvang van de grondwaterverontreinigingssituatie is weergegeven in de afb. 2 en 3. Het verspreidingsgebied is opgehangen aan de representatieve parameter cyanide. De daarin vermelde C-waarde is afkomstig uit het Toetsingskader van de Leidraad Bodemsanering [lit. 3]. In de kleine bel (afb. 3) zijn geen andere verontreinigingen aangetroffen. Een verklaring voor de zeer hoge concentratie aan cyanide in deze kleine bel (40 mg/l; bevestigd door meerdere herbemonsteringen en analyses) ten westen van het vroegere fabrieksterrein is niet gevonden. Op basis van het geschetste beeld in afb. 2 en 3 wordt de omvang van de grondwaterverontreiniging geschat op 60.000 m³, waarvan ca. 15.000 m³ sterk verontreinigd is (gehalten aan verontreinigingen boven de C-waarde).

3. Proefbronnering

De ervaring met eerdere bodemsaneringen [lit. 4] heeft geleerd dat de concentratie aan verontreinigingen in opgepompt grondwater met behulp van gegevens uit puntbemonsteringen (peilbuizen) niet goed is te voorspellen. In de kern van de verontreiniging (afb. 2) is daarom een diepwell geplaatst (filter 6-10 m –m.v.). Hiermede werd niet alleen het uitvoeren van een proefbronnering mogelijk, maar kwam tevens voldoende grondwater

beschikbaar voor het uitvoeren van zuiveringsproeven. In verband met de lozing van het opgepompte grondwater via de *riolering* op de *rwzi-Nieuwveer* is in overleg met het HWB gekozen voor uitvoering in twee fasen (1 en 5 dagen), telkens met een debiet van 5 à 6 m³/h. Voor de fasering en het geringe debiet is gekozen om ongewenste effecten op de *rwzi* snel te kunnen onderkennen. Alvorens te starten werd met een toxiciteitstest (NEN 6511, 6512: respectievelijk nitrificatie- en respiratieremming) aangetoond, dat het grondwater niet acuut toxisch is voor actief slib.

Tijdens het proefbronneren zijn op gezette tijden monsters genomen van het opgepompte grondwater.

De analyse-resultaten van de twee belangrijkste componenten, cyanide (cyanidetotaal, NEN 6489) en fenolen (fenolindex, NEN 6670), zijn in afb. 4 weergegeven. De fenolenconcentratie varieert tussen 12 en 19 mg/l, hetgeen overeenstemt met de aangetroffen concentraties bij puntbemonstering (2 à 36 mg/l).

Voor cyaniden is het verschil tussen de concentratie bij puntbemonstering en in het opgepompte grondwater aanzienlijk groter dan voor de andere verontreinigingen: de concentratie aan cyanide in het opgepompte grondwater bedroeg slechts 300 à 500 µg/l, terwijl de diepwell zich in de kern van de verontreiniging bevindt met concentraties van 5 à 20 mg CN/l gemeten in peilbuizen. Hierbij dient echter opgemerkt, dat deze laatste (hoge) cyanide concentraties zijn bepaald door middel van EPA 335.3. Ook in andere onderzoeken zijn soms significante verschillen aangetroffen tussen de resultaten van de bepalingsmethoden NEN 6489 en EPA 335.3. Inmiddels is een NEN-commissie

TABEL I – *Procesomstandigheden actief slib laboratoriumproef.*

- Influent:
 - CZV : 520 mg O₂/l
 - Kjeldahl-N : 110 mg/l
 - Cyanide : 1.000 µg/l
 - Fenol-index : 2.400 µg/l
- Effluent:
 - CZV : 95 mg O₂/l
 - Kjeldahl-N : 80 mg/l
 - Cyanide : 110 µg/l
 - Fenol-index : 2,5 µg/l
- Slib T = 0 d:
 - Cyanide : < 3,0 mg/kg d.s.
 - Fenol-index : < 0,02 mg/kg d.s.
- Slib T = 21 d:
 - Cyanide : 32 mg/kg d.s.
 - Fenol-index : 4,3 mg/kg d.s.
- Slibbelasting : 0,4 à 0,5 kg CZV/kg slib/dag
- Slibleeftijd : 3 à 4 dagen
- Volledig gemengde reactor : 6 l
- Hydraulische verblijftijd : 12 h

ingesteld om deze problematiek te onderzoeken.

4. Biologische reiniging van het grondwater

Om de biologische afbreekbaarheid van de aanwezige cyaniden en de fenolen na te gaan en mogelijk nadelige effecten (bijvoorbeeld afname zuiveringsrendement, ophoping giftige stoffen in het slib) op een actief-slibstelsel te onderkennen, is in eerste instantie een laboratoriumproef uitgevoerd. Tijdens de proefbronnering zijn vervolgens de mogelijke effecten op de rwz-Nieuwveer onderzocht.

4.1. Laboratoriumproef

Gedurende 3 weken is actief slib gevoed met kunstmatig huishoudelijk afvalwater en verdund grondwater (5x) van het gasfabrieksterrein. In tabel I zijn de procesomstandigheden van de uitgevoerde proef vermeld. Deze zijn zoveel mogelijk hetzelfde gehouden als op de rwzi-Nieuwveer.

De toegepaste cyanide- en fenolbelasting is circa 10 maal hoger dan tijdens de sanering wordt verwacht.

Na een aanloopperiode zonder een duidelijke afname van het cyanidegehalte, wordt na circa een week een constante verwijdering bereikt van het aanwezige cyanide.

De cyanide-massabalans voor het uitgevoerde actief-slibexperiment is:

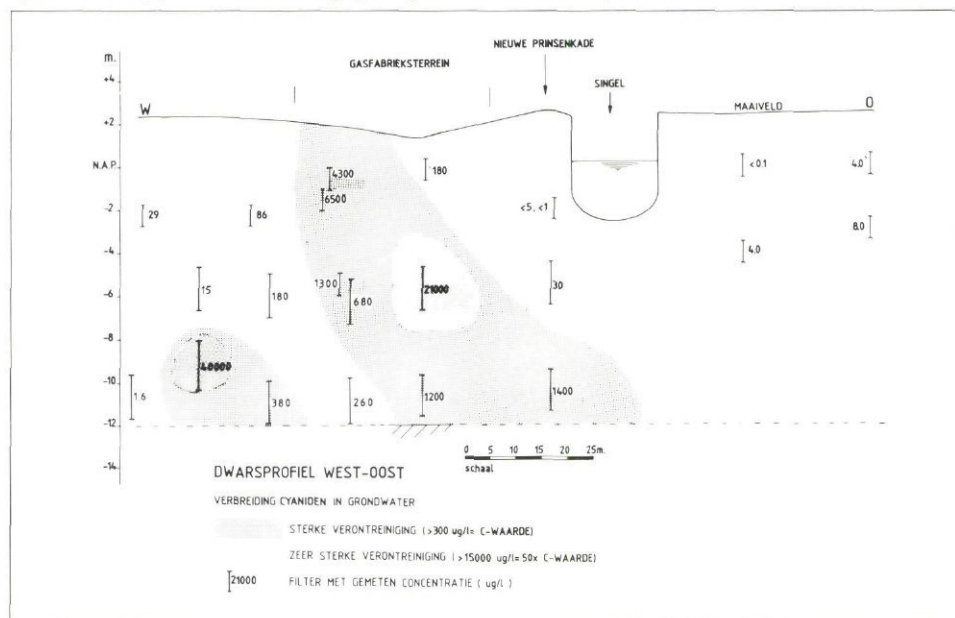
- influent : 100 %;
- slib : 0,8 %;
- effluent : 11 %;
- verwijderd : 88 %.

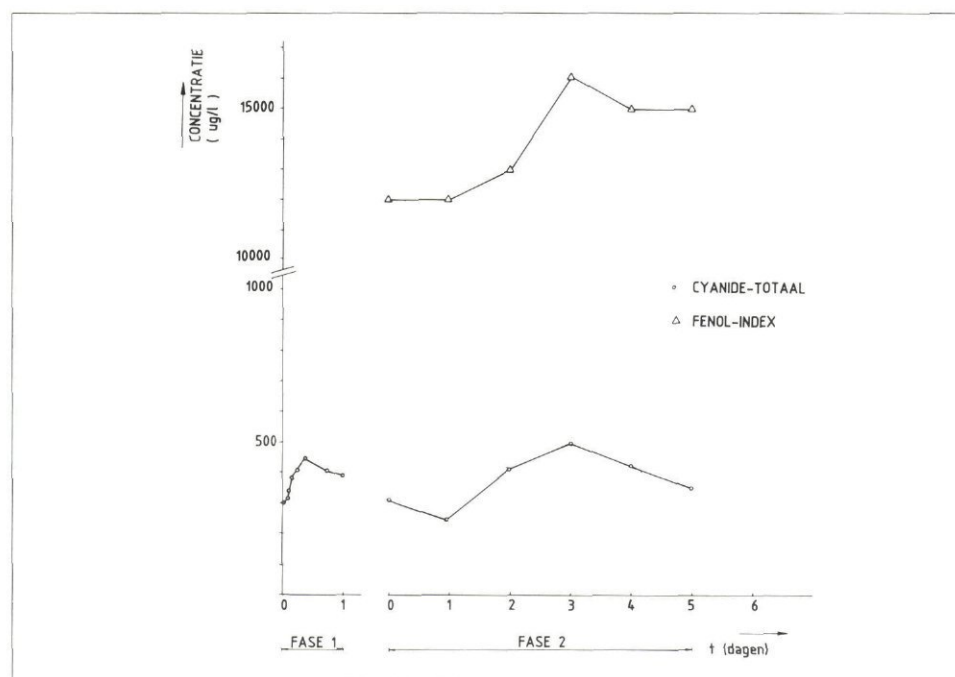
Het concentratieverloop van de fenolen is minder intensief gevolgd, maar na twee weken werd een verwijdering van meer dan 99% vastgesteld. Verder bleef de slibactiviteit, gebaseerd op de verwijdering van CZV, vrij constant gedurende het experiment.

4.2. Invloed op rwzi-Nieuwveer

Het grondwater van beide fasen van de

Afb. 3 - Omvang grondwaterverontreiniging met cyaniden; west-oost dwarsprofiel.





Afb. 4 - Concentratieverloop van cyaniden en fenolen tijdens de twee proefbronneringen.

proefbronnering is ongezuiverd geloosd op het rioolstelsel.

Tijdens de proefbronnering is de rwzi-Nieuwveer bewaakt door een bemonstering van influent, effluent en primair en secundair slib. Analyses werden voornamelijk uitgevoerd op cyanide en fenol-index.

De cyanide-concentraties in zowel het influent, het effluent als de diverse slibsoorten (inclusief behandeld slib door middel van Zimmermanprocédé) waren dermate laag (beneden detectielimiet van 3 mg/kg d.s. of 1 µg/l), dat het opstellen van een massabalans niet mogelijk was. Er zijn geen aanwijzingen dat er in het slib aanrijking met cyanide heeft plaatsgevonden.

De fenolenconcentratie in slib en afvalwater wijken voor en tijdens de lozing nauwelijks van elkaar af. Een belangrijk deel wordt afgebroken, en een kleine hoeveelheid (5 à 10%) hoopt zich in het primaire slib op, waarin concentraties van 10 à 15 mg fenolen/kg d.s. voorkomen.

De lozing van het grondwater heeft niet geleid tot een meetbare beïnvloeding van de rwzi-Nieuwveer. In de biologische proefreiniging werden cyaniden en fenolen na een adaptatieperiode voor respectievelijk 88 en 99% afgebroken.

5. Fysisch-chemische zuivering

Op grond van de te verwachten hoge cyanide-concentratie in het opgepompte grondwater kwam ongezuiverde lozing van het grondwater niet in aanmerking voor een door het HWB te verstrekken vergunning. In mindere mate zou dit ook voor fenol het geval zijn. Daarom werd besloten onderzoek te doen naar een goede zuiveringsmethode,

TABEL II - Laboratoriumexperiment precipitatie van cyanide.

pH	T = 0 min	T = 15 min
4,0	4.800 µg/l	4.400 µg/l
5,5	4.900 µg/l	4.600 µg/l

TABEL III - Vorming van chloorfenolen tijdens oxydatie met NaOCl.

Influent	Fenol-index	11.000 µg/l
Effluent	Monochloorfenol	4.000 µg/l
	Dichloorfenol	1.000 µg/l
	Trichloorfenol	100 µg/l
	Tetrachloorfenol	< 10 µg/l

die geschikt was om ter plaatse toe te passen. De keuze van de te beproeven zuiverings technieken is mede gebaseerd op de aanbevelingen uit nr. 53 Reeks Bodembescherming [lit. 1]]. Er zijn zowel oriënterende laboratoriumexperimenten uitgevoerd als zuiveringsexperimenten ter plekke op pilot-plantschaal.

5.1. Laboratoriumexperimenten

Precipitatie

Met precipitatie (FeSO_4 en FeCl_3 -dosering) is getracht het aanwezige cyanide (er zijn zowel vrije als complexe cyaniden aanwezig) af te scheiden. Zowel bij pH 5,5 als 4,0 is er zeer goede vlokvorming maar was de daling van de cyanidehoeveelheid in het filtraat gering (tabel II). Dit in tegenstelling met literatuurgegevens [lit. 1, 7], waar precipitatie wel bruikbaar bleek.

Oxydatie

Oxydatie werd uitgevoerd door ruw grondwater (5.000 µg CN/l) met NaOH op pH 11 te brengen. Hierbij ontstond een bruine neerslag (vermoedelijk $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Na ca.

5 min. werd chloorbleekloog zodanig gedoseerd [lit. 5] dat vrij chloor aanwezig bleef (controle door I_2 + zetmeel). Na 1,5 uur contacttijd was de cyanide-concentratie gedaald tot 750 µg/l. Maar zoals verwacht [lit. 6], werd een groot deel van de aanwezige fenolen in chloorfenolen omgezet (tabel III). Samengevat kan worden gesteld, dat zowel precipitatie als oxydatie met chloorbleekloog weinig perspectief biedt als methode voor de verwijdering van cyanide in niet voorgezuiverd grondwater.

5.2. Pilot-plantexperimenten

Het behulp van een pilot-plant (regelbaar debiet: 1 à 3 m³/uur) zijn een aantal zuiveringsproeven uitgevoerd. In afb. 5 is het processchema weergegeven.

De gebruikte units zijn een coagulatie-flocculatie en flotatie-eenheid (Dissolved Air Flotation), oxydatietanks, zand- en koolfilter en enkele buffertanks.

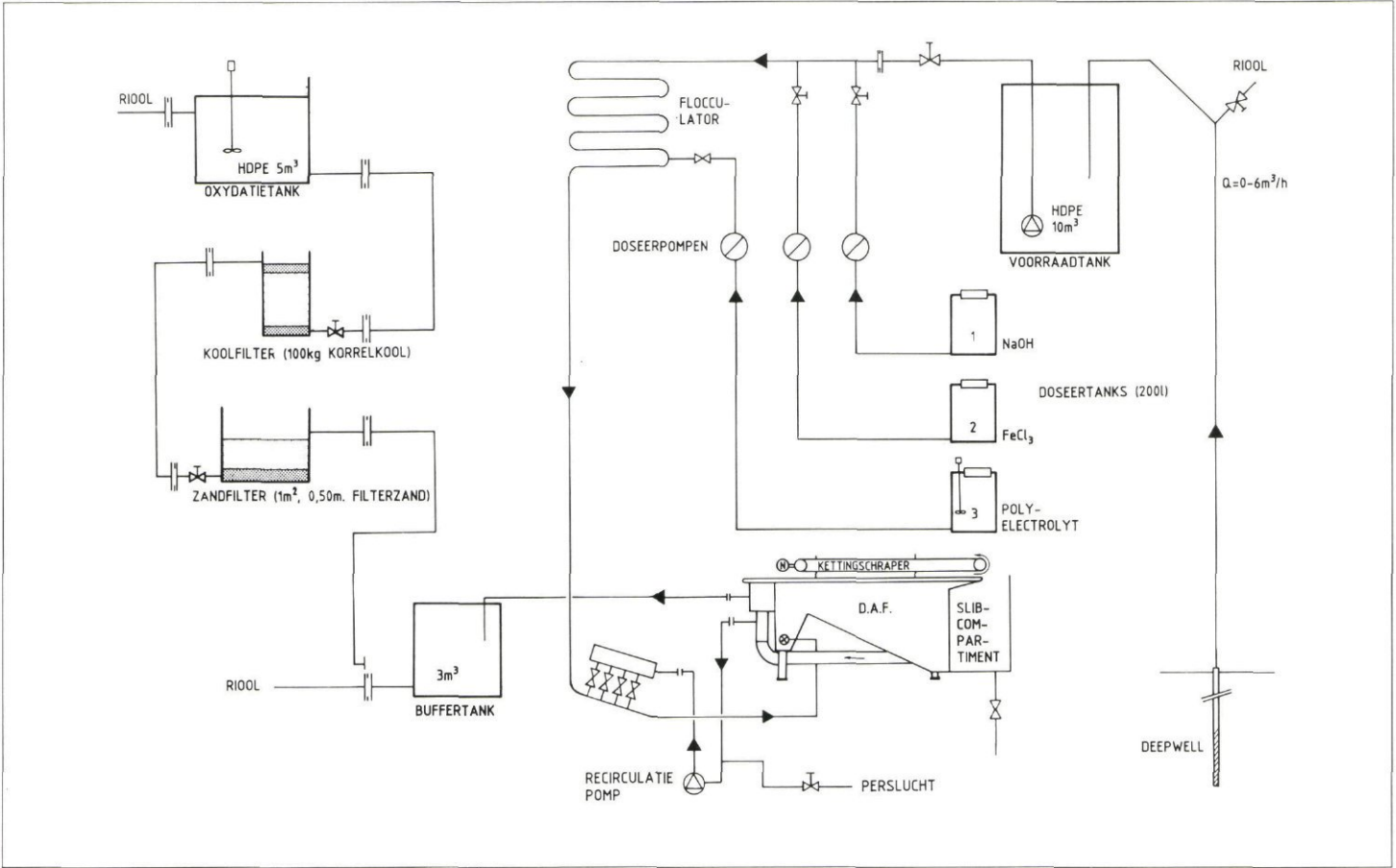
De voorzuivering van het grondwater is uitgevoerd met de flotatie-unit. Omdat door diverse auteurs [onder andere lit. 1, lit. 7] flotatie als effectieve verwijderingsmethode voor cyanide wordt beschouwd, is ook de invloed op cyanide onderzocht. In tabel IV zijn de optimale procesomstandigheden en het bijkomend effect op de verontreinigingen weergegeven. Het klarend effect is zeer goed: van zwart troebel naar lichtgeel helder gekleurd water. Het effect op de concentratie van cyaniden en fenolen is echter verwaarloosbaar.

De verwijdering van fenolen is uitgevoerd met geactiveerde korrelkool (ROW 08 Supra). Om verstopping van het koolfilter te voorkomen werd het grondwater na de flotatie-unit eerst over een snel zandfilter (tot 3 m/uur) geleid. Er was een zeer goede verwijdering (> 99%) van fenolen, PCA's en vluchtige aromaten (zie tabel V) in het koolfilter. Uit de gegevens van de proefbronnering was inmiddels duidelijk geworden dat cyaniden in zodanige concentraties aanwezig zijn dat lozing op de riolering geen probleem oplevert.

Verder onderzoek naar zuiveringsmethoden voor cyanide is dan ook niet uitgevoerd. De enige bruikbare methode lijkt echter

TABEL IV - Procesomstandigheden en resultaten Dissolved Air Flotation.

- Dosering	NaOH	390 mg/l
	FeCl_3	85 mg/l
	Poly-electrolyt	7 mg/l
- Influent	pH	7,3
	Cyanide	310 µg/l
	Fenolen	12.000 µg/l
	Vluchtige aromaten (BTEx)	2.200 µg/l
	PCA's	44 µg/l
- Effluent	pH	8,5
	Cyanide	270 µg/l
	Fenolen	10.000 µg/l
	Vluchtige aromaten (BTEx)	2.500 µg/l
	PCA's	18 µg/l



Afb. 5 - Processchema fysisch-chemische grondwaterreiniging.

oxydatie te zijn. Door voorzuivering van het te behandelen grondwater, kan worden voorkomen dat ongewenste nevenprodukten (bijvoorbeeld chloorfenolen) worden gevormd.

6. Conclusies en aanbevelingen

De concentratie aan cyaniden in opgepompt grondwater was aanzienlijk lager dan de berekende concentratie op basis van puntmonsteranalyses. Van de overige verontreinigingen kon de concentratie vrij nauwkeurig worden ingeschat. De in het grondwater aangetroffen cyaniden en fenolen zijn in de rwzi na adaptatie in belangrijke mate biologisch afbreekbaar en veroorzaken in de toegepaste proefomstandigheden geen verstoring van het biologisch zuiveringsproces. Bij lozing van een te grote vracht aan cyaniden of fenolen kan verstoring van het zuiveringsproces, ophoping in het slib of een te hoge effluentconcentratie niet op voorhand uitgesloten worden. Voordat tot lozing op

het riool wordt besloten is daarom ook bij andere, vergelijkbare saneringsoperaties een biologische proefzuivering wenselijk. Als op basis van de biologische proefzuivering of andere omstandigheden een fysisch-chemische zuivering noodzakelijk wordt geacht, is verwijdering van fenolen en cyaniden mogelijk door actieve kooladsorptie en oxydatie. Een vergaande voorzuivering is evenwel vereist. De volgende werkwijze wordt voorgesteld voor fysisch-chemische reiniging van grondwater van voormalige gasfabrieksterreinen:

Behandelingsmethode	Te verwijderen stoffen
• coagulatie, flocculatie, flotatie	gesuspendeerde en uitvlokbare stoffen
• zandfilter	gesuspendeerde stoffen
• actieve koolfilter	fenolen, PCA's, vluchtige aromaten
• oxydatie (eventueel)	cyaniden

Alle gegevens over de sanering van het gasfabrieksterrein in Breda hebben uit-

eindelijk geresulteerd in de keuze voor ongezuiverde lozing van het grondwater op de riolering gevolgd door biologische reiniging in de bestaande rwzi-Nieuwveer. Om mogelijke verstoring van het actief slib in de rwzi tijdig te onderkennen zal het debiet geleidelijk opgevoerd worden, hetgeen begeleid zal worden door een intensieve bemonstering en bepaling van de procesparameters van de rwzi.

Geraadpleegde literatuur

1. Koning, J. en Schöller, M. (1986). *Reiniging van grondwater van voormalige gasfabrieksterreinen*. Bodembescherming nr. 53, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.
2. *Grondwaterkaart van Nederland*, Blad 50 West Breda (1970). Dienst Grondwaterverkenning TNO, Delft.
3. Ministerie VROM (1983). *Leidraad Bodemsanering*. Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.
4. Ingenieursbureau 'Oranjewoud' BV (1984). *Saneringsonderzoek gasfabrieksterrein Lange Nieuwstraat te Tilburg*. Rapport 87-19111.
5. Haute, A. van (1986). *Primaire en secundaire zuivering van afvalwater*. Stichting Leefmilieu, Antwerpen.
6. Napon, E. M. and Morgan, W. S. G. (1978). *The dangers of inadequate chlorination of polluted waters*. Water Pollution Control, p. 45-50.
7. Rijkswaterstaat Dienst Binnenwateren/RIZA/VROM/Tauw Infra Consult (1986). *Grondwaterbehandeling bij bodemsanering*. Nota 86.023.

TABEL V – Verwijdering van fenolen, PCA's en vluchtige aromaten in korrelkoolfilter.

Contacttijd	Influent	Effluent	
		12 min.	20 min.
Fenolindex	10.000 µg/l	< 2,5 µg/l	< 2,5 µg/l
PCA's (6 van de Leidraad)	1,8 µg/l	< 0,1 µg/l	< 0,1 µg/l
Vluchtige aromaten (BTEX)	2.538 µg/l	< 0,1 µg/l	< 0,1 µg/l