

KWR 2016.087 | November 2016

# Zuiveringsaanpak sulfaathoudende diepe grondwaterpluim Enka

Alternatieven voor behandeling van  
sulfaathoudend grondwater



# Zuiveringsaanpak sulfaathoudende diepe grondwaterpluim Enka

## Alternatieven voor behandeling van sulfaathoudend grondwater

KWR 2016.087 | November 2016

### Opdrachtnummer

401668/001/001

### Projectmanager

Kees Roest

### Opdrachtgever

Waterschap Vallei en Veluwe

### Kwaliteitsborger

Frank Oesterholt

### Auteurs

Emile Cornelissen en Hans Huiting

### Verzonden aan

Gerard Hartman

Jaar van publicatie  
2016

#### Meer informatie

dr.ir. Emile Cornelissen  
T +31 (0)30 60 69 538  
E [emile.cornelissen@kwrwater.nl](mailto:emile.cornelissen@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)



KWR 2016.087 | November 2016 © KWR

All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced, stored in an automatic database, or transmitted, in any form or by any means, be it electronic, mechanical, by photocopying, recording, or in any other manner, without the prior written permission of the publisher.

# Inhoud

<b>1</b>	<b>Introductie</b>	<b>2</b>
1.1	Aanleiding	2
1.2	Doelstelling van dit project	3
<b>2</b>	<b>Second opinion Tauw-rapportages</b>	<b>4</b>
2.1	Saneringsonderzoek diepe grondwaterpluim Enka te Ede (R002-4422208CDR-evp-V01-NL)	4
2.2	Afweging maatregelen Enka-pluim te Ede (N001-4802947RGL-rvb-V02-NL)	4
2.3	Saneringsplan voor de pluim van het geval Enka in Ede (R004-1215142MMK-evp-V03-NL)	5
2.4	Beantwoorden vragen aanpak Enka-pluim (N001-1231264RGL-mwl-V01-NL)	5
<b>3</b>	<b>Probleemanalyse</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Mogelijk zuiveringstechnieken voor sulfaatverwijdering</b>	<b>8</b>
4.1	Technieken voor sulfaatreductie	8
4.2	Fysische technieken voor sulfaatreductie	8
4.3	Chemische technieken voor sulfaatreductie	8
4.4	Biologische technieken voor sulfaatreductie	10
<b>5</b>	<b>Realistische zuiveringsopties</b>	<b>12</b>
5.1	Zuiveringsopties	12
5.2	Uitwerking combinatie hoofdstroom Nanofiltratie met SULFATEQ™ op concentraat	13
5.3	Investeringskosten	13
5.4	Operationele kosten	14
<b>6</b>	<b>Conclusie</b>	<b>15</b>
	<b>Bijlage I Massabalans</b>	<b>16</b>
•	<b>Zuiveringscombinatie Nanofiltratie – SULFATEQ™</b>	<b>16</b>
	<b>Bijlage II Kostenraming</b>	<b>17</b>
•	<b>Zuiveringscombinatie Nanofiltratie – SULFATEQ™</b>	<b>17</b>

# 1 Introductie

## 1.1 Aanleiding

Op het Enka terrein is in het verleden een omvangrijke bodemverontreiniging ontstaan in zowel grond als grondwater. De sanering van het brongebied is uitgevoerd naar aanleiding van de herontwikkeling tot woningbouw. De aanpak van de grondwaterpluim buiten het brongebied wordt nu voorbereid. In de grondwaterpluim komen hoge concentraties sulfaat voor (1.000 – 1.500 mg/L). Daarnaast is ook sprake van andere verontreinigingen zoals zink, nikkel, chloorfenolen en chloorhoudende koolwaterstoffen, echter deze zijn niet zo mobiel als sulfaat en het is de vraag of deze het front van de sulfaatpluim gaan bereiken. De verontreiniging verplaatst zich in zuidwestelijke richting naar stedelijk en landelijk oppervlaktewater en bedreigt op langere termijn een ecologisch gebied. Vanaf 2006 vindt onderzoek plaats naar modelering van de verspreiding van de sulfaathoudende Enka pluim, op basis waarvan verschillende saneringsvarianten zijn opgesteld om de (verplaatsing van de) verontreiniging te beheersen.

De verschillende saneringsvarianten zijn opgesomd in het Tauw-rapport met kenmerk R002-4422208CDR-evp-V01-NL uit 2007 en kunnen als volgt worden samengevat:

1. Geen actieve sanering, enkel monitoring
2. Afkoppelen van diepdrainage en verplaatsing naar de Nederrijn
3. Actieve sanering door onttrekking van grondwater gevolgd door zuivering en lozing

Onttrekking van grondwater (optie 3) kan plaatsvinden uit één put (60 m<sup>3</sup>/h) of uit meerdere putten (125 m<sup>3</sup>/h) waarbij vervolgens, na eventuele zuivering lozing plaatsvindt op een sloot waarbij het sulfaatgehalte < 100 mg/L dient te zijn. De zuiveringstechnieken die zijn beschouwd in het Tauw-rapport uit 2007 zijn precipitatie met ijzerchloride en zandfiltratie waarbij de lozingsconcentratie zou worden gehaald. In een recenter Tauw-rapport met kenmerk N001-4802947RGL-rvb-V02-NL uit 2012 wordt gesproken over een biologische zuivering van sulfaathoudend grondwater. Met deze techniek wordt sulfaat afgebroken en omgezet in sulfide en elementair zwavel.

Vanwege de extra kosten van zuivering van grondwater is in 2012 geopteerd voor een voorkeursscenario waarbij actieve sanering plaatsvindt door afkoppeling van diepdrainage en verplaatsing naar de Nederrijn (Tauw-rapport met kenmerk N001-4802947RGL-rvb-V02-NL). Deze optie is geselecteerd door gemeente Ede, provincie Gelderland en Waterschap Vallei en Veluwe en is vastgelegd in een saneringsplan in het Tauw-rapport met kenmerk R004-1215142MMK-evp-V03-NL uit 2014. In 2015 wordt echter door een particulier bezwaar aangetekend tegen de beoogde aanpak. Dit vormt de aanleiding van Waterschap Vallei en Veluwe om de zuiveringsopties voor het sulfaathoudend grondwater nogmaals tegen het licht te houden.

In het meest recente Tauw-rapport met kenmerk N001-1231264RGL-mwl-V01-NL uit 2015 zijn de in het traject overwogen zuiveringsopties inclusief de kosten heroverwogen, waarbij ook is gekeken naar waterleidingbedrijven die sulfaatverwijdering toepassen.

## 1.2 Doelstelling van dit project

Aan KWR Watercycle Research Institute is gevraagd om:

- een second opinion te geven over de zuiveringsopties in de rapportages van Tauw;
- eventuele realistische alternatieven te geven voor zuivering van sulfaathoudend grondwater;
- kostenramingen te geven van het meest realistische alternatief inclusief de jaarkosten.

## 2 Second opinion Tauw-rapportages

### 2.1 Saneringsonderzoek diepe grondwaterpluim Enka te Ede (R002-4422208CDR-evp-V01-NL)

In dit Tauw-rapport uit 2007 wordt het saneringsonderzoek gepresenteerd voor het beheersen van de vervuiling uit de diepe grondwaterpluim Enka te Ede. In één van de saneringsvarianten wordt gesproken over actieve sanering door onttrekking van grondwater gevolgd door zuivering en lozing. De besproken zuiveringsopties zijn precipitatie en zandfiltratie, waarbij wordt aangenomen dat een lozingsconcentratie van maximaal 150 mg/L gehaald kan worden (pagina 25). Het is de vraag van KWR of deze waarde kan worden bereikt met enkel precipitatie en zandfiltratie. Dit zal sterk afhangen van de gebruikte chemicaliën tijdens precipitatie (kalk, bariumzouten,...) en de oplosbaarheid van het geproduceerde zout. Het kan niet duidelijk uit het document worden opgemaakt welk type chemicaliën en welke concentratie worden gebruikt om tot deze waarde te kunnen komen. Daarbij lijkt in het Tauw-rapport onvoldoende rekening gehouden te worden met het slibafval dat wordt geproduceerd tijdens precipitatie<sup>1</sup>.

Verder wordt in het Tauw-rapport genoemd dat het precipitaat kan worden verwijderd met mechanische zeven, bezinking, flotatie of membraanfiltraat waarbij wordt gekozen voor zandfiltratie. Het is voor KWR niet duidelijk uit het Tauw-document waarop deze keuze is gebaseerd. Zandfiltratie is een veelgebruikte techniek in de drinkwaterzuivering, maar heeft een beperkte retentie voor fijne deeltjes (uit ervaringen van KWR). Bovendien nemen zandfilters relatief veel ruimte in.

De investeringskosten van sulfaatverwijdering met precipitatie en zandfiltratie wordt door Tauw gesteld op 275 k€ voor de bouw van de zuivering, met additioneel 340 k€ jaarlijkse kosten voor de bedrijfsvoering (60 m<sup>3</sup>/h) (pagina 34). Het is voor KWR niet duidelijk op te maken uit de rapporttekst of deze kosten gelden voor de combinatie van precipitatie en zandfiltratie. Een snelle check door KWR met de RHDHV kostencalculator (prijspeil 2016) geeft een investering van 350 k€ voor de bouw van installatie voor vlokvorming gevolgd door snelfiltratie, met additioneel 40 k€ jaarlijkse kosten. Hierbij zijn geen variabele kosten meegenomen voor het afvoeren of verder verwerken van het slibafval.

In tabel 5.1 van hetzelfde Tauw-rapport over saneringsafweging op aspecten worden kosten genoemd van 540 k€ respectievelijk 855 k€ voor aanvullende zuivering (pagina 43). Deze kosten komen volgens KWR niet overeen met de eerder in het rapport genoemde kosten, en het is KWR niet duidelijk wat deze kosten omvatten.

De saneringsvariant zonder zuivering krijgt de voorkeur in het Tauw-rapport boven de variant met zuivering vanwege hoge kosten voor de zuivering (pagina 45).

### 2.2 Afweging maatregelen Enka-pluim te Ede (N001-4802947RGL-rvb-V02-NL)

In deze Tauw-notitie uit 2012 worden oplossingsrichtingen voor het beheersen van vervuiling uit de Enka-pluim onderzocht buiten de beleidskaders. In deze notitie wordt voor het eerst melding gemaakt van de inzet van een biologische waterzuivering om grote afvalstromen (zoals precipitatie- en flocculatieslib) te voorkomen. Het is echter niet duidelijk

<sup>1</sup> Uit feedback van Tauw (Renate van Dijk-Lubbers, N001-1235211RGL-V01), echter, blijkt dat deze kosten wel zijn geraamd en opgenomen zijn in de afweging onder belasting overige milieucompartimenten.

voor KWR welk biologisch proces exact wordt bedoeld (zie hoofdstuk 4 van dit rapport). Er wordt gesteld dat er een additionele koolstofbron nodig is (pagina 3), wat plausibel is gezien de aard van grondwater. Er wordt in het Tauw-rapport gesproken over een actief scherm (ijzer of biologisch) om sulfaat om te zetten naar elementair zwavel (pagina 4 en 5). Ook hier is de exacte techniek voor KWR niet duidelijk zodat een evaluatie moeilijk te maken is. Kosten worden in het Tauw-rapport geschat op 4-7,5 M€. Deze kosten kunnen niet door KWR worden geverifieerd, mede omdat de technologie ons niet bekend is<sup>2</sup>.

### 2.3 Saneringsplan voor de pluim van het geval Enka in Ede (R004-1215142MMK-epv-V03-NL)

In dit rapport uit 2014 is het saneringsplan vastgelegd over de genomen maatregel voor het beheersen van de verontreiniging van de grondwaterpluim Enka te Ede. De maatregel betreft het afkoppelen van het verontreinigde drainagewater uit de wijken van het stedelijke oppervlaktewatersysteem en afvoer via een nog aan te leggen afvoerleiding naar de Nederrijn. In dit Tauw-rapport wordt expliciet melding gemaakt dat er geen waterzuivering plaatsvindt voor sulfaatverwijdering (of andere stoffen), omdat dit niet kosteneffectief zou zijn. Dit rapport bespreekt geen waterzuiveringsoptie en is voor een second opinion van KWR op zuiveringsopties niet relevant.

### 2.4 Beantwoorden vragen aanpak Enka-pluim (N001-1231264RGL-mwl-V01-NL)

Deze notitie uit 2015 gaat in op drie vragen over de achtergrond van de aanpak van de Enka-pluim. De aanleiding voor deze vragen is het bezwaar van een particulier naar aanleiding van het saneringsplan. Eén van de drie vragen gaat over de beschouwde zuiveringsopties die zijn onderzocht in het afgelopen traject.

Er worden in de Tauw-notitie verschillende technieken genoemd voor het verwijderen van sulfaat, een uitgebreider overzicht hierover wordt gepresenteerd in hoofdstuk 4 van dit KWR-rapport. Het is overigens KWR niet duidelijk welk type biologische verwijdering wordt bedoeld in de notitie (pagina 6). Er wordt voorts gesteld in de Tauw-notitie dat de technieken niet leiden tot effluentwaarden die lozing in het gebied mogelijk maken (100 mg/L) (pagina's 6 en 8). Gesteld wordt dat het in principe technisch wel mogelijk om tot effluentwaarden te komen die lozing mogelijk maakt, bijvoorbeeld door gebruik te maken van omgekeerde osmose inclusief een verdere behandeling van de concentraatstroom. De kosten voor deze maatregelen zullen echter wel zeer hoog zijn volgens de Tauw-notitie, wat verder wordt behandeld in hoofdstuk 5 van dit rapport.

De casus van behandeling van sulfaathoudend water door PWN wordt aangehaald in de Tauw-notitie (pagina 6). Er wordt gesteld dat de sulfaatconcentratie in het voedingswater van beide cases sterk verschillen, wat resulteert in hogere kosten en concentratie van sulfaat in het behandelde water in de Enka-casus. Dit geldt voor bepaalde technieken (precipitatie technieken (pagina 6), ionenwisseling (pagina 9) en biologische afbraak) echter niet voor alle technieken. De kosten van membraanscheidingstechnieken - zoals eerder genoemde omgekeerde osmose - zijn nagenoeg onafhankelijk van de ingangconcentratie van het sulfaat. De sulfaatconcentratie van het behandelde water zal zeer laag (<100 mg/L) zijn voor

<sup>2</sup> Uit feedback van Tauw (Renate van Dijk-Lubbers, N001-1235211RGL-V01) blijkt dat het een biologisch proces van Paques betreft, waarvoor Paques destijds een raming heeft gemaakt. Deze raming bevatte onzekerheden, onder andere of gebruik kon worden gemaakt van een alternatieve goedkope koolstofbron en was de raming niet volledig (uitsluitend substraatkosten opgenomen). Om deze redenen is een brede kostenrange aangegeven die een indicatie geeft van de totale kosten. Voor de te maken afweging bleek deze kostenrange bruikbaar.



zowel lage (65 mg/L bij PWN) als hoge (1.000 - 1.500 mg/L bij de Enka-pluim) concentraties aan sulfaat in grondwater.

In de notitie wordt verder gemeld dat diverse zuiveringsopties (precipitatie, ionenwisseling en membraanfiltratie) zijn besproken in het saneringsonderzoek ("Saneringsonderzoek diepe grondwaterpluim Enka te Ede" - R002-4422208CDR-evp-V01-NL) (pagina 6). Op basis van een kostenvergelijking is gekozen voor precipitatie. In het rapport over het saneringsonderzoek is echter alleen precipitatie (en zandfiltratie) vermeld en is niet ingegaan op ionenwisseling en membraanfiltratie. Ook zijn er geen kosten vermeld van deze technieken, waardoor het voor KWR niet duidelijk is waarom voor precipitatie is gekozen<sup>3</sup>. In de betreffende Tauw-notitie wordt wel iets dieper ingegaan op precipitatie, ionenwisseling en membraanfiltratie.

Na precipitatie wordt membraanfiltratie genoemd in de Tauw-notitie als optie om de gevormde deeltjes tegen te houden. Hierbij wordt volgens KWR lage druk membraanfiltratie bedoeld zoals micro- of ultrafiltratie, en niet duurdere hoge druk membraanfiltratie zoals omgekeerde osmose. Precipitatie met barium chloride wordt genoemd (zie ook hoofdstuk 4), waarbij een aantal kanttekeningen zijn gemaakt (pagina 7). Deze kanttekeningen lijken ons (KWR) reëel.

Een indicatieve investering en jaarlijkse kosten worden gepresenteerd (pagina 7) waarbij het KWR niet duidelijk is waarop deze kosten zijn gebaseerd. Het is ook niet duidelijk voor KWR of dit inclusief de kosten voor de verwerking van het slibafval is. Een vergelijkbare vraag dient zich aan bij de kosten voor de biologische zuivering besproken in de aanvulling afweging biologische zuivering (pagina 8)<sup>4</sup>. De verwerking van reststromen (bijvoorbeeld elementair zwavel) is vermeld in de Tauw-notitie, echter het is KWR niet duidelijk of deze kosten ook zijn meegenomen in de berekening. Er zijn verschillende biologische zuiveringsopties mogelijk (zie hoofdstuk 4), en het is niet duidelijk voor KWR welke optie uiteindelijk is beschouwd.

Tenslotte wordt een vergelijking getrokken in de Tauw-notitie tussen situaties bij drinkwaterbedrijven, waarbij alleen PWN wordt genoemd (pagina 9). Sulfaatverwijdering speelt wellicht een rol bij andere drinkwaterbedrijven, waarbij ons (KWR) bekend is dat er onderzoek heeft plaatsgevonden. Een overzicht van ervaringen met sulfaatverwijdering bij andere drinkwaterbedrijven is echter niet verder uitgewerkt in deze opdracht.

---

<sup>3</sup> Uit feedback van Tauw (Renate van Dijk-Lubbers, N001-1235211RGL-V01) is dit op basis gedaan van een expert judgement, en was de verwachting dat andere technieken niet relevant goedkoper zouden zijn.

<sup>4</sup> Uit feedback van Tauw (Renate van Dijk-Lubbers, N001-1235211RGL-V01) blijkt slibverwerking te zijn meegenomen voor de precipitatievariant. Voor de biologische zuivering is de raming van Paques overgenomen en de kostenpost restafval was hier niet specifiek in opgenomen.

## 3 Probleemanalyse

De vraag van Waterschap Vallei en Veluwe is welke technologie of combinatie van technologieën in staat is om de sulfaatgehalte van de Enka grondwaterbron zodanig te reduceren dat het behandelde grondwater kan worden afgevoerd naar een dichtbij zijnde sloot of kanaal of zelfs kan terug worden gevoerd in het grondwaterpakket. Daarnaast moet deze technologie of combinatie van technologieën in staat zijn om dit binnen de gestelde financiële randvoorwaarden te doen. De financiële randvoorwaarden zijn gesteld op maximale gekapitaliseerde investeringskosten van 2 M€ en jaarlijkse kosten inclusief verwerking van reststromen van 50 k€/jaar (e-mail dd. 5 jan 2016 van Gerard Hartman, Waterschap Vallei en Veluwe).

Specifiek gaat het om een sulfaathoudende grondwaterput (60 m<sup>3</sup>/h) waarbij de technologie of combinatie van technologieën in staat moet zijn om het sulfaatgehalte te verlagen van 1.000 – 1.500 mg/L naar minder dan 100 mg/L om lozing mogelijk te kunnen maken gedurende 30 jaar. Verschillende technieken zijn in staat om sulfaat te verwijderen uit grondwater met ieder zijn eigen voor- en nadelen. Sulfaat kan biologisch worden behandeld waarbij elektronendonoren aanwezig moeten zijn voor de groei van micro-organismen. Omdat de concentratie aan organisch koolstof laag is in grondwater, moeten additionele elektronendonoren worden toegevoegd om de groei van micro-organismen te bevorderen. Verder kunnen (combinaties van) fysische en/of chemische zuiveringstechnieken worden gebruikt (zie Hoofdstuk 4).

Om het behandelde grondwater terug te kunnen voeren in het grondwaterpakket moeten behalve sulfaat ook andere componenten worden verwijderd. Van de diepe grondwaterpluim van Enka is bijvoorbeeld bekend dat er naast sulfaat ook zink, nikkel, chloorfenolen en chloorhoudende koolwaterstoffen in hoge concentraties aanwezig zijn. Bij de selectie van de technologie of combinatie van technologieën voor verwijdering van sulfaat moet ook rekening worden gehouden met de verwijdering van deze componenten. Echter is het de verwachting van Tauw dat dit gezien de zoutvracht naar een rwzi en de uiteindelijke lozing van de rwzi de eerste tientallen jaren niet aan de orde zal zijn.

De eerder genoemde fysische en chemische zuiveringstechnieken genereren een reststroom of een afvalstroom die in beschouwing moet worden genomen. Deze reststroom bestaat bij scheidingstechnieken zoals membraanfiltratie uit een geconcentreerde zoutstroom die wellicht niet kan worden geloosd op het riool. Een dergelijke concentraatstroom moet worden gestort waarbij additionele kosten voor transport en afvoer komen kijken. Het is wellicht kosteneffectief om een additionele zuivering te implementeren als deze transport- en afvoerkosten erg hoog zijn.

Er is door KWR gezocht naar alternatieve realistische zuiveringstechnieken voor de behandeling van sulfaathoudend grondwater inclusief reststromen binnen de gestelde financiële randvoorwaarden.

## 4 Mogelijk zuiveringstechnieken voor sulfaatverwijdering

### 4.1 Technieken voor sulfaatreductie

Er kunnen verschillende zuiveringsmethoden worden onderscheiden voor het verwijderen van sulfaat uit water, te weten fysische, chemische en biologische methoden. Iedere methode omvat verschillende technologieën die kunnen worden toegepast met ieder zijn eigen voor- en nadelen. De verschillende technologieën voor sulfaatreductie zijn in dit hoofdstuk summier samengevat.

### 4.2 Fysische technieken voor sulfaatreductie

Fysische technieken voor sulfaatreductie zijn ionenwisseling (IEX), nanofiltratie (NF), omgekeerde osmose (Reverse Osmosis; RO) en elektrolyse (ED).

**IEX** is gebaseerd op uitwisseling van sulfaat met chloride met behulp van polymere harsbolletjes. IEX kolommen bestaan uit gepakte harsbolletjes die periodiek moeten worden geregenereerd met geconcentreerde zoutstromen waarbij sulfaat vrijkomt en moet worden afgevoerd als reststroom. Deze reststroom is relatief klein in volume (ca. 2-3 % van de hoofdstroom) en zeer geconcentreerd in zowel sulfaat als natriumchloride (overmaat regenerant).

**NF/RO** is een membraanproces onder hoge druk waarbij verschillende componenten tegelijkertijd en vergaand (> 95 %) worden verwijderd en water wordt doorgelaten. Er ontstaat een geconcentreerde concentraat of reststroom (20-25 %) die verder moet worden behandeld of geloosd. Een bijkomend nadeel is dat er vervuiling kan optreden van de membranen, bijvoorbeeld neerslagvorming van zouten (scaling).

**ED** is een membraanproces gedreven door een elektrisch potentiaalverschil over verschillende positief en negatief geladen membranen waardoor ionen worden getransporteerd. Hierdoor ontstaat een ionen-rijke (concentraat) en een ionen-arme (diluaat) stroom. Het proces is energie-intensief en produceert een concentraatstroom die verder moet worden behandeld of geloosd.

### 4.3 Chemische technieken voor sulfaatreductie

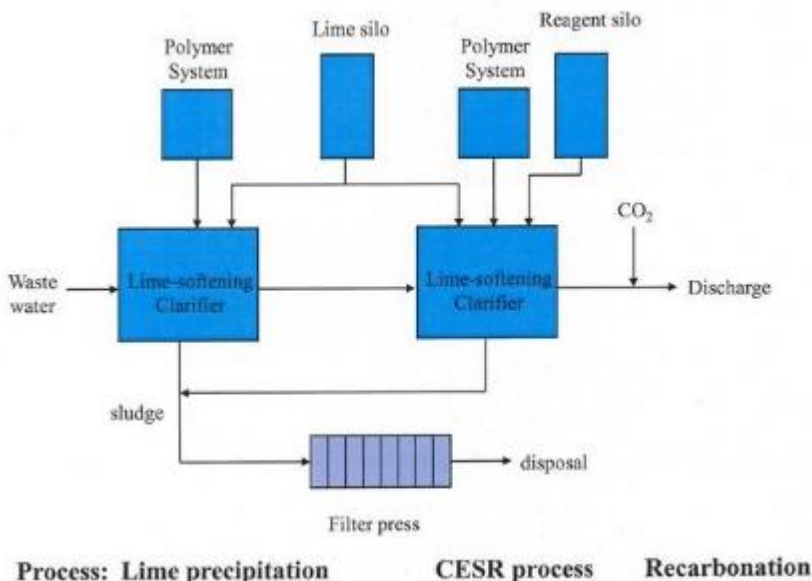
Chemische technieken voor sulfaatreductie zijn gebaseerd op chemische precipitatie welke kan worden uitgevoerd met verschillende chemicaliën.

**Precipitatie met kalk** vindt plaats door toevoeging van gebluste kalk, kalkkorrels of kalksteen aan het water, waarbij calciumsulfaat (gips) wordt gevormd en neerslaat. Dit proces wordt vooral toegepast bij sulfaatconcentraties vanaf 5.000 mg/L en hoger. Door de vorming van gips kan het sulfaatgehalte worden verlaagd tot circa 2.000 mg/L. Veel lager gaat niet vanwege de oplosbaarheid van gips in water. Toevoeging van kalk kan ook leiden tot het verwijderen van metalen met hydroxide ionen. Het proces vormt echter slibafval dat moet worden afgevoerd (1 ton kalk resulteert in 2.5 ton gips).

**Precipitatie met bariumzouten** vindt plaats door toevoeging van bariumchloride of bariumcarbonaat aan sulfaathoudend grondwater en resulteert in bariumsulfaatprecipitatie.

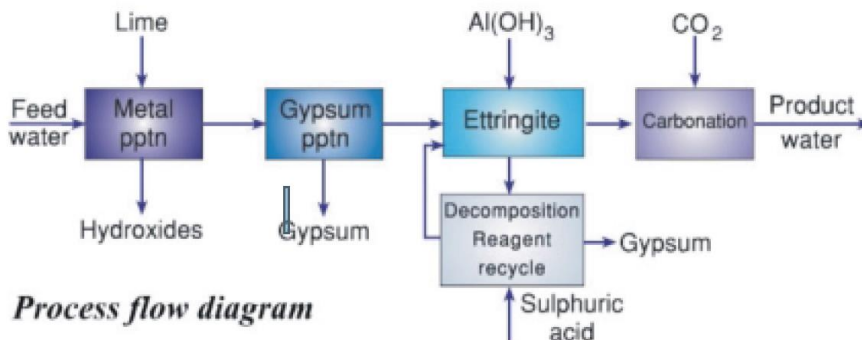
Bariumzouten zijn duurder dan kalk en reageren langzamer, maar de sulfaatverwijdering is veel beter (tot < 100 mg/L) gezien de veel lagere oplosbaarheid van bariumsulfaat. Hiernaast vormt het proces minder slibafval dan met kalk (1 ton bariumchloride resulteert in 1.1 ton bariumsulfaat).

**CESR (cost effective sulfate removal)** (<http://www.apexengineering.us/CESR-Sulfate-Removal.html>) is een alternatieve precipitatietechniek waarbij gebruik wordt gemaakt van verpoederd cement dat neerslaat met sulfaat als calcium- aluminiumsulfaat (ettringiet). In een tweetal processtappen kan het sulfaatgehalte verlaagd worden van > 10.000 mg/L tot < 100 mg/L, en verwijdert hiernaast aanwezige zware metalen. In de eerste stap vindt precipitatie met kalk plaats en in de tweede stap met Calcium Aluminaat Cement. Het is niet bekend hoeveel slibafval er in totaal wordt geproduceerd, maar de eerste stap is vergelijkbaar met de hoeveelheid bij kalkprecipitatie.



FIGUUR 1 PROCES FLOW SCHEMA VAN HET CESR PROCES

**SAVMIN (Lorax environmental, 2003)** is een vergelijkbare alternatieve precipitatietechniek waarbij gebruik wordt gemaakt van een reagens dat neerslaat met sulfaat als calcium- aluminiumsulfaat (ettringiet) wat wordt gerecycled als aluminium hydroxide. Het proces bestaat uit meerdere stappen, (i) metaalverwijdering, (ii) calciumsulfaatverwijdering, (iii) calcium-aluminiumsulfaatverwijdering en produceert drie aparte afvalstromen. Sulfaat kan worden verwijderd tot ca. 200 mg/L.

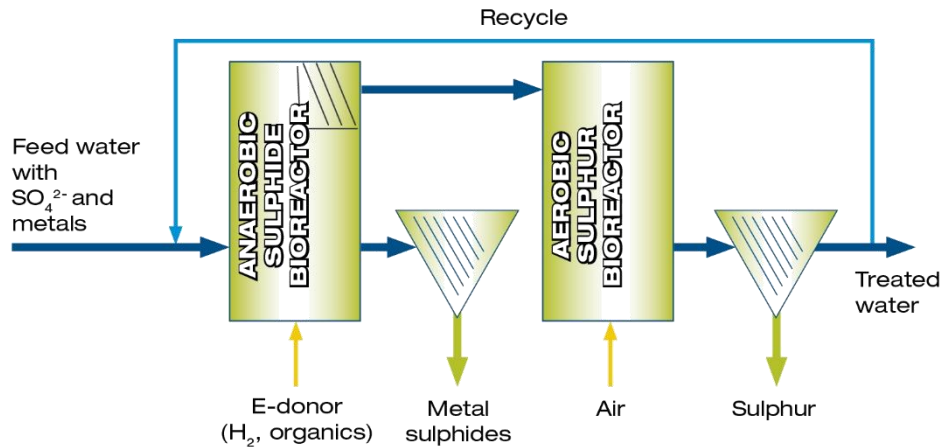


FIGUUR 2 PROCES FLOW SCHEMA VAN HET SAVMIN PROCES

#### 4.4 Biologische technieken voor sulfaatreductie

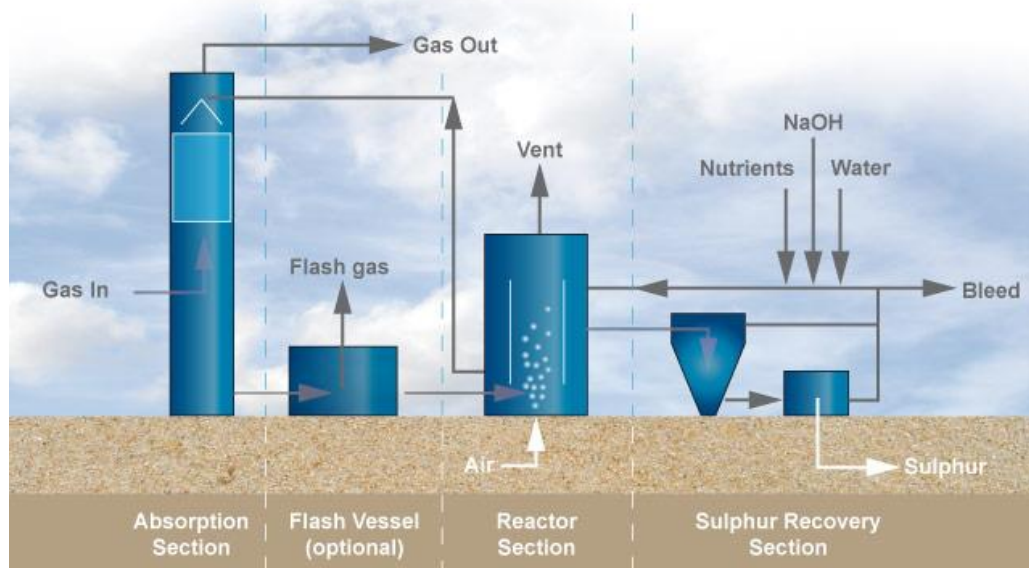
Micro-organismen zijn in staat om sulfaat te reduceren naar sulfiden die precipiteren met metaalionen op grond van lage oplosbaarheid van een groot aantal metaalsulfiden. Er bestaan ook processen die deze sulfiden verder reduceren tot elementair zwavel.

**SULFATEQ™** is een biologisch proces om sulfaat en metalen te verwijderen waarbij sulfaatgehalten kunnen worden bereikt van circa 300 mg/L. In dit proces zijn elektrondonoren nodig in de vorm van een koolstofbron voor de biologische omzetting.



Figuur 4 Proces flow schema van het SULFATEQ™ proces (<http://nl.paques.nl/products-nl/other/sulfateq>)

**THIOPAQ** is een biologisch proces waarbij sulfaat wordt omgezet door micro-organismen in elementair zwavel. Centraal staat de verwijdering van waterstofsulfide ( $H_2S$ ) uit afgassen waarbij gebruik wordt gemaakt van een absorptieproces en microbiologische omzetting. Ook bij dit proces is een additionele koolstofbron nodig die elektronendonoren levert voor de omzetting.



Figuur 3 Proces flow schema van het THIOPAQ proces (<http://www.paqell.com/thiopaq/process-description/>)

**Rietvelden** kunnen worden gebruikt voor het biologisch verwijderen van sulfaat. Ze worden echter bedreven bij zeer lage debieten waardoor relatief grote oppervlakken nodig zijn voor het verwijderen van hoge concentraties aan sulfaat.

**Permeabele reactieve barrières** zijn reactieve zones in een aquifer, die contaminanten kunnen verwijderen op basis van biologische afbraak met micro-organismen aanwezig in de aquifer. Deze techniek is voor zover ons bekend nog niet toegepast voor het verwijderen van sulfaat, maar zou kunnen worden ontwikkeld voor deze doelstelling. Om sulfide dispersie te voorkomen dienen voldoende metalen aanwezig te zijn om het sulfide te binden. Deze precipitaten blijven echter aanwezig in de bodem en in het grondwater en lijken hierdoor minder geschikt.

## 5 Realistische zuiveringsopties

### 5.1 Zuiveringsopties

Doelstelling van een mogelijke zuivering van het sulfaathoudende grondwater is verlaging van het sulfaatgehalte tot onder de 100 mg/L, zodat het gezuiverde water geloosd kan worden, met een zo laag mogelijk productie van reststromen (slib, concentraat, etc.) die afgevoerd dienen te worden.

De fysische processen IX, NF/RO en ED produceren allen een reststroom met een hoge concentratie sulfaat en kunnen dus niet effectief als enkelvoudig proces worden toegepast.

Voor de chemische precipitatie processen geldt in principe hetzelfde vanwege de productie van een grote hoeveelheid slib die afgevoerd dient te worden. Bij precipitatie met bariumzouten is de hoeveelheid slib minder, maar zijn de operationele kosten hoger dan bij de andere precipitatie technieken.

De biologische processen zijn in een enkele zuiveringsstap niet in staat om de gewenste sulfaatreductie tot < 100 mg/L te realiseren.

Zowel toepassing van rietvelden of permeabele reactieve barrières voor behandeling van sulfaathoudend grondwater zijn niet reëel vanwege enerzijds het benodigd ruimtegebruik voor de rietvelden en het risico van sulfidedispersie bij permeabele reactieve barrières.

De combinatie van twee van bovenstaande technologieën kan mogelijk wel tot het gewenste resultaat (sulfaat in effluent < 100 mg/l) leiden. De meest kansrijke en logische combinatie daarvoor is eerst behandeling van het sulfaathoudende grondwater met behulp van een fysisch proces (scheiden in een grote sulfaatarme stroom en een kleine sulfaatrijke stroom) en vervolgens behandeling van de kleine sulfaatrijke stroom (het concentraat) met behulp van een precipitatie of biologisch proces.

De in hoofdstuk 4.2 genoemde fysische processen zijn in principe allen geschikt, maar elk proces heeft voor- en nadelen. In onderstaande matrix zijn de processen onderling beoordeeld op basis van expert opinion op een aantal criteria. De gehanteerde scores lopen van ++ voor de beste beoordeling, via + en - naar - - voor de minste beoordeling.

Criteria	CAPEX	OPEX	Energie	Chemie	Vervuiling	Kwaliteit SO <sub>4</sub>	Kwaliteit Metalen	Kwaliteit Organica
Proces								
IX	++	--	++	--	-	++	-	--
NF	-	+	+	+	+	++	+	+
RO	-	+	-	+	+	++	+	++
ED	--	-	--	++	+	-	-	--

Capex = investeringskosten, Opex = jaarlijkse variabele kosten, Energie = Energieverbruik, Chemie = chemicaliënverbruik, Vervuiling = gevoeligheid voor vervuiling, Kwaliteit SO<sub>4</sub> = laag SO<sub>4</sub> gehalte in permeaat, Kwaliteit metalen = verwijdering metalen, kwaliteit organica = verwijdering organische verbindingen

Op basis van deze expert opinion blijkt nanofiltratie (NF) de meest kansrijke techniek voor toepassing als hoofdstroombehandeling.

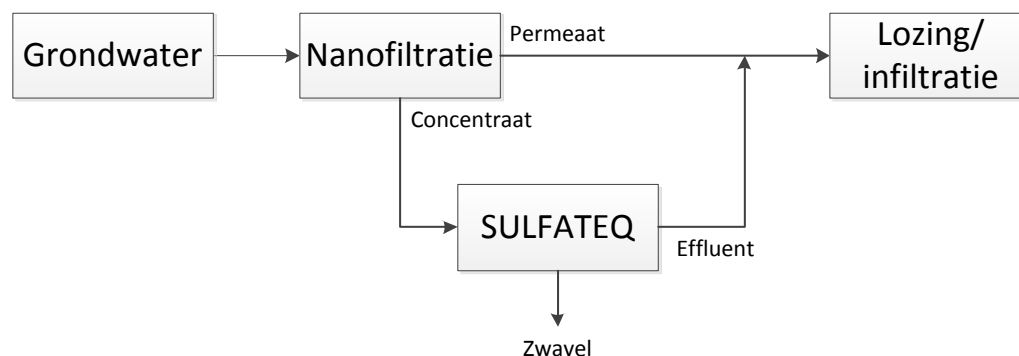
Voor de deelstroombehandeling van de sulfaatrijke stroom (het NF-concentraat) kunnen zowel chemische precipitatie processen als biologische processen worden toegepast. Bij de chemische precipitatie processen wordt in vergelijking met de biologische processen relatief veel slib geproduceerd, waarbij de kosten voor afvoer daarvan relatief hoog zijn. Daarentegen is bij de biologische processen een koolstofbron nodig. De verwachting is echter dat de kosten voor afvoer van de grote hoeveelheden slib hoger zullen zijn dan de kosten voor de koolstofbron.

Van de biologische processen is het SULFATEQ™ specifiek ontworpen voor de verwijdering van sulfaat. Het THIOPAQ proces is eigenlijk een proces voor de behandeling van H<sub>2</sub>S rijke water en/of gasstromen.

Op basis van deze beschouwing heeft de combinatie hoofdstroom nanofiltratie met SULFATEQ™ op het NF concentraat en vervolgens menging van het NF permeaat met het effluent van het SULFATEQ™ proces de voorkeur boven andere combinaties van processen.

## 5.2 Uitwerking combinatie hoofdstroom Nanofiltratie met SULFATEQ™ op concentraat

Het zuiveringsconcept is weergegeven in figuur 4. Het opgepompte grondwater (60 m<sup>3</sup>/h) wordt volledig behandeld met behulp van nanofiltratie. Vooralsnog wordt uitgegaan van een recovery van 75 %. Door de hoge retentie voor meerwaardige ionen (calcium, magnesium, sulfaat) van nanofiltratiemembranen zal het NF permeaat (circa 45 m<sup>3</sup>/h) een laag sulfaatgehalte van 10 – 15 mg/L hebben. Het NF concentraat (circa 15 m<sup>3</sup>/h) bevat alle tegengehouden ionen.



FIGUUR 4 ZUIVERINGSCONCEPT COMBINATIE NF MET SULFATEQ™

Het NF concentraat, met een sulfaatgehalte van circa 4.000 – 6.000 mg/L, wordt behandeld in de SULFATEQ™ installatie, waarin het sulfaatgehalte wordt gereduceerd tot circa 300 mg/L. Naast het sulfaat zullen in de SULFATEQ™ installatie ook de zware metalen worden verwijderd als metaalsulfiden. De reststroom bestaat derhalve uit een beperkte waterstroom met puur zwavel en metaalsulfiden. Ook zullen mogelijk een deel van de organische verbindingen door de biologie worden verwijderd.

Menging van het NF permeaat en het SULFATEQ™ effluent levert een schoonwaterstroom op van 60 m<sup>3</sup>/h met een sulfaatgehalte van circa 85 – 90 mg/L. Deze stroom kan geloosd, maar ook in het te saneren pakket geïnfilterd worden.

## 5.3 Investeringskosten

De investeringskosten van een nanofiltratie installatie zijn met name afhankelijk van de capaciteit en de ontwerpflux. Voor een installatie van 60 m<sup>3</sup>/h bedraagt de investering circa



1,0 - 1,25 M€. De investeringskosten voor een SULFATEQ™ installatie zijn primair afhankelijk van de te verwijderen sulfaatvracht en secundair van het debiet. Bij een ingaande sulfaatconcentratie van 1.000 mg/L bedraagt de investering circa 1,5-1,75 M€.

De totale investering voor deze zuiveringsopzet bedraagt derhalve 2,5 - 3,0 M€. Dit is hoger dan de door het waterschap gestelde randvoorwaarde van maximaal 2,0 M€.

#### 5.4 Operationele kosten

De jaarlijkse kosten voor de nanofiltratie bedragen circa 57 - 61 k€. Dit zijn de kosten voor (tussentijdse) membraanvervanging, bediening, onderhoud, energieverbruik en chemicaliënverbruik.

De grootste kostenpost bij de operationele kosten van de SULFATEQ™ installatie zijn de kosten voor de elektronendonor in de vorm van de koolstofbron (bijvoorbeeld ethanol). Bij aanvang van het project zijn, uitgaande van een startconcentratie van 1.000 - 1.500 mg/L sulfaat, de jaarlijkse kosten voor ethanol in de orde grootte van 85 - 131 k€. Volgens verwachting zal het sulfaatgehalte in het onttrokken grondwater tijdens de 30 jaar bedrijfsvoering dalen van 1.000 - 1.500 mg/L naar een waarde van het natuurlijke grondwater. Dat houdt in dat in de loop van de 30 jaar de kosten voor de koolstofbron zullen afnemen tot nagenoeg nihil. De gemiddelde verbruikskosten voor de koolstofbron over de periode van 30 jaar zijn derhalve 43 - 66 k€. De overige jaarlijkse kosten voor de SULFATEQ™ installatie bedragen circa 46 - 51 k€.

De totale operationele kosten voor de voorgestelde zuivering bedragen 146 - 177 k€ per jaar. Deze kosten liggen veel hoger dan de gestelde randvoorwaarde voor de operationele kosten van maximaal 50k€ per jaar.

## 6 Conclusie

De in de diverse rapportages van Tauw genoemde zuiveringstechnologieën zijn als enkelvoudig zuiveringsproces niet in staat om het verontreinigde sulfaathoudende grondwater te zuiveren tot onder de gewenste sulfaatconcentratie van 100 mg/L.

Een combinatie van technologieën, met name nanofiltratie gecombineerd met SULFATEQ™, is daartoe wel in staat, maar niet binnen de door het waterschap gestelde randvoorwaarden voor wat betreft investeringen en jaarlijkse operationele kosten. De door KWR opgestelde raming voor deze variant ligt in dezelfde orde grootte als de door Tauw geraamde gekapitaliseerde kosten voor precipitatie en voor biologische zuivering (gebaseerd op aankoop van substraat).

## Bijlage I Massabalans

### Zuiveringscombinatie Nanofiltratie – SULFATEQ™

Uitgangspunt is behandeling van anaeroob grondwater direct met nanofiltratie. Het concentraat van de nanofiltratie wordt verder behandeld in het SULFATEQ™ proces. Vervolgens menging van het NF permeaat ( $\text{SO}_4 = 10\text{-}15 \text{ mg/L}$ ) met het SULFATEQ™ effluent ( $\text{SO}_4 = 300 \text{ mg/L}$ ) zodat een te lozen waterstroom wordt verkregen met een sulfaatgehalte  $< 100 \text{ mg/L}$

#### Massabalans

Nanofiltratie			SO4 conc.range		
Voeding	debiet	60 m3/h	1000	1500	mg/L
Recovery		75%			
Retentie Sulfaat		99%			
Permeaat	debiet	45 m3/h	10	15	mg/L
Concentraat	debiet	15 m3/h	3970	5955	mg/L
<b>SULFATEQ™</b>					
Voeding	debiet	15 m3/h	3970	5955	mg/L
Effluent	debiet	15 m3/h	300	300	mg/L
Om te zetten vracht (bij gelijkblijvende SO4 conc.)			482,2	743,1	ton/jaar
Electronendonor		ethanol			
Verbruik	ethanol	0,4 L/kg SO4	192,9	297,2	m3/jaar
<b>Menging NF permeaat met effluent SULFATEQ™</b>					
Debiet		60 m3/h	82,5	86,25	mg/L

## Bijlage II Kostenraming

### Zuiveringscombinatie Nanofiltratie – SULFATEQ™

De volgende onderdelen zijn opgenomen in de kostenraming voor de CAPEX:

#### Nanofiltratie

- Kaarsenfilters
- Hogedrukpomp
- Drukvaten voor membranen
- Eerste vulling nanofiltratie membranen
- CIP (Cleaning in Place) installatie
- Benodigde instrumentatie en leidingwerk
- Automatisering
- Industriële behuizing

#### SULFATEQ™

- Anaerobe Sulfide bioreactor
- Dosering electronendonor (ethanol)
- Settler metaalsulfides
- Aerobe Sulfaat bioreactor
- Beluchting
- Settler elementair zwavel
- Recycle pomp effluent
- Benodigde instrumentatie en leidingwerk
- Automatisering
- Industriële behuizing
- Verzameltank NF permeaat en SULFATEQ™ effluent
- Afvoerpomp mengwater

In de berekening van de jaarlijkse kosten (OPEX) zijn de volgende onderdelen meegenomen:

#### Nanofiltratie

- Periodieke vervanging membranen
- Energie
- Chemicaliën (anti scalant)
- Bediening en onderhoud

#### SULFATEQ™

- Energie
- Chemicaliën (ethanol)
- Bediening en onderhoud

### Kostenraming Nanofiltratie

Nanofiltratie			Unitprijs	
Voeding	debiet	60 m <sup>3</sup> /h		
Recovery		75%		
Permeaat	debiet	45 m <sup>3</sup> /h		
Flux		20 L/m <sup>2</sup> .h		
Membr.oppervlak		2250 m <sup>2</sup>	20 €/m <sup>2</sup>	
Voedingsdruk		16 bar		
Energieverbruik		0,8 kWh/m <sup>3</sup>	0,08 €/kWh	
Antiscalant		3 mg/L	5 €/kg	
<b>Capex</b>		<b>Capex range (€)</b>		
NF installatie		1.000.000	1.250.000	
NF membranen		45.000		
<b>Opex</b>		<b>€/jaar</b>		
Membraanvervanging		9.000		
Energie		25.000		
Chemicaliën		8.000		
Bediening/Onderhoud		15.000	18.750	
Totaal		57.000	60.750	

### Kostenraming SULFATEQ™

SULFATEQ™			Unitprijs	
Voeding	debiet	15 m <sup>3</sup> /h		
Effluent	debiet	15 m <sup>3</sup> /h		
Sulfaatvracht	min	482,2 ton/jaar		
	max	743,1 ton/jaar		
Ethanolverbruik	min	192,9 m <sup>3</sup> /h	440 €/m <sup>3</sup>	
	max	297,2 m <sup>3</sup> /h		
Energieverbruik		1,5 kWh/m <sup>3</sup>	0,08 €/kWh	
<b>Capex</b>		<b>Capex range (€)</b>		
SULFATEQ™ installatie		1.500.000	1.750.000	
<b>Opex</b>		<b>€/jaar</b>		
Ethanol		85.000	131.000	
Energie		16.000		
Bediening/Onderhoud		30.000	35.000	
Totaal		131.000	182.000	