

VERKENNENDE EVALUATIE KWALITEITSBEÏNVLOEDING POEDERKOOLVLIEGAS

**Bijstoken van biomassa in een poederkoolcentrale of bijmenging van
biomassa-assen met poederkoolvliegass**

H.A. van der Sloot
P.A.J.P. Cnubben

Revisies		
A		
B		
Opgesteld door:	Goedgekeurd door:	ECN-Schoon Fossiel Reststoftoepassing en Bodemkwaliteit
H.A. van der Sloot	G.J. de Groot	
Geverifieerd door:	Vrijgegeven door:	
	C.A.M. van der Klein	

Abstract

In this literature survey the consequences of co-firing of biomass and mixing of biomass ash with coal fly ash on the coal fly ash quality is evaluated. Biomass ash considered in this context is produced by gassification, pyrolysis or combustion in a fluidized bed.

The irregular shape of biomass ash obtained from gassification, pyrolysis or combustion has a negative influence on the water demand in concrete applications of the coal fly ash resulting from mixing biomass ash and coal fly ash.

In case of co-firing, high concentrations of elements capable of lowering the ash melting point (e.g. Ca and Mg) may lead to more ash agglomeration. This leads to a less favourable particle size distribution of the coal fly ash, which has a negative impact on the water demand in cement bound applications. Gassification, pyrolysis and combustion may lead to significant unburnt carbon levels (>10%). The unburnt carbon generally absorbs water and thus has a negative influence on the water demand in cement-bound applications.

The contribution of biomass ash to the composition of coal fly ash will not be significantly different, whether the biomass is co-fired or whether the biomass ash is mixed off-line with coal fly ash. The limit values for Cl, SO₄ and soluble salts can form a limitation for the use of coal fly ash containing biomass for cement-bound applications. As side effects of biomass co-firing, the level of constituents such as Na, K, Ca and Mg may lead to slagging and fouling of the boiler. In addition, a higher emission of flue gas contaminants - As, Hg, F, Cl and Br – may be anticipated in case more contaminated biomass streams are applied. This may also lead to a higher contamination level of gypsum produced from flue gas cleaning residues.

Relatively clean biomass streams (clean wood, cacao shells, etc.) will hardly lead to critical levels of elements from a leaching point of view. More contaminated streams, such as sewage sludge, used and preserved wood, petcoke and RDF, will most likely lead to increased leaching. This will be more prominent for oxyanions than for metals.

In the evaluation of the application of coal fly ash in cement production or in partial cement replacement, it is important to assess the materials behaviour in recycling stages in unbound form besides its leaching behaviour of the intact product in its service life. This aspect has not been addressed before. If a material, performs poorly from an environmental point of view in its recycling stages, one should be more critical in allowing (too) high levels of co-firing or too high mixing ratios of biomass. In general the oxyanions will be more critical than most metals.

The variability in several types of biomass is rather high. This holds limitations for plant operation and availability. Premixing of biomass during size reduction leads to more consistent input and thus to more constant ash quality.

Co-firing may lead to increased Cr VI levels in the fly ash due to oxidation of Cr, which is more prominently present in flue gas upon biomass co-firing than in case of regular coal firing. Elevated Cr VI levels are more leachable.

The following recommendations have been made: - measurement of leaching behaviour of coal fly ash from co-firing of different biomass streams with a special emphasis on Cr VI leachability; measurement of flue gas quality relative to pure coal combustion during co-firing of contaminated biomass streams. - Verification of durability of cement-based products containing coal fly ash with ash from biomass. - Evaluation of the leaching behaviour of recycling products from the primary uses of biomass ash/fly ash.

Verantwoording

Dit project is uitgevoerd in opdracht van NOVEM onder contract nummer 355298/3090.

INHOUD

SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
2. MATERIALEN & METHODEN	8
2.1 Samenstelling van biomassa	9
2.1.1 Berekende as-samenstelling biomassa-as	9
2.1.2 Biomassa-as bijdrage aan de vlieg-as samenstelling.	14
2.1.3 Bijdrage van biomassa aan rookgaskwaliteit	15
2.1.4 Bijdrage van biomassa aan relevante hoofdcomponenten voor poederkoolstoepassing	22
2.2 Materiaaltechnische eisen	28
2.2.1 Chemische eisen	28
2.2.2 Fysische eisen	28
2.2.3 Toepassing in cement en mortel	28
2.3 Milieuhygiënisch gedrag	29
2.3.1 Bouwstoffenbesluit	29
2.3.2 Uitloogsystematiek	30
2.3.3 pH-statistische uitloging/ANC experimenten	30
2.3.4 Geochemische modellering	31
3. RESULTATEN	32
3.1 Technische aspecten	32
3.1.1 Chemische kenmerken	32
3.1.2 Fysische kenmerken	32
3.2 Milieuhygiënische aspecten	33
3.2.1 BAGA	33
3.2.2 Uitlooggedrag biomassa-as	34
3.2.3 Chroom uitloging	37
3.2.4 Verdeling sporenelementen over gasfase en vlieg-as	37
4. DISCUSSIE	39
4.1 Technische gegevens	39
4.2 Milieuhygiënische gegevens	39
5. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN	41
6. REFERENTIES	44
7. BIJLAGE A SEM-FOTO'S VAN EEN BIOMASSA-AS	47
8. BIJLAGE B RESULTATEN PH-STATISCHE TESTEN	51
8.1 Alkalimetalen (Li, Na, K)	53
8.2 Aardalkalimetalen (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)	56
8.3 Boor-Aluminium groep (B, Al, Tl)	61
8.4 Koolstof-Silicium groep (Si, Sn, Pb)	63
8.5 Stikstof-Fosforgroep (N, P, As, Sb)	66
8.6 Chalkogenen (S, Se, Te)	70
8.7 Halogenen (F, Cl)	73
8.8 Titaniumgroep (Ti)	75
8.9 Vanadiumgroep (V)	76
8.10 Chroomgroep (Cr, W, Mo)	77
8.11 Mangaangroep (Mn)	80
8.12 IJzergroep (Fe, Co, Ni)	81
8.13 Kopergroep (Cu)	84
8.14 Zinkgroep (Zn, Cd, Hg)	85
8.15 Actiniden (U)	88

SAMENVATTING

In dit literatuuronderzoek is vastgesteld wat de (eventuele) consequenties kunnen zijn op de kwaliteit van poederkoolvlieggas als gevolg van het bijstoken van biomassa in poederkoolketels en van het bijmengen van op andere wijze – vergassing, pyrolyse of verbranding – verkregen biomassa-as als toeslag aan poederkoolvlieggas.

De onregelmatige vorm van biomassa-as verkregen uit vergassing of verbranding van biomassa is van belang voor de verwerkbaarheid in cementgebonden producten in geval van bijmenging van biomassa-as. Bijstoken van biomassa kan in geval van hoge concentraties smeltpuntverlagende bestanddelen (Ca, Mg, e.d.) leiden tot een sterkere versmelting van asdeeltjes, hetgeen een grover deeltjesspectrum op kan leveren. Dit is ongunstig vanuit een perspectief van verwerking in cement en beton. In geval van separate vergassing of verbranding is het gehalte onverbrand aanzienlijk (> 10%) . Een hoog gehalte onverbrand leidt tot een grotere waterbehoefte en leidt daardoor tot een lagere eindsterkte van cement-gebonden producten

De invloed van biomassa-as op de samenstelling van poederkoolvlieggas in het geval van bijstoken en in het geval van bijmengen van off-line verkregen biomassa-as (b.v. pyrolyse) zal voor de meeste elementen niet wezenlijk verschillen. De grenswaarden voor de hoofdelementen Cl, SO₄ en oplosbare zouten kunnen een beperking vormen voor de technische kwaliteit van cement gebonden producten. Als neveneffecten van biomassa bijstoken kan blijken dat Na, K, Ca en Mg gehalten van biomassa van belang zijn voor eventuele “fouling” en “slagging” in de ketel. Daarnaast moet rekening gehouden worden met een hogere emissie via het rookgas van elementen als As, Hg, F, Cl en Br, hetgeen mogelijk ook consequenties kan hebben voor de kwaliteit van rookgasontzwavelings gips.

Relatief schone biomassastromen (schoon hout, cacao doppen, e.d.) zullen nauwelijks tot kritische niveaus van elementen vanuit een oogpunt van uitloging leiden. Echter meer verontreinigdetypen van biomassa, zoals zuiveringsslib, gebruikt hout en verduurzaamd hout, petcoke, RDF e.a. zullen tot verhogingen in de uitloging leiden, waarbij de grootste risico's bestaan voor de oxy-anionen en in mindere mate voor de metalen.

Bij de toepassing van vlieggas in cementproductie en als gedeeltelijke cementvervanging in beton is niet alleen de beoordeling van het intact product in de gebruiksfase van belang, maar zijn met name de gevolgen van recycling van het materiaal als ongebonden aggregaat van belang. Als in die eindsituatie ongewenst uitlooggedrag geconstateerd wordt door de aanwezigheid van allerlei componenten, die in de gebruiksfase geen probleem op leveren, is het van belang op die situatie te anticiperen en daaruit eventueel beperkingen af te leiden voor het niveau waarop bijstoken/bijmengen daadwerkelijk mogelijk is. In het algemeen kan geconcludeerd worden dat op lange termijn oxy-anionen kritischer zullen blijken dan metalen.

Voor een aantal biomassa stromen geldt dat de variatie in samenstelling groot is. Dit heeft (zeker) beperkingen voor de bedrijfszekerheid. Verdere voorbewerking, die leidt tot een meer constante input heeft positieve gevolgen voor bedrijfszekerheid en uiteindelijk voor de vliegaskwaliteit.

Door bijstoken van biomassa kan het aandeel van Cr-VI, dat tijdens de verbranding door oxidatie gevormd wordt door de grotere toegankelijkheid van zuurstof uit rookgas tot submicron Cr afkomstig uit biomassa verbranding, belangrijk toenemen. Cr VI is meer toxisch dan CrIII en wordt daarom strenger beoordeeld.

De volgende aanbevelingen zijn gedaan: - meten van uitlooggedrag van poederkoolas verkregen door bijstoken van meer vervuilde biomassa-stromen met bijzondere aandacht voor de uitloging van chromaat. – Meten van de rookgaskwaliteit op praktijkschaal tijdens bijstoken van vervuilde biomassa. Verifiëren van de duurzaamheid van cementgebonden producten met vlieggas afkomstig van biomassa bijstoken/bijmengen. Uitlooggedrag onderzoeken van 2^e, 3^e gebruiksfase van cement-gebonden producten waarin biomassa-as verwerkt is.

INLEIDING

Doelstelling van dit onderzoek is vast te stellen wat de mogelijke consequenties zijn op de kwaliteit van poederkoolvliegias als gevolg van het bijstoken van biomassa in poederkoolketels en bij toepassing van op andere wijze – vergassing, pyrolyse of verbranding – verkregen biomassa-as als toeslag aan poederkoolvliegias. Daarbij zullen de factoren die de kwaliteit van poederkoolvliegias in de huidige afzetmogelijkheden kunnen beïnvloeden worden belicht. De aspecten waar rekening mee gehouden moet worden zijn verwant aan de problematiek met betrekking tot bijstoken van “battle coal” [1].

De kwaliteit van poederkoolvliegias in de huidige afzet richting cementproductie, toepassing als gedeeltelijke cementvervanging en als vulstof in beton wordt in belangrijke mate bepaald door de samenstellingcriteria (chloride, sulfaat en koolstof) en tevens door de korrelgradatie en korrelstructuur van de as. Biomassa-as kan zowel ten aanzien van de korrelgradatie als ten aanzien van de samenstellingcriteria van invloed zijn op de kwaliteit en structuur van het asmengsel. Uit enkele verkennende studie zijn gegevens bekend over de aard en eigenschappen van biomassa-as. Naast de technische specificaties is tevens het uitlooggedrag van belang om zeker te stellen dat de kwaliteit van het eindproduct aan de specificaties van het Bouwstoffenbesluit blijft voldoen. Van biomassa-as zijn uit recente studies enige uitlooggegevens beschikbaar [2,3,4]. Verder is informatie beschikbaar uit contractonderzoek, hetgeen onder voorwaarden ingebracht wordt. Verder is informatie beschikbaar uit CUR D71 over gevolgen van bijstoken op de kwaliteit van vliegias in beton [5].

Poederkoolvliegias uit met poederkool gestookte elektriciteitscentrales heeft de afgelopen 10 jaar een continue hoge afzet in bouwproducten gekend. Zowel in de productie van cement als in het gebruik als vulstof in beton. Door het bijstoken van biomassa in kolencentrales en het verwerken van biomassa-as tezamen met vliegias tot vulstof voor beton mogen de kwaliteit van vliegias en de huidige afzetmogelijkheden niet in gevaar gebracht worden. De randvoorwaarden, die aan de kwaliteit van de biomassa-as c.q. de biomassa/steenkool verhouding gesteld moeten worden om dat te kunnen garanderen dienen te worden beschreven. Naast de technische specificaties voor de kwaliteit van de eindproducten is het tevens van belang de milieuhygiënische randvoorwaarden zoals gesteld in het Bouwstoffenbesluit (en het BAGA, voor zover van toepassing,) in acht te blijven nemen.

Beoordelingsaspecten

Beoordelingsaspecten zijn van technische en milieuhygiënische aard. Gebruik van poederkoolvliegias in cement of beton is gelimiteerd door technische randvoorwaarden beschreven in normen. De milieuhygiënische randvoorwaarden worden door de toepassingssfeer van de materialen in bouwconstructies gegeven door het Bouwstoffenbesluit.

Beperking

De economische aspecten van het bijstoken van biomassa-as worden niet meegenomen. De kosten van verwerking van biomassa-as tot vulstof tezamen met vliegias worden niet gekwantificeerd. Experimenteel werk wordt in het kader van dit project niet voorzien met uitzondering van een beperkte microscopische evaluatie. Interacties en uitwisselreacties bij de asvorming zijn geen onderdeel van de studie.

2. MATERIALEN & METHODEN

Zoals beschreven worden gegevens onderzocht die informatie geven in hoeverre de kwaliteit van poederkoolvliegias wordt beïnvloedt door hetzij (1) bijstoken van biomassa in de poederkoolketel van een kolengestookte energiecentrale of (2) door het bijmengen van biomassa-as uit een thermisch conversieproces aan poederkoolvliegias.

Allereerst worden in beperkte mate de materiaaltechnische eisen beschreven waaraan de poederkoolvliegias moet voldoen indien het wordt toegepast in cement of beton. De technische aspecten van toepassing van vliegias afkomstig van het bijstoken van biomassa in beton is in CUR D71 onderwerp van studie geweest [5]. Hiermee wordt de ruimte afgebakend waaraan de alternatieve producten moeten voldoen. De kwaliteit van PKVA verkregen door behandeling (1) en/of (2) wordt hiertegen geprojecteerd zodat een antwoord kan worden gegeven op de gestelde onderzoeksvraag. Vervolgens wordt het milieuhygiënisch gedrag van biomassa-assen en cementen geïnventariseerd en beschreven.

Poederkoolvliegias

Poederkoolvliegias (PKVA) is een restproduct dat ontstaat na de verbranding van steenkool in een elektriciteitscentrale. PKVA wordt afgevangen tijdens de ontstopping van het rookgas. Het bestaat voornamelijk uit bolvormige glasachtige deeltjes opgebouwd uit SiO_2 en Al_2O_3 en het vertoont pozzolane eigenschappen. PKVA wordt toegepast bij de productie van cement en als vulstof in beton. Het gaat hierbij om een hoogwaardige grondstof met een hoge afzet. Er is zeer veel onderzoek gedaan naar het gedrag van vliegias in beton [6,7,8,9] en naar de uitlooeigenschappen van vliegias [10,11,12,13].

Biomassa-as

Biomassa-as komt vrij bij de vergassing van biomassa, bij de verbranding in wervelbed ovens en tijdens het meestoken van biomassa samen met andere brandstoffen. In het laatste geval wordt geen zuivere biomassa-as, maar altijd een mengsel verkregen. De kwaliteit van biomassa-as in zijn algemeenheid is niet eenduidig vast te stellen enerzijds door het beperkt aantal locaties van productie en anderzijds door de variatie in de aard van de biomassa stromen. Er is nog nauwelijks materiaal van grootschalige biomassa-as productie beschikbaar. Er is wel informatie over de samenstelling van diverse typen biomassa. Deze gegevens kunnen gebruik worden om de as-samenstelling te berekenen en, op basis van een eigen inschatting van de verdeling over as en gasfase, de emissie naar het rookgas te berekenen. Technische aspecten van het verbrandingsproces van biomassa in een vergasser zijn beschreven door [2,14,15].

Cement/Mortel

Aangezien cement en beton belangrijke afzetgebieden zijn voor poederkoolvliegias is de uitloging van deze matrices van belang voor de beoordeling. Beoordeling van cement zelf is niet interessant ten aanzien van uitloging, omdat het materiaal zelden in de vorm van cement aan uitloging bloot zal staan. Onderzoek zal zich moeten richten op het onderzoek van cement mortels. Hieraan is in de afgelopen jaren veel aandacht besteed vanwege het toenemend gebruik van alternatieve brandstoffen en alternatieve grondstoffen in de cementproductie [16,17]. Er zijn inmiddels een groot aantal verschillende cementmonsters onderzocht [18].

2.1 Samenstelling van biomassa

De samenstelling van diverse typen biomassa met betrekking tot hoofdcomponenten en sporenelementen is gegeven in tabel 2.1 [19]. Tevens is de calorische waarde gegeven. Aan deze lijst is een beperkte set gegevens toegevoegd van CCA hout (geïmpregneerd met Cr, As en Cu) en een andere vorm van verduurzaamd hout. Op basis van deze gegevens kan een schatting van de assamenstelling worden verkregen en op basis van een inschatting van de verdeling over as en gasfase inzicht in de mogelijke emissie naar het rookgas. De aanname wordt gemaakt dat verdeling van elementen niet verandert. De gegevens zijn verkregen van GKE [19] en deels afkomstig uit eigen ECN onderzoek [20].

2.1.1 Berekende assamenstelling biomassa-as

In tabel 2.2 is de berekende assamenstelling gegeven op basis van het asgehalte uitgaande van samenstelling gebaseerd op droge stof en een asgehalte gebaseerd op droge stof.

Berekening Biomassa as gehalte

$$C_{AS} = 100 \cdot C_{Biomassa} / A_{BM}$$

C_{AS} = concentratie in biomassa as (mg/kg)

$C_{Biomassa}$ = concentratie in biomassa (mg/kg)

A_{BM} = asgehalte biomassa (%)

Het asgehalte is relatief laag in diverse biomassa stromen, hetgeen de concentratie in de as flink kan laten toenemen. In tabel 2.3 zijn gemeten waarden van biomassa-as samenstelling uit lopend ECN onderzoek weergegeven. Deze gegevens zijn afkomstig van biomassa, dat niet zo'n breed spectrum van materialen vertegenwoordigt als in tabel 2.2 weergegeven.

Tabel 2.1. *Samenstelling van biomassa (gehalten op basis van drooggewicht)*

Tabel 2.2 *Berekende samenstelling van biomassa-as na verbranding organische stof (gehalten op basis van drooggewicht). De berekening is gebaseerd op het feit dat alle anorganische bestanddelen worden toegerekend naar de asfractie.*

Tabel 2.3. *Gemiddelde samenstelling van biomassa-assen van diverse uitgangsmaterialen (mg/kg) met std, min. en max. waarde.*

Element	Gemiddeld	Std	Min	Max
Li	9,9	11,7	3,4	46,3
B	91,1	123,6	19,2	472,3
Na	3443	3373	1251	13795
Mg	16029	17566	2297	51638
Al	12760	13833	2805	55344
Si	99049	71035	17413	191762
P	10403	15601	334	46567
SO3	9300	8017	2954	27607
K	57580	46621	5643	149226
Ca	33903	23965	14248	87932
V	16,9	17,3	5,4	73,0
Cr	109,5	85,2	12,9	254,2
Mn	468	484	73	1968
Fe	7025	7001	1915	28605
Co	5,7	3,7	1,5	11,2
Ni	50,4	33,5	5,7	127,4
Cu	149,5	154,6	15,5	506,1
Zn	623,9	670,8	52,0	1754,5
As	32,1	34,0	2,8	83,9
Se	1,5	0,3	1,2	1,9
Sr	160,5	61,6	101,3	295,2
Mo	10,6	8,5	3,6	37,7
Cd	0,2	0,1	0,1	0,3
Sn	21,4	12,7	6,9	38,0
Sb	21,9	16,6	1,7	42,0
Ba	552,4	711,9	81,7	2065,0
Pb	238,5	477,5	7,5	1701,1
Cl	47,9	43,2	3,6	148,1

Deze concentratieniveaus in biomassa-assen zijn in veel gevallen belangrijk hoger dan die van poederkoolvliegias. Door het in beperkte mate bijstoken of bijmengen wordt dit potentieel nadelig effect op de vliegaskwaliteit ingeperkt.

In tabel 2.4 is een vergelijking getrokken tussen berekende biomassa-as gehalten en gemeten samenstellingen (het betreft hier niet dezelfde monsters). Daarbij dient wel bedacht te worden dat in de berekening geen rekening is gehouden met vervluchtiging. De berekende waarden zullen dus altijd hoger uitvallen dan de gemeten waarden. Bovendien hebben de gemeten waarden alleen betrekking op cycloonas, zodat de over het algemeen meer verontreinigde vliegias niet in deze getallen verdisconteerd is. Hierdoor gaat de vergelijking niet helemaal op, maar meer gegevens zijn momenteel niet beschikbaar. Met uitzondering van gebruikt hout komen de niveaus van hoofd- en sporenelementen matig tot redelijk overeen. Omdat het hier niet dezelfde monsters betreft kan voor een aantal biomassa stromen alleen maar geconstateerd worden dat de variatie in samenstelling groot is.

Tabel 2.4. *Vergelijking van berekende en gemeten biomassa-as gehalten op basis van samenstelling van biomassa*

	Gebruikt hout		Cocoa doppen		(Berm) gras		Kippen mest	
Component	Berekend	ECN Gemeten	Berekend	ECN Gemeten	Berekend	ECN Gemeten	Berekend	ECN Gemeten
macro- elementen								
Al	25000	6066	12500	9283	12500	37194	4545	16349
Ca	100000	40689	50000	45345	62500	66892	254545	48673
Cl	20000	6	12500	6253	88750	67	25909	148
Fe	22500	5870	17500	11685	8750	13185	5000	7407
K	17500	6570	191250	98910	120000	58383	117273	143453
Mg	10000	12923	70000	41462	16250	6560	36364	51638
Na	17500	3283	1250	2266	20000	5754	15000	13795
P	2500	422	5000	2711	27500	7589	81364	46567
Si	100000	22045	0	11023	262500	101444	36364	81452
Ti	15000	2292	2500	2396	1250	1125	455	751
micro- elementen								
As	288	66	29		14	6	5	
Ba	18525	1668	213	940	238	197	0	158
Cd	37,5		10,0		22,5		18,2	
Co	132,5	9,8	36,3	23	11,3	4,0	9,1	5,0
Cr	2025	229	350	290	38	61	205	32
Cu	4225	206	475	341	213	58	436	506
F	475		13		75		1214	
Hg	7,3		0,6		0,5		4,5	
Mn	2075	621	975	798	613	519	1891	1968
Mo	190	5	38	21	21	8	0	38
Ni	800	48	300	174	38	27	73	40
Pb	15500	858	25	442	175	16	23	7
Sb	500	32	50		13	3	0	
Se	125		23		16		9	2
Sn	158		25		19		455	
Te	28		8		15		0	
V	275	25	38	31	38	27	18	25
Zn	20725	1407	1125	1266	1313	218	2050	1367

2.1.2 Biomassa-as bijdrage aan de vlieg-as samenstelling.

De bijdrage van biomassa-as aan de samenstelling van poederkoolvlieg-as in het geval van bijstoken en in het geval van bijmengen van off-line verkregen biomassa-as (b.v. pyrolyse) zal voor matrix gebonden elementen niet wezenlijk verschillen. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat alle vaste reststoffen verkregen bij pyrolyse meegenomen worden. Indien alleen bijvoorbeeld cycloonas wordt bijgemengd, dan zal het aandeel vluchtige componenten belangrijk lager uitvallen, omdat die in latere delen van de rookgasreiniging afgevangen worden. Echter voor een aantal elementen maakt het wel degelijk verschil uit door het verschil in asgehalte tussen diverse biomassa-assen. De berekeningen zijn uitgevoerd daarom uitgevoerd voor 5, 10 en 20% (w/w) bijmengen en ook voor bijstoken in dezelfde proporties. In tabel 2.5, 2.6 en 2.7 zijn de berekende bijdragen van biomassa-as als percentage verhoging van de huidige gemiddelde vlieg-as samenstelling weergegeven in het geval van bijmengen, waarin voor de vermeden vlieg-as bijdrage gecorrigeerd is. De vetgedrukte data geven significante verhogingen in vlieg-as samenstelling door biomassa weer. In tabel 2.8, 2.9 en 2.10 zijn de berekende bijdragen van biomassa-as als percentage verhoging van de huidige gemiddelde vlieg-as samenstelling weergegeven in het geval van bijstoken, waarin voor de vermeden vlieg-as bijdrage gecorrigeerd is.

De volgende berekeningen zijn toegepast:

Berekeningen voor bijmengen

$$B_M = (1 - GC) \cdot (P_M \cdot C_{AS}/100 - P_M \cdot C_{PCA}/100)$$

B_M = bijdrage biomassa aan vlieg-as samenstelling in geval van bijmengen (mg/kg)

RB_M = Relatieve bijdrage biomassa as aan gehalte vlieg-as (%)

$$RB_M = 100 \cdot B_M / C_{PCA}$$

P_M = Percentage bijmenging (%)

GC = Fractie element geëmitteert via gasfase (-)

C_{PCA} = Concentratie in poederkoolvlieg-as (mg/kg)

Berekeningen voor bijstoken

$$B_S = \{(1-GC) \cdot (1-WC_{BM} / 100) \cdot C_{biomassa} - (1-W_{PCA} / 100) \cdot C_{PCA} \cdot A_{PCA}/100\} / \{(1 - WC_{BM}/100) \cdot A_{BM}/100 + A_{PCA}/100 \cdot (100 - P_S) / P_S\}$$

B_S = bijdrage van biomassa aan vlieg-as samenstelling in geval van bijstoken (mg/kg)

$$RB_S = 100 \cdot B_S / C_{PCA}$$

WC_{BM} = water gehalte biomassa (%)

WC_{PCA} = watergehalte poederkoolas in % (hier 3 % gekozen)

A_{PCA} = asgehalte PCA in % (hier 8 % gekozen)

P_S = Percentage bijstoken (%)

RB_S = relatieve bijdrage van biomassa in geval van bijstoken (%)

In tabel 2.11 is daartoe de gehanteerde gemiddelde samenstelling van vlieg-as gegeven [9,23]. Indien alleen het rookgas meeverbrand wordt en de as “off-line” bij de vlieg-as gemengd dan zal met name de bijdrage vanuit het rookgas aan de askwaliteit een rol spelen, omdat een aantal microverontreinigingen via een gasfase op de asdeeltjes in koudere delen van het systeem neerslaat. Uiteraard met uitzondering van de gasvormige bestanddelen (Hg, Cl, deels F).

2.1.3 Bijdrage van biomassa aan rookgaskwaliteit

Op basis van een schatting van de mate van vervluchtiging kan een indicatie worden verkregen van de bijdrage die biomassa levert aan rookgassamenstelling na de filtersystemen. Er is hierbij een aantal aannamen gedaan over de mate van vervluchtiging, die is afgeleid van het normale gedrag van elementen in een poederkoolgestookte centrale. Daarbij is de gemiddelde samenstelling van de poederkool gerelateerd aan de gemeten rookgaskwaliteit voor volledig vervluchtigde elementen (Cl, Br, Hg, e.d). Deze conversiefactor is gebruikt om het deel van het aanbod uit biomassa om te rekenen naar rookgas concentraties. In tabel 2.12, 2.13 en 2.14 zijn de berekende rookgas concentraties voor de verschillende parameters (deels als fijn stof) voor 5, 10 en 20% bijstoken gegeven.

De volgende berekening is toegepast:

Relatieve Bijdrage Gasfase

$$B_G = GC \cdot B_S$$

V_R = Volume in Nm^3 rookgas per kg kool (hier 10000 genomen)

$$RB_G = (A_{PCA} / 100) \cdot B_G \cdot 10^6 / V_R$$

B_G = bijdrage biomassa aan gasfase emissie (mg/kg (op basis van asgewicht))

RB_G = Relatieve bijdrage van biomassa aan de gasvormige emissie (ng/m^3)

In tabel 2.15 is voor vluchtige componenten de geschatte relatieve toename van de rookgasconcentratie ten opzichte van normale poederkoolverbranding gegeven. In CCA hout is in alle mengverhoudingen arseen kritisch en kan tot een belangrijke verhoging van de concentratie in geëmitteerd rookgas leiden. Deze voorspelde emissie, dient in de praktijk te worden geverifieerd. Bij 5% bijstoken van koffie maalsel, gebruikt hout en zuiveringslib kunnen As en Hg belangrijk hogere emissies via rookgas opleveren. Dit kan ook optreden bij 10% bijstoken van kippenmest en biomassa pellets. Door hogere belasting van het rookgas kan de kwaliteit van gips uit rookgasreinigingsresidu nadelig beïnvloed worden. Een nadere kwantificering is door het ontbreken van bruikbare gegevens niet te geven. Gezien de potentiële emissies is nadere verificatie in de praktijk door metingen in de schoorsteen noodzakelijk.

Tabel 2.5 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegass bij 5% (w/w) bijmengen*

Tabel 2.6 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegass bij 10% (w/w) bijmengen*

Tabel 2.7 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegias bij 20% (w/w) bijmengen*

Tabel 2.8 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegass bij 5% (w/w) bijstoken*

Tabel 2.9 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegass bij 10% (w/w) bijstoken*

Tabel 2.10 *Relatieve bijdrage van biomassa-as aan de gemiddelde samenstelling van poederkoolvliegass bij 20% (w/w) bijstoken*

Tabel 2.11. *Gemiddelde samenstelling poederkoolvlieg*

macro-elements			micro-elements		
Al	mg/kg	115000	Cs	mg/kg	10
Ca	mg/kg	26429	Cu	mg/kg	117
Cl	mg/kg	100	F	mg/kg	135
Fe	mg/kg	36667	Ga	mg/kg	45
K	mg/kg	9054	Hg	mg/kg	0,25
Mg	mg/kg	7786	Mn	mg/kg	382
Na	mg/kg	2182	Mo	mg/kg	21
P	mg/kg	1500	Ni	mg/kg	106
Si	mg/kg	230769	Pb	mg/kg	75
SO4	mg/kg	6000	Rb	mg/kg	80
Ti	mg/kg	6811	Sb	mg/kg	5,7
micro-elements			Se	mg/kg	14
As	mg/kg	32	Sn	mg/kg	16
B	mg/kg	150	Te	mg/kg	3
Ba	mg/kg	1207	Th	mg/kg	27
Be	mg/kg	8	U	mg/kg	16
Br	mg/kg	2	V	mg/kg	240
Cd	mg/kg	0,71	W	mg/kg	6
Co	mg/kg	51	Zn	mg/kg	145
Cr	mg/kg	132			

2.1.4 Bijdrage van biomassa aan relevante hoofdcomponenten voor poederkoolstoepassing

Op basis van de samenstelling van de biomassa kan geschat worden welke hoofdcomponenten potentieel de kwaliteit van vlieg in gevaar brengen door te hoge bijdrage aan specifieke parameters. In tabel 2.16 zijn de gegevens verzameld.

Een aspect dat alleen bij bijmenging een rol speelt is de rest onverbrand in off-line omgezette biomassa (b.v. pyrolyse). De restkoolstof kan afhankelijk van het eigen onverbrand van poederkoolvlieg een nadelig effect hebben. Dit heeft enerzijds betrekking op het totaal gehalte onverbrand en anderzijds op de onregelmatige structuur van de biomassa-as afkomstig van off-line conversie. In figuren a tot f, opgenomen in bijlage A, zijn enkele SEM opnamen van biomassa-as uit pyrolyse gegeven. De morfologie heeft een nadelige invloed op de waterbehoefte door zowel de onregelmatige structuur van de deeltjes als door de extra wateropname, die onverbrand koolstof veroorzaakt [6].

Op basis van de eisen, zoals die aan vliegstoepassing in beton geformuleerd worden (< 5% C), kan worden afgeleid welk percentage onverbrand nog aanvaardbaar is in de biomassa-as. In tabel 2.17 is dit overzicht gegeven.

Tabel 2.12 *Bijdrage uit biomassa aan gasfase in ng/m³ in geval van 5% bijstoken*

Tabel 2.13 *Bijdrage uit biomassa aan gasfase in ng/m³ in geval van 10% bijstoken*

Tabel 2.14 *Bijdrage uit biomassa aan gasfase in ng/m³ in geval van 20% bijstoken*

Tabel 2.15 *Relatieve bijdrage aan de gasfase emissie (%)*

Tabel 2.16 *Bijdrage hoofdcomponenten aan vlieggas vanuit biomassa-as door bijstoken*

Tabel 2.17 *Maximum onverbrand als functie van het percentage biomassa-as bijmengen en het eigen gehalte onverbrand van poederkoolas*

Poederkoolas Onverbrand	Maximum onverbrand in Biomassa-as als functie van percentage bijmengen		
	5	10	15
3	43	23	16,3
4	24	14	10,7
4,5	14,5	9,5	7,8
4,8	8,8	6,8	6,1

De aanwezigheid van hoge concentraties smeltpuntverlagende bestanddelen kunnen tijdens de verbranding leiden tot een sterkere versmelting van asdeeltjes, dan normaal bij vliegashouding op zou treden. Dit kan leiden tot een verschuiving van de vliegashouding deeltjesgrootte verdeling naar een grover deeltjesspectrum. Dit is ongunstig vanuit een perspectief van verwerking in cement en beton. Er zijn asagglomeratie studies gedaan aan biomassa conversie [15]. Daarvan zijn de resultaten van belang voor de fijnheid van de as uit off-line conversie. Deze informatie is echter niet van toepassing op poederkoolverbranding door de veel hogere bedrijfstemperatuur in een poederkoolketel.

2.2 Materiaaltechnische eisen

Om de kwaliteit van poederkoolvliegashouding te beschrijven moeten een aantal gegevens en eisen worden beschouwd. Die gegevens bestaan uit de chemische, fysische en toepassingstechnische karakteristieken voor gebruik in cement en mortels en in beton.

2.2.1 Chemische eisen

Betreffende de chemische eisen zal worden verwezen naar de norm NEN-EN 450 “Vliegashouding voor beton. Definities, eisen en kwaliteitsbeheersing” [21]. In CUR aanbeveling 70 “Poederkoolvliegashouding voor mortel en beton” [22] wordt naar EN 450 verwezen. De eisen zijn samengevat in tabel 2.18.

Tabel 2.18 *Samenstellingseisen voor poederkoolvliegashouding beschreven in NEN-EN 450 en CUR aanbeveling 70*

Parameter	NEN-EN 450 [21]	CUR 70 [22]
Reactief kiezelzuur (% m/m)		≥ 25 (NEN-EN 196-21)
vrij CaO (% m/m)	≤ 1.0 ¹	≤ 2.0
MgO (% m/m)		≤ 4.0
Cl ⁻ (% m/m)	≤ 0.1	≤ 0.1
SO ₃ (% m/m)	≤ 3.0	≤ 3
LOI (% m/m)	≤ 5	≤ 5

¹ Indien ≤ 2.5 dan eis vormbehoud (indien ≥ 2.5 wordt niet voldaan aan de eisen voor PKVA).

2.2.2 Fysische eisen

De fysische eisen waaraan een poederkoolvliegashouding moet voldoen zijn uitgebreid beschreven in CUR Aanbeveling 70 [22].

2.2.3 Toepassing in cement en mortel

Poederkoolvliegashouding worden toegepast in cement en mortels. Beoordeling van de effecten die toepassing van PKVA heeft zijn gegeven binnen de norm NEN-EN 450. De eisen omvatten eigenschappen zoals bindtijd, verwerkbaarheid (Hägermann spreidmaat), sterkte-ontwikkeling en de activiteitsindex. Enkele aspecten worden hier besproken, die relevant zijn in verband met toepassing van biomassa-as.

2.3 Milieuhygiënisch gedrag

Voor de inventarisatie van het milieuhygiënisch gedrag van biomassa-assen in cementen is het uitlooggedrag van 50 verschillende poederkoolvliegassen, meranti-as, wilgas en een mengsel van neutrale poederkoolas en wilgas en verschillende cementen met verschillende bijmengingen beschreven. Alleen de samenstelling is bekend van een groter bestand aan biomassa grondstoffen. Een beknopte omschrijving van de gebruikte materialen en de gehanteerde testmethoden om het uitlooggedrag te bepalen is gegeven in tabel 2.19.

Tabel 2.19 *Beschrijving van de verschillende geteste materialen*

Materiaal	Codering	Beschrijving	Testmethode	Referentie
Poederkoolvlieg	50 pka	50 verschillende poederkoolvlieg	Schudtesten	[11,12,13]
Meranti as		Biomassa-as verkregen uit vergassing van meranti hout	ANC	
Wilgas		Biomassa-as verkregen uit vergassing van wilgenhout	ANC	
Neutrale vlieg/ Wilgas (80/20)		Neutrale poederkoolvlieg uit vermengd met wilgas. Mengverhouding 80/20	ANC	
Diverse Portland cementen		CEM I	pH-stat	[16]
Speciale cement typen met alternatieve grondstoffen		SPCEM met vlieg en andere toeslagen	ANC	[16]
Verbrand zuiveringsslib		Uitloogonderzoek uitgangsmateriaal en cement product dat deze biomassa bevat.	ANC	[4]
Verschiedende biomassa stromen			Samenstelling	[19]

De uitloging van de materialen is onderzocht met behulp van de pH-stat test of de ANC schudtest. Dit zijn karakteriseringsexperimenten waarbij de uitloging bij een vastgestelde pH wordt bepaald. Door de uitloging van een materiaal bij meerdere pH's te bepalen wordt inzicht verkregen in het geochemisch gedrag van de materialen, waardoor het uitlooggedrag te voorspellen en te modelleren is. De gehanteerde uitloogsystematiek is beschreven in paragraaf 2.3.2. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in bijlage B. Hoewel de uitloging voor de beoordeling in het kader van regelgeving geënt is op de uiteindelijke toepassing, dus op cementmortel (diffusieproef), biedt toepassing de pH statische test voor de beoordeling van biomassa-assen onderling en de consequenties van toepassing in cement-gebonden producten meer inzicht.

De milieuhygiënische eisen voor gebruik van materialen in bouwtoepassingen zoals in cement en beton zijn vastgelegd in het Bouwstoffenbesluit [28].

2.3.1 Bouwstoffenbesluit

Het Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterbescherming is gericht op; (1) het beschermen van bodem- en oppervlaktewater, (2) het verantwoord toepassen van reststoffen en (3) vermindering van het gebruik van primaire bouwstoffen. In het Bouwstoffenbesluit wordt op basis van samenstelling en uitloogbaarheid aangegeven welke grond en bouwstoffen als

bouwstof kunnen worden toegepast. Gedefinieerd zijn twee categorieën (1) categorie 1 materialen kunnen vrij worden toegepast en verwerkt. (2) categorie 2 materialen dienen bij toepassing te worden voorzien van bepaalde isolatievoorzieningen. Binnen het Bouwstoffenbesluit wordt onderscheid gemaakt tussen vormgegeven of monolithische en niet vormgegeven of granulaire materialen. De uitloging uit vormgegeven materialen wordt getoetst middels een standtest (NEN 7345) terwijl de uitloging uit niet vormgegeven materialen wordt getoetst door middel van een kolomproef (NEN 7343). In recent onderzoek is vastgesteld dat voor veel toepassingen van cement in de gebruiksfase weinig problemen te verwachten zijn [17]. Echter de eventuele problemen gaan zich voordoen bij de recycling en nuttige toepassing van bouw en sloop afval als ongebonden aggregaat. Als in die eindsituatie ongewenst uitlooggedrag geconstateerd wordt door de aanwezigheid van allerlei componenten, die in de gebruiksfase geen probleem op leveren, is het van belang op die situatie te anticiperen en daaruit eventueel beperkingen af te leiden voor het niveau waarop bijstoken/bijmengen daadwerkelijk mogelijk is. Deze beperkingen zullen niet voor alle elementen in dezelfde mate van belang zijn. Uit het aangehaalde onderzoek blijkt dat op de lange termijn anionen als Mo, Cr, Se e.d. belangrijker zijn dan metalen, die onder de overwegend neutrale condities op lange termijn een minimum uitloging vertonen.

2.3.2 Uitloogsystematiek

Chemische factoren die de uitloging van elementen/componenten uit diverse vaste matrices controleren zijn:

- de pH; deze is van invloed op oplosbaarheidscontrolerende fasen,
- de redoxpotentiaal (eH); oxidatieve/reductieve omstandigheden beïnvloeden oplosbaarheden van bestanddelen,
- oplosbare anorganische en organische complexvormende componenten/verbindingen die de mobiliteit van weinig-oplosbare bestanddelen doen toenemen,
- precipitatie- of sorptieprocessen, verschuiving van initieel opgeloste componenten naar de vaste fase.

Al deze processen zijn sterk gerelateerd aan de pH die het “systeem” oplegt aan zijn omgeving. De pH is dan ook een zeer belangrijke uitloogkarakteristiek waaraan veel aspecten van uitloging zijn gecorreleerd [29]. Voor cementproducten kan het toepassingsgebied sterk variëren, van zuur milieu (veengronden) over neutrale omstandigheden (natuurlijke bodems) tot sterk basisch milieu (betontoepassingen). In de volgende paragraaf worden de pH-stat en ANC test beknopt beschreven.

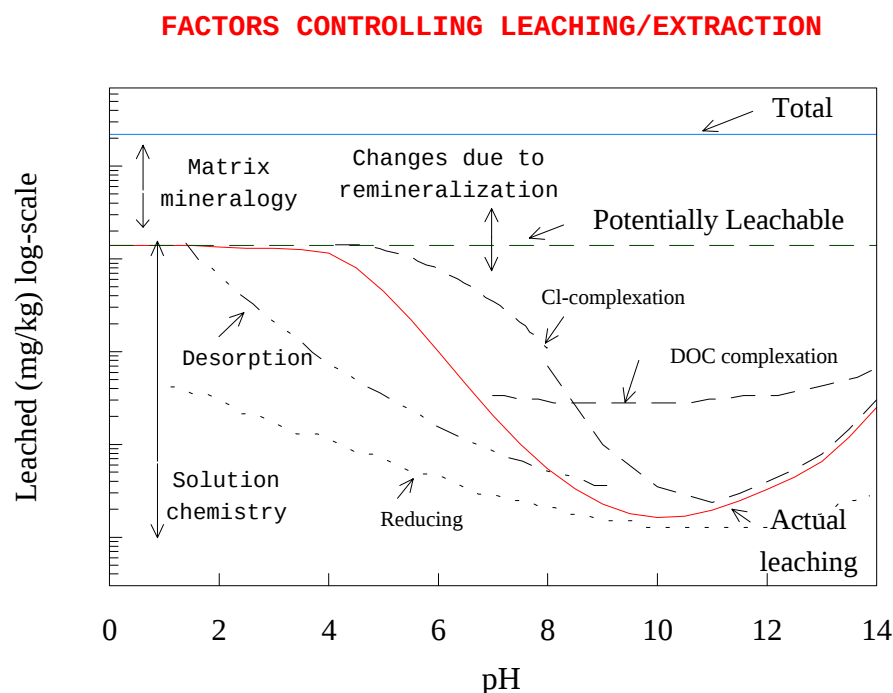
2.3.3 pH-statische uitloging/ANC experimenten

Speciatieonderzoek (speciatie is de specifieke vorm waarin een element aanwezig is) is gebaseerd op de uitvoering van exact gecontroleerde pH-stat en/of ANC (Acid Neutralizing Capacity) uitloogexperimenten. De verkregen uitlooggegevens kunnen vervolgens gemodelleerd worden met behulp van een geochemisch speciatie model (beschreven in § 2.4.2). In een pH-stat experiment wordt de uitloging van een materiaal bestudeerd over een breed pH traject bij een vastgestelde L/S verhouding (vaste stof/vloeistof verhouding in l/kg). De noodzaak om de uitloging over een breed pH traject te bestuderen is gelegen in het feit dat de oplosbaarheid van (veel) mineralen en elementen sterk afhankelijk is van de pH. Het verloop van de pH afhankelijke uitloging geeft bovendien veel informatie omtrent de verbindingen die de oplosbaarheid van elementen (ook wel species genaamd) bepalen.

Deze geochemische benadering maakt beter dan op gangbare wijze (presentatie op basis van concentratie ranges) duidelijk welke processen de uitloging vanuit een materiaal controleren. Ook de resultaten van kolomproef NEN 7343 en diffusieproef NEN 7345, die emissie karakteristieken beschrijven geven niet dit inzicht in het chemisch gedrag. Om de processen die de uitloging controleren zichtbaar te maken is evaluatie van de extract samenstelling als functie

van pH een zeer geschikt instrument. Het uitlooggedrag als functie van de pH is eenvoudig te relateren aan vergelijkbare (geo)chemische processen die zijn bestudeerd in andere reststofsyste men zoals met name poederkool, AVI-Bodemas, grond, cement, synthetisch aggregaat en diverse afvalstoffen [29, 30, 31, 11, 17, 32]. Figuur 1 geeft een schematisch overzicht van de verschillende processen en de samenhang tussen die processen die de uitloging uit een reststof controleren.

Figuur 2.1. Schematisch overzicht van de processen die uitloging uit een reststof controleren, hier gedemonstreerd voor metalen [29].



2.3.4 Geochemische modellering

De tijdens de pH-stat experimenten gegenereerde gegevens kunnen worden in een geochemische modellering gebruikt om de verschillende processen te beschrijven die de uitloging van verschillende elementen controleren. Onderzoek naar de processen die de uitloging van elementen controleren geschiedt door gebruik te maken van een geochemisch speciatiemodel genaamd MINTEQA2 uitgegeven door de U.S. Environmental Protection Agency [33]. MINTEQA2 berekend de evenwichten die in een uitloogmilieu ontstaan tussen de heersende vaste, gas en geadsorbeerde fasen. In dit onderzoek is voor dit aspect van uitloging geen ruimte. Maar in toekomstig onderzoek op dit terrein is dat van belang om aan te kunnen geven, waar beperkingen c.q. mogelijkheden tot sturing aanwezig zijn.

3. RESULTATEN

3.1 Technische aspecten

Hierna worden de gevolgen van bijstoken c.q. bijmengen van biomassa-as aan poederkoolas besproken in relatie tot chemische, fysische en uitloogtechnische aspecten.

3.1.1 Chemische kenmerken

Sulfaat (SO_2)

Het totaal sulfaat gehalte in vliegashoudende stromen na bijstoken of bijmengen wordt bepaald door de mate, waarin sulfaat in de vliegashoudende stromen wordt ingevangen. Hoe hoger het totaal sulfaat in de verschillende deelstromen des te groter de kans op overschrijding. Indien uitgegaan wordt van relatief hoogzwavelige kool is de kans op overschrijding van de sulfaatlimiet door bijstoken/bijmengen het grootst. Op voorhand kan al worden aangegeven dat in dit verband Petcoke meer kritisch is dan een van de andere stromen.

Gloeiverlies

In paragraaf 2.1.4 is al gesproken over het C-gehalte uit pyrolyse. Biomassa-assen uit pyrolyse vertonen in vergelijking met poederkoolas een relatief hoog onverbrand. In geval van bijstoken zal de uitbrand belangrijk beter zijn dan in geval van bijmengen en waarschijnlijk geen beperking vormen met betrekking tot de gewenste kwaliteit.

Vrij CaO

De vorming van vrij Ca hangt samen met de mate van interactie van asdeeltjes in de ketel. Biomassa bevat zeer fijn verdeeld Ca, dat bij verbranding in CaO wordt omgezet. Als dit CaO in de vorm van submicron stof in de ketel zweeft is de kans op insluiting in de meer Si houdende vliegashoudende stromen mogelijk beperkt, waardoor verwacht mag worden dat bijstoken een hoger vrij kalk zal opleveren. Door bijmengen van biomassa-as met poederkool is het vrij kalk gehalte in de biomassa-as bepalend. Door de lagere temperatuur kan het aandeel vrij kalk in biomassa aanzienlijk zijn. Er zijn grote verschillen tussen de verschillende biomassa-as bronnen. Koffiemaalsel, petcoke, kippenmest en papierslib zijn kandidaten, die een hoog vrij CaO kunnen opleveren. Hoog vrij CaO is ongewenst.

Glasgehalte of reactief SiO_2 (gehalte kiezelzuur)

Het glasgehalte zal in geval van bijstoken gunstiger zijn dan in geval van bijmengen. Door de lagere productietemperatuur bij pyrolyse treedt slechts in beperkte mate glasvorming op, zodat bijmengen van biomassa-as een verdunnend effect heeft op het glasgehalte.

3.1.2 Fysische kenmerken

Fijnheid

De fijnheid van de biomassa-as is zowel in geval van bijstoken als in geval van bijmengen van ondergeschikt belang, afgezien van mogelijk effecten van versmelting door hoge concentraties smeltpuntverlagende bestanddelen in biomassa-as. De as deeltjes uit biomassa zijn door het lage asgehalte per definitie nogal fijn van aard. Dit is uiteraard niet van toepassing op eventueel onverbrand dat wel de neiging heeft grover te zijn (SEM opnamen).

Volumieke massa

De volumieke massa zal naar verwachting niet substantieel worden beïnvloed door het bijstoken of bijmengen van biomassa-as.

Zeefrest (0.045 mm)

De zeefrest zal, behoudens eventueel onverbrand, niet nadelig beïnvloed worden door biomassa-as

Morfologie

De korrelvorm van twee biomassa-assen is met behulp van electronenmicroscopie (SEM) vastgelegd. Het betreft hier biomassa-assen verkregen uit vergassing van bielen en uit afvalhout. Zoals te zien is in de opnamen (bijlage A) is de korrelvorm vrij onregelmatig. Verdere vergroting laat zien dat er nog een relatief grote hoeveelheid onverbrande koolstof aanwezig is (te herkennen aan houtstructuur).

In biomassa-as verkregen uit een wervelbed installatie door verbranding van zuiveringsslib [4] blijkt dat veel regelmatigere toch overwegend bolvormige deeltjes verkregen zijn. De deeltjes zijn wel in veel gevallen hol van structuur, hetgeen een nadelig effect op de waterbehoefte en daarmee op de verwerkbaarheid kan hebben. Ook in dit materiaal is nog duidelijk onverbrand koolstof aanwezig.

Voor de toepassing van biomassa-as in cement en in mortel doen zich de volgende specifieke aspecten voor:

- Bindtijd

De bindtijd kan negatief beïnvloed worden door verontreinigingen. Bekende vertragers zijn hoge concentraties Zn. In petcoke zijn V en Ni erg hoog en kunnen mogelijk een negatief effect hebben op de bindtijd. Biomassa-as dient ook op dit soort parameters te worden gescreend. Door de beperkte bijmenging of bijstookpercentages lijkt deze factor minder kritisch.

- Verwerkbaarheid

De verwerkbaarheid wordt getest middels bijmenging van PKVA aan mortels met een cement-vliegasserhouding van 75:25, bij een W/C (water cement factor) gelijk aan 0.5. De spreidmaat geeft een indruk van de vloeier van de mortel, die bepaald wordt door de korrelgradatie en de korrelvorm. Biomassa-as kan de verwerkbaarheid negatief beïnvloeden door het onverbrand koolstof gehalte in het geval van bijmengen. Ook de onregelmatige vorm van biomassa-as kan in dit verband een negatief effect op de vloeier hebben.

- Beoordelingsmethodiek

Indien poederkoolvliegassen verkregen uit bijstook van biomassa en/of andere reststromen worden vergeleken met referentie-poederkoolvliegassen en de resultaten van de proefnemingen liggen in dezelfde orde grootte liggen als de resultaten van de referentievliegassen dan kan de poederkoolvliegasser uit bijstoken in principe in de beoogde cement/beton toepassing worden gebruikt. Echter het duurzaamheidsaspect is daarmee nog niet volledig afgedekt. Daartoe zullen bij voldoende beschikbaarheid van voldoende representatieve bijstook of gemengde vliegassen duurproeven moeten worden uitgevoerd.

3.2 Milieuhygiënische aspecten

In het kader van de regelgeving is de beoordeling van de vliegasser verkregen na bijstoken of bijmengen gebaseerd op de resultaten van percolatieproeven. Voor de cementmortels of betonkubussen, die met deze as gemaakt worden is een beoordeling op basis van de diffusieproef voorgeschreven. Om echter inzicht te krijgen in de factoren, die de uitloging in vliegasser c.q. een mengsel van vliegasser en biomassa-as bepalen is de pH statische proef het meest geschikt, omdat daarmee de chemische speciatie zichtbaar kan worden gemaakt.

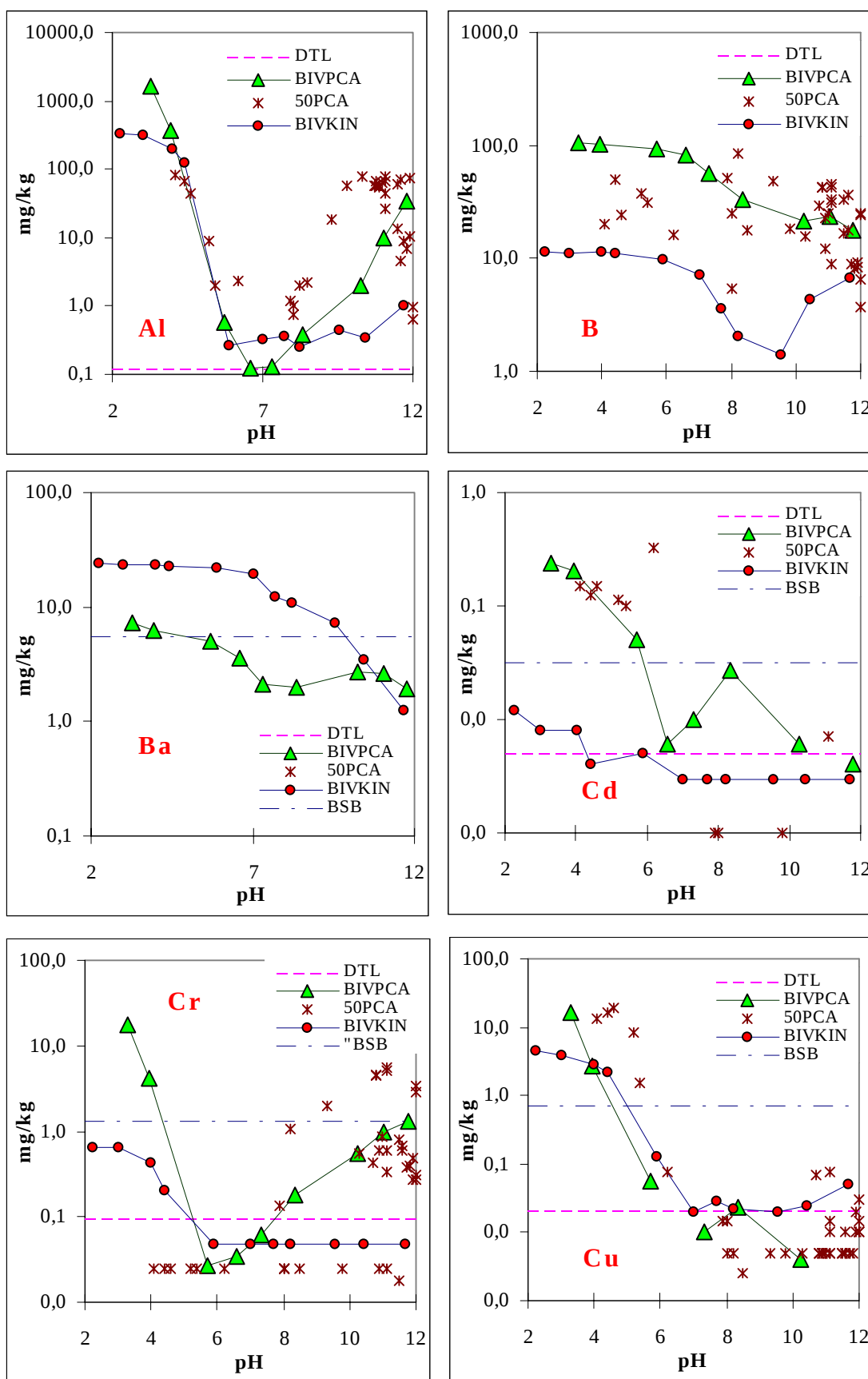
3.2.1 BAGA

Indien biomassa wordt bijgestookt dat onder de afvalstoffenregelgeving valt moet rekening gehouden worden met aanvullende eisen met betrekking tot verwerking en opslag, zelfs als de toepassing als brandstof geen nadelige gevolgen heeft voor de vliegaskwaliteit.

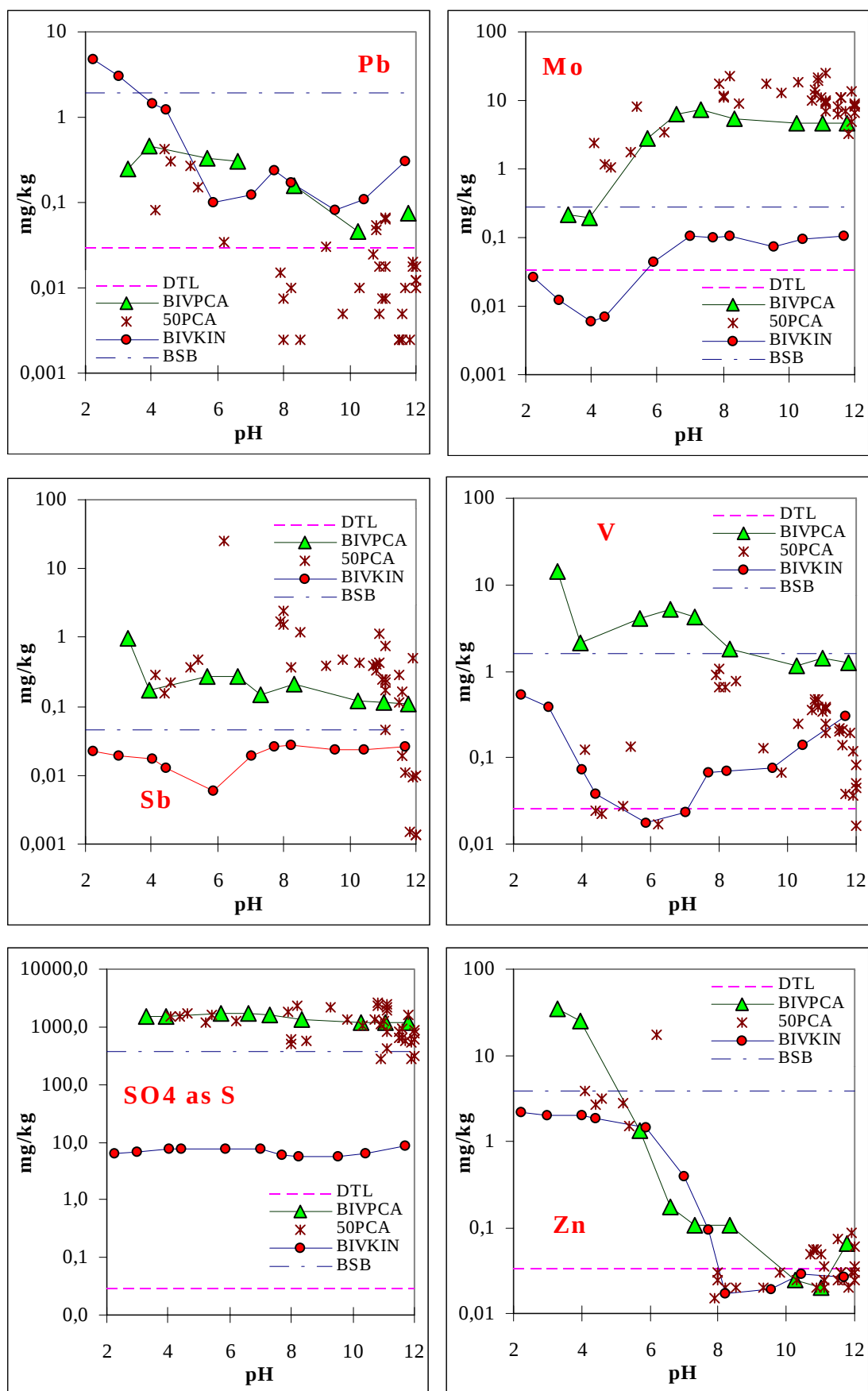
3.2.2 Uitlooggedrag biomassa-as

Op basis van het uitlooggedrag van biomassa-as (bijlage B) en figuur 3.1 en 3.2 kunnen een aantal conclusies worden getrokken met betrekking tot de gevolgen van bijstoken c.q. bijmengen. Indien de uitloging van biomassa-as belangrijk lager is dan die van vlieg-as, dan zal het netto effect in het mengsel ook gering zijn. Elementen, die een belangrijk hogere uitloging in biomassa-as vertonen in vergelijking met poederkool-as zijn: Mg, Ca, Cl, Cr, V en Cd. Met name Cr en V vertonen een belangrijk hogere uitloging in bepaalde pH trajecten. De uitloging van Pb, Mo, F, Se, As, Ni, Cu, Zn en Sn is lager of gelijk. Met name de uitloging van Al en Si in poederkool-as wijken sterk af van die van biomassa-as. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de pozzolane eigenschappen van poederkool-as. Biomassa-as van vergassing heeft geen of slechts beperkte pozzolane eigenschappen. Al vertoont in het pH traject 7 – 12 een belangrijk hogere uitloging dan de biomassa-as. Bij de beoordeling van het uitlooggedrag van biomassa-as dient er bij deze gegevens rekening mee te worden gehouden dat het uitgangsmateriaal voor pyrolyse in BIVKIN ten opzichte van andere biomassa typen een relatief lage verontreinigingsgraad vertoont.

In figuur 3.3 is het uitlooggedrag van cement (OPC) vergeleken met de uitloging van biomassa-as en een cementmortel, waarin biomassa-as verwerkt is. Hieruit blijkt dat de uitloging van cementmortel voor een aantal componenten niet onaanzienlijk is (Cr, V, Ba). Uit de vergelijking blijkt dat de Cr uitloging in het geval van bijmengen volledig door die van cement overheerst wordt. De Cr uitloog curve van Eashcem komt qua niveau en vorm met die van OPC overeen. De uitloging V is vergelijkbaar of hoger dan die van cement, maar in het biomassa-as cementmengsel is dat niet meer terug te vinden. Deze conclusie is niet generiek naar alle biomassa-assen door te trekken vanwege de grote verschillen in samenstelling. Er is nog een belangrijk verschil dat meegenomen moet worden in de beoordeling. Dat betreft de omzetting van Cr III in Cr VI.



Figuur 3.1 Vergelijking uitloging Biomassa-as van pyrolyse (BIVKIN), poederkoolassen van verschillende herkomst (50PCA) en een mengsel van biomassa-as en vlieg-as (20:80; BIVPCA)



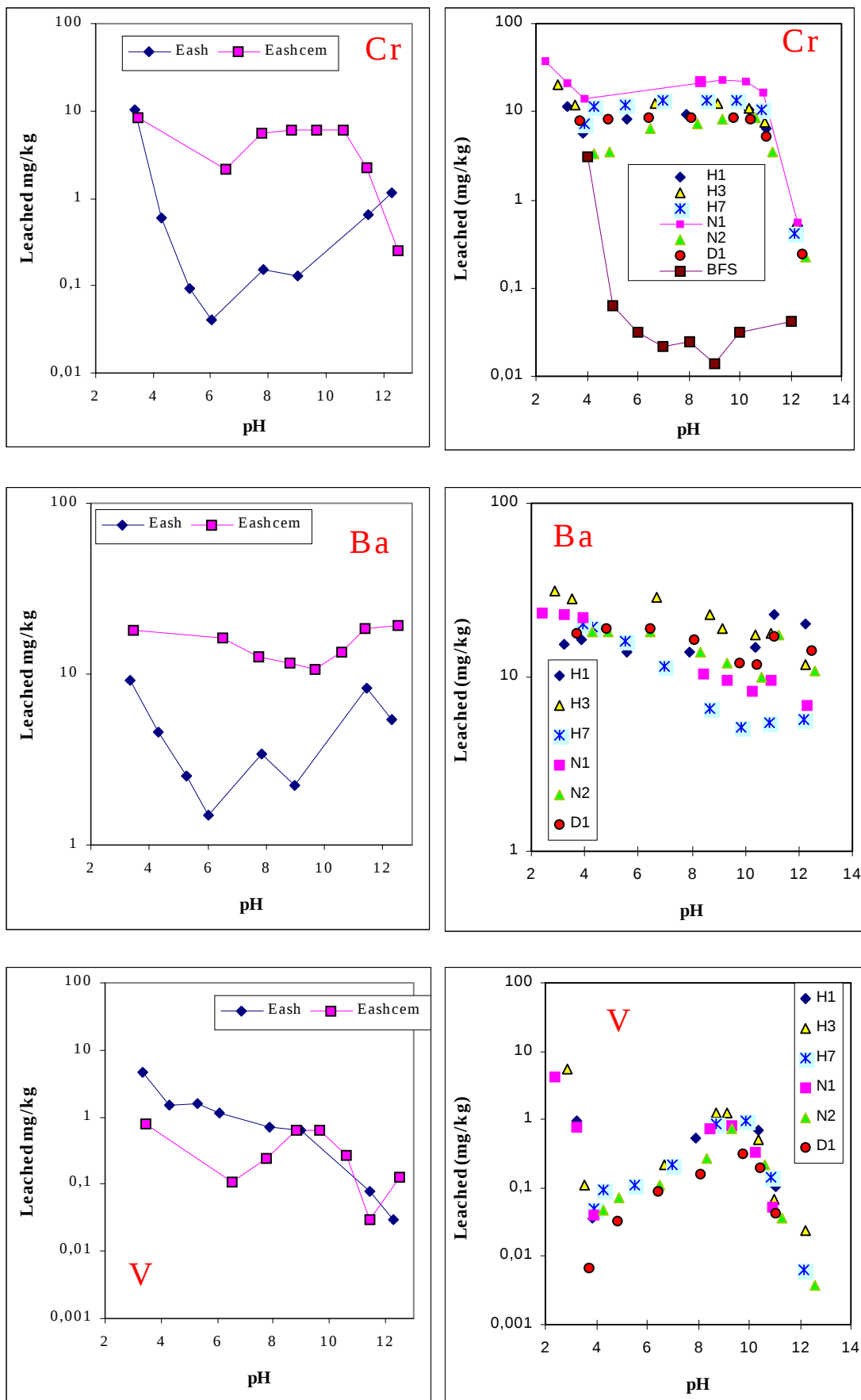
Figuur 3.2 Vergelijking uitloging Biomassa-as van pyrolyse (BIVKIN), poederkoolassen van verschillende herkomst (50PCA) en een mengsel van biomassa-as en vliegas (20:80; BIVPCA)

3.2.3 Chroom uitloging

De uitloging van Cr is van belang omdat de uitloging van Cr in de vorm van chromaat belangrijk is in cementmortels (OPC). In het kader van recent onderzoek naar de uitloging van cement mortels heeft dit aspect extra aandacht gekregen.. De uitloging van Cr uit OPC is heel karakteristiek met een vrijwel constant hoge uitloging over het hele pH bereik van 4 tot 11 en een sterke afname van de uitloging bij $\text{pH} > 10$. In hoogovenslak (BFS) cement blijkt de uitloging van Cr heel laag te zijn. Dit hangt samen met het reducerend karakter van BFS cement, waardoor Cr niet de kans krijgt tot Chromaat (Cr VI) te worden geoxideerd. In figuur 4 is de uitloging van Cr uit OPC cementmortel en hoogovencement (BFS) gegeven. Cr III uitloging is in het pH traject > 7 laag. Dit betekent dat enige uitloging in dit traject in de vorm van het meer kritische chromaat zal zijn. Ook in biomassa-as, die door pyrolyse verkregen is, is de Cr uitloging over een groot deel van het pH traject laag. De bijdrage van biomassa-as afkomstig uit pyrolyse aan de Cr uitloging is dus gering in geval van bijmenging. Echter in geval van bijstoken van biomassa gaat het Cr gehalte van de biomassa meespelen, bovendien is de vorm waarin Cr in biomassa voorkomt vele malen meer beschikbaar dan Cr in steenkool, waar een groot deel in de vorm van Cr III in minerale fasen in ingebouwd en ook tijdens het stookproces niet gemobiliseerd of geoxideerd wordt. In geval van biomassa worden tijdens de verbranding submicron as deeltjes aangemaakt, die in hoge mate zuurstof in het rookgas in contact staan. De mate van oxidatie zal in dat geval belangrijk groter kunnen zijn dan bij conventionele poederkoolverbranding. Met name in geval van hoge Cr belasting van de biomassa, zoals in CCA hout bestaat een groot risico op sterk verhoogde Cr (chromaat) uitloging. In de uitvoering van een diffusieproef aan een cementmortel, waarin bijgestookte biomassa-vliegashoudend is verwerkt, komt dit verschijnsel niet aan het licht, omdat bij hoge pH de Cr uitloging laag is door inbouw van Cr in ettringiet. Alleen een pH statische uitloogproef of een meting bij licht alkalische pH ($\text{pH} \sim 10$) kan dit effect zichtbaar maken. Dit aspect dient in nader onderzoek aan vliegashoudend afkomstig van bijstoken met biomassa te worden geverifieerd.

3.2.4 Verdeling sporenelementen over gasfase en vliegashoudend

De verdeling van sporenelementen over de gasfase en de vliegashoudend wordt in belangrijke mate bepaald door de mate waarin de elementen tijdens de verbranding vervluchtigd worden. In het geval van biomassa, waarbij het asgehalte vaak erg laag is en dus geen of nauwelijks “matrix” aanwezig is, bestaat een grote kans dat een groter deel van de elementen in de gasfase terecht komt en door de hogere concentratie minder kans krijgt in de koude delen van de installatie op de vliegashoudende deeltjes neer te slaan. Metingen van de verdeling tussen gasfase en vliegashoudend in rookgas zoals uitgevoerd in het kader van het NOK programma aan full-scale installaties [34] zullen nodig zijn om vast te stellen in hoeverre de emissies via het rookgas tengevolge van bijstoken van biomassa zullen toenemen. Het is onduidelijk in hoeverre er gevolgen zullen zijn voor de kwaliteit van het rookgasontzuiveringsgips.



Figuur 3.3 Uitloging van OPC (rechter figuren) en van biomassa-as afkomstig van zuiveringsslibverbranding (eash) en een cementmortel gemaakt met deze biomassa-as (eashcem) [5,15,16,17]

4. DISCUSSIE

Op basis van de nu beschikbare informatie kan worden aangegeven waar een gebrek aan kennis bestaat over het bijmengen c.q. bijstoken van biomassa-as.

4.1 Technische gegevens

Met betrekking tot de technische eigenschappen van poederkoolas voor toepassing in cement is de belangrijkste vraag gericht op het percentage onverbrand in geval van bijmenging van biomassa-as met poederkoolvliegias. Daarnaast kunnen concentratieniveaus van CaO en MgO een beperking opleveren. In geval van bijstoken zijn mogelijk effecten ten aanzien van fysische parameters te verwachten, namelijk verandering van het deeltjesgrootte spectrum door smeltpuntverlagende componenten in biomassa. Daarnaast kunnen te hoge concentratie niveaus van vrije kalk, MgO en sulfaat een beperking vormen. Een technisch aspect dat biomassa bijstoken kan beperken is een hoog oplosbaar zoutgehalte, dat nadelige effecten kan hebben met betrekking tot slagging en fouling van de installatie. Vanuit bedrijfszekerheid vormt de grote variatie in samenstelling van biomassa-as een technische beperking. Off-line voorbewerking en homogenisatie kan in dat opzicht verbetering brengen.

4.2 Milieuhygiënische gegevens

Het uitlooggedrag van meer dan 10 cementmonsters van diverse herkomst (getest als cement mortels) [17], 50 verschillende poederkoolassen, doch slechts een beperkt aantal biomassa-assen (meranti-as, wilgas en een mix van neutrale vliegias en wilgas) is vergeleken over een breed scala aan elementen en verbindingen. Het aantal gemeten parameters is nog niet dekkend met de parameters zoals vereist in het Bouwstoffenbesluit. Deze gegevens dienen nog te worden aangevuld (o.a. F, CN, Hg, en Cl). Ook dient een breder spectrum van biomassa grondstoffen te worden onderzocht, waarbij met name aandacht aan meer vervuilde stromen gegeven moet worden. Een vergelijking van de uitlooggegevens van biomassa-as, vliegias en of mengsels van beide is weinig zinvol, omdat al meteen duidelijk is dat de materialen als zodanig niet zullen voldoen. Het gaat om de beoordeling van het materiaal in zijn toepassing. Dat zijn in dit geval cement gebonden producten. De beoordeling strekt zich echter verder uit dan een directe vergelijking van de uitloging in de diffusieproef aan cementmortel met de criteria in het BSB. Het is van belang om zeker te stellen dat bijmenging en bijstoken niet leidt tot problemen in de recycling van bouwpuin als gebonden aggregaat in beton of als ongebonden aggregaat in de wegebouw of ophogingen. In het kader van onderzoek naar de toepassing van alternatieve grondstoffen in cementproductie is dit aspect voor het eerst aan de orde gesteld. Omdat in dit soort beoordeling van het lange termijn gedrag neutralisatie door carbonatatie van prominent belang is, is de pH statische test de meest geschikte methode om dit aspect te beoordelen. Uit onderzoek in het kader van het EU project Harmonisatie van Uitloog/Extractie [29] testen en een studie voor een aantal Europese cementindustriën [17] zijn voor the eerst metingen met de diffusieproef uitgevoerd onder pH gestuurde condities, waaruit voor sommige elementen belangrijke verschillen in emissie niveau naar voren komen, die bij meting onder eigen pH (Standaard NEN 7345 [35]) niet zichtbaar zouden worden.

De voorgestelde beoordelingswijze is in het kort als volgt:

Biomassa-as wordt beoordeeld in het uiteindelijk toe te passen cement gebonden product. Voor dit doel wordt standaard cementmortel gebruikt. De vliegias verkregen na bijstoken van biomassa c.q. na bijmengen van biomassa-as met poederkoolas wordt verwerkt in een standaard cementmortel en na uitharding gedurende 28 dagen wordt getest als monoliet en na verkleinen in een pH stat test. De diffusieproef volgens NEN 7345 dient in gemodificeerde vorm te worden uitgevoerd, waarbij door lucht doorblazen in de uitloogoplossing pH sturing op neutrale condities bereikt wordt. Op basis van de afwijking van het uitlooggedrag ten opzichte van

standaard cement mortel kan worden vastgesteld of zich potentieel problemen zullen voordoen op lange termijn als het materiaal als ongebonden aggregaat wordt toegepast. Op basis van verkregen resultaten kan ten behoeve van kwaliteitscontrole een korte toets ontwikkeld worden, die een snelle beoordeling op de kritische pH condities mogelijk maakt.

5. CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

Uit oogpunt van technische en milieuhygiënische eisen is bijstoken binnen randvoorwaarden te verkiezen boven bijmengen.

Fysische eigenschappen

De structuur van biomassa-as afkomstig van vergassing of wervelbedverbranding is duidelijk onregelmatig en zal aldus een nadelige invloed hebben op de waterbehoefte door zowel de onregelmatige structuur van de deeltjes als door de extra wateropname, die onverbrand koolstof veroorzaakt. De morfologie van biomassa-as is dus vooral van belang voor de verwerkbaarheid in cementgebonden producten in geval van bijmenging van biomassa-as afkomstig van pyrolyse met poederkoolas.

Bijstoken van biomassa leidt tot de grotendeels bolvormige (mogelijk holle) asdeeltjes, zoals die normaal bij poederkoolverbranding gevonden worden. Asfijnheid is van belang voor de toepassing van vlieg-as in cement en cement producten. De aanwezigheid van hoge concentraties smeltpuntverlagende bestanddelen (Ca, Mg, e.d.) kunnen tijdens de verbranding leiden tot een sterkere versmelting van asdeeltjes, dan normaal bij vlieg-as op zou treden. Dit kan leiden tot een verschuiving van de vlieg-as deeltjesgrootte verdeling naar een grover deeltjesspectrum. Dit is ongunstig vanuit een perspectief van verwerking in cement en beton.

De asfijnheid zal na vergassing een relatief fijn deeltjes spectrum opleveren, afgezien van een mogelijk grove fractie onverbrand materiaal.

Onverbrand

Als gevolg van bijstoken van biomassa zal de uitbrand naar alle waarschijnlijkheid relatief laag kunnen worden. Echter in geval van vergassing zal het gehalte onverbrand nog aanzienlijk (> 10%) kunnen zijn. Dit kan een beperking opleveren voor verwerking in beton bij de bijmenging met vlieg-as, als de vlieg-as van zichzelf al een wat hoger percentage onverbrand heeft. Hoog onverbrand leidt tot een grotere waterbehoefte en leidt daardoor tot een lagere eindsterkte.

Samenstelling van biomassa-as

Deze concentratieniveaus in biomassa-as zijn in veel gevallen belangrijk hoger dan die van poederkoolvlieg-as. Door het in beperkte mate bijstoken of bijmengen wordt dit potentieel nadelig effect op de vlieg-askwaliteit ingeperkt. De bijdrage van biomassa-as aan de samenstelling van poederkoolvlieg-as in het geval van bijstoken en in het geval van bijmengen van off-line verkregen biomassa-as (b.v. pyrolyse) zal voor de meeste elementen niet wezenlijk verschillen. Indien alleen het rookgas meeverbrand wordt (Amer) en de as off-line bij de vlieg-as gemengd dan zal met name de bijdrage vanuit het rookgas aan de askwaliteit een rol spelen, omdat een aantal microverontreinigingen via een gasfase op de asdeeltjes in koudere delen van het systeem neerslaan.

De hoofdelementen Cl, SO₄ en oplosbare zouten zijn van belang voor de kwaliteit van cement gebonden producten. Met name petcoke kan tot een te hoog sulfaat gehalte in as leiden voor toepassing in beton. De concentratie van een aantal sporenelementen is van belang omdat op basis van de samenstelling op voorhand conclusies te trekken zijn over mogelijk negatieve gevolgen voor de toepasbaarheid van biomassa-as in cementgebonden producten. Voor elementen als Mo, en B is de samenstelling mede van belang voor de uitloging (verband tussen samenstelling en uitloging). Voor B zijn geen eisen in het Bouwstoffenbesluit. Echter Mo is in veel gevallen kritisch, extra verhoging door biomassa is daarom beperkend. Als indicatie kan gelden dat als de uitloging van Mo hoger is dan die van vlieg-as er grote kans op beperkingen zijn.

Neveneffecten van biomassa bijstoken

Met name Na, K, Ca en Mg in biomassa zijn van belang voor eventuele fouling en slagging in de ketel. Daarnaast valt te denken aan elementen als As, Hg, F, Cl en Br, die in sterke mate van invloed zijn op de emissie via het rookgas met mogelijk consequenties voor de kwaliteit van gips geproduceerd uit rookgasontzwavelingsgips. Bij 5% bijstoken van koffie maaisel, gebruikt hout en zuiveringsslib kunnen As en Hg belangrijk hogere emissies via rookgas opleveren dan bij conventionele poederkoolverbranding. Een ander neveneffect van bijstoken is gelegen in de aanvullende eisen met betrekking tot verwerking van mogelijk als chemisch afval (BAGA) te boek staande biomassa stromen. Dit leidt onherroepelijk tot aanvullende eisen met betrekking tot opslag en verwerking.

Uitlooggedrag van biomassa-as

Relatief schone biomassastromen (schoon hout, cacao doppen, e.d.) zullen nauwelijks tot kritische elementen vanuit een oogpunt van uitloging leiden. Echter meer verontreinigde stromen, zoals zuiveringsslib, gebruikt hout en verduurzaamd hout, petcoke, RDF e.a. zullen tot verhogingen in de uitloging leiden, waarbij de grootste risico's bestaan voor de oxy-anionen en in mindere mate voor de metalen.

Indien de uitloging van biomassa-as belangrijk lager is dan die van vliegas, dan zal het netto effect in het mengsel ook gering zijn. Elementen, die een belangrijk hogere uitloging in biomassa-as vertonen in vergelijking met poederkool as zijn: Mg, Ca, Cl, Cr, V en Cd. Met name Cr en V vertonen een belangrijk hogere uitloging in bepaalde pH trajecten.

Uit de vergelijking blijkt dat de Cr uitloging in het geval van bijmengen volledig door die van cement overheerst wordt. De uitloging V is vergelijkbaar of hoger dan die van cement, maar in het biomassa-as cementmengsel is dat niet meer terug te vinden. Deze conclusie is niet generiek naar alle biomassa-assen door te trekken vanwege de grote verschillen in samenstelling.

Toepassing biomassa-as-vliegas in cement gebonden producten

Bij de toepassing van vliegas in cementproductie en als gedeeltelijke cementvervanging in beton is niet alleen de beoordeling van het intact product in de gebruiksfase van belang, maar met name de gevolgen van recycling van het materiaal als ongebonden aggregaat. In dat stadium van lange termijn toepassing is een neutrale pH (carbonatatie) belangrijker dan de eigen (hoge) pH van cement gebonden producten. De pH statische proef is een geschikte methode voor de beoordeling van het materiaal in dat stadium. Als in die eindsituatie ongewenst uitlooggedrag geconstateerd wordt door de aanwezigheid van allerlei componenten, die in de gebruiksfase geen probleem op leveren, is het van belang op die situatie te anticiperen en daaruit eventueel beperkingen af te leiden voor het niveau waarop bijstoken/ bijmengen daadwerkelijk mogelijk is.

In het algemeen kan geconcludeerd worden dat op lange termijn oxy-anionen kritischer zullen blijken dan metalen, vooropgesteld dat het materiaal in zijn toepassing niet aan excessieve hoeveelheden opgeloste organische stof (DOC) wordt blootgesteld.

Biomassa van diverse herkomst

Voor een aantal biomassa stromen geldt dat de variatie in samenstelling groot is. Dit heeft zeker beperkingen voor de bedrijfszekerheid. Verder voorbewerking, die leidt tot een constantere input heeft positieve gevolgen voor bedrijfszekerheid en vliegaskwaliteit.

De concentratieniveaus in biomassa-as zijn in veel gevallen belangrijk hoger dan die van poederkoolvliegas. Door het in beperkte mate bijstoken of bijmengen wordt dit potentieel nadelig effect op de vliegaskwaliteit ingeperkt.

Door bijstoken van biomassa kan het aandeel van Cr-VI, dat tijdens de verbranding door oxidatie gevormd wordt door de grotere toegankelijkheid van zuurstof uit rookgas tot submicron Cr afkomstig uit biomassa verbranding, belangrijk toenemen. Dit neveneffect dient nader onderzocht. Een aantal aspecten van het onderzoek naar diverse biomassa stromen is relevant voor de co-firing van battle coal [1].

Aanbevelingen

- Er zijn metingen nodig van het uitlooggedrag van poederkoolvliegass verkregen door bijstoken van diverse biomassa stromen. Daarvoor is de pH statische test de meest geschikte om verschillen in chemisch gedrag zichtbaar te maken.
- Er dienen metingen te worden uitgevoerd naar de kwaliteit van het rookgas dat geëmitteerd wordt in geval van bijstoken van biomassa, waarbij het met name om de meer verontreinigde vormen gaat. Dit soort metingen dient bij voorkeur in full-scale installaties te worden uitgevoerd (vgl NOK programma van de jaren '80). Parallel zou ook de kwaliteit van rookgasontzwavelingsgips gecontroleerd dienen te worden.
- De fysische eigenschappen van vliegass dienen voor de verschillende verwerkingswijzen van biomassa te worden getoetst. Daarbij spelen asfijnheid (versmelting in geval van bijstoken?) en onverbrand (pyrolyse en vergassing) een belangrijke rol.
- In het bijzonder dient te worden nagegaan of de chromaat (Cr (VI)) uitloging van vliegass beïnvloed wordt door bijstoken van biomassa.
- Biomassa dient te worden gescreend op potentiële problemen van slagging en fouling. Dit geldt met name voor biomassa stromen met verhoogd zoutgehalte.
- Voorbewerking van diverse biomassa stromen tijdens of na de verkleining kan leiden tot een meers constante input, die de stabiliteit van de energieopwekking en de kwaliteit van de vliegass ten goede komt.
- Duurzaamheid van cementgebonden producten met vliegass bij biomassa bijstoken/bijmengen is niet volledig gegarandeerd. Daartoe zullen bij voldoende beschikbaarheid van voldoende representatieve bijstook of gemengde vliegassen duurzaamheidsproeven moeten worden uitgevoerd.

6. REFERENTIES

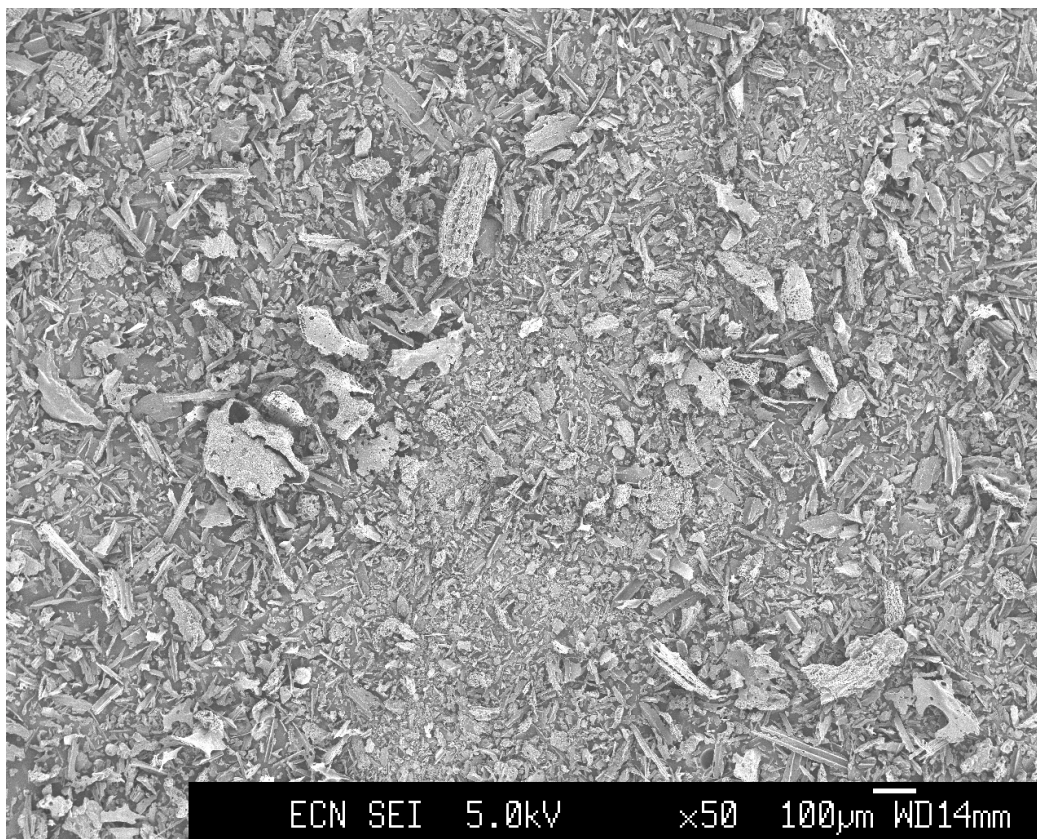
- [1] Korbee, R., R.N.J. Comans, S. Eenkhoorn, P.G.Th. Heere & J.H.A. Kiel: *Low quality coals and blending: lab-scale evaluation of ash behaviour and leaching properties*. Proceedings 5th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, 12-15 July, 1999.
- [2] Ligthart, F.A.T.M.; H.A. van der Sloot, D. Hoede, J.H.A. Kiel: *Biobrandstof van verontreinigde grond. Kwaliteit vliegash bij vergassing en meestoken in poedercentrales*. ECN-C--97-099.
- [3] Biomassa ECN diverse lopende onderzoeken, 1999.
- [4] EU project ENDASH (lopend, 1999 - 2000).
- [5] Lamers, F.J.M., A.J. Saraber, R.E. Hellewaard: *Poederkoolvliegassen (bijstoken) als vulstof in beton en/of als deel van het bindmiddel – Opstellen van een beoordelingsmethodiek*, Kema Milieu Technologie, 1997.
Beton en mortel met poederkoolvliegash verkregen door bijstoken. CUR rapport 99-1, CUR, Gouda, 1999.
- [6] Sloot H.A. van der, E.G. Weyers, D. Hoede, J. Wijkstra: *Physical and chemical characterization of pulverized-coal ash with respect to cement-based applications*, ECN-178, 1985.
- [7] Sloot, H.A. van der and E.G. Weijers: *Physikalische und chemische Kenndaten von 50 Kohlenstaubaschen mit Blick auf die Verwendung als Betonzusatzstoff*. VGB Kraftwerkstechnik 67, Heft 5, 1987, 527-534.
- [8] Fraaij A.L.A.: *Fly ash as a pozzolan in concrete*. Thesis TU Delft, 1990.
- [9] *Development of a leaching method for the determination of the environmental quality of concrete* (MAT1 CT93-0026) DGXII Standards, Measurement and Testing Programme.
- [10] Versluijs, C.W., I.H. Anthonissen and E.A. Valentijn: *Integrale evaluatie van deeloponderzoeken Mammoet '85*. Report 738504008. 1990.
- [11] Groot, G.J. de, H.A. van der Sloot and J. Wijkstra. 1987: *Leaching characteristics of hazardous elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio*. In: *Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes*, ASTM STP 1033, P.L. Côté and T.M. Gilliam, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp 170-183.
- [12] Fruchter, J.S., D. Rai, J.M. Zachara: *Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter*. Environmental Science & Technology. 24 (1990), 1173-1179.
- [13] Sloot, H.A. van der, G.J de Groot and J. Wijkstra. 1987. *Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials*. In: *Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes*, ASTM STP 1033, P.L. Côté and T.M. Gilliam, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp 125-149.

- [14] Schenk, E.P.; J. van Doorn, J.H.A. Kiel: *Biomass gasification research in fixed bed and fluidized bed reactors*. ECN-RX--97-011, 1997.
- [15] Drift, A. van der en A. Olsen: *Conversion of Biomass, prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems*. ECN- C - 99 – 090, 199
- [16] Sloot, H.A. van der, D. Hoede: *Long term leaching behaviour of cement mortars*, ECN-C--97-042, 1997.
- [17] Sloot, H.A. van der: *Comparison of the characteristic leaching behaviour of cements using standard (en 196-1) cement-mortar and an assessment of their long-term environmental behaviour in construction products during service life and recycling*. Cement and Concrete Research 30 (2000) 1-18.
- [18] Sloot, H.A. van der, D. Hoede, R.P.J.J.Rietra, R. Stenger, G. Spanka, E. Stoltenberg-Hansen: A. Lerat: *Environmental Criteria for Cement Products*. ECRICEM I (in preparation)
- [19] Biomassa samenstellingsgegevens, GKE, 2000.
- [20] *Technical work in support of the network Harmonization of Leaching/Extraction test*. SMT4-CT96-2066 (final report in preparation).
- [21] NEN-EN 450, *Vliegias voor beton. Definities, eisen en kwaliteitsbeheersing*.
- [22] CUR aanbeveling 70, *Poederkoolvliegias voor mortel en beton*, Cement 4, 1999.
- [23] Meij, R: *Tracking trace elements at a coal-fired powerplant equipped with a wet flue-gas desulphurization facility*. Kema Sci. & Tech. Reports, Vol7, No 5, 1989.
- [24] NEN 5950, VBT 1995.
- [25] NVN-EN 206, *Beton. Eigenschappen, vervaardiging, verwerking en keuringscriteria*.
- [26] NEN 3550, *Cement definities, eisen en keuringscriteria*.
- [27] NVN-ENV 197-1, *Cement, samenstelling, specificatie en conformiteitscriteria. Deel 1; gebruikelijke cementsoorten*.
- [28] *Bouwstoffenbesluit*. Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 1995, 567.
- [29] Sloot, H.A. van der, L. Heasman, Ph. Quevauviller, *Harmonization of leaching/extraction tests*, 1997, Elsevier.
- [30] IAWG (International Ash Working Group; A.J.Chandler, T.T.Eighmy, J.Hartlen, O.Hjelmar, D.S.Kosson, S.E.Sawell, H.A.van der Sloot, J.Vehlow). 1997. *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Studies in Environmental Science 67, Elsevier Science, Amsterdam, 974 pp.
- [31] Meima, J.A.: *Geochemical modelling and identification of leaching processes in MSWI bottom ash*. Thesis University of Utrecht, 1997.

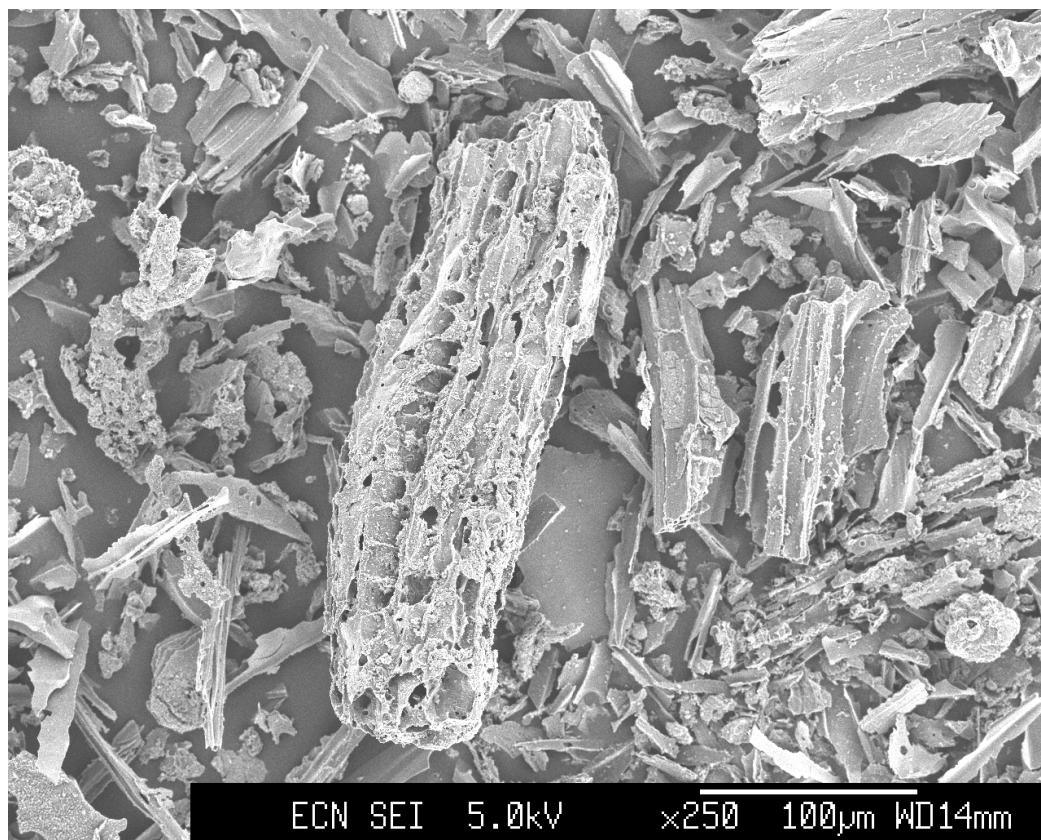
- [32] Sloot, H.A. van der, D. Hoede, D.J.F Cresswell and J.D Barton: *Leaching behaviour of synthetic aggregates* , Wascon 2000, May 2000.
- [33] Felmy, A.R., D.C. Girvin and E.A. Jenne: *MINTEQA2 computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*, EPA-600/3-84-032, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, (1984).
- [34] Nationaal Onderzoek Programma Kolen (NOK), *Eindrapport Emissies van kolengestookte elektriciteitscentrales*, KEMA 1980.
- [35] NEN 7345, Diffusieproef voor monolitische materialen, NNI, 1994.

7. BIJLAGE A SEM-FOTO'S VAN EEN BIOMASSA-AS

In deze bijlage zijn in de figuren a t/m f enkele SEM opnamen van biomassa-as uit pyrolyse gegeven.



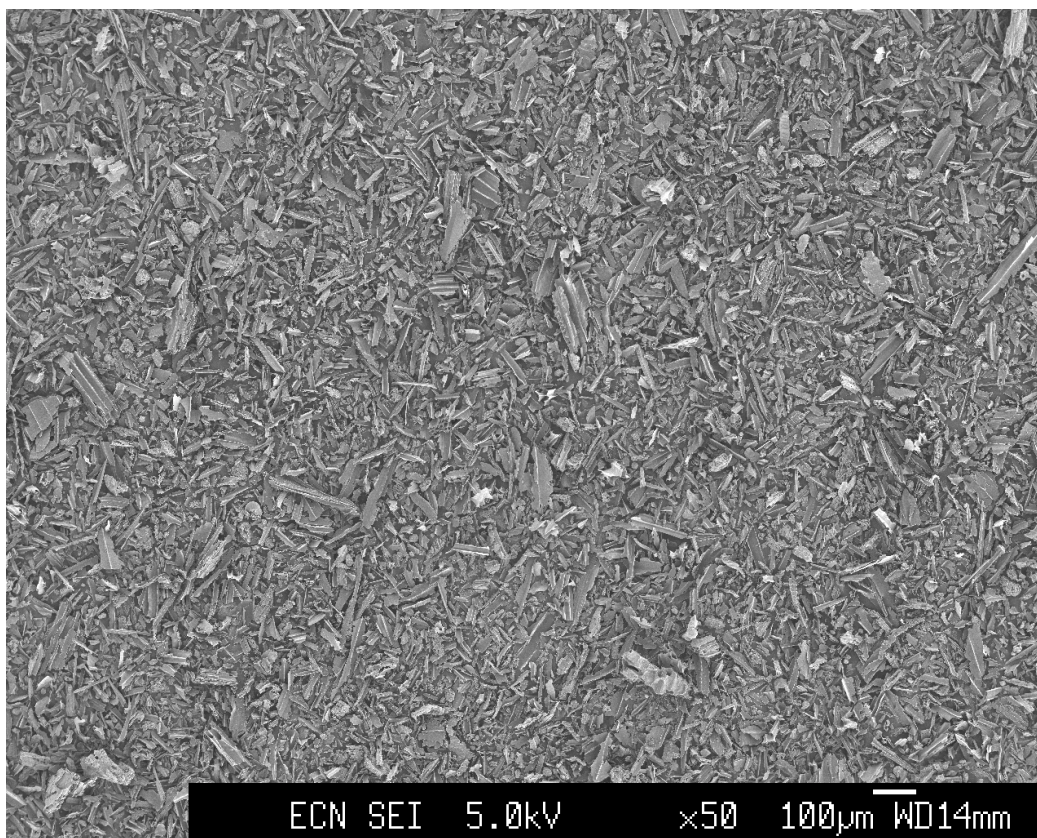
Figuur a. SEM opname van BIVKIN as (Biels)



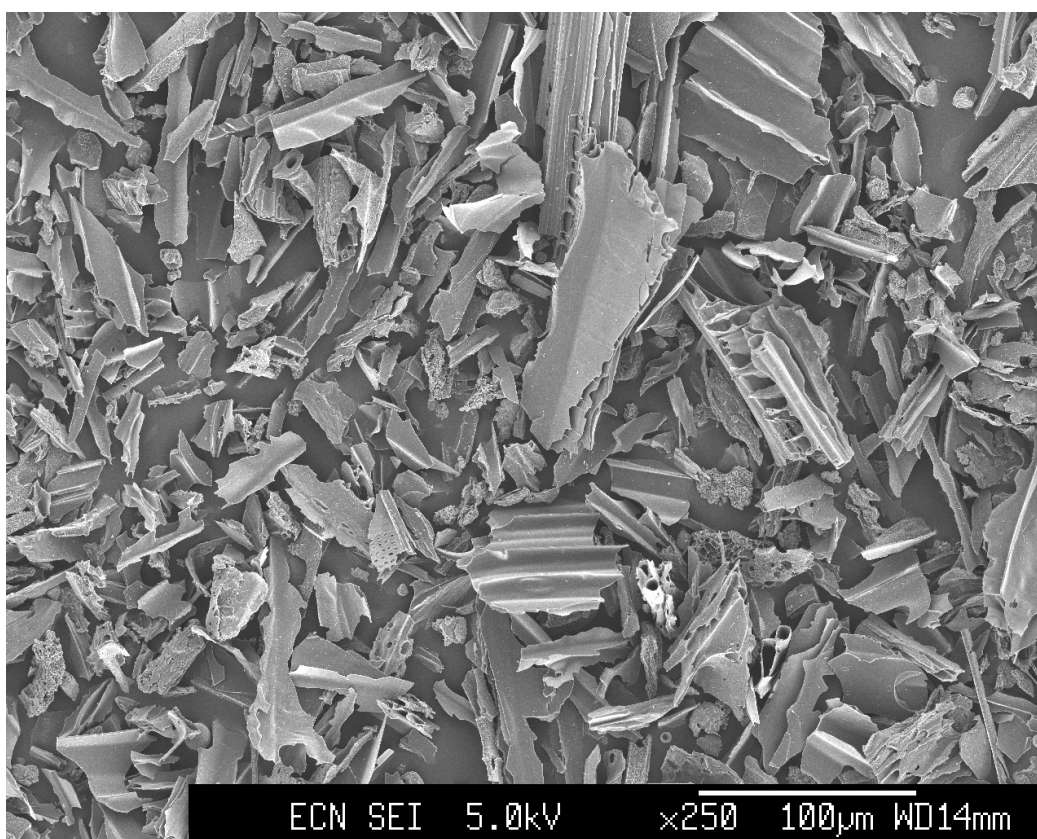
Figuur b. SEM opname van BIVKIN as (Biels)



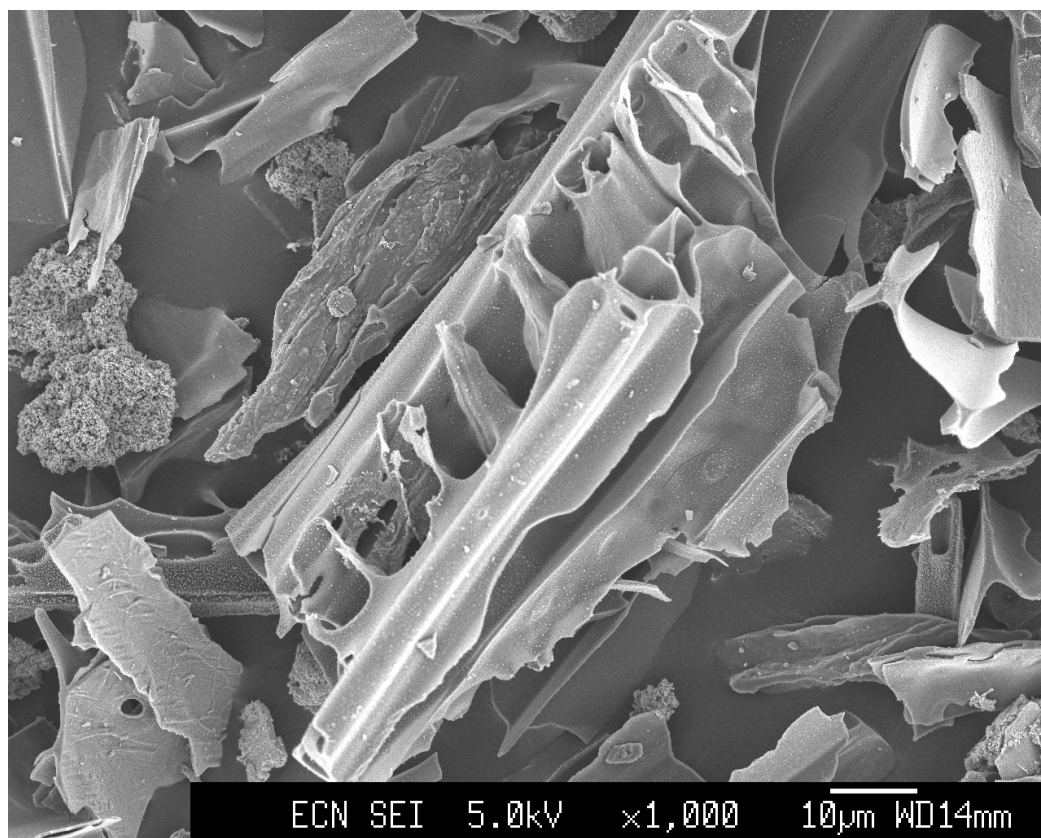
Figuur c. SEM opname van BIVKIN as (Biels)



Figuur d. SEM opname van BIVKIN as (Stookhout)



Figuur e. SEM opname van BIVKIN as (Stookhout)



Figuur f. SEM opname van BIVKIN as (Stookhout)

8. BIJLAGE B RESULTATEN PH-STATISCHE TESTEN

De uitloogkarakteristieken van 50 verschillende poederkoolvliegassen, verschillende biomassa-assen (meranti-as, wilgas en een mengsel van neutrale poederkoolas en wilgas) en verschillende cementen (met en zonder additieven) zijn beschreven en in generieke vorm gekarakteriseerd over een breed scala aan elementen en verbindingen. De uitloging gegeven in mg/kg is gemeten als functie van de pH. Een beschrijving van de verschillende materialen en de gehanteerde testmethoden staan weergegeven in tabel 19 paragraaf 2.3.

De verklarende legenda van de gebruikte materialen gegevens staat gegeven in de onderstaande gegevens tabel B1.

Tabel B1. Legenda gebruikte gegevens

□	50 pka
◆	Meranti as
▲	Neutrale vliegas/wilgas
×	Wilgas
✱	Portland Cement CEM I
●	Portland CEM II B
+	Portland CEM I 4
■	Special cement SPCEM I
■	Special cement SPCEM II
—	Pinatubo vliegas

Het uitlooggedrag is per materiaal en per element/verbinding weergegeven over een brede pH range ($3 < \text{pH} < 13$). Allereerst wordt de algemene uitloogkarakteristiek van het element/verbinding gegeven en aangegeven of het Bouwstoffenbesluit (BsB) voor deze component van toepassing is. Het uitlooggedrag van de verschillende matrices wordt vergeleken om overeenkomsten of afwijkend gedrag te bepalen. De gehanteerde methodiek staat beschreven in paragraaf 2.3.2.

Tenslotte wordt de uitloging vergeleken met de uitloognorm in het Bouwstoffenbesluit [27] voor een niet vormgegeven categorie 1 materiaal bij een toepassingshoogte van 0.7 m. De eis is in de grafieken aangegeven als gestippelde lijn.

Voor de inventarisatie van de resultaten is de systematiek van het periodiek systeem der elementen gevolgd. De systematiek staat geordend in tabel B2. De tabel bevat informatie over de elementen, geordend naar chemische groep en de paragraaf waar deze informatie beschreven staat.

Tabel B2.

Chemische groep	Groep*	Elementen
<i>Hoofdelementen</i>		
Alkalimetalen	I	Li, Na, K
Aardalkalimetalen	II	Be, Mg, Ca, Sr, Ba
Boor-Aluminium groep	III	B, Al, Tl
Koolstof-Silicium groep	IV	Si, Sn, Pb
Stikstof-Fosfor groep	V	N, P, As, Sb
Chalkogenen	VI	S, Se, Te
Halogenen	VII	F, Cl
<i>Overgangsmetalen</i>		
Titaniumgroep	IVa	Ti
Vanadiumgroep	Va	V
Chroomgroep	VIa	Cr, Mo, W
Mangaangroep	VIIa	Mn
Ijzergroep	VIIIa	Fe, Co, Ni
Kopergroep	Ib	Cu
Zinkgroep	IIb	Zn, Cd, Hg
Actiniden		U

* IUPAC-notatie

8.1 Alkalimetalen (Li, Na, K)

Lithium, Li

Algemeen uitlooggedrag

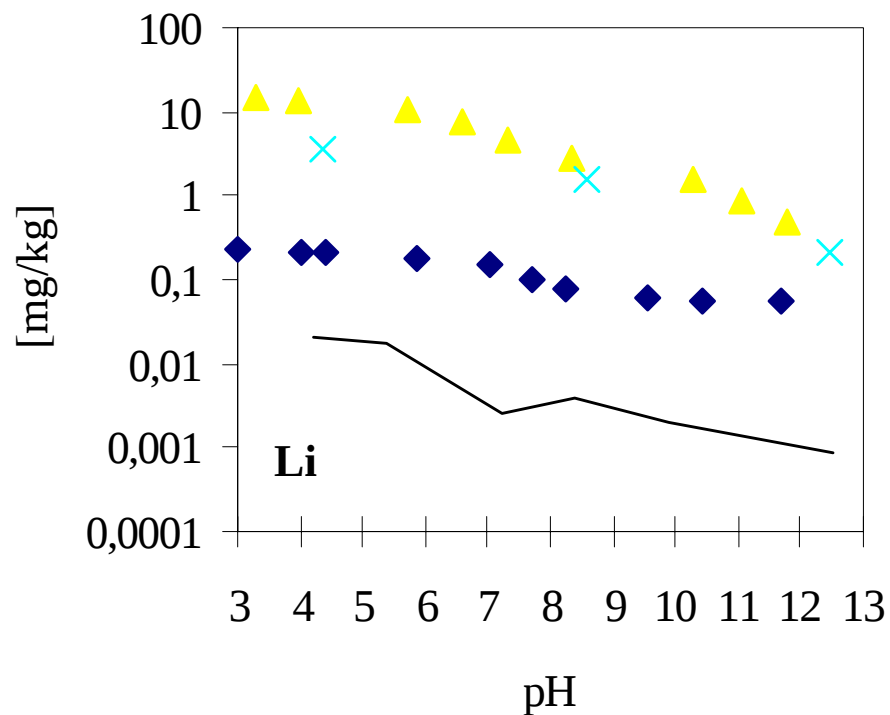
Het uitlooggedrag van Li is vergelijkbaar met het uitlooggedrag van Na en K. De uitloging neemt vanaf pH 9 beduidend af. De uitloging van deze zouten wordt bepaald door de beschikbare hoeveelheid (de hoeveelheid die in oplossing kan gaan).

Bouwstoffenbesluit

Lithium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Li is bepaald in enkele biomassa-assen (meranti as, neutrale vliegas/wilgas en wilgas) en enkele cementen.



Legenda: zie Tabel B1:

Natrium, Na

Algemeen uitlooggedrag

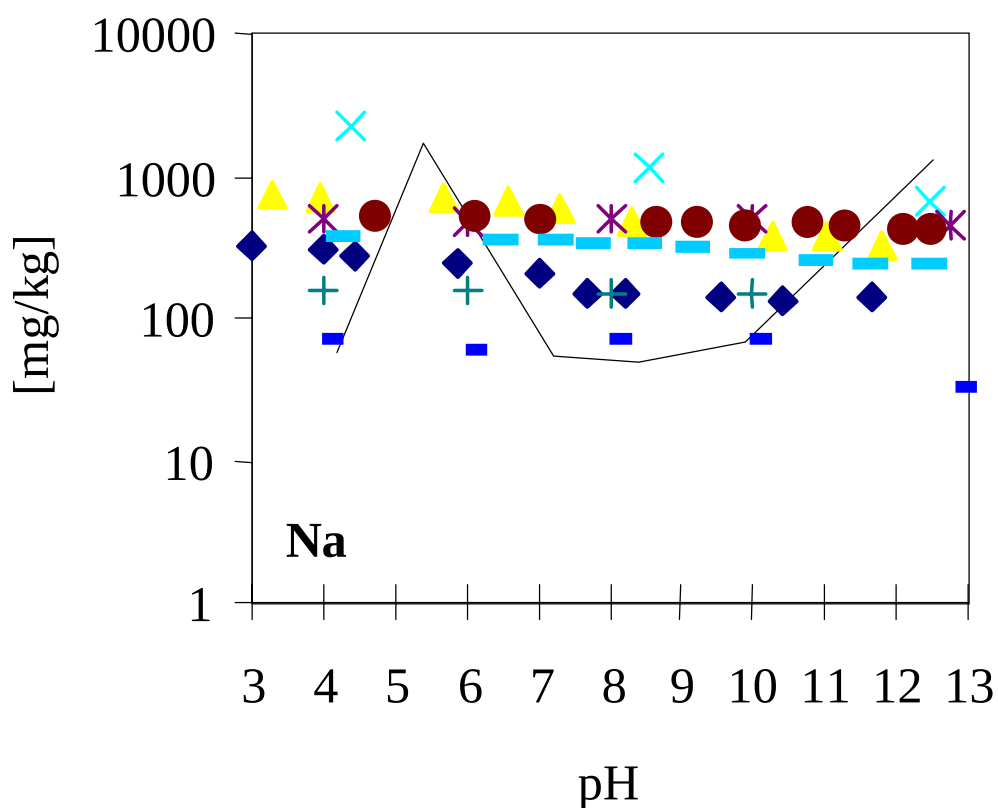
De uitloging van Na is niet pH-afhankelijk maar afhankelijk van de LS-waarde (verduunning), aangezien het voor uitloging beschikbare Na 100% opgelost is. Uitloogtesten worden uitgevoerd bij een vastgestelde en gecontroleerde vloeistof/vaste stof (LS) verhouding van $LS=10$ l/kg. De LS verhouding die optreedt in een cementmonster laag (orde grootte $LS=0.02$ l/kg). De schijnbare toename in uitloging van de pinatubo as bij hoge pH is het gevolg van een hoge NaOH-dosering door de pH-stat. Dit is een artefact van de methode.

Bouwstoffenbesluit

Natrium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Na is bepaald in alle matrices behalve in de reeks van de 50 verschillende poederkoolassen, Het verloop van de Na uitloging is hetzelfde in de biomassa-assen en de cementen.



Kalium, K

Algemeen uitlooggedrag

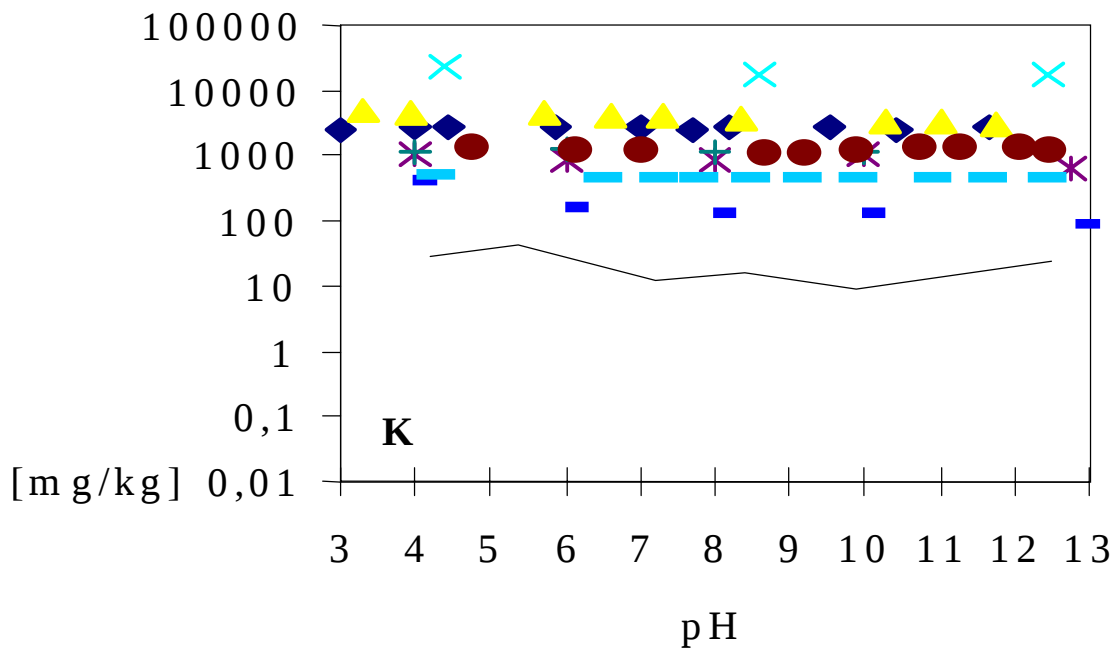
Het uitlooggedrag van K is vergelijkbaar met het uitlooggedrag van Na. De uitloging is niet pH-afhankelijk maar wel afhankelijk van de LS verhouding. De oplosbaarheid van K-zouten is groot. De uitloging van deze zouten wordt bepaald door de beschikbare hoeveelheid (de hoeveelheid die in oplossing kan gaan).

Bouwstoffenbesluit

Kalium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van K is evenals de uitloging van Na bepaald in alle matrices behalve in de reeks van de 50 verschillende poederkoolassen, Het verloop van de K uitloging is hetzelfde in de biomassa-assen en de cementen, de uitloging uit de wilgas is 1 factor hoger t.o.v. de ander matrices.



8.2 Aardalkalimetalen (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

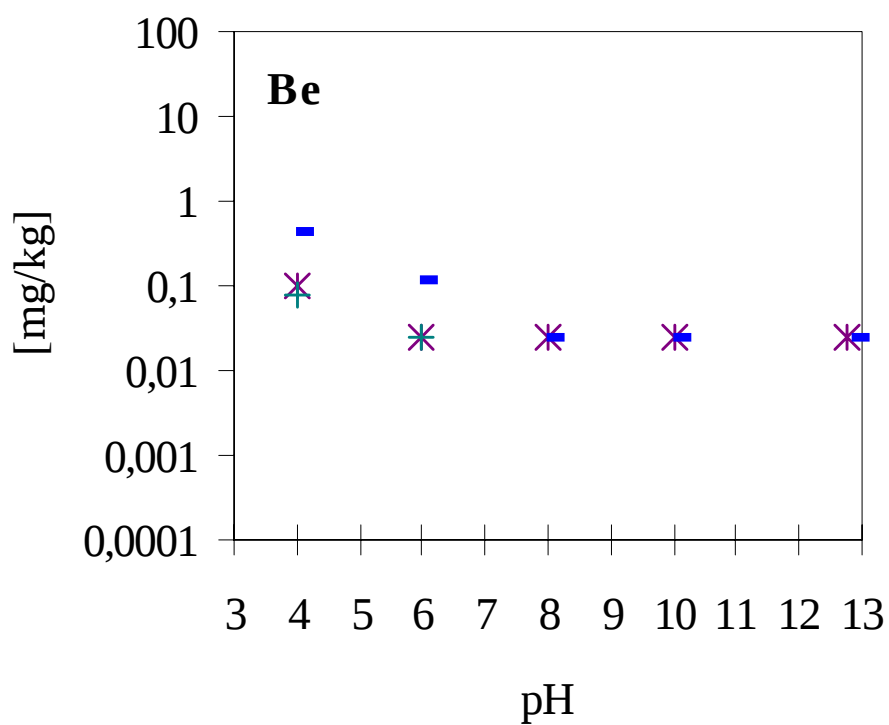
Beryllium, Be

Algemeen uitlooggedrag

Er is sprake van een licht verhoogde uitloging in het lage pH bereik in het gangbare pH gebied voor cement gebonden materialen is de uitloging erg laag.

Bouwstoffenbesluit

Beryllium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.



Magnesium, Mg

Algemeen uitlooggedrag

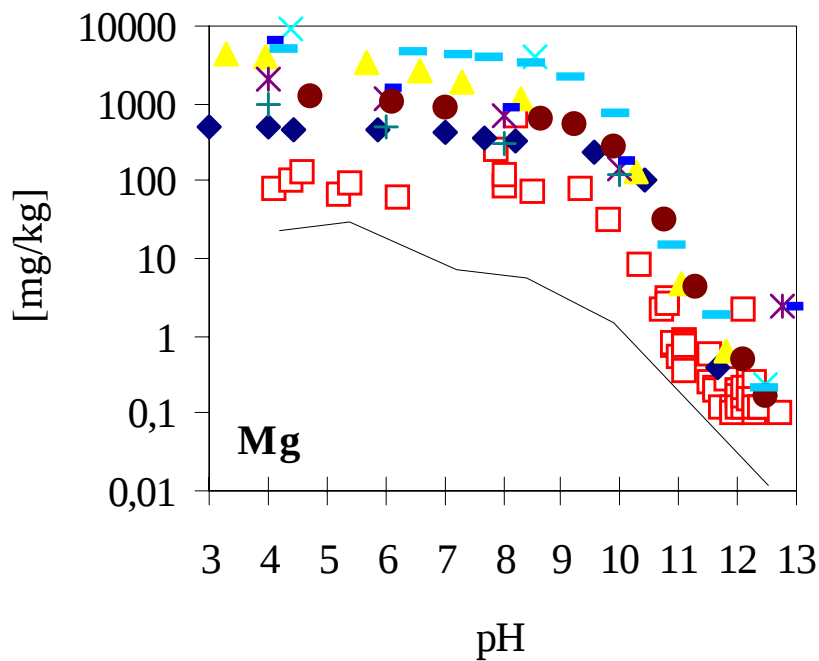
In het lage pH gebied nadert de uitloging van magnesium de hoeveelheid die beschikbaar is. De oplosbaarheid van Mg neemt sterk af van zuur naar alkalisch milieu. In het pH gebied rond pH 7 wordt de oplosbaarheid van magnesium bepaald door carbonaten. In het hoge pH gebied (pH $\approx$ 12) wordt de oplosbaarheid van magnesium gecontroleerd door bruciet ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Bouwstoffenbesluit

Magnesium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Uitlooggedrag

Het uitlooggedrag is in alle matrices gemeten behalve in twee cementen, in de onderzochte matrices verloopt de Mg uitloging volgens dezelfde principes, zoals beschreven.



Calcium, Ca

Algemeen uitlooggedrag

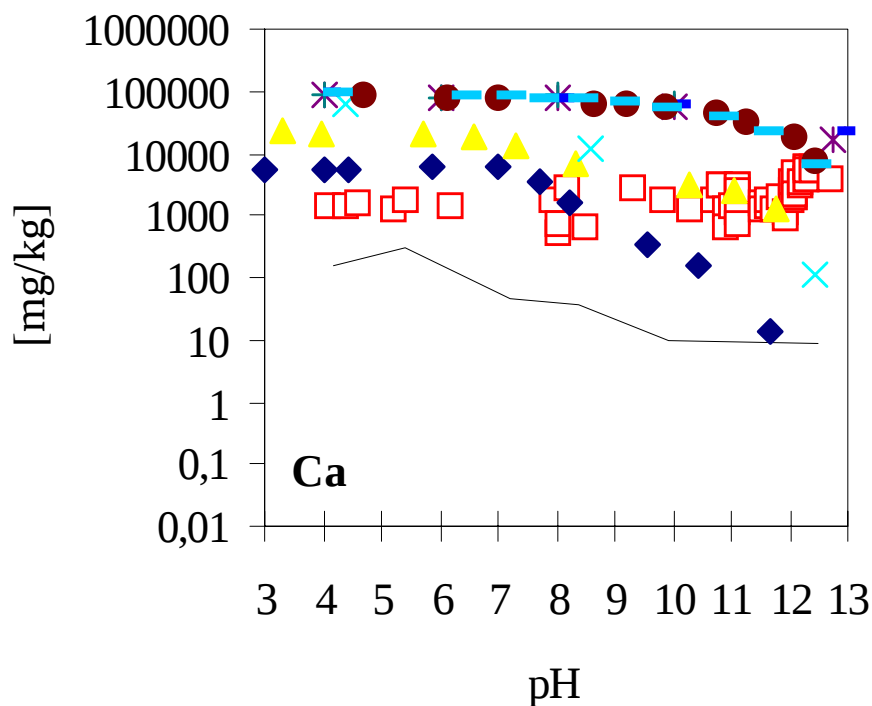
De uitloging van Ca neemt toe gaande vanaf een hoog alkalisch naar een zuur milieu. Het verloop van Ca vanaf pH 4 naar pH 10 wordt voor een belangrijk deel gecontroleerd door gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bij hogere pH wordt de oplosbaarheid gecontroleerd door portlandiet ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Bouwstoffenbesluit

Calcium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

Het uitlooggedrag van Ca is gelijkwaardig voor de cementen. De hogere Ca uitloging in de cementen is het gevolg van de aanwezigheid van CaO in de cementen, waardoor deze uitloging logischerwijs hoger zal liggen. De uitloging uit de meranti as en de wilgas neemt meer af in het hoge pH gebied t.o.v. de cementen en de gecombineerde as.



Strontium, Sr

Algemeen uitlooggedrag

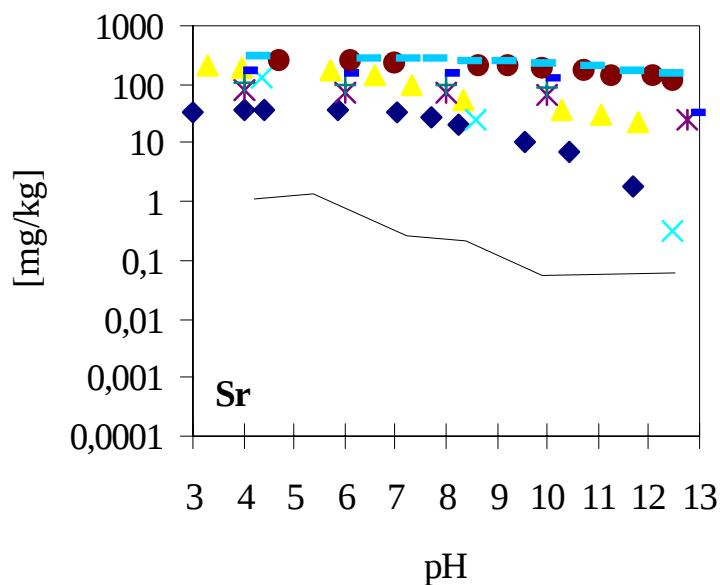
Strontium is een element dat matig oplosbaar is, de uitloging is afhankelijk van de LS-verhouding. Het uitlooggedrag van Strontium lijkt veel op het gedrag van Barium, waarbij zowel SrCO_3 als SrSO_4 van belang zijn. In bepaalde gevallen blijkt een solid-solution van BaSrSO_4 oplosbaarheids bepalend te zijn.

Bouwstoffenbesluit

Strontium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De Sr uitloging is hoger in de cementen vergeleken met de uitloging uit biomassa-assen. Echter het generieke verloop is hetzelfde. In het hoge pH gebied neemt de uitloging van Sr in de meranti as, wilgas sterker af dan de ander matrices.



Barium, Ba

Algemeen uitlooggedrag

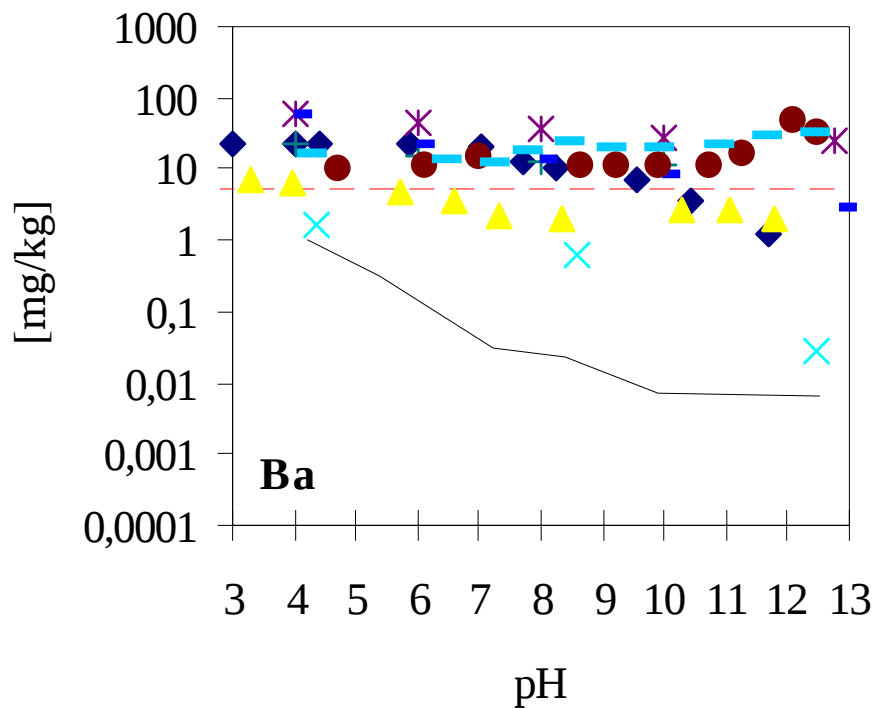
Barium is een zeer gevoelig redox element. Onder reducerende omstandigheden zal de Ba uitloging toenemen omdat sulfaat wordt omgezet in sulfide zodat de uitloging van Ba niet meer door BaSO_4 wordt gecontroleerd.

Bouwstoffenbesluit

Ba uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit (de stippellijn geeft de grenswaarde voor Cat.I weer).

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Ba is hoger in de cementmatrices in vergelijking met de biomassa-assen. De uitloging van Ba is voor de meeste onderzochte matrices in het hoge pH gebied hoger dan de toegestane uitloging voor een cat. 1 materiaal bij een toepassingshoogte van 0.7 m. De uitloging van de assen neemt af in het hoge pH gebied.



8.3 Boor-Aluminium groep (B, Al, Tl)

Boor, B

Algemeen uitlooggedrag

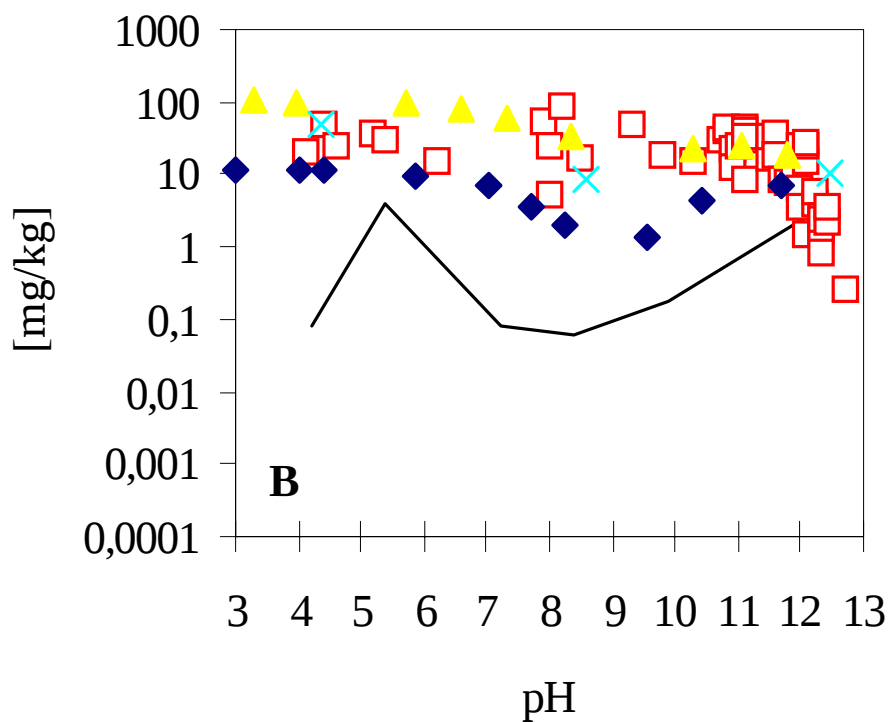
De uitloging van B lijkt een oxyanionisch patroon te volgen met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10.

Bouwstoffenbesluit

De uitloging van Boor is niet opgenomen in de normen zoals gegeven door het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De B uitloging is niet bepaald in de cementmatrices, in de assen verloopt de B uitloging volgens hetzelfde patroon.



Aluminium, Al

Algemeen uitlooggedrag

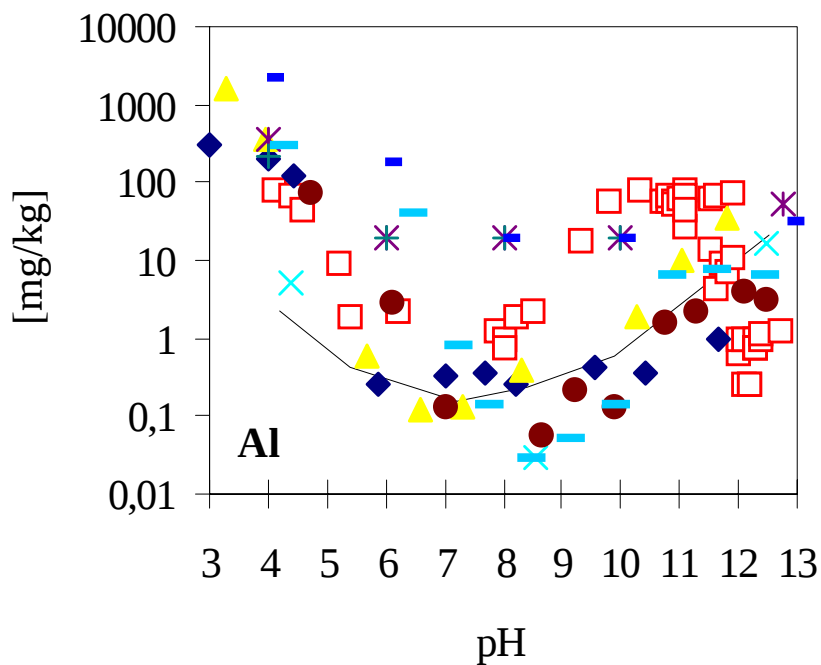
De uitloging van Al bezit een minimum rond pH 7-8 en neemt vervolgens toe naar zowel het zure als het alkalische gebied. Modellerings van de Al uitloging uit Pinatubo as vertoont het verloop van $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Bouwstoffenbesluit

Aluminium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging vanuit de onderzochte matrices volgt dezelfde trend, zoals beschreven. De uitloging vanuit de cementen is hoger in het neutrale pH gebied. Poederkool vertoont een karakteristieke afname bij hoge pH, die samenhangt met de vorming van cementhydraten (pozzolaan karakter van poederkoolas).



8.4 Koolstof-Silicium groep (Si, Sn, Pb)

Silicium, Si

Algemeen uitlooggedrag

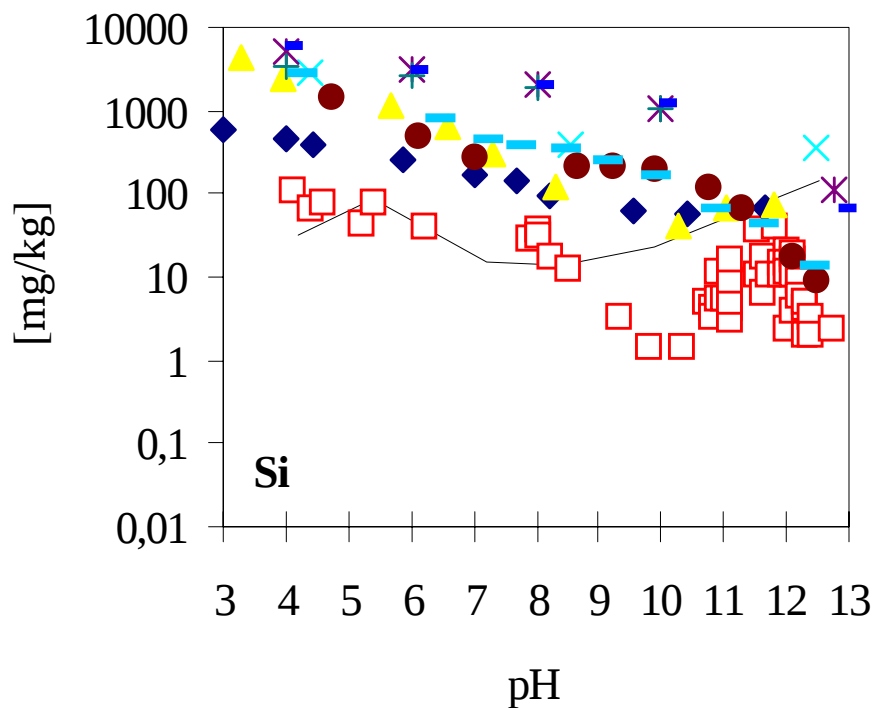
In poederkoolvliegias lysimeter experiment is de uitloging verklaard door oplosbaarheid van het Zeolietachtige mineraal Wairakiet ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Het is niet bekend of Wairakiet ook in vliegias gevormd wordt. Aluminiumsilicaten zijn evenwel vaker gesuggereerd als oplosbaarheids-controlerende fasen voor poederkoolvliegias [11, 30].

Bouwstoffenbesluit

Silicium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Si verloopt gelijk in beide matrix typen, waarbij de uitloging uit de cementen hoger ligt a.g.v. van SiO_2 toevoeging aan de cementen.



Tin, Sn

Algemeen uitlooggedrag

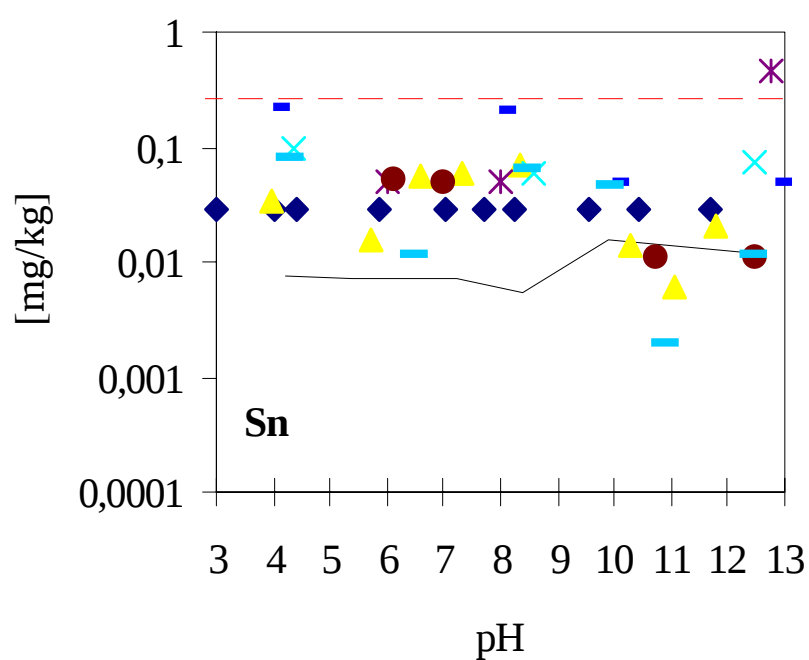
Uitloging vertoont geen of beperkte pH afhankelijkheid.

Bouwstoffenbesluit

Uitloging van Sn is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Sn geeft hetzelfde beeld in de onderzochte matrices en ligt beneden de uitloognorm van het Bouwstoffenbesluit (cat. 1 materiaal, H=0.7 m).



Lood, Pb

Algemeen uitlooggedrag

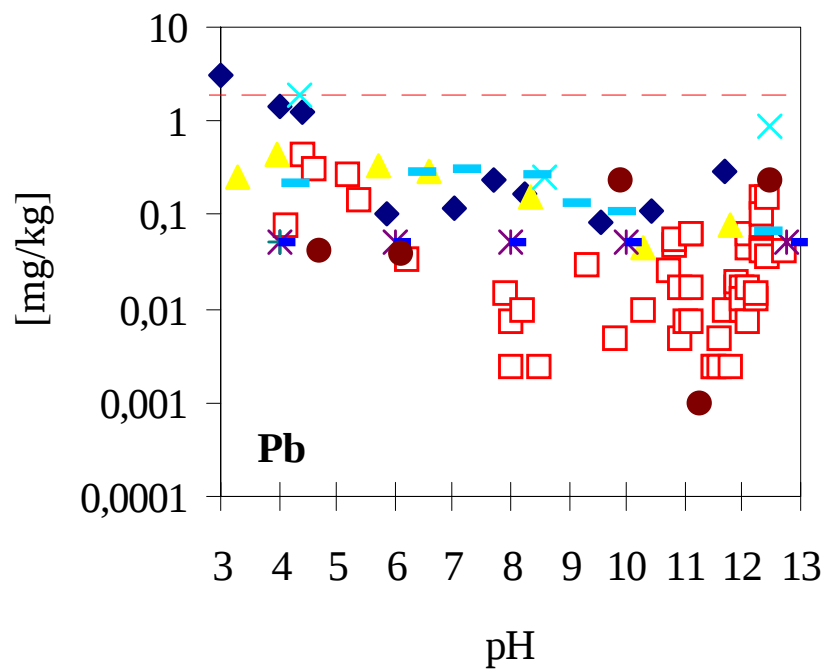
De uitloging van Pb is vrij laag. De uitloging wordt waarschijnlijk gecontroleerd door $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en Wulfeniet (PbMoO_4).

Bouwstoffenbesluit

Uitloging van Pb is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De Pb uitloging uit de cementen en biomassa-assen en poederkoolassen, is laag en wordt hoogstwaarschijnlijk door dezelfde mechanismen gecontroleerd. De uitloging van Pb is lager dan wordt gesteld voor een categorie 1 materiaal bij een toepassingshoogte van 0.7 m.



8.5 Stikstof-Fosforgroep (N, P, As, Sb)

Stikstof, N

Algemeen uitlooggedrag

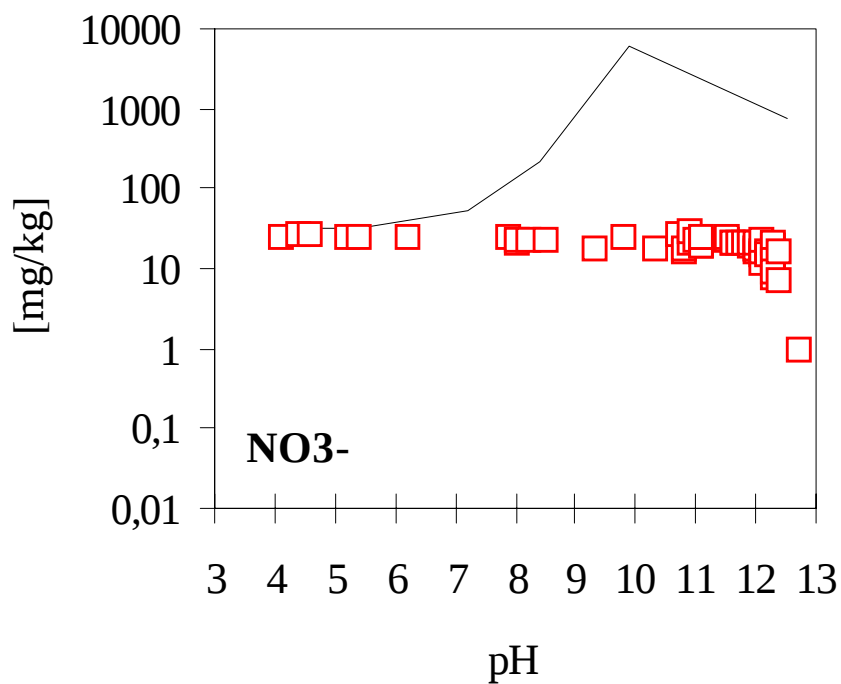
Stikstof is meestal aanwezig in de vorm van Nitraat. De uitloging wordt bepaald door de gehanteerde LS-verhouding.

Bouwstoffenbesluit

NO₃- uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van N (of NO₃⁻) is enkel gemeten aan de 50 verschillende poederkoolassen, Bepaling van de NO₃⁻ uitloging uit de ander matrices geeft een vollediger beeld betreffende het gedrag van NO₃⁻ uitloging



Fosfor, P

Algemeen uitlooggedrag

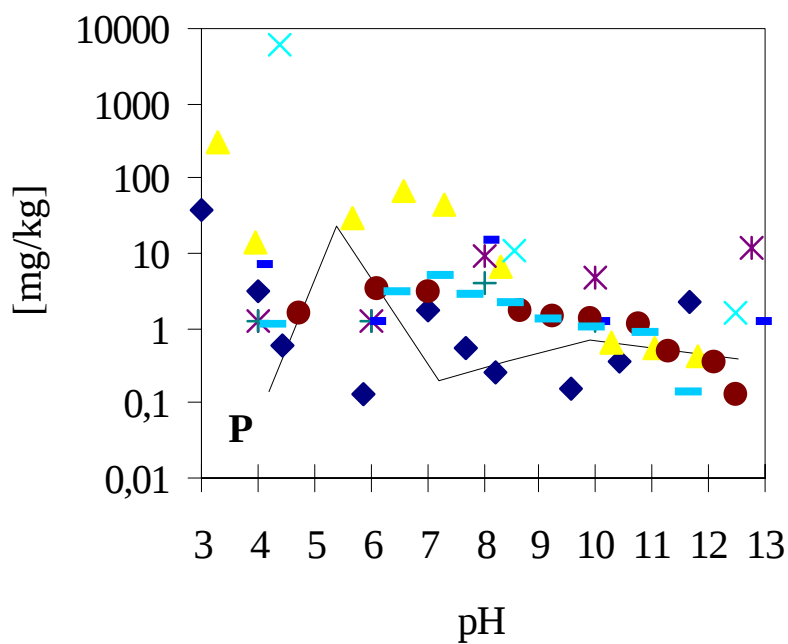
De uitloging van fosfor vertoont een maximum rond een pH = 7, dit betekent dat calciumfosfaat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) een oplosbaarheidcontroleerende fase kan zijn.

Bouwstoffenbesluit

De uitloging van PO_4^{3-} is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

Ook de P uitloging verloopt gelijkwaardig voor de onderzochte matrices. De uitloging neemt geleidelijk af gaande van lage naar hoge pH.



Arseen, As

Algemeen uitlooggedrag

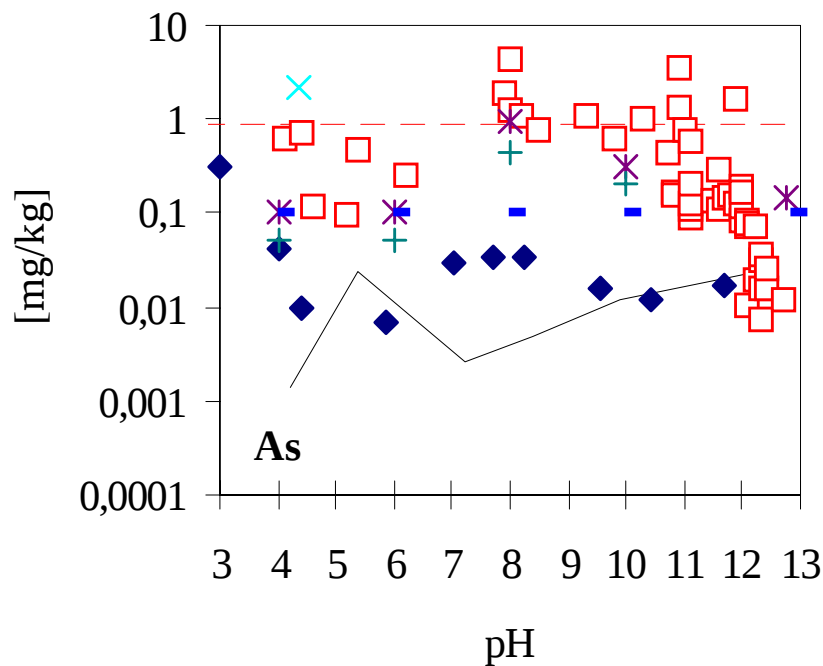
As is een mobiel oxyanion. In de pH-range boven pH 6 komt het voornamelijk voor in de vorm van arsenaat, AsO_4^{3-} . De uitloging van As vertoont een typisch oxyanionisch uitloogpatroon met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10.

Bouwstoffenbesluit

Uitloging van As is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van As verloopt gelijkwaardig voor de cementmatrices en de poederkoolassen, De uitloging uit de meranti-as, ligt op een lager niveau. Vergelijking met de norm gesteld in het BsB voor een cat. 1. mat bij een toepassingshoogte van 0.7 m toont aan dat alleen de gebruikte poederkoolassen, een hogere uitloging vertonen. Echter in het hoge pH gebied dat relevant is voor cement- en betontoepassing is de uitloging lager als gesteld in de BsB norm.



Antimoon, Sb

Algemeen uitlooggedrag

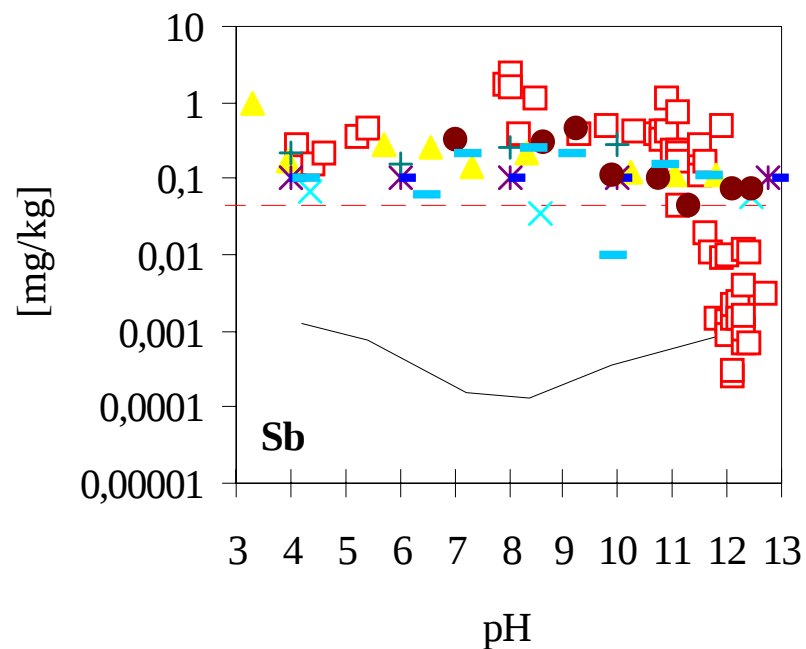
De uitloging van Sb verloopt typisch oxyanionisch met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10. In alle matrices volgt de Sb uitloging hetzelfde patroon.

Bouwstoffenbesluit

Sb is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

Vergelijking met de norm gesteld in het BsB voor een cat. 1. mat bij een toepassingshoogte van 0.7 m toont aan dat alle geteste matrices een hogere uitloging vertonen dan gesteld wordt (behalve de meranti-as, die is niet gemeten). In het hoge pH gebied neemt de Sb uitloging uit de poederkoolassen, sterk af (oxyanionisch gedrag), terwijl de Sb uitloging uit de cementen op hetzelfde niveau blijft.



8.6 Chalkogenen (S, Se, Te)

Zwavel, S

Algemeen uitlooggedrag

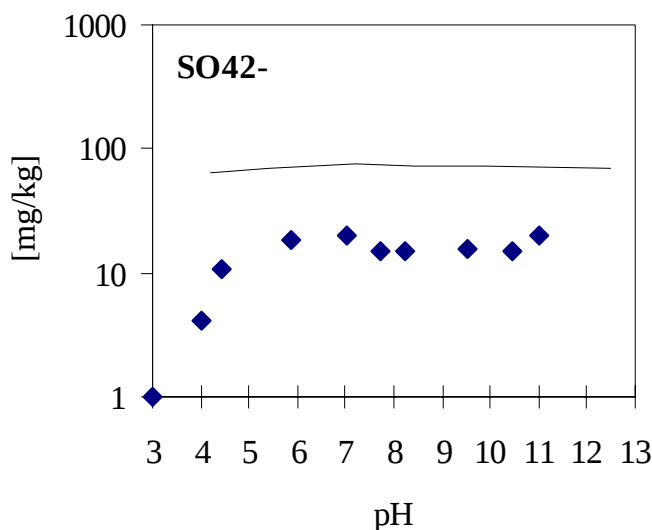
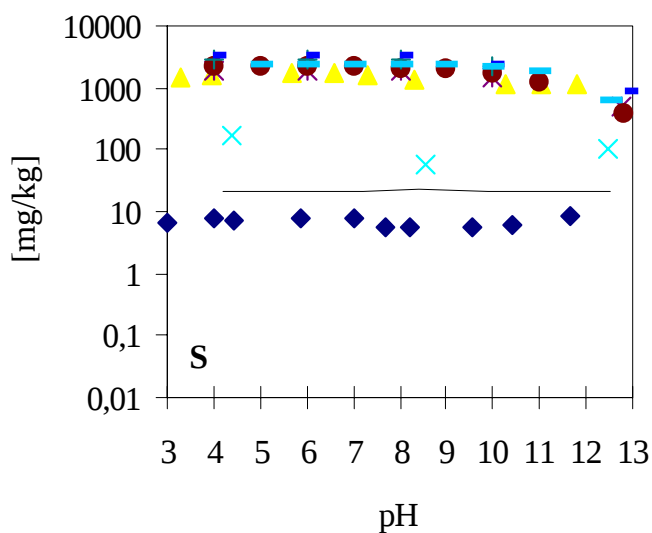
De uitloging van S vertoont een constant niveau hetgeen op pH onafhankelijke uitloging duidt. In de uitloogoplossingen is S aanwezig als sulfaat. De uitloging van sulfaat gecontroleerd door gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bij hoge pH kan ettringiet ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$) een uitloging controlerende fase worden.

Bouwstoffenbesluit

De uitloging van SO_4^{2-} is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van S is pH onafhankelijk, waarbij de uitloging van S uit de meranti-as, en wilgas 1 – 2 factoren lager is vergeleken met de uitloging uit de gecombineerde vliegas/wilgas en de cementen. De uitloging is bepaald als S, slechts van de meranti as is direct de SO_4^{2-} uitloging gemeten.



Seleen, Se

Algemeen uitlooggedrag

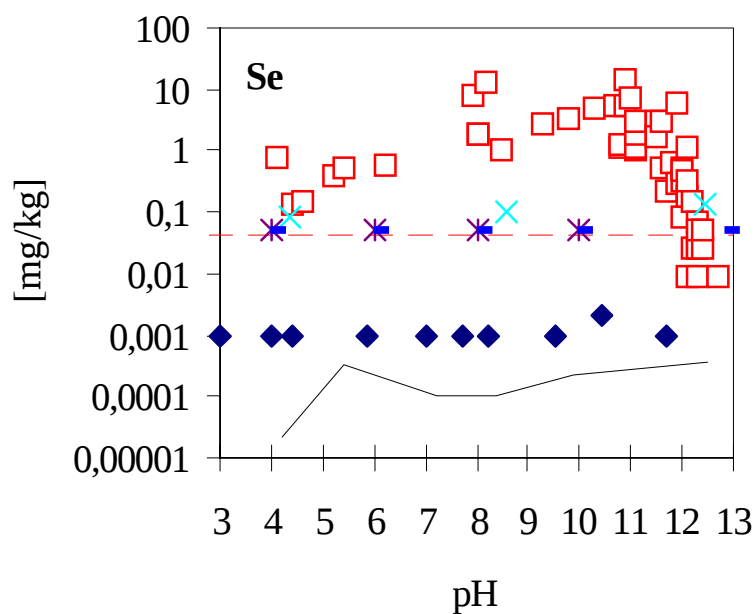
De uitloging van Sb uit de poederkoolvliegassen verloopt typisch oxyanionisch met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10.

Bouwstoffenbesluit

Se uitloging is opgenomen in the Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De Se uitloging uit de poederkoolassen, ligt hoger dan de uitloging uit de ander matrices en ruim hoger (tot factor 3) dan de gestelde BsB norm. De Se uitloging uit de cementen en de wilgas is ligt hoger t.o.v. de gestelde norm. De Se uitloging uit de meranti as ligt ruim beneden de gestelde norm ligt (factor 2).

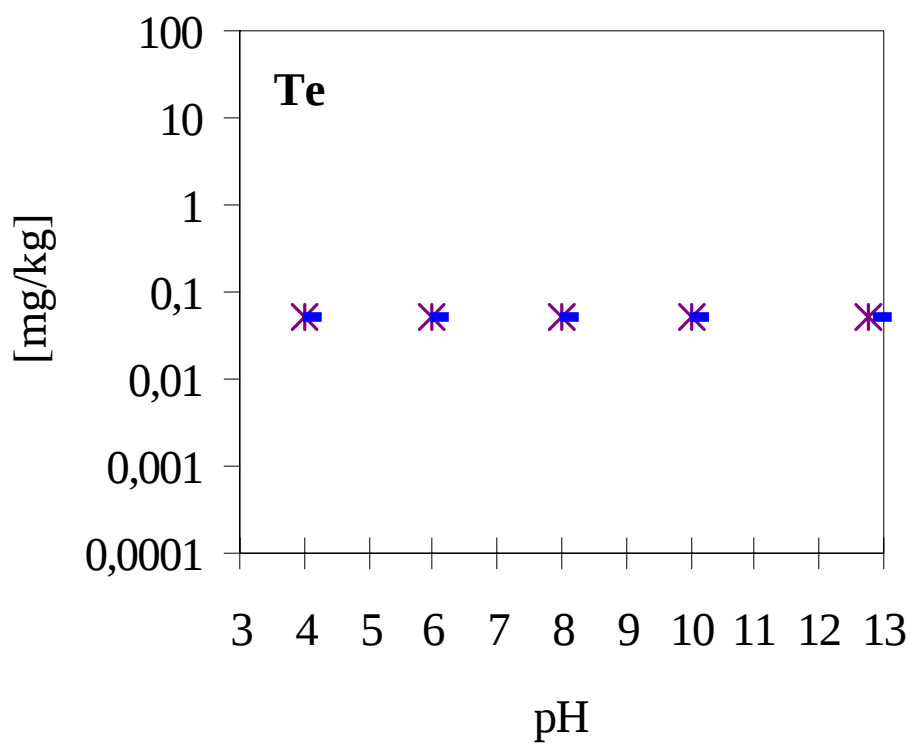


Telluur, Te

Algemeen uitlooggedrag

Bouwstoffenbesluit

Te is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit. Te is giftig en derhalve interessant vanuit arbotechnisch opzicht.



8.7 Halogenen (F, Cl)

Fluoride, F⁻

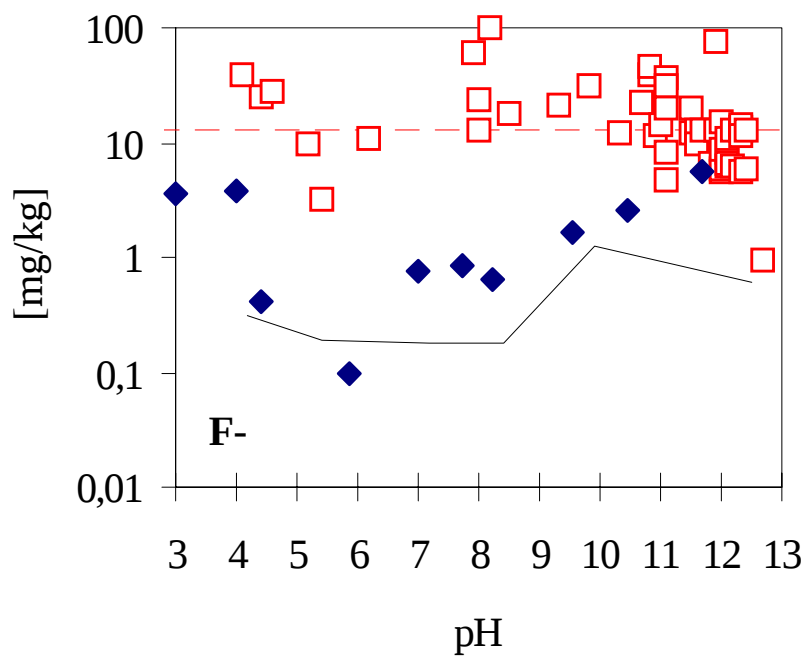
Algemeen uitlooggedrag

Bouwstoffenbesluit

Fluoride uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van F is hoger voor de poederkoolassen, i.t.t. de uitloging uit de meranti-as. Vergeleken met de gestelde norm is de F uitloging uit de poederkoolassen, kritisch. De F uitloging is echter maar in deze twee matrices bepaald en het verdient de aanbeveling de F uitloging eveneens in de ander of soortgelijke matrices te bestuderen.



Chloride, Cl^-

Algemeen uitlooggedrag

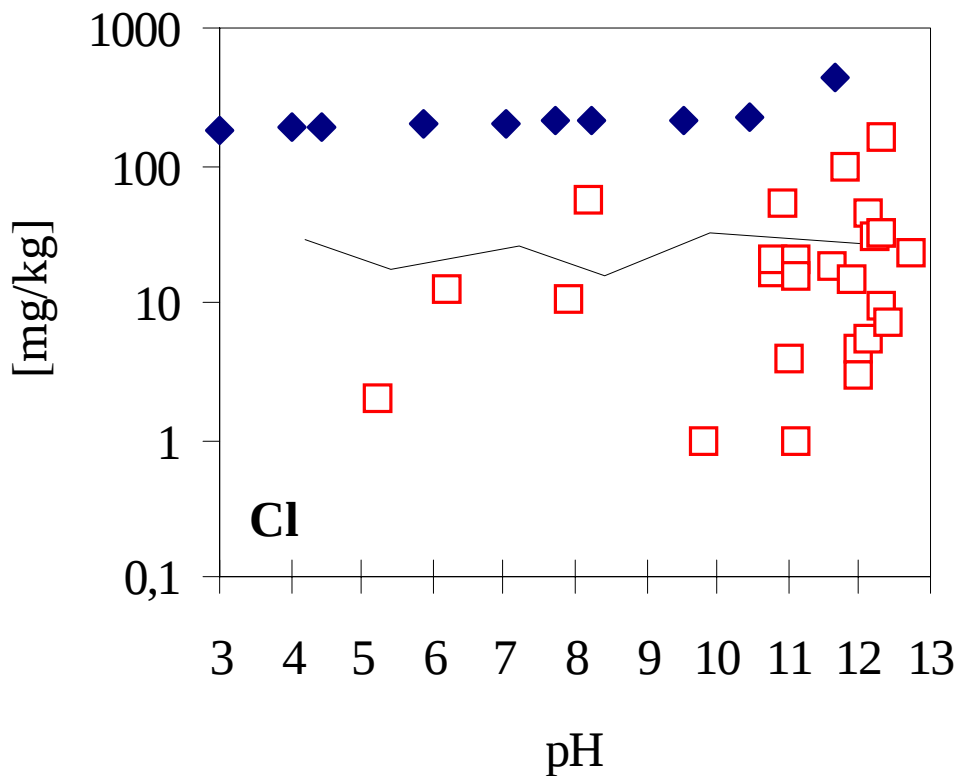
De uitloging van Cl^- is evenals de uitloging van de andere zouten (Li, Na, K, etc.) pH onafhankelijk hetgeen waarneembaar is uit het constante verloop van de uitloging als functie van de aangelegde pH.

Bouwstoffenbesluit

Cl uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De Cl uitloging uit de meranti-as, is hoger i.t.t. de uitloging uit de poederkoolassen, De Cl uitloging uit de cementen, wilgas en gecombineerde as is niet gemeten. De Cl uitloging is van belang voor de mobiliteit van Cd omdat Cd zeer oplosbare complexen met Cd vormt. Bepaling van de Cl uitloging uit de ander matrices zal een vollediger beeld geven omtrent het uitlooggedrag van deze component, i.h.b. in combinatie met Cd uitloging.



8.8 Titaniumgroep (Ti)

Titanium, Ti

Algemeen uitlooggedrag

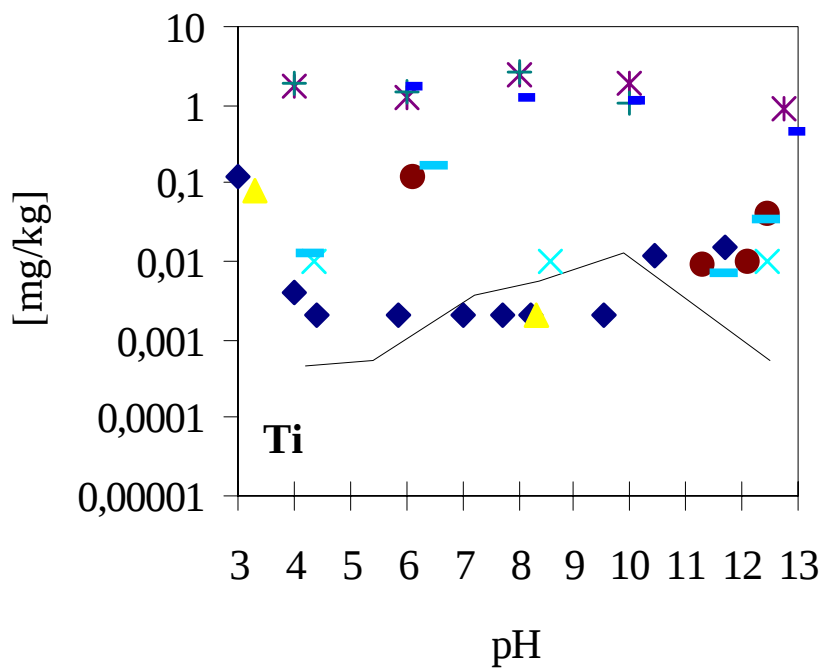
???

Bouwstoffenbesluit

Titanium is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De Ti uitloging in de cementen is hoger (behalve in cement 3825-96) vergeleken met de biomassa-assen. Het verschil in uitloging is ca. 3 orden groot.



8.9 Vanadiumgroep (V)

Vanadium, V

Algemeen uitlooggedrag

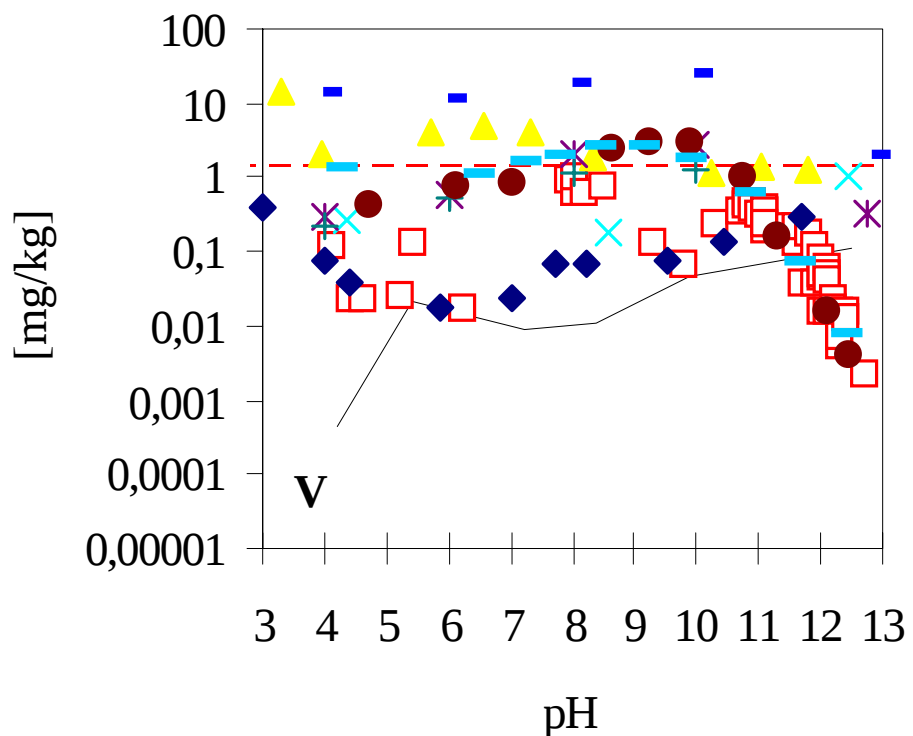
Vanadium gedraagt zich als een oxyanion, zoals As, Se en Sb. In de pH-range boven pH 6 komt het voornamelijk voor in de vorm van vanadaat, VO_4^{3-} . De uitloging van As vertoont een typisch oxyanionisch uitloogpatroon met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10.

Bouwstoffenbesluit

Vanadium uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

Voor de uitloging van V uit de cementen en assen geldt dat een oxyanionisch uitloogpatroon wordt gevolgd. De uitloging uit cement SPCEM ligt globaal een orde hoger t.o.v. de ander matrices. In deze cement is afval verwerkt wat de oorzaak kan zijn voor de hogere uitloging. Vergeleken met de regelgeving is de uitloging uit SPCEM kritisch. In het hoge pH gebied (relevant voor cement- en betontoepassing) neemt de V uit de andere matrices sterk af en lijkt toetsing aan het BsB niet meer kritisch te zijn.



8.10 Chroomgroep (Cr, W, Mo)

Chroom, Cr

Algemeen uitlooggedrag

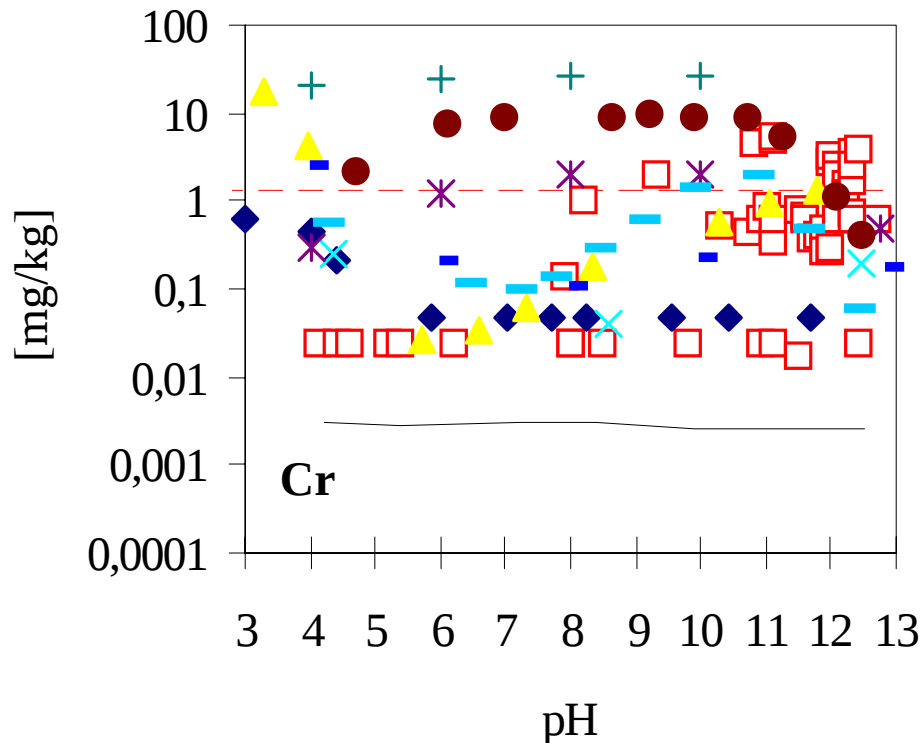
Cr is een redoxgevoelig element. Cr komt voor als Cr^{3+} -species en als Cr^{6+} -species in de vorm van chromaat, CrO_4^{2-} . De geoxydeerde species (Cr^{6+}) is veel mobieler dan de gereduceerde species (Cr^{3+}).

Bouwstoffenbesluit

Cr uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging tussen de diverse matrices varieert ca. 3 orden van grootte. Voor de Cr speciatie van groot belang of Cr als Chroom (niet of weinig mobiel) of als Chromaat (zeer mobiel) aanwezig is. Generiek kan worden opgemerkt dat de uitloging uit de biomassa-assen lager ligt dan de cementen. De uitloging van de Portland cementen CEM I en CEM IIB verloopt gelijkwaardig en is waarschijnlijk gecontroleerd door BaCrO_4 . De uitloging uit cement SPCEM wordt waarschijnlijk gecontroleerd door PbCrO_4 . De uitloging uit de andere 3 cementen verloopt hiertussen (gecontroleerd door $\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$). T.o.v. het BsB is de uitloging van Cr uit de cementen (behalve cement SPCEM) en sommige poederkoolassen, kritisch. De uitloging van de ander assen is duidelijk lager dan de gestelde eis.



Molybdeen, Mo

Algemeen uitlooggedrag

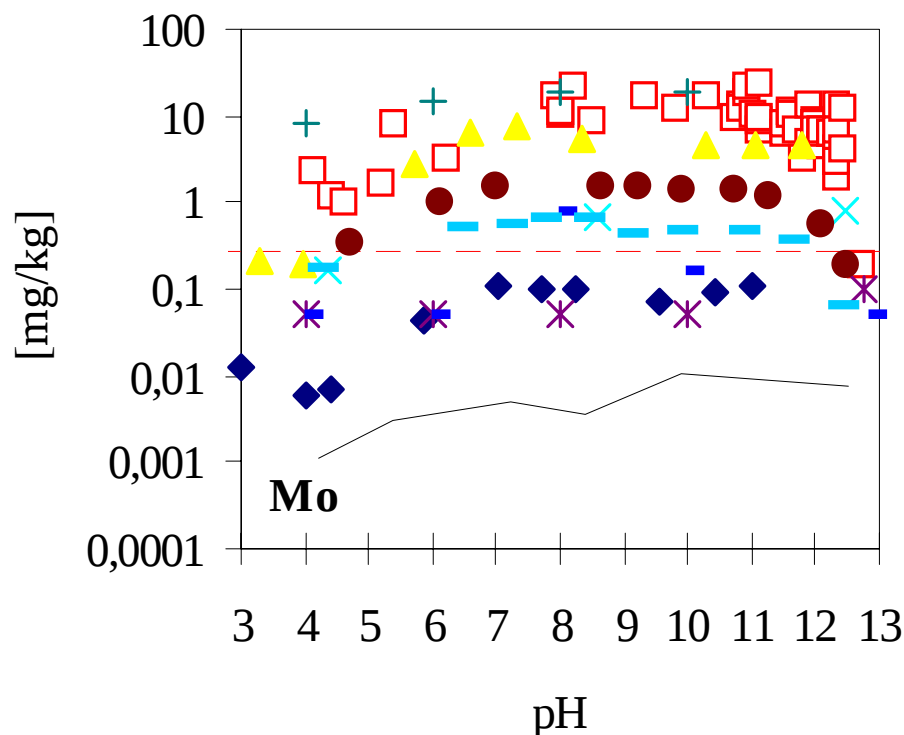
De uitloging van Mo vertoont een typisch oxyanionisch uitloogpatroon met maximale mobiliteit tussen pH 7 en 10. De oplosbaarheid van Mo bij lage pH is te verklaren door sorptie aan matrixmaterialen. In het gebied hoger dan pH 7 is de oplosbaarheid vrijwel geheel toe te schrijven aan calciummolybdaat fasen (CaMoO_4). Van calciummolybdaat wordt gesuggereerd dat het de oplosbaarheid van Mo in kalkrijk water bepaald [11,30].

Bouwstoffenbesluit

Mo uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De variatie in Mo uitloging tussen de verschillende matrices is groot (2-3 orden). Het gevolgde verloop van de uitloging is echter gelijksoortig en typisch oxyanionisch. De uitloging uit de poederkoolassen, is hoog evenals de uitloging uit de cement 4027-96 en de gecombineerde vlieg-as/wilgas. De Mo uitloging uit de nader cementen en assen is lager, de meranti as vertoont over de gehele pH range de laagste uitloging. Vergeleken met de gestelde eisen in het BsB liggen de waarden voor alle matrices, behalve de meranti as en cement 3153-96, hoger dan de eis voorschrijft ook in het van toepassing zijnde pH gebied.



Wolfraam, W

Algemeen uitlooggedrag

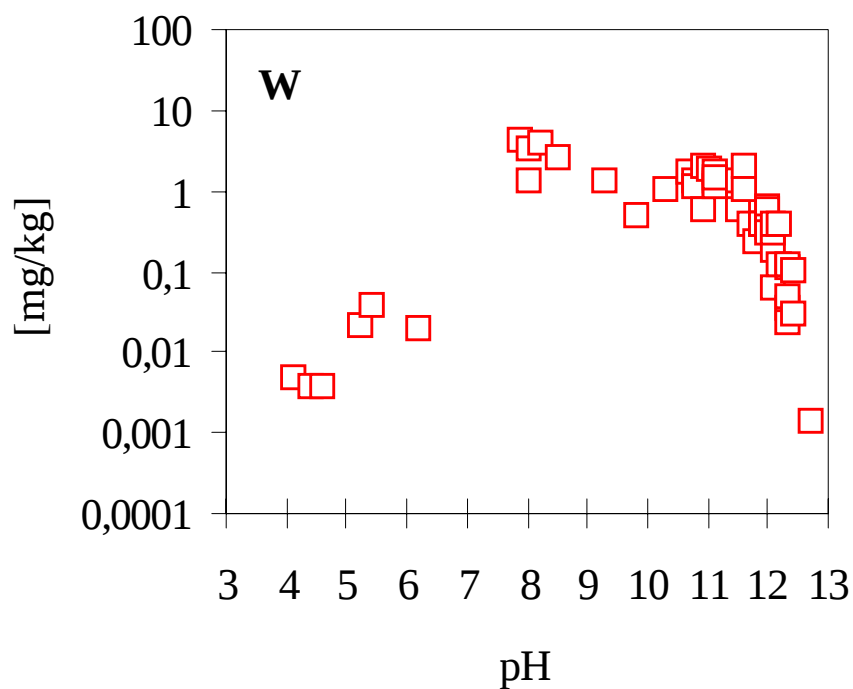
Wolfraam gedraagt zich als een oxyanion, vergelijkbaar met As, Se, Sb en V. In de wolframaat vorm (WO_4^{2-}). Wolframaat is maximaal oplosbaar tussen een pH van 7 en 10.

Bouwstoffenbesluit

Wolfraam is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

Enkel in de poederkoolassen, is de uitloging van W bepaald. Indien de uitloging van W relevant is kan bepaling van het uitlooggedrag in andere matrices zinvol zijn en meer inzicht geven.



8.11 Mangaangroep (Mn)

Mangaan, Mn

Algemeen uitlooggedrag

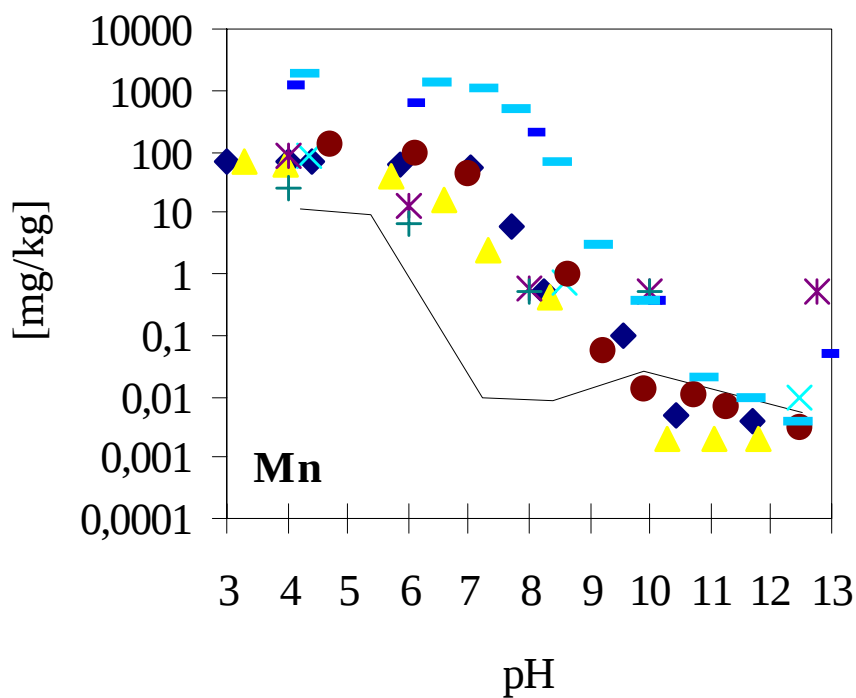
De uitloging van Mn vertoont een minimum tussen pH 8.5 en 10.5. De uitloging van Mn neemt sterk toe indien de pH wordt verlaagd. In het sterk alkalische gebied lijkt de uitloging eveneens toe te nemen. De uitloging van Mn lijkt te worden gecontroleerd door Rhodoniet ($\text{Mn(II),Fe(II),Mg,CaSiO}_3$), Rhodochrosiet (MnCO_3) of Pyrochroït (Mn(OH)_2).

Bouwstoffenbesluit

Mn uitloging is niet opgenomen in het bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Mn volgt hetzelfde patroon in alle gegeven matrices. De cement 3153-96 vertoont in het hoge pH gebied (vanaf pH 10) een uitloging die 2 orden hoger ligt t.o.v. de andere matrices.



8.12 IJzergroep (Fe, Co, Ni)

IJzer, Fe

Algemeen uitlooggedrag

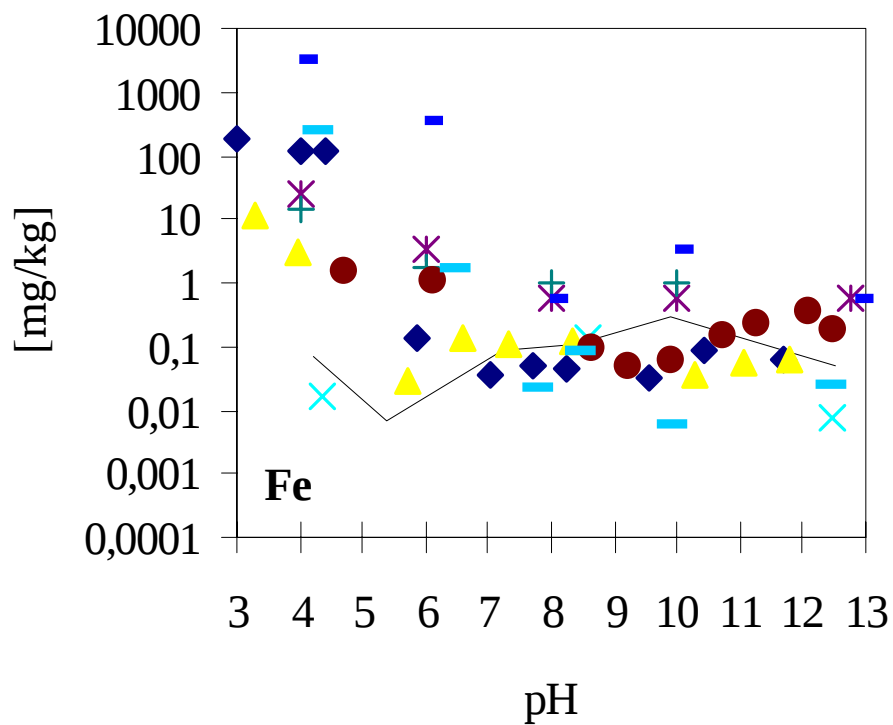
De oplosbaarheid van Fe wordt gecontroleerd door Ferrihydriet ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Generiek bezit Fe een uitloogminimum rond pH 6 waarbij de uitloging toeneemt gaan de naar hoger en lager pH.

Bouwstoffenbesluit

Fe uitloging is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag.

Het uitloogpatroon van Fe is gelijkwaardig voor de gepresenteerde matrices. De uitloging uit de cementen is ligt hoger.



Cobalt, Co

Algemeen uitlooggedrag

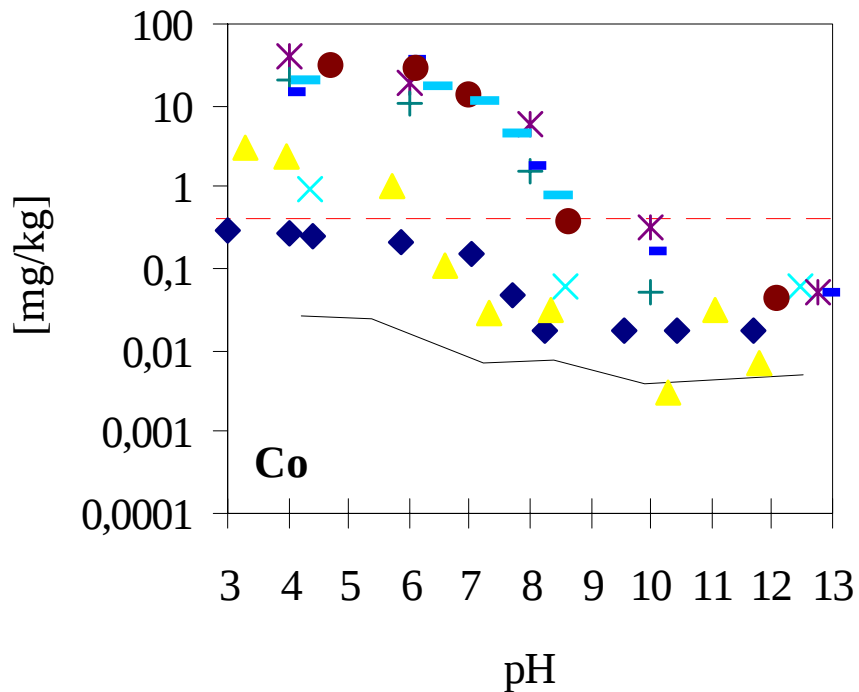
De Co uitloging is minimaal rond pH 10. Zowel naar het zure als het alkalische gebied neemt de uitloging sterk toe. De oplosbaarheid van Co wordt waarschijnlijk gecontroleerd door CoO_4^{2-} fasen.

Bouwstoffenbesluit

Co uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Co uit de cementmatrices is hoger in het zure pH gebied tot aan pH 10 vergeleken met de onderzochte assen. Vanaf pH 10 is uitloogniveau vrijwel gelijk. Vergelijking met de gestelde uitloognorm is de Co uitloging in het pH gebied > 9 lager dan deze norm eist.



8.13 Kopergroep (Cu)

Koper, Cu

Algemeen uitlooggedrag

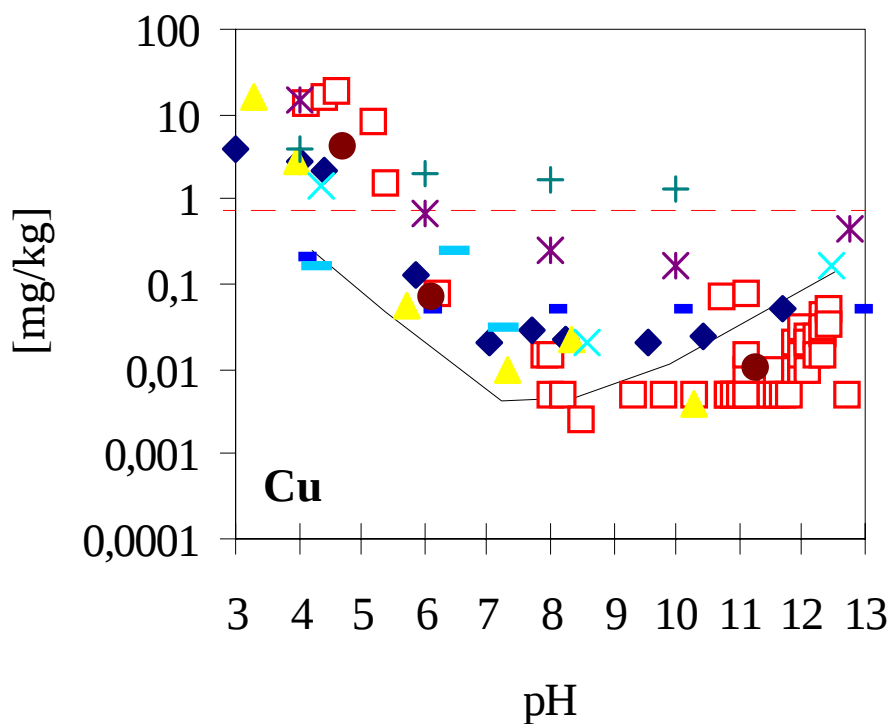
???

Bouwstoffenbesluit

De Cu uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit..

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Cu is gekoppeld aan aanwezigheid van opgeloste organische stof (DOC). De Cu uitloging uit de cementen 4027-96 en 3153-96 is ca. een factor 2 hoger t.o.v. de ander matrices, mobilisatie door DOC complexatie speelt hierbij mogelijk een rol. Indien de uitbrand van de assen niet hoog genoeg is, is meer DOC aanwezig waardoor de Cu mobiliteit hoger ligt en kritisch kan worden m.b.t. de gestelde uitloogeis. In het pH gebied $\text{pH} > 10$ bevindt de uitloging zich beneden de gestelde norm.



8.14 Zinkgroep (Zn, Cd, Hg)

Zink, Zn

Algemeen uitlooggedrag

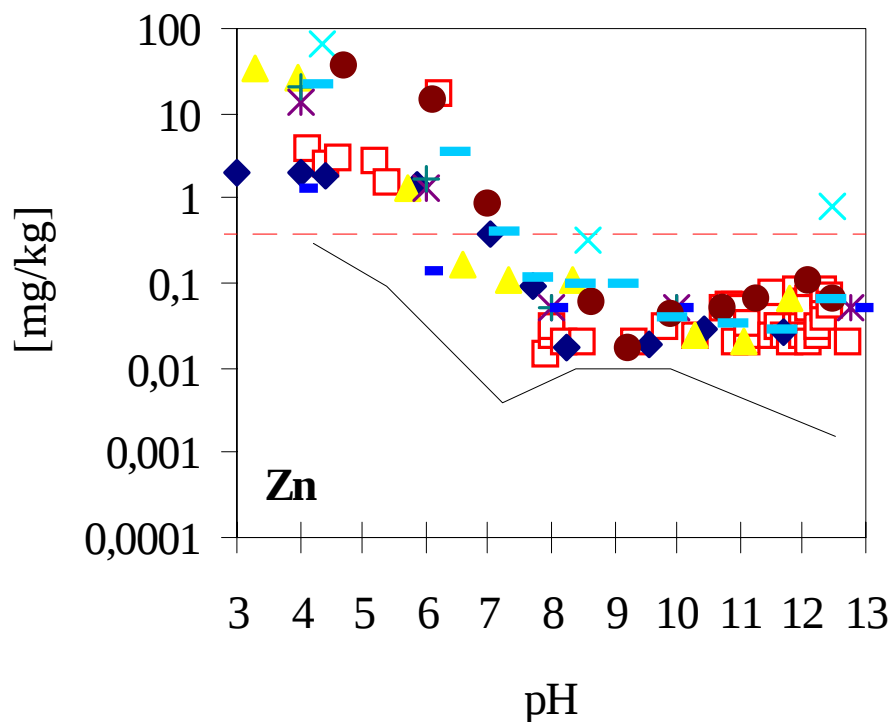
Zn vertoont als ander zware metalen een V-vormig uitloogpatroon. Minimumuitloging voor Zn ligt tussen pH 9 en 10. De oplosbaarheid van Zn lijkt te worden gecontroleerd door Zinkiet (ZnO).

Bouwstoffenbesluit

Zn uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Zn verloopt hetzelfde in de gepresenteerde matrices en wordt ogenschijnlijk door dezelfde processen gecontroleerd. Voor de uitloging van Zn is evenals bij Cu de aanwezigheid van DOC van belang. Indien de uitbrand van organisch materiaal niet hoog genoeg is kan DOC de oplosbaarheid van Zn verhogen. De Zn uitloging kan zodoende kritisch worden m.b.t. de norm in het BsB. Beneden pH 8 is de uitloging voor alle matrices ca. 1 orde van grootte beneden de gestelde eis. Dit geldt niet voor de uitloging van wilgas, deze blijft rond de uitloognorm



Cadmium, Cd

Algemeen uitlooggedrag

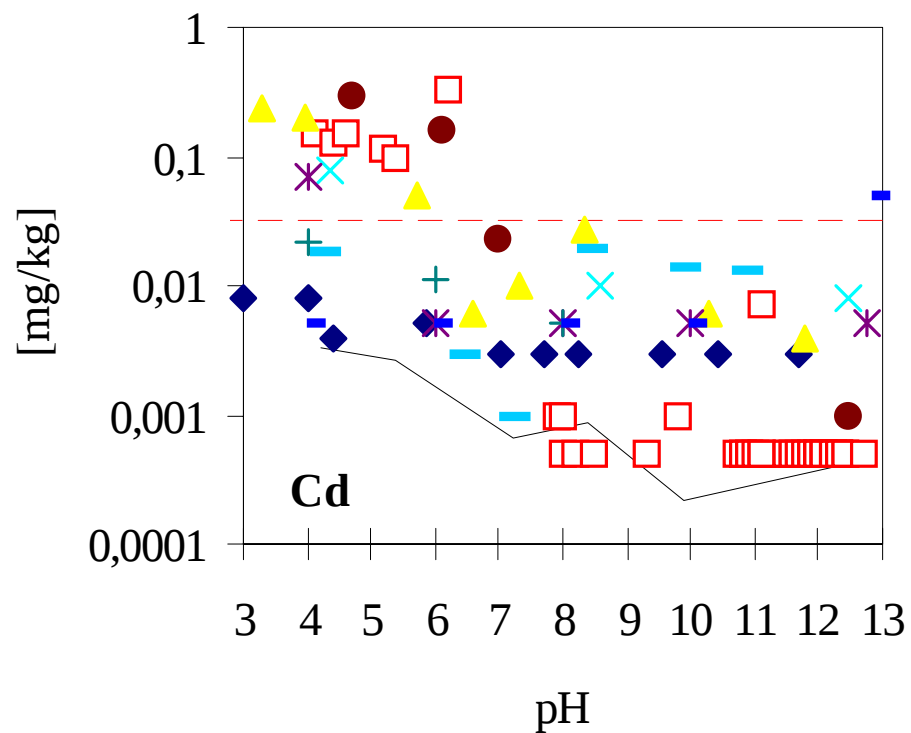
De uitloging van Cd is hoog bij lage pH maar neemt af naarmate de pH toeneemt. Cd uitloging lijkt te worden gecontroleerd door Otaviet (CdCO_3).

Bouwstoffenbesluit

Cd uitloging is opgenomen in het Bouwstoffenbesluit.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Cd verschilt tussen de verschillende matrices, waarschijnlijk als gevolg van complexatie met Cl. De meranti-as, en de poederkoolassen, vertoont de laagste uitloging van de assen waarschijnlijk omdat deze houtsoort de minste Cl bevat. De cementen bevatten een hogere Cl gehalte waardoor de aanwezige Cd wordt gecomplexeerd en mobiel wordt. De uitloging van Cd ligt vanaf pH 8 beneden de gestelde uitloognorm (ca. factor 1). De uitloging van de cement 2962-96 ligt enkel bij pH 13 een fractie hoger dan de norm toelaat.



Kwik, Hg

Algemeen uitlooggedrag

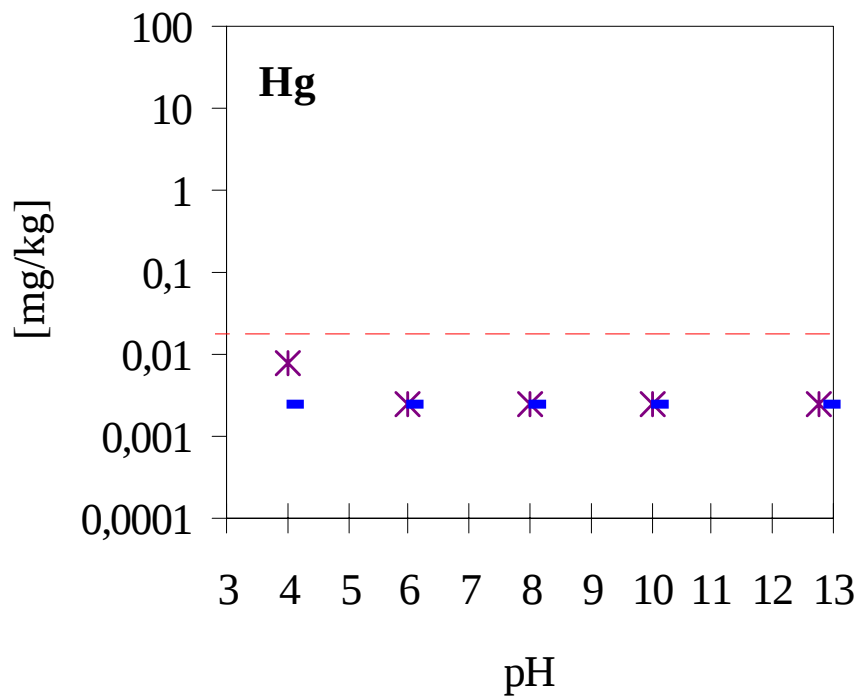
Hg vertoont een lage en vrijwel pH onafhankelijke uitloging. Hg is in belangrijke mate door vervluchtiging verdwenen uit de as.

Bouwstoffenbesluit

Hg uitloging is beschreven in het Bouwstoffenbesluit. Kwik is een giftig en sterk vluchtig element en van belang vanuit milieuhygiënisch als ook arbotechnisch oogpunt.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van Hg is enkel gemeten in twee cement matrices (3153-96 en SPCEM). Om het gedrag van hg uit de ander matrices te bestuderen is meting van deze component in de uitloogextracten noodzakelijk. Vergelijking met de gestelde norm toont aan dat gemeten Hg uitloging duidelijk (factor 1) benden deze norm ligt.



8.15 Actiniden (U)

Uranium, U

Algemeen uitlooggedrag

Geringe uitloging die met toenemende pH continu afneemt.

Bouwstoffenbesluit

Uranium uitloging is niet opgenomen in het Bouwstoffenbesluit. Uranium is een giftig element en van belang vanuit milieuhygiënisch als ook arbotechnisch oogpunt.

Specifiek uitlooggedrag

De uitloging van U is alleen bepaald aan de verschillende poederkoolassen, waarschijnlijk vanwege de omzetting van kolen. Kolen bevatten van nature Uranium.

