

TNO-rapport

**Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden
van slibben afkomstig van fysisch-chemische
grondreiniging**

Referentienummer 94-177
Dossiernummer 112322-23525
Datum mei 1994
NP

Auteur
L. Feenstra

Met medewerking van
W.G. van Marwijk (TNO-ME)
J. Joziasse (TNO-ME)
G.J. Grootenboer (TNO-ME)
P.H. Merrelaar (TNO-ME)
J.I.A. Koene (TNO-ME)
J. Goossen (TNO-MW)
R.G.C. Beerkens (TNO-TPD)
O. Zwaneveld Bossema (TNO-TPD)
R. Bonn
M.F. Pruijn (Heidemij Realisatie)

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Aan dit project is een bijdrage verleend uit de Stimuleringsregeling
Milieutechnologie (1991) die gefinancierd wordt door de Ministeries van
Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Verkeer en
Waterstaat en Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Novem beheert deze
regeling.
Daarnaast is het project mede gefinancierd door het Speerpuntprogramma
Bodemonderzoek (SPB) en door het Service Centrum Grondreiniging (SCG).

Abstract

De haalbaarheid van zeven verwerkingstechnieken voor grondresidu is experimenteel onderzocht. Het betreft hierbij een eerste verkenning van de verwerkingsmogelijkheden van extractieslibben. Er wordt een milieuhygiënisch verantwoorde verwerking van grondresidu nagestreefd, waarbij het residu na verwerking bij voorkeur nuttig toegepast kan worden en niet hoeft te worden gestort.

De volgende zeven verwerkingstechnieken zijn onderzocht:

Verwerkingstechniek	Gericht op:
Biodegradatie Flotatiecycloon Solvent extractie	Organische microverontreinigingen
Vacuümverdamping	Organische microverontreinigingen en beperkt op zware metalen
Microbiële uitloging	Zware metalen en beperkt op organische microverontreinigingen
Extractie met zuur	Zware metalen
Smeltproces	Organische microverontreinigingen en zware metalen

Voor de meeste onderzochte technieken geldt dat deze gericht zijn op het verlagen van de verontreinigingsconcentraties en niet op het verbeteren van de uitloogeigenschappen. De normen voor nuttige toepassing van reststoffen zullen echter meer en meer gericht zijn op de uitloogeigenschappen. Van de onderzochte technieken is alleen thermische immobilisatie specifiek gericht op het verbeteren van de uitloogeigenschappen.

Van de zeven onderzochte technieken biedt alleen thermische immobilisatie een goed perspectief voor een brede inzetbaarheid. Dit is van belang omdat de extractieslibben in het algemeen een cocktail aan verontreinigingen bevatten. Met thermische immobilisatie zijn alle typen extractieslibben te verwerken tot een eindprodukt dat nuttig kan worden toegepast. Naar verwachting voldoet het produkt aan de (uitloog)normen die zullen worden opgenomen in het toekomstige Bouwstoffenbesluit.

Momenteel zijn de kosten verbonden aan het thermisch immobiliseren ten opzichte van die van het storten nog te hoog (respectievelijk 250 gulden ten opzichte van 115 gulden per ton extractieslib).

Trefwoorden:

extractieve grondreiniging, extractieslib, karakterisering, PAK, zware metalen, reinigingstechnieken, immobilisatie

Abstract

Through experimentation, the feasibility of seven treatment techniques for soil residue has been investigated. This has been an initial exploration of the possibilities for treating extraction sludges. The goal of treating soil residue is to reach an environmentally responsible process, in which the residue can preferably be applied in a beneficial way and need not to be dumped.

The following seven treatment techniques have been investigated:

Treatment Technique	Directed towards:
Biodegradation Flotation cyclone Solvent extraction	Organic contaminants
Vacuum evaporation	Organic contaminants and volatile metals
Microbiological leaching	Metals and some organic contaminants
Acid leaching	Metals
Melting process	Organic contaminants and metals

The majority of the investigated techniques aim at reducing the contaminant concentrations and not at improving the leaching characteristics. However, the standards for beneficial application of residual materials will increasingly aim at the leaching characteristics. Thermal immobilization is the only investigated technique that aims at improving the leaching characteristics.

Thermal immobilization is the only technique of the seven investigated that holds good prospects for a wide range of applicabilities. This is of importance because extraction sludges generally contain a cocktail of contaminants. Using thermal immobilization, all types of extraction sludges can be processed into an end product that can be beneficially applied. It is expected that this product meets the (leaching) standards to be included in the future Building Materials Decree.

Currently, the costs involved in thermal immobilization are still too high compared with those of dumping (NLG 250 and 115 per tonne of extraction sludge, respectively).

Keywords: extractive soil cleaning, sludges from extractive soil cleaning (extraction sludge), characterization, PAH, heavy metals, remediation techniques, immobilization.

Samenvatting en conclusies

1. Inleiding

Bij natte grondreiniging wordt de verontreiniging die in de grond aanwezig is geconcentreerd in een kleine fractie. Dit gebeurt door de grond in een watermengsel te behandelen met scheidingstechnieken. Voorbeelden van scheidingstechnieken zijn zeven, hydrocyclonage, zwaartekrachtafscheiding, zuurextractie en flotatie. Het doel van de grondreiniging is de grond te reinigen tot een bepaald niveau. Een neven-doelstelling is dat een zo klein mogelijke hoeveelheid residu resteert. De residustroom (typisch 10 - 20%) wordt doorgaans gestort. De gereinigde grond wordt hergebruikt.

Het storten van het residu van grondreiniging (in 1992 circa 40.000 ton) wordt uit kosten- en milieuhygiënisch oogpunt als een knelpunt ervaren.

In het onderhavige onderzoek, dat is uitgevoerd door TNO-Milieu en Energietechnologie, zijn de mogelijkheden van verwerking van grondresidu onderzocht. Hierbij wordt gedacht aan een milieuhygiënisch verantwoorde verwerking waarbij het residu bij voorkeur nuttig toegepast kan worden en niet hoeft te worden gestort. Het onderzoek betreft een eerste verkenning van de mogelijkheden. Hiertoe is een aantal verwerkingstechnieken geselecteerd en op laboratoriumschaal beproefd.

2. Opzet van het onderzoek

Voor het onderzoek is een drietal verschillende slibben c.q. residuen geselecteerd en gekarakteriseerd. Op basis van de karakteriseringsresultaten is een zeven-tal technieken geselecteerd en op laboratoriumschaal beproefd voor de drie verschillende slibben.

3. Karakteriseringsonderzoek

Herkomst en belangrijkste verontreinigingen van de geselecteerde slibben:

Slib	Herkomst van de grond	Belangrijkste verontreinigingen van het extractieslib (opgave grondreinigingsbedrijven)
A	Stadsgrond	– PAK (85 mg/kg ds) – lood (100 mg/kg ds) – zink (130 mg/kg ds)
B	Verffabriek	– zink (46000 mg/kg ds) – cadmium (360 mg/kg ds) – lood (1600 mg/kg ds)
C	Structonterrein (NS-werkplaats)	– zink (914 mg/kg ds) – chroom (108 mg/kg ds) – lood (1180 mg/kg ds) – koper (385 mg/kg ds) – PAK (3875 mg/kg ds) – olie (775 mg/kg ds)

De drie geselecteerde slibben, twee verontreinigd met zowel zware metalen als PAK en één alleen verontreinigd met zware metalen, mogen als representatief voor de dagelijkse praktijk worden beschouwd. De verontreiniging van de aangeleverde grond bestaat veelal uit een cocktail van zowel organische als anorganische stoffen. In meer dan 75% van de gevallen betreft de verontreiniging een combinatie van zware metalen en PAK.

De drie slibben lijken qua morfologie en elementsamenstelling sterk op elkaar. De slibben bevatten veel kleine (klei)deeltjes. Ook de (anorganische) verontreinigingen zijn als kleine deeltjes aanwezig, homogeen verdeeld over de bulkdeeltjes.

Een zeefanalyse bevestigt dat de slibben veel kleine deeltjes bevatten. Circa 80% van de deeltjes zijn kleiner dan 20 µm en slechts circa 5% is groter dan 63 µm. Uit scheidingsproeven met hydrocyclonen blijkt dat de meeste deeltjes in de zeeffractie < 20 µm ook kleiner zijn dan 10 µm.

Er is geen sprake van een concentrering van de zware metalen in één van de drie zeeffracties. Voor de PAK-verontreiniging geldt dat er in geringe mate sprake is van een concentrering. In de beide grove fracties (> 63 µm) van slib A en C is de PAK-concentratie het hoogst en in de beide fijne fracties het laagst. Van de PAK is 50% aanwezig in de fijne fractie (< 20 µm). De andere 50% is aanwezig in de fractie > 20 µm die respectievelijk 18% (A) en 27% (C) van de massadeeltjes bevat.

4. Experimenteel onderzoek van verwerkingstechnieken

De volgende zeven technieken zijn geselecteerd voor een beproeving op laboratoriumschaal:

Verwerkingstechniek			Gericht op:
Slib A	Slib B	Slib C	
Biodegradatie Flotatiecycloon	-	Solvent extractie	Organische microverontreinigingen
Vacuüm-verdamping	-	Vacuüm-verdamping	Organische microverontreinigingen en beperkt op zware metalen
Microbiële uitloging	-	Microbiële uitloging	Zware metalen en beperkt op organische microverontreinigingen
-	Extractie met zuur	Extractie met zuur	Zware metalen
-	Smeltproces	Smeltproces	Organische microverontreinigingen en zware metalen

Omdat de drie residuen veel kleine deeltjes bevatten en de verontreinigingen niet zijn geconcentreerd in een bepaalde zeeffractie zijn met uitzondering van de flotatiecycloon geen natte deeltjesscheidingstechnieken geselecteerd. De flotatiecycloon is specifiek ontwikkeld voor de flotatie van kleine deeltjes.

Naast zure extractie is ook microbiële uitloging geselecteerd. Aanleiding hiervoor was dat er aanwijzingen bestaan dat bij microbiële uitloging van zware metalen gelijktijdig

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

afbraak van PAK kan worden gerealiseerd door het gebruik van een mengpopulatie van bacteriën, waaronder *Thiobacillus* soorten en heterotrofe micro-organismen. De enige techniek die in principe geschikt is voor alle extractieslibben en die ingrijpt op zowel organische als op de anorganische verontreiniging is thermische immobilisatie. Bij thermische immobilisatie worden door versmelting of sintering van mineralen metalen vastgelegd. Organisch materiaal wordt vervluchtigd en verbrand. Met het oog op de uitloogeigenschappen van het geïmmobiliseerde produkt is gekozen voor een smeltproces en niet voor een sinterproces.

Overzicht van de resultaten van de experimenten:

Techniek	Beproefd op slib	Onderzochte parameters	Beoogd effect	Resultaat
Biodegradatie	A	afbraak van PAK	concentratieverlaging PAK	tegenvallend, concentratieverlaging is nihil
Flotatie-cycloon	A	selectieve afscheiding van PAK houdende deeltjes	concentrerend PAK (volume-reductie)	neutraal-tegenvallend, concentratieverlaging maximaal 64% tot ongeveer de WCA-grens
Solvent-extractie	C	- optimale opwerkingsmethode en extractiemiddel voor PAK - invloed van de extractietijd - invloed van meertraps-extractie - opwerking van extractiemiddel	concentratieverlaging PAK	- end-over-end mengen is optimale extractiemethode - aceton is meest geschikte extractiemiddel - benodigde extractieduur 30 - 50 minuten - rendement meertraps-extractie ca. 70% per stap
Vacuüm-verdamping	A en C	verdamping PAK en Hg bij verschillende temperaturen en verblijftijden	concentratieverlaging PAK en Hg	positief, reductie tot beneden de A-waarde (rendement > 99%)
Extractie met zuur (pH = 1)	B en C	uitloging metalen na 24 uur beluchten en verschillende extractietijden	uitloging van metalen	neutraal-tegenvallend, extr. rendement na 1 uur extractie bij pH 1: Zn 51/60%; Cd 68%; Pb 69/79%; Cu 53%
Microbiële uitloging	A en C	uitloging metalen en afbraak van PAK bij extractieduur van 7 weken	uitloging van metalen en concentratieverlaging PAK	uitloging metalen positief, in een aantal gevallen reductie tot rond A-waarde extr. rendement Zn 60 - 94%; Pb 6 - 31%; Cu 42 - 85%; As 43/64% PAK-afbraak tegenvallend, afname < 30%
Smelt-proces	B en C	- toeslagstoffen - ovenatmosfeer - smelteigenschappen - kristallisatie - uitloging	immobilisatie van metalen	smeltresultaten positief, metalen opgenomen in glasfase, uitloging van metalen m.u.v. Zn te verwaarlozen, kristallisatieproeven tegenvallend

Met biodegradatie zijn tegenvallende resultaten behaald. Er is geen sprake van een duidelijke afname van de concentratie aan PAK. De experimenten met solvent-extractie hebben aangetoond dat met dit proces PAK-verbindingen goed zijn te verwijderen uit extractieslib (rendement circa 70% per extractiestap). Om het PAK-gehalte echter te verlagen tot de streefwaarde zijn extractierendementen benodigd van > 99%.

Met vacuümverdamping zijn positieve resultaten behaald. Bij een temperatuur van 350 °C zijn verwijderingsrendementen behaald groter dan 99%. De resterende concentraties aan PAK zijn lager dan de streefwaarde. In slib C is ook het kwikgehalte gedaald tot beneden de streefwaarde.

Met de flotatiecycloon is voor slib A bij één van de drie beproefde recepturen een selectieve scheiding verkregen van PAK (verwijderingsrendement van PAK is 64%). De gevonden eindconcentratie ligt nog wel boven de WCA-grens van 50 mg/kg ds.

De resultaten van de experimenten met zure extractie tonen aan dat de metalen zink, koper, lood en cadmium redelijk tot goed zijn uit te logen (rendementen van 50 - 80%). Ook voor de metalen geldt dat veel hogere rendementen benodigd zijn om de concentraties te verlagen tot de streefwaarde.

De behaalde extractierendementen met microbiële uitloging zijn, met uitzondering van die van lood, gemiddeld hoger dan die van de zure extractie. De langere extractietijd (7 weken ten opzichte van 48 uur) en de lagere pH (0,65 - 0,9 ten opzichte van 1) spelen hierbij een rol. Er is geen sprake van een duidelijke afbraak van PAK. Wel zijn er aanwijzingen voor een afname van PAK (in bovenloop A) bij een pH > 1,5. De geconstateerde afname bedroeg maximaal 37%.

De smeltexperimenten laten zien dat de samenstelling van extractieslib redelijk overeen komt met de gewenste samenstelling om het slib te kunnen smelten. Uit de geproduceerde glazen blijkt dat de metalen volledig zijn opgenomen in de glasstructuur. Uitloging van metalen, met uitzondering van zink, treedt niet of nauwelijks op. Het smeltprodukt lijkt in milieuopzicht zonder meer aanvaardbaar en geschikt voor diverse nuttige toepassingen.

De kristallisatieproeven waren tegenvallend. Om voldoende kristallisatie te verkrijgen dient de samenstelling te worden gewijzigd.

5. Evaluatie

Uit een beoordeling van de onderzochte technieken op basis van een drietal criteria (technische realiseerbaarheid, milieuverdienste en financiële haalbaarheid) blijkt dat vacuümverdamping en thermische immobilisatie als meest aantrekkelijke technieken kunnen worden aangemerkt. Vacuümverdamping is een techniek die nog in de ontwikkelingsfase verkeert en mogelijk een alternatief is voor de huidige toegepaste thermische behandeling voor met organische verontreinigingen vervuilde grond. Voor behandeling van extractieslib zal vacuümverdamping in de praktijk waarschijnlijk niet in aanmerking komen, omdat grond die alleen verontreinigd is met organische verontreinigingen zoals PAK in het algemeen niet wordt onderworpen aan natte grondreiniging.

Een thermische immobilisatie in de vorm van een smeltproces is een techniek die voor alle voorkomende grondresiduen kan worden ingezet, waarbij het extractieslib in één procesgang wordt verwerkt tot een produkt dat nuttig kan worden toegepast. Beoogde

toepassingen zijn toeslagstof voor beton en gebruik als breuksteen in civiele werken. De verwerking van extractieslib kan worden gecombineerd met de verwerking van andere afvalstoffen zoals verontreinigde baggerspecie, as van verbrand zuiveringsslib en moeilijk reinigbare grond (totale marktomvang circa 2 miljoen ton per jaar).

Een nadeel van een smeltproces zijn de hoge investeringskosten en de behandelingskosten (ordegrootte 400 - 600 gulden per ton produkt inclusief voor- en nabehandeling). Bij de huidige storttarieven (voor extractieslib 115 gulden per ton) is de route van verglazen kostentechnisch nog niet interessant. Maar bij oplopende storttarieven wordt deze optie steeds interessanter. Het omslagpunt ligt bij storkosten in de buurt van 200 tot 250 gulden per ton extractieslib.

6. Conclusies

Met het inzetten van verwerkingstechnieken voor het extractieslib wordt een milieuhygiënisch verantwoorde verwerking en een nuttige toepassing van het slib beoogd, zodat het slib na verwerking niet hoeft te worden gestort. Van de zeven onderzochte technieken biedt alleen thermische immobilisatie perspectief als een breed inzetbare techniek.

Voor de meeste onderzochte technieken geldt dat deze gericht zijn op het verlagen van de verontreinigingsconcentraties en niet op het verbeteren van de uitlooeigenschappen. De normen voor nuttige toepassing van reststoffen zullen echter meer en meer gericht zijn op de uitlooeigenschappen. Van de onderzochte technieken is alleen thermische immobilisatie gericht op het verbeteren van de uitlooeigenschappen.

Voor technieken gericht op of organische verontreinigingen of anorganische verontreinigingen geldt als belangrijke beperking dat voor een volledige reiniging van extractieslib (dat veelal verontreinigd is met zowel organische als anorganische verontreinigingen) een combinatie van meerdere technieken noodzakelijk is.

Voor enkele technieken gericht op organische verontreinigingen geldt bovendien dat geen voldoende hoog reinigingsrendement wordt behaald (biodegradatie, flotatiecyclon). Andere technieken lijken om andere redenen minder geschikt voor toepassing in de praktijk (solvent extractie vanwege complexiteit en veiligheidsaspecten en vacuümverdamper vanwege onzekerheid over de aantrekkelijkheid van deze techniek ten opzichte van conventionele thermische technieken).

Ook de onderzochte technieken gericht op de verwijdering van zware metalen (uitloging van metalen met zuur of microbiologisch) leiden niet tot een acceptabel resultaat en bovendien zijn er hoge kosten verbonden aan het zuurverbruik.

Met thermische immobilisatie zijn alle typen extractieslibben te verwerken tot een produkt dat nuttig kan worden toegepast en waarschijnlijk ook in milieuopzicht aanvaardbaar is.

Momenteel zijn de kosten verbonden aan het thermisch immobiliseren hoger dan kosten gemoeid met het storten (respectievelijk 250 ten opzichte van 115 gulden per ton extractieslib).

De kosten van een smeltproces zijn sterk afhankelijk van de schaalgrootte. De behandelingskosten kunnen worden beperkt, door het op grote schaal, in combinatie met

andere bulkafvalstoffen, verwerken van extractieslibben tot een hoogwaardig eindproduct.

7. Aanbevelingen

Op basis van de resultaten van het onderhavige onderzoek en de toekomstige normen voor nuttige toepassing van reststoffen is het aan te bevelen toekomstig onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van grondresidu te richten op verwerkingstechnieken die zich richten op het verbeteren van de uitloogeigenschappen van reststoffen (bijvoorbeeld thermische immobilisatie) en niet op technieken die zich richten op het verlagen van de concentraties aan organische of anorganische verontreinigingen (bijvoorbeeld biodegradatie, solvent extractie, zure uitloging).

In het onderhavige onderzoek is thermisch immobiliseren van extractieslib in de verkennende sfeer onderzocht. Uit de resultaten van oriënterende smeltproeven op een schaal van 0,1 tot 1 kg blijkt dat een aantal aspecten nog wel dient te worden onderzocht. Aanbevolen wordt in een vervolgonderzoek hier aandacht aan te besteden. De aandachtspunten kunnen globaal onderverdeeld worden in procesmatige aspecten (noodzakelijke geachte voorbehandeling, smelttechnologie, etc.) en milieuaspecten (aanbod afvalstoffen, uitloging en toepassing produkt).

Inhoudsopgave

Abstract (Nederlands)	3
Abstract (Engels)	5
Samenvatting en conclusies	7
1 Inleiding	15
2 Karakterisering slibben	17
2.1 Opzet en uitvoering	17
2.1.1 Selectie van de slibben	17
2.1.2 Onderzochte eigenschappen	18
2.2 Resultaten en discussie	19
2.2.1 REM/RMA-analyse	19
2.2.2 Bepaling gehalte aan mineralen en mineralogische samenstelling	20
2.2.3 Zeefanalyse en hydrocyclonage	21
2.2.4 Droge stof-, organisch stof-, kalk- en lutumgehalte	22
2.2.5 Verontreinigingsgehalten in bovenloop en slibkoek	23
2.2.6 Verdeling van verontreinigingen over de zeeffracties van de bovenlopen	25
2.2.7 Verdeling van de verontreinigingen over de vaste stof en de vloeistof van de bovenlopen	27
3 Selectie van de verwerkingstechnieken	29
3.1 Overzicht van de in aanmerking komende verwerkingstechnieken	29
3.2 Selectie van de technieken	30
3.3 Nuttige toepassing extractieslib en hergebruiksnormen	33
4 Achtergrond van de geselecteerde technieken	35
4.1 Biodegradatie	35
4.2 Vacuümverdamping	35
4.3 Solvent extractie	36
4.4 Flotatiecycloon	37
4.5 Extractie met zuur	38
4.6 Microbiële uitloging	39
4.7 Thermische immobilisatie (smeltproces)	40

5	Experimentele onderzoek verwerkingstechnieken	43
5.1	Biodegradatie	43
5.1.1	Opzet/uitvoering	43
5.1.2	Resultaten/discussie	43
5.2	Vacuümverdamping	45
5.2.1	Opzet/uitvoering	45
5.2.2	Resultaten/discussie	47
5.3	Solvent extractie	48
5.3.1	Opzet/uitvoering	48
5.3.2	Resultaten/discussie	49
5.4	Flotatiecycloon	50
5.4.1	Opzet/uitvoering	50
5.4.2	Resultaten/discussie	51
5.5	Extractie met zuur	52
5.5.1	Opzet/uitvoering	52
5.5.2	Resultaten/discussie	52
5.6	Microbiële uitloging	53
5.6.1	Opzet/uitvoering	53
5.6.2	Resultaten/discussie	54
5.7	Thermische immobilisatie (smeltproces)	55
5.7.1	Opzet/uitvoering	55
5.7.2	Resultaten/discussie	58
6	Evaluatie	63
6.1	Inleiding	63
6.2	Resultaten van het experimentele onderzoek	64
6.3	Beoordeling van de technieken	65
6.4	Nadere beschouwing van het smeltproces	71
6.5	Vervolgonderzoek naar de verwerking van extractieslibben	74
6.5.1	Inleiding	74
6.5.2	Onderzoeksaspecten vervolgonderzoek	75
7	Literatuur	79
8	Verantwoording	81

Bijlagen 1 tot en met 13

1 Inleiding

Verontreinigde grond kan op verschillende methoden worden gereinigd, bijvoorbeeld: thermisch, biologisch of fysisch-chemisch. In het laatste geval spreekt men soms ook wel over natte of extractieve reiniging. Thermische reiniging (zoals die nu wordt toegepast) en biologische reiniging zijn alleen geschikt voor het reinigen van grond die verontreinigd is met organische stoffen. Fysisch-chemische reinigingsmethoden zijn geschikt voor organische en anorganische stoffen. Gronden die een cocktail aan verontreinigingen bevatten kunnen alleen met fysisch-chemische reinigingsmethoden worden gereinigd.

Naar het zich laat aanzien zal het belang van fysisch-chemische grondreiniging in de toekomst toenemen, daar er steeds meer gronden ter reiniging worden aangeboden, die een 'cocktail' aan verontreinigingen bevatten.

De verschillende fysisch-chemische ('extractieve') grondreinigingstechnieken komen erop neer, dat grond in een watermengsel behandeld wordt met behulp van scheidingstechnieken. Enerzijds zijn er de scheidingstechnieken die gebaseerd zijn op het oplossen van de verontreiniging. De verontreiniging gaat hierbij over van de vaste fase naar de vloeibare fase. Dit type techniek noemt men extractief. Anderzijds kunnen de verontreinigingen ook afgescheiden worden door middel van deeltjesscheidingstechnieken. In dit geval worden de verontreinigde deeltjes dus als deeltje gescheiden van de bulk. Beide methodes kunnen gecombineerd toegepast worden. Natte grondreinigingsprocessen concentreren de verontreiniging in een kleinere fractie (ook wel extractieslib genoemd), die, veelal als chemisch afval, na ontwatering wordt afgevoerd naar een deponie. De hoeveelheid ontwaterde slibfractie kan 10 - 20% bedragen van de hoeveelheid gereinigde grond. Bij een gehalte van > 20% wordt de grond als niet-reinigbaar beschouwd.

De kosten van de afvoer van dit slib vertegenwoordigen een substantieel deel van de kosten van het reinigen van de grond. Ook blijkt dat de deponieën voor chemisch afval in belangrijke mate worden belast met slib van de extractieve grondreiniging (in 1992 in totaal circa 40.000 ton slib).

Mede naar aanleiding hiervan hebben de fysisch-chemische grondreinigingsbedrijven en het Service Centrum Grondreiniging (SCG) het verwerken van het extractieslib als een prioriteit bestempeld. Indien één, of meerdere, methoden kunnen worden ontwikkeld, waarmee het extractieslib op een milieuhygiënisch verantwoorde wijze verwerkt en (deels) hergebruikt zou kunnen worden, zou dit een aanzienlijke verbetering van de huidige praktijk van extractieve grondreiniging betekenen.

Het verwerken van residu van grondreiniging wordt ook door het ministerie van VROM als een belangrijk onderwerp gezien. In het Meerjarenplan Verwijdering Gevaarlijke Afvalstoffen van juni 1993 [15] kondigt het ministerie aan dat in overleg met de branche zal worden nagegaan welke mogelijkheden er zijn om het residu te verwerken, dat ontstaat bij fysisch/chemische reiniging van verontreinigde grond.

Tot op heden vindt geen verwerking van het vrijkomende extractieslib plaats. Het onderhavige onderzoek kan worden beschouwd als een eerste verkenning van mogelijkheden voor verwerking van residu van grondreiniging.

De hoofddoelstelling van het onderzoek is verwerkingstechnieken te selecteren en deze vervolgens op laboratoriumschaal te beproeven op een aantal extractieslibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging. De selectie van de te beproeven tech-

nieken vindt plaats op basis van een aantal relevante eigenschappen van de slibben en de daarin aanwezige verontreinigingen, die voor dit doel zullen worden vastgesteld.

Het onderzoek bestaat uit twee fasen. In de eerste fase worden drie voor het onderzoek geselecteerde extractieslibben gekarakteriseerd en in de tweede fase wordt een zevental geselecteerde technieken op laboratoriumschaal beproefd.

Het onderzoek, dat is uitgevoerd door TNO-ME, is mede gefinancierd door NOVEM (Stimuleringsregeling Milieutechnologie), het Speerpuntprogramma Bodemonderzoek (SPB) en door Service Centrum Grondreiniging (SCG).

Bij de uitvoering hebben de volgende instanties een bijdrage geleverd:

- IMET-TNO, afdeling Milieutechnologie (projectleiding, karakterisering, extractie met zuur, vacuümverdamping, biodegradatie);
- IMW-TNO, afdeling Analytische Chemie (REM/RMA-analyse);
- IMW-TNO, afdeling Milieubiotechnologie (microbiële uitloging);
- TPD-TNO, Glas en Keramiek (smeltproces);
- R. Bonn (smeltproces);
- Heidemij Realisatie (flotatiecycloon);
- TU-Delft (XRD-analyse).

Het project is begeleid door een commissie bestaande uit de volgende leden:

- H. Hulst, NOVEM B.V.;
- A. Honders, Service Centrum Grondreiniging;
- J. Voncken, Technische Universiteit Delft;
- C.W. Versluijs, RIVM/LAE;
- M.F. Pruijn, Heidemij Realisatie;
- M.J.J. Heijmans, Heijmans Milieutechniek B.V.;
- B. Spruijtenburg, HWZ Milieu.

De begeleidingscommissie heeft drie keer vergaderd, namelijk bij de aanvang van het project (d.d. 23 juni 1992), na afronding van fase 1 (d.d. 16 april 1993) en na afronding van het concept-eindrapport (d.d. 27 april 1994).

In dit rapport worden de resultaten van het onderzoek gepresenteerd en besproken. Hoofdstuk 2 omvat de resultaten en conclusies van de karakterisering van de extractieslibben. In hoofdstuk 3 wordt een aantal technieken geselecteerd voor het experimentele onderzoek. Relevante achtergrondinformatie van de geselecteerde technieken is opgenomen in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 wordt het experimentele onderzoek beschreven. Hoofdstuk 6 tenslotte omvat een nadere evaluatie van de haalbaarheid van de verschillende technieken voor het verwerken van extractieslib.

2 Karakterisering slibben

2.1 Opzet en uitvoering

2.1.1 Selectie van de slibben

Bij de aanvang van het onderzoek hebben de grondreinigingsbedrijven toegezegd monsters beschikbaar te zullen stellen voor het onderzoek. De benodigde slibben zijn geselecteerd op basis van gegevens over herkomst en samenstelling. Hiertoe is aan de vijf grondreinigingsbedrijven een brief gestuurd met de volgende wensen ten aanzien van de slibmonsters:

- a. representatief monster zowel qua samenstelling, aard en concentratie van verontreinigingen; bij voorkeur met zowel organische als anorganische verontreinigingen;
- b. plaats van monstername: vóór slibindikker (bovenloop, zonder vlokmiddel) en na zeefbandpers (slibkoek);
- c. monsterhoeveelheid: 1 m³ ingedikt slib met minimaal drogestofgehalte van 20% (bovenloop) en 250 kg slibkoek (minimaal 100 kg droge stof);
- d. globale gegevens omtrent procesgang;
- e. gegevens over herkomst van de grond en de gebruikte chemicaliën;
- f. gegevens over de aard en concentraties verontreinigingen, deeltjesgrootteverdeling, grondsoort, organisch-stofgehalte, etc.

Op basis van de geleverde informatie van de grondreinigers, zijn drie extractieslibmonsters geselecteerd. De slibmonsters zijn afkomstig van de grondreinigingsbedrijven Heidemij, Heymans en HWZ.

De monstername van de slibben (zowel bovenloop als slibkoek) is door de grondreinigers uitgevoerd (conform de boven vermelde wensen van TNO). De volgende hoeveelheden zijn geleverd:

Tabel 1 Informatie geselecteerde extractieslibben

Grondreinigings-bedrijf	Leveringsdatum	Bovenloop	Slibkoek
Heidemij	12-10-1992	1 vat à 1 m ³ (20% ds) ¹⁾	4 vaten à 200 l. (totaal 800 l.) ²⁾
Heymans	22-09-1992	6 vaten à 200 l. (totaal ca. 1 m ³ ; 3 - 4% ds)	4 vaten à 200 l. (totaal 800 l.)
HWZ	14-10-1992	5 vaten à 200 l. (10% ds)	2 vaten à 200 l. (totaal 400 l.)

¹⁾ Door grondreinigingsbedrijf ingedikt van 3 - 4% naar circa 20%.

²⁾ Slibkoek bevat ook flotatieconcentraat.

De herkomst van de verontreinigde grond en de belangrijkste verontreinigingen van de slibben staan vermeld in tabel 2 (opgave van de grondreinigingsbedrijven).

Tabel 2 Herkomst en belangrijkste verontreinigingen van de geselecteerde slibben

Slib	Herkomst van de grond	Belangrijkste verontreinigingen van het extractieslib
A	stadgrond	– PAK (85 mg/kg ds) – lood (100 mg/kg ds) – zink (130 mg/kg ds)
B	Verffabriek	– zink (46000 mg/kg ds) – cadmium (360 mg/kg ds) – lood (1600 mg/kg ds)
C	Structonterrein (NS-werkplaats)	– zink (914 mg/kg ds) – chroom (108 mg/kg ds) – lood (1180 mg/kg ds) – koper (385 mg/kg ds) – PAK (3875 mg/kg ds) – olie (775 mg/kg ds)

2.1.2 Onderzochte eigenschappen

Het doel van de karakterisering van de slibben is om die eigenschappen te bepalen die inzicht geven in de potenties van de te beproeven verwerkingsmethoden. Ten behoeve van de karakterisering van de slibben zijn de volgende bepalingen uitgevoerd:

Tabel 3 Uitgevoerde bepalingen bovenloop en slibkoek

Analysetechnieken	Bovenloop	Slibkoek
REM/RMA (raster-elektronenmicroscopie in combinatie met röntgenmicro-analyse)	X	X
XRD (röntgendiffractie) (uitvoering TU-Delft)		X
Zeefanalyse	X	
Hydrocyclonage (scheiding op 10 en 20 µm)	X	
Drogestof- en gloeirestbepaling	X	X
Lutumgehalte en koolzure kalk	X	
Kationwaarde	X	
pH en zuurverbruik	X	
Mineralensamenstelling met ICP		X
VNG-pakket grond, aangevuld met nikkel en minerale olie	X	
VNG-pakket water	X (filtraat)	

Het VNG-pakket grond omvat:

- bepaling droge stof, cyanide, 16 PAK's EPA, EOX en de zware metalen cadmium, chroom, koper, lood, zink, kwik en arseen.

Het VNG-pakket water omvat:

- pH, geleidingsvermogen, EOX, olie, aromatische en alifatische (chloorhoudende) oplosmiddelen en de zware metalen zink, kwik, arseen, cadmium, chroom, koper en lood.

In de zeeffracties van de drie bovenlopen zijn alleen de belangrijkste componenten geanalyseerd (componenten waarvan de concentratie in de bovenloop hoger of in de buurt van de B-waarde van de Leidraad Bodembescherming ligt).

De monsternamen ten behoeve van de karakterisering van de extractieslibben is als volgt uitgevoerd:

- Bovenlopen;** De bovenlopen zijn bemonsterd vanuit een vat van 1 m³ inhoud dat vooraf met behulp van een roerder in suspensie is gebracht en goed gemengd is.
- Slibkoeken;** De slibkoeken zijn bemonsterd vanuit de aangeleverde vaten. Uit de verschillende vaten zijn aselekt een aantal steekmonsters genomen, die vervolgens zijn opgemengd tot een mengmonster.

Op deze wijze is ook de monsternamen uitgevoerd ten behoeve van fase 2 van het onderzoek.

2.2 Resultaten en discussie

2.2.1 REM/RMA-analyse

Met rasterelektronenmicroscopie in combinatie met Röntgenmicroanalyse (REM/RMA) is het mogelijk zeer plaatselijk het oppervlak van elk vast materiaal bij zeer hoge vergroting in beeld te brengen en daarbij tegelijkertijd een elementanalyse van het oppervlak uit te voeren. Hierbij kunnen alle chemische elementen met een atoomnummer Z van zes (koolstof) en hoger worden gedetecteerd. Voor lichtere elementen ($Z < 11$) bedraagt de bepalingsgrens (in het analysevolume) enkele procenten. Voor zwaardere elementen ($Z > 11$) bedraagt deze gemiddeld 0,1 procent.

Van de drie bovenlopen en van de drie slibkoeken zijn monsters geprepareerd ten behoeve van REM/RMA-opnames.

Van de monsters zijn zowel overall-opnames als spotopnames gemaakt. Van de overall-opnames zijn foto's gemaakt, deze zijn opgenomen in bijlage 1. Naast de foto's zijn in bijlage 1 ook röntgenspectra te zien van de diverse opnames. In bijlage 1 worden de resultaten van de REM-opnames besproken. Onderstaand worden de bevindingen kort samengevat.

Uit de röntgenspectra blijkt dat de drie slibben qua morfologie erg op elkaar lijken. De slibben bevatten veel kleine (klei)deeltjes (schaal enkele μm 's). Het gehalte aan Si wordt geschat op enkele 10-tallen %. De verontreinigingen (Zn, Fe, Al, S) zijn ook

als kleine deeltjes aanwezig en veelal egaal verdeeld over het monster (waarschijnlijk als oxyden). Er is geen sprake van een inhomogene verspreiding van de metalen over de slibdeeltjes.

Om een indruk te krijgen van de samenstelling zijn de Röntgenspectra van de overall-opnames gekwantificeerd. Voor het resultaat van de kwantificering van de overall-opnames wordt verwezen naar bijlage 1.

Uit de Röntgenspectra blijkt dat de concentraties aan silicium het hoogst zijn (respectievelijk 24, 48 en 58 gew.-% als SiO_2). Ook de gehalten aan aluminium en calcium zijn relatief hoog. Daarnaast valt op dat het onderzochte bovenloopmonster van slib C veel ijzer bevat (geschat gehalte aan FeO 55 gew.-%). Ook de slibkoekmonsters van slib A en B bevatten relatief veel ijzer (respectievelijk 11 en 4 gew.-% FeO).

2.2.2 Bepaling gehalte aan mineralen en mineralogische samenstelling

Met ICP zijn de slibkoeken van de drie slibben geanalyseerd op de volgende mineralen:

Aluminium (Al);
Calcium (Ca);
Magnesium (Mg);
Kalium (K);
Natrium (Na);
Silicium (Si).

Als ontsluitingsmiddelen zijn koningswater en fluorwaterstof toegepast. In tabel 4 staan de resultaten vermeld van de ICP-analyse met ontsluiting met HF. Tussen haakjes staan de resultaten vermeld van de ontsluiting met koningswater.

Tabel 4 Mineralengehalte van de drie slibkoeken

Component	Gehalte in g/kg ds					
	Slibkoek					
	A		B		C	
Aluminium (Al)	120	(15) ¹⁾	130	(23)	84	(14)
Kalium (K)	30	(2,5)	30	(1,5)	20	(2,5)
Calcium (Ca)	160	(63)	48	(19)	61	(37)
Magnesium (Mg)	21	(5,5)	12	(3)	12	(5)
Natrium (Na)	12	(0,7)	33	(6)	9,5	(1,7)
Silicium (Si)	335	(1,1)	335	(1,1)	210	(0,75)
Totaal	678		588		397	

¹⁾ (...) = ontsluiting met koningswater.

De resultaten laten zien dat met koningswater slechts een fractie van de metalen/mineralen wordt ontsloten. Met koningswater wordt dan ook alleen het oplosbare deel van de metalen bepaald. Silicaten worden niet of nauwelijks met koningswater ontsloten.

Uit tabel 4 blijkt dat silicium de belangrijkste component van de slibben is. Het percentage silicium bedraagt enkele tientallen procenten (210 tot 335 g/kg). Daarnaast bevatten de drie slibben relatief veel aluminium (84 tot 120 g/kg) en calcium (48 tot 160 g/kg). Waarschijnlijk zijn de meeste elementen als oxyden aanwezig.

Door TU-Delft is ten behoeve van een eigen project de mineralogische samenstelling bepaald van de drie slibkoeken middels röntgendiffractie (XRD). Met behulp van XRD kan worden bepaald welke mineralogische fasen aanwezig zijn. Het resultaat hiervan is opgenomen in bijlage 2.

2.2.3 Zeefanalyse en hydrocyclonage

De drie bovenlopen zijn gezeefd over de zeefmaten 63, 20, 10 en 5 µm. Bij de zeefbladen 5 en 10 µm is gebruik gemaakt van een peptiseermiddel (natriumpyrofosfaat). Desondanks bleek de zeping over de zeefbladen 5 en 10 µm niet goed mogelijk te zijn. Het gebruik van deze zeefbladen is dan ook voortijdig gestaakt. De zeefanalyse is in duplo uitgevoerd.

Omdat natte zeping beneden de 20 µm niet goed mogelijk was, zijn de drie bovenlopen met twee kleine hydrocyclonen, met scheidingsdiameter van circa 19 en 10 µm, gecycloneerd. Hierdoor wordt alsnog een beeld gekregen van de korrelverdeling beneden de 20 µm.

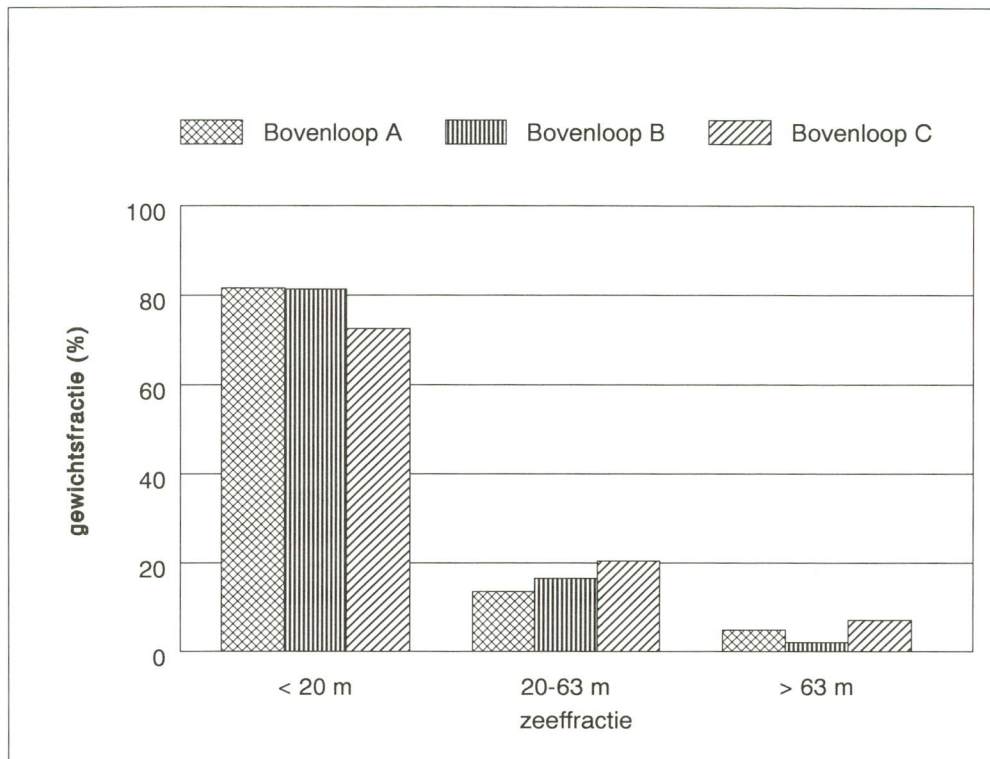
De resultaten van de zeefanalyse staan vermeld in tabel 1 van bijlage 3 en die van de hydrocyclonage-experimenten staan vermeld in tabel 2 tot en met 7 van bijlage 3. In tabel 5 zijn de resultaten samengevat. In figuur 1 zijn de resultaten van de zeefanalyse grafisch weergegeven.

Tabel 5 Resultaten zeefanalyse en hydrocyclonage-experimenten

Zeeffractie	Verdeling droge stof in de fracties in % ¹⁾		
	Slib A	Slib B	Slib C
> 63 µm	5	2	7
20 - 63 µm	13	17	20
< 20 µm	82	81	73
Hydrocyclonage	Hydrocyclonage		
E d.s. cycloon met scheidingsdiameter 19 µm ²⁾	9,8	1,6	13,3
E d.s. cycloon met scheidingsdiameter 10 µm	15,7	4,4	24,9

¹⁾ Percentages betreffen gemiddelde van duplobepalingen.

²⁾ E d.s. = percentage droge stof van invoer dat in onderloop terecht komt.



Figuur 1 Zeefanalyse

Uit de resultaten van de zeefanalyse blijkt dat alle drie de bovenlopen veel kleine deeltjes bevatten (fractie < 20 µm circa 80%) en weinig grove deeltjes (fractie > 63 µm circa 5%). Onderling verschillen de drie bovenlopen qua deeltjesgrootteverdeling niet veel. Het percentage aan kleine deeltjes (fractie < 20 µm) varieert van 73% tot 82% en het percentage aan grove deeltjes van 2 tot 7%.

Uit de hydrocyclonage-experimenten blijkt ook dat de drie extractieslibben weinig grove deeltjes bevatten. De hoeveelheid droge stof in de onderloop van de cycloon met een scheidingsdiameter van 19 µm varieert van 1,6 tot 13,3% en van de cycloon met een scheidingsdiameter van 10 µm van 4,4 tot 24,9%. Uit de zeefanalyses van de beide onderlopen blijkt dat gemiddeld 60% van de deeltjes in de onderloop van de 19 µm cycloon en 80% van de deeltjes in de onderloop van de 10 µm cycloon groter zijn dan 20 µm.

Uit de lage E d.s. percentages van de kleinste cycloon kan worden geconcludeerd dat de meeste deeltjes in de zeeffractie 0 - 20 µm kleiner zijn dan 10 µm.

2.2.4 Droge stof-, organisch stof-, kalk- en lutumgehalte

De resultaten van deze bepalingen staan vermeld in tabel 1 van bijlage 4. De droge-stofgehaltes van de bovenlopen A, B en C bedragen respectievelijk 21,6%, 3,7% en 9,7%. De bovenloop van extractieslib A is ten behoeve van het onderzoek door het grondreinigingsbedrijf ingedikt. Oorspronkelijk bedroeg het droge-stofge-

halte 3 - 4%. Na indikking en ontwatering van de bovenloop met behulp van een zeefbandpers ontstaat slibkoek. Het droge-stofgehalte van de slibkoeken varieert van 40 - 50%.

De pH van de bovenloop van slib A en C is neutraal (circa 7). De pH van bovenloop B is 4,7. Deze bovenloop is afkomstig van een partij grond die hoofdzakelijk verontreinigd was met zware metalen en bij pH 2? is behandeld. De beide andere gronden zijn bij neutrale pH gewassen. Vandaar ook dat bovenloop B geen of nauwelijks kalk bevat, < 0,1% ten opzichte van een kalkgehalte van respectievelijk 12,8 en 7,2% in bovenloop A en C. Ook uit de bepaling van het zuurverbruik is te zien dat bovenloop B afkomstig is van een partij grond die reeds met zuur is behandeld (zuurverbruik 0,9 ml ten opzichte van 7,6 en 2,6 ml).

Het organisch stofgehalte (gloeiverlies) van alle drie de slibben ligt rond de 20%. Ook uit het lutumgehalte (fractie < 2 µm) van de drie bovenlopen blijkt dat de slibben relatief veel kleine deeltjes bevatten. Alle drie de slibben hebben een lutumgehalte van circa 30%.

2.2.5 Verontreinigingsgehaltenes in bovenloop en slibkoek

De resultaten van de analyses uitgevoerd aan de drie bovenlopen en de drie slibkoeken staan ook vermeld in tabel 1 van bijlage 4. Om de verontreinigingsgehaltenes te kunnen beoordelen zijn in tabel 2 van bijlage 4 de A- (referentie), B- en C-waarden van de Leidraad Bodembescherming en de WCA-grenswaarde opgenomen.

Uit tabel 1 van bijlage 4 blijkt dat twee van de drie slibben zijn verontreinigd met zowel zware metalen als PAK (slib A en C). Slib B is hoofdzakelijk verontreinigd met zware metalen. Verder blijkt dat alle metaalgehaltenes behalve het cadmiumgehalte in bovenloop B en slibkoek B en het zinkgehalte in slibkoek B onder de WCA-grens liggen. De totaal PAK-concentratie van slib A en C zijn beide hoger dan de WCA-grenswaarde.

In tabel 6 wordt voor elk van de drie extractieslibben aangegeven van welke componenten de gehaltenes duidelijk boven de B-waarde liggen.

Tabel 6 Belangrijkste verontreinigingen van de extractieslibben (boven B-waarde)

Slibben		Verontreiniging (mg/kg ds)						
Bovenloop	Slibkoek	Olie	PAK ¹⁾	Lood	Cadmium	Zink	Koper	Kwik
A	A	3700 (1000)	58 (20) ²⁾	480 (150)	140 (5)	2950 (500)		
			150 (20)	550 (150)				
B	B			950 (150)		225 (5)		
C	C			230 (20)	1100 (150)		305 (100)	7 (2)
				760 (20)	1300 (150)	930 (500)	430 (100)	8 (2)

¹⁾ PAK-gehalte betreft 10 Leidraad Bodem.

²⁾ (...) = B-waarde.

In de slibkoek en bovenloop van slib A is van de zware metalen alleen het loodgehalte duidelijk hoger dan de B-waarde. Het zink- en kopergehalte liggen rond de B-waarde. In slib B is met name sprake van een hoog cadmium- en zinkgehalte in zowel bovenloop als slibkoek en een hoog lood- en kwikgehalte in de slibkoek. De zware metalengehaltes in slibkoek B zijn duidelijk hoger dan in de bovenloop. Hiervoor is geen duidelijke verklaring gevonden. Een en ander kan wellicht te maken hebben met de procesvoering. De grond is geëxtraheerd bij pH 2. Hierdoor vindt uitloging plaats van zware metalen naar de waterfase. Voor te stellen is dat bij recirculatie van het proceswater door onder andere neutralisatie en flocculatie opgeloste metalen precipiteren en via de slibkoek worden afgescheiden.

Een andere mogelijke oorzaak is variatie in de gehalten aan verontreinigingen in de grond. Volgens opgave van het grondreinigingsbedrijf kan de samenstelling van de bovenloop in een tijdsbestek van enkele uren sterk verschillen. Dit geldt niet voor de slibkoek. Doordat de bovenloop wordt ingedikt in een indikker met een relatief lange verblijftijd is de samenstelling van de slibkoek in de tijd relatief constant.

Slib C bevat zowel hoge concentraties aan zware metalen (lood, koper, zink en kwik) als hoge concentraties aan organische verontreinigingen (olie en PAK).

De totaal PAK-concentratie in de bovenloop van extractieslib B is gering (rond de A-waarde). In de beide andere bovenlopen is de totaal PAK-concentratie duidelijk hoger, in bovenloop A een factor 3 boven de B-waarde (20 mg/kg ds) en in de bovenloop C rond de C-waarde (200 mg/kg ds). De percentages laag-, midden- en hoogmoleculaire PAK in bovenloop A en C bedragen respectievelijk 31, 48 en 21% en 15, 46 en 39%. Bovenloop C bevat dus relatief weinig laagmoleculaire en veel hoogmoleculaire PAK.

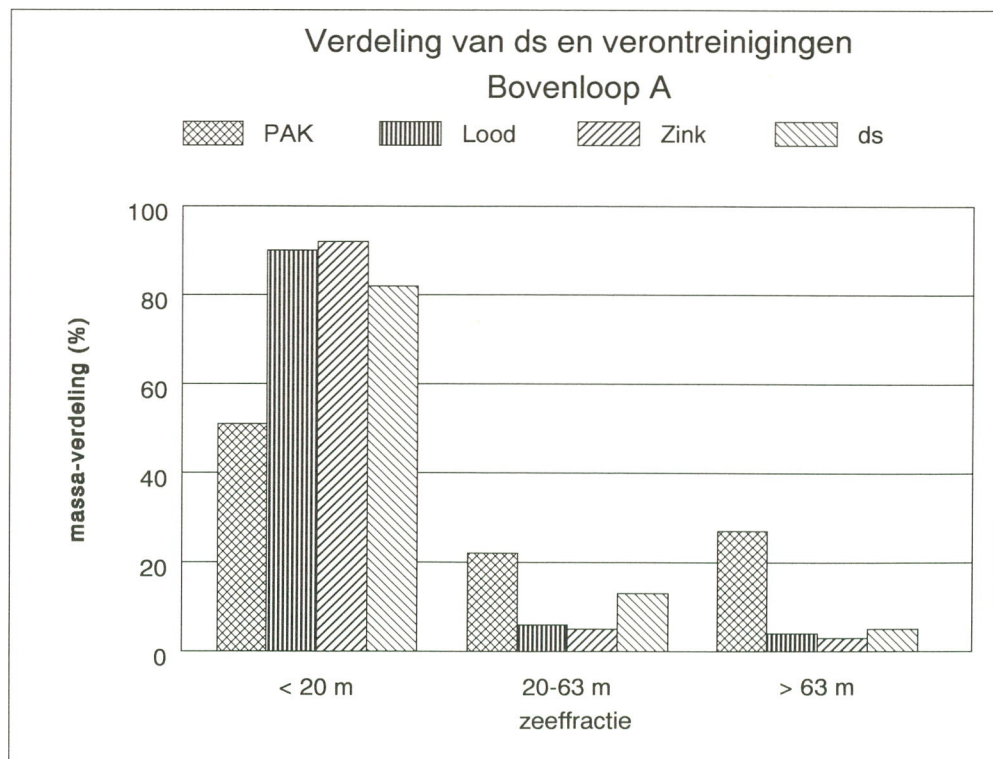
De PAK-concentraties in de drie slibkoeken zijn hoger dan die in de bovenlopen (respectievelijk factor 2,6; 15 en 3,3). Met name de veel hogere PAK-concentratie in slibkoek B is opvallend. Ook hiervoor is geen duidelijke verklaring te geven.

2.2.6 Verdeling van verontreinigingen over de zeeffracties van de bovenlopen

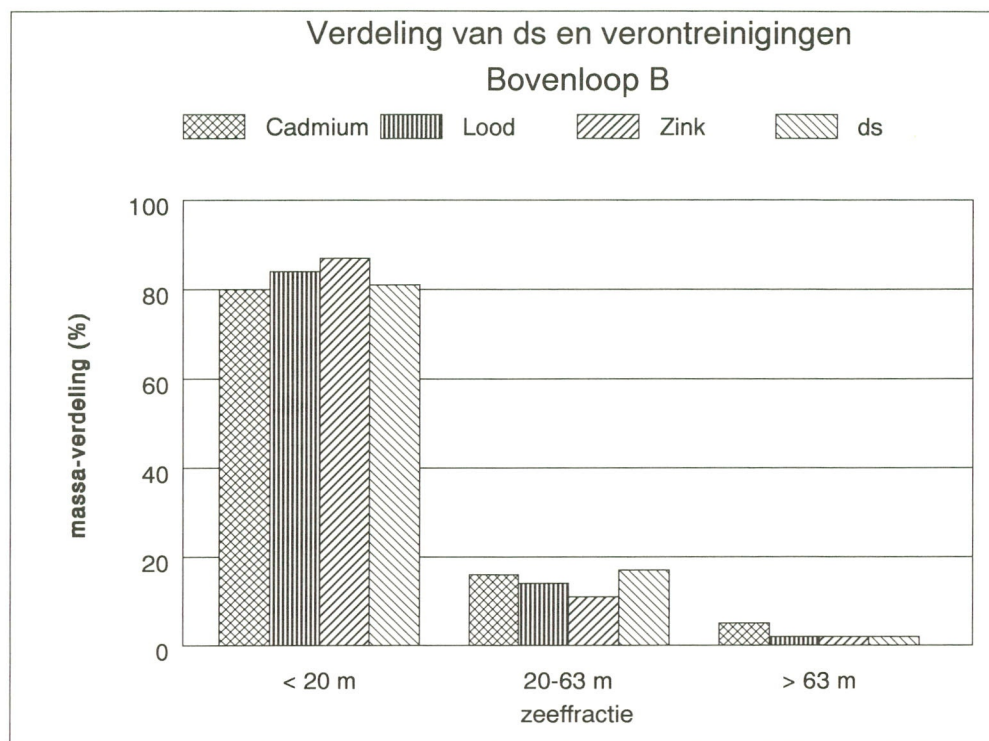
De drie zeeffracties van de bovenlopen (fractie < 20 μm , 20 - 63 μm en > 63 μm) zijn geanalyseerd op zware metalen en PAK voor zover de gehalten in de bovenloop boven de B-waarde lagen. De resultaten staan vermeld in de tabellen 1, 2 en 3 van bijlage 5. Naast de drie zeeffracties zijn ook de drie fijne fractie van de kleinste hydrocycloon (scheidingsdiameter 10 μm) geanalyseerd. Deze resultaten staan vermeld in de tabellen 3,5 en 7 van bijlage 3.

Op basis van de droge-stofverdeling en de gehalten van de verontreinigingen in de zeeffracties is in de tabellen 1, 2 en 3 ook de massaverdeling van de verontreinigingen over de drie zeeffracties gegeven. In de figuren 2 tot en met 4 is de massaverdeling van de verontreinigingen grafisch weergegeven.

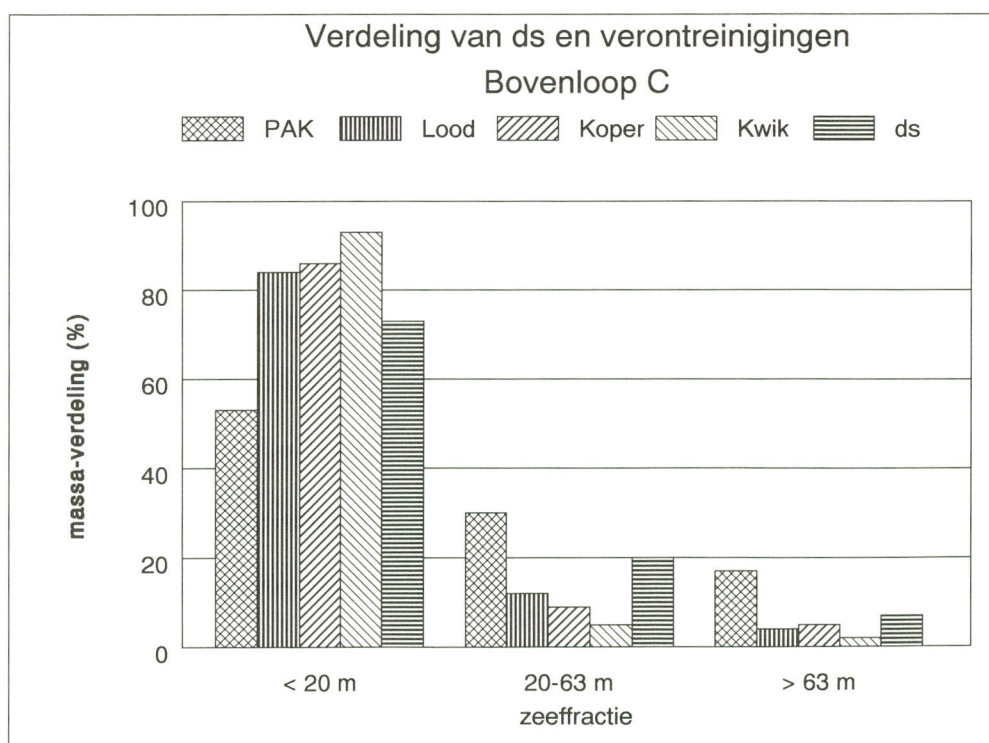
In de drie tabellen van bijlage 5 zijn tevens de geanalyseerde concentraties in de bovenloop opgenomen en een concentratie die is berekend uit de resultaten van de zeefanalyse en de concentraties in de zeeffracties.



Figuur 2 Massaverdeling van de verontreinigingen over de zeeffracties van bovenloop A



Figuur 3 Massaverdeling van de verontreinigingen over de drie zoeffracties van bovenloop B



Figuur 4 Massaverdeling van de verontreinigingen over de zoeffracties van bovenloop C

Uit de massaverdeling van de zware metalen blijkt dat er niet duidelijk sprake is van een concentrering van de zware metalen in één van de drie zeeffracties. De verdeling van de zware metalen over de drie fracties komt redelijk overeen met de massaverdeling.

Voor de PAK-verontreiniging in de bovenlopen A en C geldt wel dat er sprake is van een zekere concentrering. In de beide grove fracties ($> 63 \mu\text{m}$) is de PAK-concentratie het hoogst en in de beide fijne fracties het laagst (verschil in concentraties respectievelijk factor 8,6 (bovenloop A) en 3 (bovenloop C)).

In de fijne fractie van bovenloop A en C bevindt zich respectievelijk 82 en 73% van de massadeeltjes en respectievelijk 51 en 53% van de PAK.

Voor bovenloop A geldt dat 49% van de PAK zich bevindt in 18% van de massa (fractie $> 20 \mu\text{m}$). In de fractie $> 20 \mu\text{m}$ van bovenloop C bevindt zich 27% van de massadeeltjes en 47% van de PAK.

Uit bijlage 3 (tabel 3, 5 en 7) blijkt dat voor alle drie extractieslibben geldt dat de verontreinigingsgehalten in de fijne fractie ($< 10 \mu\text{m}$) gemiddeld iets hoger zijn dan die van de invoer. De berekende E_x waarden zijn derhalve laag ($< 25\%$) en komen redelijk overeen met de E_d waarden. Met andere woorden, er is nauwelijks sprake van concentrering van verontreinigingen in de fractie $< 10 \mu\text{m}$.

Uit een vergelijking van de berekende concentraties PAK en zware metalen in de drie bovenlopen (op basis van de resultaten van de zeefanalyse en de concentraties van de zeeffracties) met de geanalyseerde gehalten (tabellen 1, 2 en 3 van bijlage 5) blijkt dat deze, behoudens enkele uitzonderingen (onder andere loodgehalte in zeeffracties van slib B), redelijk met elkaar overeenkomen.

2.2.7 Verdeling van de verontreinigingen over de vaste stof en de vloeistof van de bovenlopen

In tabel 1 van bijlage 6 zijn de concentraties vermeld in de drie bovenlopen en in het filtraat van de drie bovenlopen (filtratie over $0,45 \mu\text{m}$ filter). In tabel 1 is tevens per verontreiniging de verdeling over de vloeistof en de vaste stof gegeven.

De concentraties in het filtraat van bovenlopen zijn relatief laag en voldoen aan de basisqualiteit van het oppervlaktewater met uitzondering van:

- cadmium- ($4,1 \mu\text{g/l}$), lood- ($180 \mu\text{g/l}$) en zinkgehalte ($83000 \mu\text{g/l}$) in het filtraat van bovenloop B; overschrijding respectievelijk factor 1,6 (zink), 3,6 (lood) en 415 (zink);
- cadmiumgehalte ($11 \mu\text{g/l}$) in het filtraat van bovenloop C (overschrijding factor 4,4).

Het percentage van de verontreiniging dat in het filtraat aanwezig is, is dan ook te verwaarlozen ($< 1\%$), met uitzondering van het percentage lood en zink in het filtraat van bovenloop B en het cadmiumgehalte in het filtraat van bovenloop C. Voor bovenloop B geldt dat 2,55% van het lood en 75,6% van het zink in het filtraat aanwezig is. In het filtraat van bovenloop C is 5,68% van het cadmium aanwezig. De hoge zware metaalgehalten in het filtraat van bovenloop B zijn te verklaren uit het feit dat de grond is geëxtraheerd bij pH 2. Onder deze omstandigheden vindt uitloging plaats van zware metalen.

3 Selectie van de verwerkingstechnieken

3.1 Overzicht van de in aanmerking komende verwerkingstechnieken

Voordat wordt overgegaan op de selectie van een aantal technieken voor fase 2 van het onderzoek wordt in tabel 7 een overzicht gegeven van de technieken die in principe in aanmerking komen voor de verwerking van extractieslib.

Tabel 7 Overzicht van verwerkingstechnieken voor extractieslib

Type	Nadere indeling	Techniek	Gericht op:		Beoogd effect
			org. stoffen	zware metalen	
Natte deeltjes-scheidings-technieken	scheiding op korrelgrootte	zeeftechnieken	X	X	concentrerings van verontreiniging (volumereductie)
	scheiding op dichtheid (gravitatie scheiding)	jig-techniek schudtafel spiraaltechniek multi-G-techniek opstromen	X	X	
	scheiding op dichtheid en massa	hydrocycloon	X	X	
	scheiding op oppervlakte-eigenschappen	schuimscheiding (flotatie) flotatiecycloon	X	X	
Extractie	met zuur	zuurextractie		X	verlaging van concentratie
	met complexvormers (o.a. EDTA)	extractie met complexvormers		X	
	biochemisch	microbiële uitloging		X	
	met oplosmiddel	solvent extractie	X		
Immobilisatie	thermisch	sinter- en smeltprocessen	X	X	vervluchten en verbranden org. verontrein., vervluchten vluchtige metalen en immobiliseren niet vluchtige metalen immobiliseren verontreiniging
	fysisch/chemisch (koude immobilisatie)	immobilisatie met anorganische (bv. cement) en organische bindmiddelen (bv. bitumen)	X	X	
Thermische techniek	verdamping	indirect of direct	X		verlaging van concentratie
	vacuümverdamping	verdamping onder vacuüm	X		
	verbranding		X		
	natte lucht oxydatie		X		
Biodegradatie		landfarming	X		verlaging van concentratie
		beluchtigingsbassin	X		

3.2 Selectie van de technieken

In fase 1 van het onderzoek zijn de drie voor dit onderzoek geselecteerde slibben gekarakteriseerd op een aantal belangrijke eigenschappen. Op basis van de resultaten van deze karakterisering wordt een aantal technieken geselecteerd voor fase 2 van het onderzoek, waarin deze technieken experimenteel worden onderzocht.

Uit de resultaten van het karakteriseringsonderzoek blijkt dat twee van de drie slibben zijn verontreinigd met zowel organische verontreinigingen (olie en PAK) als anorganische verontreinigingen (zware metalen). Eén slib bevat hoofdzakelijk zware metalen. Volgens de grondreinigingsbedrijven klopt dit beeld goed met de dagelijkse praktijk. De te beproeven technieken dienen derhalve bij voorkeur gericht te zijn op zowel organische verontreinigingen als zware metalen.

Verder blijkt uit de karakterisering dat alle drie slibben veel kleine deeltjes bevatten (fractie < 20 µm circa 80%) en weinig grove deeltjes (fractie > 63 µm circa 5%) en dat de verontreinigingen niet zijn geconcentreerd in een bepaalde zeeffractie. Deeltjesscheidingstechnieken gebaseerd op scheiding op korrelgrootte (zeeftechnieken) en op dichtheid (jig-techniek, schudtafel) zijn derhalve minder geschikt voor een behandeling van het extractieslib. Daarnaast geldt voor de gravitatieve scheidingstechnieken dat deze alleen met succes zijn toe te passen voor deeltjes > 75 µm.

Ook aan de effectiviteit van hydrocyclonage moet worden getwijfeld. Dit wordt bevestigd door de resultaten van hydrocyclonage-experimenten die ten behoeve van de karakterisering van de extractieslibben zijn uitgevoerd. Hieruit blijkt dat door cycloneren bij een scheidingsdiameter van 10 µm minder dan 25% (4,4 - 24,9%) van de droge stof via de onderloop wordt afgescheiden. De maximaal haalbare volumereductie is dus beperkt.

Een techniek die eventueel wel mogelijkheden biedt, is de flotatiecycloon. Deze techniek is specifiek ontwikkeld voor de reiniging (middels flotatie) van slibrijke fracties. Met deze techniek lijkt het mogelijk te zijn de PAK-verontreiniging verder te concentreren.

Technieken gericht op de verwijdering van organische verontreinigingen zijn biodegradatie, vacuümverdamping en solvent extractie. Bij vacuümverdamping worden door verhitting onder vacuüm vluchtige verbindingen zoals olie en PAK verwijderd. Solvent extractie is een techniek waarbij de organische verontreinigingen (olie, PAK) worden opgelost in een organisch oplosmiddel.

Technieken gericht op de verwijdering van zware metalen zijn bijvoorbeeld extractie met zuur, microbiële uitloging en extractie met complexvormers. Slib B is afkomstig van een partij grond die is geëxtraheerd bij pH 2 (met HCl). Om na te gaan of bij een lagere pH een verdere uitloging van metalen is te realiseren, kunnen extractie-experimenten bij pH 1 worden uitgevoerd.

Er bestaan aanwijzingen dat bij microbiële uitloging van zware metalen gelijktijdig afbraak van PAK kan worden gerealiseerd door het slib te onderwerpen aan microbiologische behandeling met een mengpopulatie van bacteriën waaronder *Thiobacillus* soorten en heterotrofe micro-organismen. Voor extractieslibben verontreinigd met zowel PAK als zware metalen lijkt de toepassing van microbiële uitloging dan ook interessant.

Een techniek die ingrijpt op zowel de organische als de anorganische verontreiniging is thermische immobilisatie in de vorm van een smeltproces. Bij thermische immobilisatie worden door versmelting van mineralen metalen vastgelegd. Organisch materiaal wordt vervluchtigd en verbrand. Tijdens de immobilisatie wordt gestreefd naar producten die een lage beschikbaarheid van de verontreinigingen vertonen (weinig uitloging). Daarnaast is van belang dat deze lage beschikbaarheid ook op langere termijn blijft bestaan (hoge duurzaamheid). Bij voorkeur wordt het immobilisatieproduct nuttig toegepast.

Op basis van bovenstaande overwegingen zijn de volgende combinaties van technieken en slibben geselecteerd voor een beproeving op laboratoriumschaal.

Tabel 8 Geselecteerde technieken voor de verwerking van extractieslib

Verwerkingstechniek			Gericht op:
Slib A	Slib B	Slib C	
biodegradatie flotatiecycloon	-	solvent extractie	organische microverontreinigingen
vacuüm- verdamping	-	vacuüm- verdamping	organische microverontreinigingen en beperkt op zware metalen
microbiële uitloging	-	microbiële uitloging	zware metalen en beperkt op organische microverontreinigingen
-	extractie met zuur	extractie met zuur	zware metalen
-	smeltproces	smeltproces	organische microverontreinigingen en zware metalen

Biodegradatie wordt onderzocht in combinatie met extractieslib A. Slib A bevat relatief veel goed biologische afbreekbare PAK (laag- en middenmoleculaire PAK). Een nadeel is dat de PAK in extractieslib A waarschijnlijk voor een deel als deeltje aanwezig zullen zijn. De herkomst van PAK in slib A zijn namelijk kolenassen (stadsgrond). Bekend is dat als de PAK in een deeltje of als afzonderlijke deeltje aanwezig is, de beschikbaarheid gering en derhalve de afbraak beperkt is. Slib C is minder geschikt voor een biologische behandeling, omdat dit slib relatief veel hoogmoleculaire PAK bevat, die niet of nauwelijks biologisch kunnen worden afgebroken.

De flotatiecycloon wordt beproefd met de bovenloop van extractieslib A. Doel is om na te gaan of met deze techniek relatief kleine ($< 30 \mu\text{m}$) met PAK verontreinigde deeltjes zijn te reinigen. Slib A is gekozen omdat de PAK hierin afkomstig is van kolenassen. Voorwaarde voor toepassing van de flotatiecycloon is dat de verontreiniging als deeltje aanwezig is.

Vacuümverdamming is een alternatieve techniek voor een thermische behandeling bij atmosferische omstandigheden. Voordelen van deze techniek ten opzichte van de conventionele verdamping zijn de lagere energiekosten en de geringere hoeveelheid afgassen. Beide met PAK verontreinigde slibben (slib A en C) zullen worden onderworpen aan een behandeling met vacuümverdamming.

Solvent extractie kan worden ingezet als techniek voor de reiniging van extractieslib dat is verontreinigd met organische verontreinigingen zoals PAK. In het buitenland (onder andere Amerika) worden diverse solvent extractieprocessen reeds in de praktijk toegepast bij de reiniging van grond. In Nederland is slechts in geringe mate ervaring met deze techniek opgedaan. Door de Vakgroep Milieutechnologie van de Landbouwniversiteit Wageningen (LUW) is een onderzoek uitgevoerd naar de haalbaarheid van solvent extractie van verontreinigde grond [5]. In het kader van dit onderzoek is een aantal experimenten met slibkoek C uitgevoerd.

Een van de drie slibben (slib B) is afkomstig van een partij grond die door extractie met zuur is gereinigd bij pH 2. Voor de bovenloop van dit extractieslib zal de verdere uitloging van de metalen bij pH 1 worden onderzocht in combinatie met beluchten als voorbehandelingsstap. Ter vergelijking zal zuurextractie ook voor slib C worden beproefd.

Als alternatief voor zuurextractie zal microbiële uitloging worden onderzocht in combinatie met de bovenlopen van extractieslib A en C. Extractieslib B is hiervoor minder geschikt, omdat door de uitgevoerde extractie met HCl, dit slib relatief veel chloride-ionen bevat, die giftig zijn voor micro-organismen.

De meeste extractieslibben bevatten een cocktail aan verontreinigingen. Reinigingsprocessen zijn vaak gericht op een bepaald type verontreiniging (bijvoorbeeld org. verontreiniging of zware metalen). Voor een volledige reiniging van de slibben tot een voldoende laag verontreinigingsniveau (streefwaarde) zullen meerdere processen en meerdere reinigingsstappen benodigd zijn. Daarnaast zijn de verontreinigingsgehalten relatief hoog. Reiniging tot een voldoende laag niveau vergt een hoge inspanning en derhalve hoge reinigingskosten en zal niet in alle gevallen tot een acceptabel resultaat leiden.

Een alternatief voor de reinigingstechnieken is het immobiliseren van de verontreinigingen. Hierdoor kunnen de stortmogelijkheden worden verruimd (minder streng stortregime) of kan het slib nuttig worden toegepast. Van de immobilisatietechnieken lijkt thermische immobilisatie, in de vorm van een sinter- of smeltproces, het meest geschikt (onder andere vanwege het relatief hoog organisch stofgehalte). Om een eerste indruk te verkrijgen van de smeltbaarheid van extractieslibben zullen kleinschalige smeltexperimenten worden uitgevoerd met de slibkoek van extractieslibben B en C. Met het oog op de uitlooeigenschappen van het geïmmobiliseerde produkt is gekozen voor een smeltproces en niet voor een sinterproces.

Omdat in het kader van dit project slecht een beperkt aantal combinaties van technieken en slibben kan worden beproefd, zijn geen experimenten met extractie met complexvormers (EDTA) opgenomen. PBI heeft een reinigingsprocédé ontwikkeld, dat op dit principe berust. De techniek verkeert (evenals microbiële uitloging) momenteel nog in een ontwikkelingsfase. Er zijn op laboratoriumschaal en semi-technische schaal experimenten met zowel grond als baggerspecie uitgevoerd. Extractie met complexvormers wordt onder andere in POSW-2 verband verder opgeschaald. Omdat extractie met zuur reeds bij grondreiniging wordt toegepast en bij microbiële uit-

loging van metalen mogelijk gelijktijdig PAK kunnen worden afgebroken is de voorkeur eraan gegeven deze twee extractietechnieken in het onderzoek op te nemen.

3.3 Nuttige toepassing extractieslib en hergebruiksnormen

Het doel van het reinigen of verwerken van het extractieslib is dat het slib na verwerking niet meer behoeft te worden gestort, maar nuttig toegepast kan worden. Nuttige toepassingen zijn bijvoorbeeld hergebruik als grond (ophogingen, dempingen, etc.) en toeslagmateriaal of grondstof voor bouwstoffen c.q. bouwmaterialen.

Voor de milieuhygiënische beoordeling van nuttige toepassingen van reststoffen (bijvoorbeeld extractieslib) bestaat op dit moment geen wettelijk kader. Wel is er wetgeving in deze zin in voorbereiding, namelijk het Bouwstoffenbesluit. Het ligt daarom voor de hand dit toekomstige besluit nu al vast als referentiekader te hanteren.

In afwachting van het Bouwstoffenbesluit hebben de meeste provincies reeds een interimbeleid ontwikkeld waardoor de nuttige toepassing van reststoffen en het hergebruik van (enigszins verontreinigde) grond wordt mogelijk gemaakt.

In bijlage 2 (tabellen 3, 4 en 5) wordt een overzicht gegeven van de normen die opgenomen zijn in de Standpuntnotitie van de Minister van VROM ten aanzien van het Bouwstoffenbesluit (juni 1992). Er is onderscheid te maken in drie soorten normen, te weten:

1. normen voor bouwmaterialen die bodem mogen worden;
2. normen voor vormgegeven bouwmaterialen;
3. normen voor niet vormgegeven bouwmaterialen.

Voor hergebruik als grond geldt als samenstellingsnorm de streefwaarde bodemkwaliteit. Deze streefwaarde komt overeen met de A- of referentiewaarde van de Leidraad Bodembescherming. Voor vormgegeven en niet vormgegeven bouwstoffen zijn in de Standpuntnotitie geen samenstellingseisen voor zware metalen opgenomen. Voor zware metalen gelden alleen uitlooeisen. Voor organische verontreinigingen zoals minerale olie en PAK gelden nog wel samenstellingseisen (omdat daarvoor nog geen geschikte uitoogproeven voorhanden zijn).

Opgemerkt moet worden dat de meeste onderzochte verwerkingstechnieken voor extractieslib gericht zijn op een verlaging van de verontreinigingsconcentraties en niet op het verbeteren van de uitlooeigenschappen van het extractieslib. De normen voor hergebruik zullen meer en meer gericht zijn op de uitlooeigenschappen. Alleen thermische immobilisatie is gericht op verbeteren van de uitlooeigenschappen.

Een reinigings- of verwerkingsinspanning die gericht is op de samenstelling is alleen effectief als de samenstelling van het slib in de buurt komt van de streefwaarde bodemkwaliteit. In dat geval kan het slib onbeperkt op de bodem worden gebracht. Als de reinigingsinspanning leidt tot een minder goed resultaat, lijken de mogelijkheden tot hergebruik beperkt en zal het slib in veel gevallen alsnog moeten worden gestort. De enige 'winst' zou kunnen zijn dat het slib onder een minder stringent regime kan worden gestort.

4 Achtergrond van de geselecteerde technieken

4.1 Biodegradatie

Bij biodegradatie of biologische reiniging wordt beoogd dat organische verontreinigingen door micro-organismen worden afgebroken tot minder schadelijke stoffen. Minerale olie en laagmoleculaire PAK zijn goed biologisch afbreekbaar. Middelemoleculaire en hoogmoleculaire PAK zijn minder goed tot moeilijk afbreekbaar.

Belangrijk voor de biologische reiniging van het extractieslib is de beschikbaarheid van de PAK voor de micro-organismen. In het geval de PAK hoofdzakelijk als deeltjes aanwezig zijn (bijvoorbeeld koolteerdeeltjes) is de beschikbaarheid gering en derhalve de afbraak beperkt.

Er zijn verschillende uitvoeringsvormen van biologische reiniging mogelijk. In de grondreiniging wordt op praktijkschaal onder andere gebruik gemaakt van landfarming en van bioreactoren (roterende trommels).

Voor de reiniging van met PAK en olie verontreinigde baggerspecie zijn beide methoden samen met een beluchtingsbassin op demoschaal op toepasbaarheid onderzocht. Vooral met een beluchtingsbassin zijn goede (reinigings)resultaten bereikt. Deze techniek bleek ook kostentechnisch het meest aantrekkelijk [1].

Biologische reiniging heeft ten opzichte van andere reinigingstechnieken als voordeel dat de methode eenvoudig is en de kosten relatief laag zijn. Nadelen zijn de relatief lange behandelingstijd en de relatief hoge restconcentratie die achterblijft.

Gezien de korrelgrootteverdeling van het extractieslib (80% < 20 µm) lijkt een behandeling in een beluchtingsbassin het meest voor de hand te liggen. Momenteel wordt het beluchtingsbassin in het kader van POSW-2 opgeschaald naar praktijkschaal.

De behandelingskosten van reiniging in een beluchtingsbassin bij een verblijftijd van vier maanden worden geraamd op circa 20 gulden per m³ behandelde suspensie (10% droge stof) [1].

4.2 Vacuümverdamping

Verdamping en destillatie onder vacuüm is in principe een bekende techniek die onder meer wordt gebruikt in de (petro)chemische en aardolie-industrie. Het principe berust op het verwijderen van relatief vluchtige componenten uit een inerte matrix. Door het verlagen van de druk wordt het kookpunt verlaagd, hetgeen de drijvende kracht voor verdamping vergroot. Daardoor kan een component gemakkelijker uit grond of afvalstoffen worden verwijderd. Door middel van condensatie en adsorptie (actief kool filters) wordt het verwijderde materiaal geconcentreerd en kan het gecontroleerd gestort, verbrand of in sommige gevallen zelfs hergebruikt worden. De matrix is na behandeling in principe gereinigd (tot beneden de streefwaarde).

Ten opzichte van conventionele (thermische) technieken biedt vacuümverdamping diverse voordelen:

- er zijn minder hoge temperaturen nodig dan bij behandeling onder atmosferische omstandigheden (waardoor het energieverbruik lager is);
- doordat de installatie onder onderdruk werkt, is de kans op een emissie van toxische stoffen (bijvoorbeeld kwik) minimaal;
- er hoeft maar een zeer geringe hoeveelheid afgas behandeld te worden;
- in de reactor kan een inerte atmosfeer aangelegd worden.

Het TNO Milieu- en Energietechnologie (TNO-ME) heeft zich recentelijk op deze techniek gericht met als doel haar geschikt te maken voor toepassing in de milieutechnologie. Daarbij zijn voor onder andere monocyclische Aromatische koolwaterstoffen (BTX, fenolen en ftalaten) en olie op zowel laboratoriumschaal als op pilot plant schaal goede resultaten bereikt bij de behandeling van afvalstoffen en verontreinigde grond.

Omdat voor een aantal afvalstoffen en verontreinigde grond goede resultaten op laboratoriumschaal waren verkregen, heeft een aantal bedrijven met financiële ondersteuning van NOVEM een pilot plant onderzoek gefinancierd [16]. Een van de uitgangspunten van dit onderzoek was om een continu werkend systeem te testen, waarmee een grote doorzet zou kunnen worden gerealiseerd. De pilot installatie had een capaciteit van circa 150 kg/h. Het continu bedrijven van de installatie bleek moeilijker uitvoerbaar dan oorspronkelijk gedacht. Er zal dus nog een onderzoekstraject doorlopen moeten worden, voordat toepassing in de praktijk mogelijk wordt.

Een eerste, globale economische evaluatie voor de verwijdering van monocyclische aromatische koolwaterstoffen uit verontreinigde grond heeft aangetoond dat behandeling door vacuümverdamping in een installatie met een capaciteit van 10 ton per uur of meer economisch interessant is en concurrerend kan zijn met de conventionele thermische technieken.

Voor de situatie met betrekking tot de verwijdering van PAK is het onderzoek nog in het beginstadium, zodat over verwerkingskosten nog geen uitspraak gedaan kan worden. Bovendien is de economische haalbaarheid afhankelijk van een groot aantal variabelen zoals het type afval, het vochtgehalte, de capaciteit van de installatie, de integratie in een bestaand bedrijf, etc.

4.3 Solvent extractie

Bij solvent extractie wordt de afvalstof in contact gebracht met een organisch oplosmiddel, waarbij de organische verontreiniging oplost in het oplosmiddel. Er is onderscheid te maken tussen twee typen organische oplosmiddelen:

- goed met water mengbare extractiemiddelen (polaire oplosmiddelen, zoals aceton, methanol en ethanol). Kenmerkend is dat de aanwezige waterfase tussen de bodemdeeltjes in het organische extractiemiddel oplost. Deze extractiemiddelen zullen naar verwachting effectief de verontreinigingen uit de water bevattende deeltjes kunnen extraheren. Een nadeel van dit type extractiemiddel is dat de scheiding van waterfase en organisch extractiemiddel duurder zal zijn;
- niet of nauwelijks met water mengbare (apolaire) extractiemiddelen (hexaan en benzine). Kenmerkend is dat de aanwezige waterfase tussen de bodemdeeltjes niet of slechts in beperkte mate oplost in het extractiemiddel.

Er zijn ook organische extractiemiddelen waarvan de mengbaarheid met water sterk afhankelijk is van de temperatuur, zoals bijvoorbeeld triethylamine.

De meest geschikte solvents bij solvent extractie van grond zijn [5]:

- triethylamine;
- aceton en andere ketonen;
- methanol en andere alcoholen;
- Carver-Greenfield solvent, bijvoorbeeld isopar.

De belangrijkste extractiestappen van een extractieproces zijn:

- de eigenlijke extractiestap;
- de scheiding van slib en extractiemiddel;
- de nareiniging van het slib (verwijdering resterend solvent);
- de opwerking van het extractiemiddel.

Indien het oplosmiddel mengbaar is met water (polair oplosmiddel), is de scheiding mogelijk door bijvoorbeeld destillatie of membraanbehandeling. Eenvoudiger is de scheiding als het oplosmiddel niet mengbaar is met water (apolair). Dan is de scheiding mogelijk door gebruik te maken van de natuurlijke ontmenging.

Met name in Amerika wordt solvent extractie voor het reinigen van bodems reeds enkele jaren onderzocht. In totaal zijn vijf systemen op commerciële ('full') schaal beschikbaar. Daarnaast is een aantal processen in ontwikkeling en reeds op pilotschaal bestudeerd.

Van de meeste processen is de verwijderingsefficiëntie groot (80 - > 99%).

De kosten van solvent extractie worden geschat op enkele honderden guldens per ton.

TNO heeft voor met PAK verontreinigde baggerspecies op laboratoriumschaal onderzocht in hoeverre de PAK is op te lossen in een organisch oplosmiddel. Vastgesteld is dat met solvent extractie voor deze species hoge reinigingseffecten zijn te bereiken (80 - 98%). Geconcludeerd werd dat de reinigingsmethode ongevoelig is voor de vorm waarin de PAK in de baggerspecie aanwezig is (als koolteerdeeltje, geadsorbeerd aan bulkdeeltje of opgelost in olie).

4.4 Flotatiecycloon

Het scheidend vermogen van conventionele flotatie is begrensd. De beperkingen liggen op het gebied van de deeltjesgrootte van de te scheiden deeltjes en bij de toegankelijkheid van de verontreinigingen. Conventionele flotatie-apparaten hebben een werkgebied van 30 tot 300 μm . Aan de TU-Eindhoven is een flotatiecycloon ontwikkeld die flotatie van deeltjes kleiner dan 30 μm wel mogelijk maakt.

Het werkingsprincipe van de flotatiecycloon is gelijk aan het principe van ieder ander flotatie-apparaat. Het toepassen van een centrifugaalveld leidt echter tot een ander werkgebied; de cycloon kan ook kleinere deeltjes floteren. Er zijn drie hoofdonderdelen te onderscheiden:

- de cycloonkop, waar de roterende beweging van de slurry - en dus het centrifugaalveld - wordt opgewekt door tangentiële insputting;
- de flotatiecylinder, waar gas door een poreuze wand in de roterende vloeistoffilm wordt geïnjecteerd, en waar de daadwerkelijke flotatie plaatsvindt;

- de vloeistofuitstroom, waar de slurry het apparaat verlaat en waar tegelijkertijd het schuim wordt tegengehouden (met een waterslot). Het schuim - met daarin de afgescheiden verontreiniging - verdwijnt via een pijp aan de bovenzijde van het apparaat.

Het centrifugaalveld beïnvloedt twee flotatieparameters. In de eerste plaats ontstaan zeer kleine luchtbellen aan de poreuze wand (50 - 100 μm), die een hoge snelheid hebben. De kleine bellen hebben een groot specifiek botsingsoppervlak waardoor de botsingskans - en daarmee de kans van deeltjesafscheiding - toeneemt. De hoge snelheid van de bellen, in combinatie met de duur van het verblijf van de vloeistof in de cycloon, zorgt ervoor dat de flotatiecapaciteit groot is. In de tweede plaats wordt het schuim door het centrifugaalveld ontwaterd. Dit heeft als gevolg dat alle andere deeltjes die door het water tussen de bellen naar het schuim zijn meegesleurd en die niet aan gasbeloppervlakken hechten, met het uitgeslingerde water uit het schuim worden verwijderd. Dit betekent dat niet-selectieve (en niet gewenste) afscheiding van schone deeltjes wordt geminimaliseerd. Deze vorm van niet-selectieve afscheiding is het fundamentele probleem van fijne-deeltjesflotatie in conventionele flotatiecellen. Flotatie in een centrifugaalveld opent dus in principe mogelijkheden voor het selectief afscheiden van verontreinigde kleine deeltjes.

TU-Eindhoven heeft samen met Heidemij Realisatie met een voorbeeldslibfractie de toepasbaarheid van centrifugaalflotatietechnieken onderzocht.

De flotatiecycloon is een techniek die nog in het ontwikkelingsstadium verkeert. Toepassing in de praktijk is op korte termijn nog niet mogelijk. Over de kosten is in dit stadium geen uitspraak te doen.

Voor een meer uitgebreide beschrijving van de flotatiecycloon wordt verwezen naar bijlage 10.

4.5 Extractie met zuur

Bij zuurextractie worden met behulp van anorganische of organische zuren zware metalen opgelost uit het slib door verdringing van geadsorbeerde positief geladen metaal-ionen door protonen. Daarnaast zorgt een lage pH voor verhoging van het oplosbaarheidsprodukt van metaaloxiden en zouten. Niet alle metalen kunnen zo opgelost worden. Loodsulfiden bijvoorbeeld zijn ook bij een lage pH slecht oplosbaar. Daarnaast treedt nog een aantal onbedoelde neveneffecten op, die een aantasting van de waterbodemstructuur tot gevolg hebben, zoals oplossen van fulvinezuren, kalk en oxiden, coagulatie van kleideeltjes door het verlies van hun negatieve lading en vergroting van het specifiek oppervlak als gevolg van aantasting van deze deeltjes.

Van de anorganische zuren wordt HCl meestal als het meest aantrekkelijk extractiemiddel beschouwd. HCl is relatief goedkoop. Daarnaast zijn de meeste chloriden goed oplosbaar en vormt een aantal metalen chloridecomplexen met HCl, waardoor de extractie-efficiëntie wordt vergroot.

Bij de extractieve grondreiniging wordt extractie met zuren ook toegepast. Van de drie geselecteerde extractieslibben is één slib (B), hoofdzakelijk met zware metalen veront-

reinigd. Dit is het residu van een reinigingsprocédé, waarbij de grond met zoutzuur (HCl) bij pH 2 is gewassen.

Bij de reiniging van met zware metalen verontreinigd extractieslib door middel van extractie met zuren zijn voor het totale proces de volgende processtappen te onderscheiden:

1. Voorbewerking;
2. Intensief contact tussen slib en extractiemiddel;
3. Scheiding van vaste stof en (beladen) extractiemiddel;
4. Nabehandeling gereinigd slib;
5. Reiniging (en zo mogelijk regeneratie) van het extractiemiddel.

De voorbewerking kan bestaan uit zeven, fractiescheiding en beluchting.

Beluchting is van invloed op de oxydatietoestand van het slib. Dit kan een positief effect hebben op de mobilisatie van de metalen.

Uit [10] blijkt dat bij de reiniging van (de fijne fractie van) baggerspecie door middel van extractie, het extractierendement aanzienlijk kan worden verhoogd door de specie vooraf (of tijdens het extractieproces) te beluchten.

Belangrijke parameters tijdens het extractieproces zijn het type zuur, de pH, de verblijftijd, de ionsterkte, de L/S-verhouding, de wijze en intensiteit van de menging en de temperatuur. De nabehandeling van het gereinigd slib heeft tot doel het verwijderen van restanten extractiemiddel met daarin opgeloste metalen. Dit kan worden bereikt door spoelen, bijstellen van de pH en ontwateren.

Voor de reiniging van het beladen extractiemiddel is een aantal technieken beschikbaar, zoals coagulatie/flocculatie, adsorptie, ionenwisseling, precipitatie, verdamping.

Zoals al genoemd wordt zure extractie reeds in de praktijk toegepast bij de grondreiniging. Voor baggerspecie is de haalbaarheid van zure extractie op laboratoriumschaal onderzocht (POSW-fase 1).

De kosten van extractie met zuur worden globaal geschat op 100 - 200 gulden per ton droge stof.

4.6 Microbiële uitloging

Microbiële uitloging is een variant van extractie met anorganische zuren. De pH verlaging wordt bereikt door micro-organismen (Thiobacilli), die met behulp van zuurstof zwavel of sulfide omzetten in zwavelzuur.

Thiobacilli zijn aërobe bacteriën die hun energie ontleen aan de oxydatie van gereduceerde zwavelverbindingen zoals zwavelbloem (S) of sulfide (S^{2-}) tot zwavelzuur. Bij de oxydatie van deze gereduceerde zwavelbronnen komt energie ter beschikking van de cellen, die gebruikt wordt om te groeien. De gebruikte koolstofbron voor de productie van nieuw celmateriaal is kooldioxyde uit de lucht. Naast een gereduceerde zwavelcomponent, zuurstof en kooldioxyde hebben Thiobacilli alleen spore-elementen nodig, die uit het metaalhoudende afval worden betrokken. De toevoeging van kleine hoeveelheden ammoniumzouten of ammoniak en fosforzuur kan de groei van deze micro-organismen bevorderen.

De uitloging van metalen uit afvalstromen onder invloed van Thiobacilli berust op de vorming van zwavelzuur (daling van de pH) en de omzetting van ook in zuur milieu zeer slecht oplosbare metaalsulfiden in meestal goed oplosbare metaalsulfaten.

Er bestaan voor de diverse Thiobacillus soorten verschillende pH-optima voor groei. Voor de uitloging van metalen is een mengcultuur met Thiobacillus ferrooxidans het meest relevant, die bij ongeveer 25 °C en pH 1 - 3 optimaal groeit. Door Thiobacillus ferrooxidans zal in aanwezigheid van ijzer het in oplossing gaan van metalen worden bevorderd, doordat het micro-organisme de Fe^{2+} -ionen tot Fe^{3+} -ionen oxydeert. Thiobacilli zijn in tegenstelling tot vele andere micro-organismen goed bestand tegen hoge concentraties van opgeloste zware metaalionen. Bovendien kan door geleidelijke adaptatie de metaaltolerantie van Thiobacilli worden verhoogd. Het één en ander betekent dat deze micro-organismen uitermate geschikt zijn om metalen in oplossing te brengen.

Uitloging van metalen uit afvalstromen onder invloed van Thiobacilli wordt nog niet op praktijkschaal toegepast. Wel zijn de laatste jaren onderzoeken uitgevoerd waarin de haalbaarheid en de technische uitvoerbaarheid zijn onderzocht [3]. Biochemische zuurextractie is onder andere onderzocht in het kader van POSW-1 voor verontreinigde baggerspecie. De behaalde extractierendementen zijn relatief hoog en de benodigde extractietijd relatief kort. Voordelen ten opzichte van extractie met zuur zijn het lager zuurverbruik en het ontstaan van kleinere hoeveelheden concentraten.

Een mogelijke optie bij microbiële uitloging van zware metalen is dat gelijktijdig afbraak van PAK kan worden gerealiseerd. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een mengpopulatie van bacteriën, waaronder Thiobacillus-soorten en heterotrofe micro-organismen. Vooralsnog bestaan er indirecte aanwijzingen van enkele laboratoria dat, parallel aan het in oplossing gaan van metalen, de begeleidende organismen PAK kunnen afbreken. Deze optie zou met name interessant voor extractieslibben die zowel verontreinigd zijn met PAK als met zware metalen.

4.7 Thermische immobilisatie (smeltproces)

Het doel van immobilisatietechnieken is het zodanig vastleggen van verontreinigingen in afvalstromen dat deze in principe voor onbepaalde tijd gebonden zijn. Het materiaal wordt bij immobilisatie dus niet gereinigd, maar het risico van verspreiding in het milieu wordt verkleind. Na immobilisatie kan het materiaal nuttig worden toegepast (thermische en koude immobilisatie) of worden gestort (koude immobilisatie).

Immobilisatietechnieken zijn globaal onder te verdelen in drie clusters, te weten:

- technieken met anorganische bindmiddelen;
- technieken met organische bindmiddelen;
- thermische technieken (sintering/verglazing).

Als anorganisch bindmiddel wordt vaak cement als bindmiddel gebruikt. De verontreinigingen worden fysisch ingekapseld en anderzijds chemisch vastgelegd. Het ontstane eindproduct kan in een aantal gevallen nuttig worden toegepast. Bij deze technieken zijn aan de concentratie van organische componenten in de afvalstroom

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

grenzen gesteld (10 - 30%), omdat organische componenten een negatieve invloed hebben op de polymerisatie van de matrix.

Als organisch bindmiddel worden thermoharders (bijvoorbeeld plastic) of thermoplasten (bijvoorbeeld bitumen) gebruikt. Er treedt hierbij geen chemische interactie op tussen de afvalstof en de matrix. De immobilisatie is dus van fysische aard. Hierdoor kunnen veel verontreinigingen met deze techniek worden geïmmobiliseerd, met uitzondering van zuren en organische oplosmiddelen.

Bij thermische technieken zijn twee varianten te onderscheiden, sinteren en smelten. Bij sinteren wordt het materiaal tot net onder het smeltpunt verhit. Hierdoor zal verkitting optreden van het materiaal. Bij het smelten wordt de reststroom geheel verhit totdat het gesmolten is. Afhankelijk van de afkoelsnelheid kan een glasachtig (amorf) materiaal of een kristallijne matrix ontstaan. Bij het sinterproces blijft de kristalstructuur van het materiaal voor een groot gedeelte intact. Het proces geeft vooral een fysische inkapseling van de verontreinigingen. Bij smeltprocessen worden de kristalstructuren volledig afgebroken. Bij afkoelen ontstaat een nieuw silicaat rooster waarin de niet-vluchtige metalen opgenomen kunnen worden. Hierdoor zal de beschikbaarheid van deze verontreinigingen sterk verminderen. De organische verontreinigingen zullen bij beide thermische processen vervluchtigen en worden verbrand.

Tijdens de immobilisatie wordt gestreefd naar producten die een lage beschikbaarheid van de verontreinigingen vertonen (weinig uitloging). Daarnaast is van belang dat deze lage beschikbaarheid ook op langere termijn blijft bestaan (hoge duurzaamheid). De fysische en chemische eigenschappen mogen ook op langere termijn niet veranderen.

Om een materiaal thermisch te kunnen immobiliseren dienen er voldoende componenten aanwezig te zijn om een chemisch resistent rooster te vormen. De belangrijkste elementen zijn silicium, calcium en aluminium. Eventueel kan gebruik gemaakt worden van toeslagstoffen (bijvoorbeeld een andere afvalstof).

Deze dienen om de calorische waarde van het te behandelen materiaal te vergroten, het sinteren/smelten te stimuleren of om het glas stabiel te maken. Een toeslagstof is bijvoorbeeld vlieg-as of de as van verbrand zuiveringsslib.

De samenstelling van de afvalstroom speelt een bepalende rol bij de procesvoering van een thermisch immobilisatieproces vanwege de mogelijke aanwezigheid van vluchtige en/of goed oplosbare componenten. Deze componenten kunnen zich verdelen over de slak, de vlieg-as of het rookgas en zullen dus niet geïmmobiliseerd worden. Ook de ovenatmosfeer is van belang. Onder oxyderende omstandigheden zullen de meeste metalen in oxydevorm voorkomen en opgenomen kunnen worden in de matrix, terwijl veel metalen onder reducerende omstandigheden bij lagere temperatuur vluchtig worden.

Gelet op de milieuhygiënische kwaliteit van het immobilisaat en de aanwezigheid van een hoog gehalte aan organisch materiaal in het extractieslib (15 tot 25%) heeft een thermische techniek (en in het bijzonder het smeltproces) de voorkeur bij de verwerking van extractieslib. Gestreefd dient te worden naar een verwerking tot een hoogwaardig immobilisaat dat nuttig kan worden toegepast.

Het thermisch immobiliseren van afvalstoffen zoals baggerspecie, zuiveringsslib en verontreinigde grond wordt in Nederland nog niet op praktijkschaal uitgevoerd. Wel zijn enkele (ontwikkelings)onderzoeken gaande of worden binnenkort opgestart,

waarbij de haalbaarheid en de technische uitvoerbaarheid van het thermisch immobiliseren van bulkafvalstoffen wordt onderzocht (onder andere POSW-2 en T-2000).

In het buitenland worden thermische immobilisatieprocessen toegepast voor de verwerking van zuiveringsslib, as van zuiveringsslib, AVI-vliegas en baggerspecie. Met name in Japan wordt sinds enkele jaren zuiveringsslib gesmolten tot een glasachtig produkt. In andere landen (onder andere Verenigde Staten) verkeert de ontwikkeling van verglazingsprocessen nog voornamelijk op proeffabrieksschaal.

De kosten per ton produkt variëren van 200 à 300 gulden bij sinterprocessen tot 300 à 1.000 gulden bij smeltprocessen [12].

5 Experimentele onderzoek verwerkingstechnieken

5.1 Biodegradatie

5.1.1 Opzet/uitvoering

De biologische behandeling van extractieslib is beproefd voor extractieslib A. De belangrijkste organische verontreiniging van slib A zijn PAK. Slib A bevat relatief veel biologische goed afbreekbare PAK, dit in tegenstelling tot slib C, dat veel moeilijk of niet afbreekbare PAK bevat. Slib B bevat niet of nauwelijks PAK of andere organische verontreinigingen (bijvoorbeeld olie). Slib B en C zijn derhalve niet geselecteerd voor een behandeling met biodegradatie.

Een nadeel van slib A is wel dat een deel van de PAK waarschijnlijk als afzonderlijke deeltjes aanwezig zal zijn (zie 3.1).

De biologische afbraak van PAK (16 EPA) in het slib is onderzocht in een batchgewijs bedreven bioreactor op laboratoriumschaal. De proef geeft aan wat (onder gunstige condities) de maximaal haalbare resultaten zijn.

De biodegradatieproef is uitgevoerd in een reactorvaatje, dat draait op een rollenbank. Het volume van het vaatje bedraagt circa 6 liter en er bevinden zich axiale schotten in. Deze schotten zorgen voor een goede menging. Zuurstof wordt steeds ververst.

De proef betreft een zogenaamde standaard-biodegradatietest. Bij aanvang van de proef is aan de bovenloop van slib NPK-mest (dosering 0,1 gew-%) en entmateriaal toegevoegd (dosering 3 gew-%). Het entmateriaal betrof een mengsel van geadapteerde biomassa afkomstig uit biologisch behandelde baggerspecie en specifiek gekweekte bacteriën.

Het verloop van de afbraak van PAK is bepaald aan de hand van analyse van het PAK-gehalte na een behandelingsduur van 0, 0,5, 1, 3 en 4 maanden.

5.1.2 Resultaten/discussie

De resultaten van de uitgevoerde biodegradatietest staat vermeld in bijlage 7. In tabel 9 zijn de resultaten samengevat.

Tabel 9 Resultaten biodegradatie bovenloop A

	Behandelingsduur (dagen)					Behandelingsduur (dagen)			
	0	14	28	84	112	14	28	84	112
	Concentraties in mg/ kg ds					Afbraak in %			
laag-moleculair	49,8	45,3	26,3	46,7	56,3	9	47	6	0
midden-moleculair	76,0	66,3	55,2	72,7	69,6	13	27	4	8
hoog-moleculair	46,0	33,3	41,0	45,0	28,7	28	11	2	38
totaal PAK	172	145	123	164	155	16	29	4	10

Uit de resultaten blijkt dat er tijdens de behandelingstijd van 4 maanden niet sprake is van een duidelijke afname van de totaal PAK concentratie. Er treedt derhalve niet of nauwelijks afbraak van PAK op. Wel is een relatief grote spreiding te zien in de PAK gehaltes. In een eerste serie analyses is het PAK gehalte van het beginmonster en van een monster na een behandelingstijd van 28 dagen bepaald. In een tweede serie analyses is een monster na een behandelingstijd van 14 dagen en van 84 dagen op PAK geanalyseerd. In de derde en laatste serie zijn, vanwege de grote spreiding in PAK gehaltes, naast een monster van na een behandelingstijd van 112 dagen ook een tweede monster na een behandelingstijd van respectievelijk 14 dagen en 84 dagen op PAK geanalyseerd (duplobepaling). De duplobepalingen betreffen monsters die gelijktijdig met de eerste monsters zijn verzameld.

Na een behandelingstijd van 14 dagen bedraagt het totaal PAK gehalte van het eerste monster 76 mg/kg ds en van het tweede monster 144,9 mg/kg ds (bijna factor 2 verschil). Voor dit verschil is geen verklaring gevonden. Wel mag worden verondersteld dat zowel de onnauwkeurigheid van de monsternamen als die van de PAK-analyse een rol speelt. Volgens opgave van Tauw is de nauwkeurigheid van de PAK-analyse afhankelijk van de monsternamen. Volgens een interne standaard bedraagt de nauwkeurigheid van de PAK-analyse 10 - 20%. De onnauwkeurigheid van de monsternamen (uit de reactor en ten behoeve van de PAK-analyse) is afhankelijk van de inhomogeniteit van de slurry.

Tussen de duplobepalingen na 84 dagen is bijna een factor 8 verschil (respectievelijk 21 en 164 mg/kg ds). Het resultaat van de eerste bepaling is dermate afwijkend van de andere bepalingen dat deze als een uitbijter wordt beschouwd.

Resumerend kan worden gesteld dat voor zover er al sprake is van afbraak deze betrekkelijk gering moet zijn.

Een mogelijke oorzaak voor het tegenvallende resultaat is dat de PAK nauwelijks beschikbaar is voor biodegradatie. De PAK is afkomstig uit kolenassen, die waarschijnlijk van huishoudelijke oorsprong zijn. Gezien deze herkomst ligt het voor de hand dat een deel van de PAK als afzonderlijke deeltjes of in koolteerdeeltjes aanwezig is en derhalve moeilijk beschikbaar is voor biodegradatie.

Door RIVM is enkele jaren geleden ook de biologische afbraak van PAK in extractieslib onderzocht [8]. Het onderzochte extractieslib was afkomstig van een partij grond van een gasfabriek. Behalve met PAK was de grond verontreinigd met cyanide. De behandeling van de grond is bij verhoogde pH uitgevoerd (extractie met loog). Uit de laboratoriumproeven (batchgewijs) blijkt dat na 40 dagen slechts sprake is van een geringe afname van de PAK-concentraties. Wel was er sprake van een aanzienlijke en onverklaarbare afname van het droge-stofgehalte (van 2,5 mg ds per ml tot 0,3 mg per ml).

De PAK-verontreiniging werd, aldus RIVM, wel snel afgebroken nadat deze met extractie was verwijderd en aan kool was geadsorbeerd. Met PAK aan actieve kool als substraat is lineaire groei gevonden, hetgeen erop wijst dat de groeisnelheid werd bepaald door de snelheid waarmee de PAK desorbeerd van de actieve kool.

Uit het onderzoek met extractieslib en ook uit andere onderzoeken, waarin de afbraak van PAK in baggerspecie is onderzocht, wordt door het RIVM geconcludeerd dat PAK microbiologisch kunnen worden verwijderd, maar dat een slechte beschikbaarheid van de verbindingen voor de bacteriën, er de oorzaak van is dat de zuivering niet optreedt met de snelheid en de efficiency die op grond van laboratoriumexperimenten zou worden verwacht. Momenteel richt het onderzoek binnen RIVM zich met name op de optimalisatie van de biotechnologische afbraak. Het onderzoek wordt veelal uitgevoerd met modelsubstraten in plaats van ingewikkelde substraten, zoals verontreinigd extractieslib en baggerspecie.

5.2 Vacuümverdamping

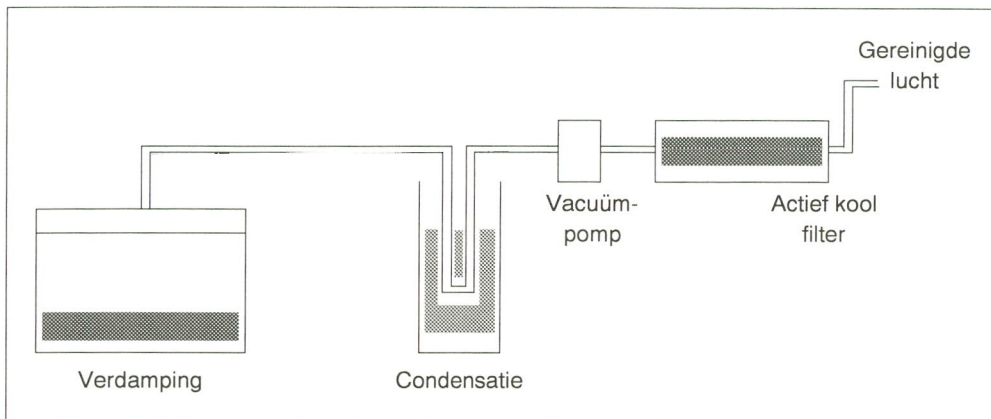
5.2.1 Opzet/uitvoering

De vacuümverdampingsexperimenten zijn batchgewijs uitgevoerd in een opstelling met een niet-gemengde reactor. Een schema van de gebruikte laboratoriumopstelling is weergegeven in figuur 5.

Het te behandelen monster werd in de reactor gebracht, waarna deze werd afgesloten en met een vacuümpomp op een druk van circa 10 mbara werd gebracht. Vervolgens werd de reactor opgewarmd tot de gewenste temperatuur om de vluchtige componenten te vervluchtigen.

De uit de reactor afkomstige damp werd door een condensor geleid, die gekoeld werd met vloeibare stikstof.

De behandelde monsters hadden een gewicht van circa 200 gram.



Figuur 5 Schematische voorstelling van de opstelling

Er zijn twee slibkoeken onderzocht; slibkoek A en C. Met beide slibkoeken zijn drie experimenten uitgevoerd: in het eerste experiment werden de temperatuur en verblijftijd ingesteld op 250 °C en 10 minuten (de minimale condities waarbij een verwijdering verwacht mag worden). In de twee volgende experimenten is de temperatuur en verblijftijd gevarieerd (350 °C en 45 minuten). De procescondities zijn weergegeven in tabel 10. De druk is tijdens alle experimenten steeds ingesteld op ongeveer 10 mbara. Een druk lager dan 10 mbara is op laboratoriumschaal niet getest omdat dit op technische schaal waarschijnlijk zeer moeilijk realiseerbaar is.

Het temperatuurtraject van 250 - 350 °C is gekozen omdat op technische schaal een installatie gebruikt kan worden die met thermische olie verhit wordt. De maximale temperatuur van thermische olie bedraagt circa 350 °C.

Tabel 10 Condities waaronder de twee slibben zijn behandeld

Experiment	Slibkoek	Temperatuur	Behandeltijd	Druk
1	A	250 °C	10 min.	10 mbara
2	A	250 °C	45 min.	10 mbara
3	A	350 °C	10 min.	10 mbara
4	C	250 °C	10 min.	10 mbara
5	C	250 °C	45 min.	10 mbara
6	C	350 °C	10 min.	10 mbara

De uitgangsmaterialen en de door middel van vacuümverdamping behandelde monsters zijn alle geanalyseerd op droge stof, gloeirest en PAK-gehalte (16 EPA-PAK). Slibkoek C is bovendien geanalyseerd op kwik. Er zijn geen analyses op het condensaat uitgevoerd. De analyses werden uitgevoerd door TAUW Infra Consult te Deventer.

5.2.2 Resultaten/discussie

Een volledig overzicht van de analyseresultaten is weergegeven in bijlage 8. De resultaten zijn samengevat in tabel 11.

Tabel 11 Resultaten vacuümverdamping slibkoek A en C

	Slib	Onbe-handeld	Experiment					
			1	2	3	4	5	6
Temperatuur (°C)			250	250	350	250	250	350
Verblijftijd (min.)			10	45	10	10	45	10
PAK-conc. (10 Leidraad)	A	126	12,2	5,6	0,69	-	-	-
Verwijderings- rendement PAK (%)	A	-	90,3	95,5	99,5	-	-	-
PAK-conc. (10 Leidraad)	C	755	-	-	-	28,3	1,29	0,0
Verwijderings- rendement PAK (%)	C	-	-	-	-	96,3	99,8	100
Kwik-conc. (mg/kg ds)	C	6,5	-	-	-	2,0	-	< 0,1
Verwijderings- rendement kwik (%)	C	-	-	-	-	69,2	-	> 98,4

Het PAK gehalte van slibkoek A (zie tabel 11) is door behandeling bij 250 °C gedurende 10 minuten teruggebracht van circa 125 mg/kg (10 Leidraad) tot 12,2 mg/kg ds, hetgeen een rendement van ongeveer 90% betekent. Hierbij bleek dat de lichtere PAK, die een lager kookpunt hebben, in geringe mate beter verwijderd werden dan de zwaardere PAK.

Door de verblijftijd te vergroten van 10 tot 45 minuten, werd de restconcentratie teruggebracht tot 5,6 mg/kg. De restconcentraties PAK liggen dan nog wel boven de streefwaarde (1 mg/kg ds).

Door de behandeling uit te voeren bij een temperatuur van 350 °C (experiment 3) werd de PAK concentratie teruggebracht tot 0,7 mg/kg d.s. en dat is beneden de streefwaarde.

Slibkoek C bevatte bijna 7 keer zoveel PAK als slibkoek A. Door behandeling bij 250 °C gedurende 10 minuten werd de concentratie teruggebracht tot 28 mg/kg d.s. (10 Leidraad), hetgeen een verwijderingsrendement van ongeveer 97% betekent.

Door verlengen van de behandelingsduur van 10 tot 45 minuten (experiment 5) werd de PAK concentratie teruggebracht tot 1,3 mg/kg en dit is nog steeds hoger dan de streefwaarde.

Verhogen van de temperatuur tot 350 °C had tot gevolg dat de concentraties van alle PAK teruggebracht werden tot onder de detectielimiet.

Ten aanzien van kwik bleek dat de behandeling gedurende 10 minuten bij 250 °C de concentratie deed dalen van 6,5 tot 2,0 mg/kg. Verhogen van de temperatuur tot

350 °C bleek voldoende om de kwikconcentratie te verlagen tot onder de detectiegrens van 0,1 mg/kg ds (streefwaarde voor standaardbodem is 0,3 mg/kg ds).

Resumé

Door middel van vacuümverdamping kunnen PAK uit grondextractieslibben verwijderd worden. Door behandeling gedurende 45 minuten bij een druk van 10 mbara en een temperatuur van 250 °C daalt de PAK-concentratie aanzienlijk, maar de concentraties liggen dan nog steeds boven de streefwaarde. Verhogen van de temperatuur van 250 tot 350 °C is wél voldoende om de concentraties beneden de streefwaarde (1 mg/kg d.s.) te brengen. Kwik wordt bij een druk van 10 mbara bij 350 °C in 10 minuten verwijderd tot de streefwaarde bodemkwaliteit.

De samenstelling van het uitgangsmateriaal (het type slib) beïnvloedt de resultaten. Het effect van variëren van de parameters tijd en temperatuur is bij slibkoek C duidelijk groter dan bij slibkoek A. Bij de experimenten met slibkoek C worden in alle gevallen hogere rendementen bereikt dan met slibkoek A. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn dat de verontreinigingsgehalten van slib C hoger zijn dan die van slib A en dat de verontreiniging (PAK) in slib A een meer deeltjesachtig voorkomen heeft.

5.3 Solvent extractie

5.3.1 Opzet/uitvoering

Door LUW is een onderzoek uitgevoerd naar de haalbaarheid van extractie met organische oplosmiddelen (solvent extractie) voor grondreiniging [5]. Het onderzoek omvatte literatuuronderzoek en een beperkt experimenteel onderzoek. Een onderdeel van het experimenteel onderzoek vormde een aantal extractie-experimenten met extractieslib C.

Op laboratoriumschaal is aandacht besteed aan de volgende onderwerpen:

- de optimale opwerkingsmethode voor PAK-analyse;
- de invloed van de extractietijd;
- de invloed van meertrapsextractie;
- de opwerking van het extractiemiddel.

Het totale gemeten PAK gehalte in grondmonsters is afhankelijk van de toegepaste opwerking en analysemethode. Bij een praktijkgrond bestaat de onzekerheid of met een bepaalde methode wel alle PAK uit de grond wordt verwijderd. Het ligt voor de hand dat sommige oude verontreinigingen moeilijk verwijderd kunnen worden.

In Nederland is een standaard analysemethode voor het bepalen van het gehalte PAK in een praktijkgrond ontwikkeld: de Voorlopige Praktijkrichtlijn Bodem (VPR). Het vervolg op de VPR bestaat inmiddels ook: het ontwerp NEN 5731, januari 1992. Uiteindelijk zal een definitieve versie van dit NEN-voorschrift worden uitgebracht.

Bij het onderzoeken van de procesomstandigheden van een solvent-extractie proces voor met PAK verontreinigde grond is het van belang een standaard opwerking en analyse methode toe te passen, die het gehele onderzoek gebruikt wordt. De meest voor de hand liggende standaard analyse is het ontwerp NEN 5731. Omdat deze methode zeer bewerkelijk is, is in het LUW-onderzoek een optimale opwerkingsmethode

voor de bepaling van het gehalte PAK onderzocht. De onderzochte methoden worden hiertoe beoordeeld op het extractierendement en de standaardafwijking.

In een tweede serie experimenten is de invloed bepaald van de extractietijd en een meertrapsextractie op het extractierendement.

Tenslotte is er gekeken naar de mogelijkheden een extractiemiddel op de werken en de reststroom te verwerken.

5.3.2 Resultaten/discussie

Optimale opwerkingsmethode en extractiemiddel

Met extractieslib C is voor de bepaling van het gehalte 16 EPA PAK een aantal opwerkingsmethoden toegepast en zijn enkele extractiemiddelen gebruikt. Na het extraheren is het PAK gehalte in het extract bepaald met behulp van HPLC. De resultaten van deze extractiemethoden staan vermeld in tabel 1 en 2 van bijlage 9.

Uit tabel 1 en 2 van bijlage 9 blijkt dat het hoogste extractierendement wordt bereikt met end-over-end mengen als opwerkingsmethode en aceton als extractiemiddel. Opmerkelijk is dat de standaardmethode VPR BODEM, die in Nederland veel wordt gebruikt, een relatief lage PAK-concentratie oplevert (0,64 g/kg ten opzichte van 0,89 g/kg). Bij de VPR BODEM wordt gebruik gemaakt van een aceton/petroleumether mengsel.

Invloed van de extractietijd

Om de invloed van de extractietijd te bepalen, is 20 gram extractieslib C geëxtraheerd met 50 ml aceton. Op verschillende tijdstippen is een monster uit het extract genomen en is de concentratie totaal-PAK bepaald. Uit de resultaten blijkt dat de optimale extractietijd 50 minuten is. Bij 50 minuten is de maximale hoeveelheid PAK van de grond gedesorbeerd (extractierendement 100%). Na 15 en 30 minuten is het rendement respectievelijk 82 en 98%. Opvallend is dat bij langere extractietijd dan 50 minuten de concentratie extraheerbare PAK daalt en vervolgens geleidelijk weer toeneemt. Na 48 uur wordt weer dezelfde concentratie gevonden als bij 50 minuten. Hiervoor is geen verklaring gevonden.

Meertrapsextractie

De meertrapsextractie is uitgevoerd door achtereenvolgens 20 g vochtig slib (51 gew.%) 3 keer 30 minuten te extraheren met 50 ml schoon aceton op de end-over-end menger. Na de eerste en tweede stap is het slib door middel van filtratie afgescheiden van de aceton en opnieuw geëxtraheerd met schoon aceton. De resultaten staan vermeld in tabel 3 van bijlage 9.

Uit tabel 3 van bijlage 9 blijkt dat per stap de PAK-concentratie in het slib met circa 70% afneemt. Na 2 keer extraheren is het PAK-gehalte 90 mg/kg ds. Als de PAK-concentratie per stap met 70% blijft afnemen zijn circa 7 stappen om de concentratie terug te brengen tot de streefwaarde van 1 mg/kg ds. Waarschijnlijk zal echter het verwijderen van de laatste hoeveelheid PAK moeilijker gaan, omdat de PAK dan sterker gebonden is aan de grond.

Opwerking van het extractiemiddel

Om te bepalen of het extractiemiddel aceton door destillatie kan worden teruggewonnen en hoe de overgebleven afvalstroom het beste kan worden verwerkt zijn enkele oriënterende experimenten uitgevoerd. Na extractie met aceton is de vloeibare fase door middel van centrifugeren afgescheiden. De vloeistof bestaat uit aceton, water, kleine gronddeeltjes, PAK en andere geëxtraheerde stoffen. Voor recirculatie in het extractieproces dient de aceton hieruit te worden afgescheiden. Er zijn alleen enkele destillatie-experimenten uitgevoerd.

Uit de experimenten blijkt dat bij destillatie bij 70 °C de afgescheiden aceton helder is. Het destillaat bevat echter nog wel enige procenten water. De hoeveelheid PAK in het destillaat zal beperkt zijn omdat zelfs de meest vluchtige PAK zoals naftaleen en acenafteen een kookpunt boven de 200 °C hebben.

Na destillatie zijn in het waterige residu de PAK neergeslagen, omdat de oplosbaarheid van PAK in water zeer laag is. Het scheiden van water en de PAK-kristallen (afmetingen circa 1 µm) kan door filtratie of sedimentatie al dan niet in een centrifugaal veld plaatsvinden.

5.4 Flotatiecycloon

5.4.1 Opzet/uitvoering

Het onderzoek met de flotatiecycloon is uitgevoerd door Heidemij Realisatie. Het onderzoeksrapport is integraal opgenomen in bijlage 10.

Van slib A zijn de flotatieparameters al bekend. Het slib is namelijk afkomstig uit een grond waarvan het zand na afscheiding van het slib succesvol is geflooteerd. De flotatieparameters van de zandflotatie zijn gebruikt voor de flotatie van de slibfractie.

De proeven zijn uitgevoerd met een opstelling waarin de flotatiecycloon met een pomp continu gevoed kan worden uit een geroerd voorraadvat. De onderloop van de cycloon met de niet geflooteerde deeltjes stroomt terug in het vat; de bovenloop met daarin het schuim en de afgescheiden deeltjes wordt naar een opvangvat geleid.

Bij de uitvoering van een proef wordt eerst het slib aangemaakt met de juiste chemicaliën, op de juiste pH, op de gewenste dichtheid. Na het inregelen van de flotatiecycloon worden in de tijd de onderloop en bovenloop bemonsterd en kan het concentratieverloop en daarmee de scheidingsefficiëntie vastgesteld worden. Het slib wordt een aantal keren over de cycloon geleid. De proef eindigt als het voorraadvat leeg is. De totale verblijftijd van het slib in de cycloon wordt als procesparameter gebruikt.

Naast de flotatiecycloon is ook gebruik gemaakt van een flotatiecentrifuge-opstelling.

Van een viertal proeven, twee met de flotatiecycloon en twee met de flotatiecentrifuge, zijn de monsters geanalyseerd. Behalve deze vier proeven zijn meerdere proeven uitgevoerd, waarbij op basis van de ds-metingen en visuele waarnemingen besloten is dat het niet zinvol was om de monsters te analyseren.

In proef I is met de al bekende flotatiereceptuur van de zandflotatie bij de optimaal geachte centrifugale parameters een flotatiecycloonproef uitgevoerd. Omdat deze proef geen goed resultaat gaf te zien, werd vervolgens met dezelfde receptuur gepoogd het proces te optimaliseren met de flotatiecentrifuge (proef II). Toen ook deze proefenserie geen goede resultaten gaf is besloten om af te wijken van de bekende receptuur en andere zepen te gebruiken. Op één dag zijn toen zowel proeven met de cycloon (proef III) als met de centrifuge (IV) uitgevoerd. Er werden op deze wijze twee nieuwe recepturen getest, waarvan er één een redelijk resultaat gaf.

5.4.2 Resultaten/discussie

De resultaten van de vier proefseries staan vermeld in bijlage 10. Onderstaand worden in tabel 12 de resultaten van proef III en IV samengevat. De proeven I en II hebben niet geleid tot een selectieve scheiding.

Tabel 12 Samengevatte resultaten flotatie-experimenten

Flotatie-cycloon	Verblijftijd (sec.)		Receptuur	Massaverdeling (%) ¹⁾	Concentratie PAK mg/kg ds ²⁾	Rendement (%) ³⁾
Proef III	6		B	5,2	invoer 170 onderloop 120	29
Flotatie-centrifuge	Toerental rpm	G/L-verh. l/l				
Proef IV	906 (92 g)	75,1	C	9,9	invoer 170 onderloop 61	64

¹⁾ % van de massastroom aanwezig in de bovenloop.

²⁾ Totaal 10 VROM PAK.

³⁾ % afname van verontreinigingsgehalte in slib.

Uit de resultaten van tabel 12 blijkt dat bij proef III en IV er wel sprake is geweest van selectie scheiding. Bij proef IV is de concentratie verlaagd van 170 naar 61 mg/kg ds door 10% van het slib af te scheiden. Deze afname is te danken aan de gewijzigde receptuur die is toegepast.

De aanname dat voor de flotatie van de fijne fractie ook de receptuur van de grondreiniging kan worden gebruikt is onjuist gebleken. De oorzaak hiervan ligt waarschijnlijk hierin dat de bulkdeeltjes in de fijne fractie tengevolge van een andere samenstelling (kleimineralen ten opzichte van kwartsmineralen) een ander floterend gedrag hebben dan de bulkdeeltjes in de grond.

Met een gewijzigde receptuur (detergenten) wordt wel een selectieve scheiding verkregen (verwijderingsrendement van PAK is 64%). De gevonden eindconcentratie ligt bijna onder de WCA-grens van 50 mg/kg ds.

5.5 Extractie met zuur

5.5.1 Opzet/uitvoering

In het verleden uitgevoerd onderzoek [11] heeft aangetoond dat een beluchting, voorafgaand aan de extractie, in sommige gevallen het extractierendement verhoogt (zie ook 4.5). Het grootste effect wordt gedurende de eerste 24 uren van de beluchting verkregen. Bij de extractie-experimenten met bovenloop B en C is dan ook als voorbehandelingsstap het beluchten toegepast.

Beluchten

In een maatcilinder van 2000 ml zijn de twee bovenloopmonsters gedurende 24 uur geroerd en belucht met perslucht. Zowel voor als na het beluchten is het droge-stofgehalte en de gloeirest bepaald. De bepaling van het droge-stofgehalte is uitgevoerd volgens de bepaling van de indamprest (NEN 6620). De gloeirest is bepaald door het reeds gedroogde monster gedurende 45 minuten te gloeien bij 600 °C.

Extraheren

Na het beluchten vindt de extractie plaats met zoutzuur bij pH 1. De suspensies zijn in een tijdsduur van 10 tot 15 minuten aangezuurd tot pH 1. Vervolgens is de pH gedurende 48 uur met behulp van een automatische buret constant op de waarde 1 gehouden. Tijdens het gehele extractieproces is de suspensie intensief gemengd met een roerwerk.

Het tijdstip $T = 0$ minuten is gedefinieerd als het tijdstip waarop pH 1 is bereikt. Na 0, 10, 30 en 60 minuten en 48 uur is een monster uit het bekglas genomen. Deze monsters zijn gefiltreerd over een membraanfilter van 0,45 µm. De achter gebleven slibkoek is geanalyseerd op de belangrijkste metalen (Cu, Cd, Pb, Zn, Hg).

5.5.2 Resultaten/discussie

De analyseresultaten staan vermeld in tabel 1 en 2 van bijlage 11. In tabel 3 van bijlage 11 zijn voor beide slibben de berekende extractierendementen vermeld.

In tabel 13 zijn de resultaten van de extractie-experimenten samengevat.

Tabel 13 Samengevatte resultaten van de extractie-experimenten

	Extractierendement bij extractieduur van 1 uur (%)				
	Cadmium	Lood	Zink	Koper	Kwik
Bovenloop B	68	79	51	-	-
Bovenloop C	-	69	60	53	0

Voor de pH-verlaging van bovenloop B van 4,8 naar 1 en het gedurende 48 uur constant houden op de waarde pH = 1 is een zuurverbruik gemeten van 0,34 l 12 N HCl per kilogram droge stof. Hiervan is 0,31 l nodig voor de pH verlaging naar 1. Voor bovenloop C is een zuurverbruik gemeten van 0,46 l 12 N HCl per kilogram droge stof (0,31 l voor pH verlaging naar pH 1 en 0,15 l voor het constant houden van de pH op de waarde 1 gedurende 48 uur).

Bij gebruik van vers HCl (kostprijs circa 0,50/kg 12 N HCl) bedragen de kosten gemoeid met het zuurverbruik circa 170 à 230 gulden per ton d.s.

Uit de extractieresultaten blijkt dat er met name tijdens het aanzuren van de bovenloop gedurende een periode van 10 tot 15 minuten sprake is geweest van uitloging van metalen. Hierna treedt nauwelijks meer uitloging op.

Na een extractieduur van 10 minuten zijn de meeste metaalconcentraties zelfs hoger dan na het aanzuren ($T = 0$). Dit laatste kan verklaard worden doordat bepaalde bestanddelen tengevolge van het aanzuren in oplossing gaan.

Bij bovenloop B is na het aanzuren een extractierendement gevonden van 83% voor cadmium, 77% voor lood en 52% voor zink. Bij bovenloop C zijn na het aanzuren extractierendementen gevonden van 49% voor koper, 0% voor kwik, 66% voor lood en 57% voor zink. Het slechte rendement voor kwik kan worden verklaard door het zeer slecht oplosbaar zijn van kwikverbindingen zoals Hg_2Cl_2 .

Na een extractieduur van 1 uur zijn de rendementen niet of nauwelijks hoger. In een aantal gevallen is er zelfs sprake van een afname van het rendement. Na een extractieduur van 48 uur zijn bij bovenloop B de rendementen duidelijk hoger dan na 1 uur (rendement van cadmium, lood en zink respectievelijk 74, 91 en 75% (ten opzichte van 68, 79 en 51% na 1 uur). Bij bovenloop C zijn de rendementen na 48 uur extractie nauwelijks hoger dan na 1 uur extractie.

Vergelijking van de concentraties na extractie met de streefwaarde leert dat in geen enkel geval de A-waarde van een metaal wordt benaderd.

5.6 Microbiële uitloging

5.6.1 Opzet/uitvoering

De experimenten zijn uitgevoerd met de bovenloop van extractieslib A en C.

Bovenloop B is minder geschikt omdat deze afkomstig is van grond die behandeld is met zoutzuurextractie en derhalve chloride zal bevatten. De micro-organismen die bij deze experimenten worden gebruikt zijn niet goed bestand tegen chloride.

In totaal zijn er zes experimenten (1 tot en met 6) uitgevoerd, vier met de bovenloop van extractieslib A (bij twee verschillende ds-gehalten 5 en 20% ds) en twee met de bovenloop van extractieslib C.

Om er zeker van te zijn dat de bacteriën zullen aanslaan en om voldoende biomassa te krijgen is een voorkweek ingezet. In bijlage 12 wordt beschreven op welke wijze de voorkweek is aangemaakt.

De zes experimenten zijn uitgevoerd in erlenmeyers van 1 l inhoud. In de erlenmeyers wordt naast de bovenloop zwavelbloem, entmateriaal en zwavelzuur toegevoegd. De zwavelbloem betreft de gereduceerde zwavelbron en het zwavelzuur wordt gebruikt om de pH op 4 te stellen.

De erlenmeyers worden vervolgens afgesloten van licht en gedurende circa 6 weken in een schudbak bij 30 °C geplaatst. Door de zwaveloxydatie ontstaat zwavelzuur, waardoor de metalen in oplossing gaan. Verwacht wordt dat de verzuring van pH 4 naar pH 1 circa 1 - 2 weken in beslag zal nemen. In de resterende 4 - 5 weken kan de eventuele afbraak van PAK plaatsvinden.

Bij aanvang en tijdens de uitvoering van de proef worden de volgende parameters gemeten: pH, redoxpotentiaal en gewicht van de erlenmeyer. Na afloop zijn de begin- en eindmonsters gefiltreerd (0,45 µm) en zijn de filterkoekmonsters geanalyseerd op de belangrijkste zware metalen en op 16 EPA-PAK.

Voor een meer uitgebreidere beschrijving van de proefopzet wordt verwezen naar bijlage 12.

5.6.2 Resultaten/discussie

De analyseresultaten staan vermeld in tabel 1 van bijlage 12. In tabel 14 worden de resultaten samengevat.

Tabel 14 Samengevatte resultaten microbiële uitloging

Experiment nummer	1	2	3	4	5	6
Bovenloop	A	A	A	A	C	C
Droge stof gehalte	20	20	5	5	10	10
Adaptatietijd (dagen)	10	10	20	20	16	16
Extractieduur (dagen)	42	42	42	42	42	42
pH	1,6	1,6	0,65	0,65	0,9	0,8
Extractierendementen (%)	58					85
Koper	31	42	72	76	84	17
Lood	73	6	13	24	11	93
Zink	-	60	88	89	94	64
Arseen	-	-	-	-	43	6
Kwik	-	-	-	-	0	
PAK-afbraak (%)	29	37	9	24	3	11

Uit figuur 1 van bijlage 12 blijkt dat er vanaf het begin van het experiment sprake is van een afname van de pH. In tabel 14 staat vermeld na hoeveel dagen de pH de uiteindelijk gewenste waarde bereikt. Zoals werd verwacht wordt de gewenste pH-waarde na circa 10 - 15 dagen bereikt.

Experiment 1 en 2; 3 en 4; en 5 en 6 kunnen als duplo's worden beschouwd. Toch zijn er tussen het verloop van pH en van de redoxpotentiaal geringe verschillen tussen de duplo's. Van alle experimenten zijn dan ook analyse-monsters verzameld en geanalyseerd.

Uit tabel 14 en uit tabel 2 van bijlage 12 blijkt dat het uitloogrendement voor zink het hoogst is (60 - 94%). Ook koper loogt redelijk goed uit (42 - 85%). Arseen wordt relatief slecht uitgelooft (43 en 64%) en lood en kwik worden overeenkomstig de verwachting niet of nauwelijks uitgelooft.

Uit de PAK-analyses blijkt dat in de 20% slurry van bovenloop A een verwijdering van ongeveer 30% van de PAK lijkt te zijn bereikt, ten opzichte van 10 - 20% in de 5% slurry. Een verklaring voor de geringere afname van het PAK-gehalte in de slurry met de lagere dichtheid is de lagere pH (0,65 ten opzichte van 1,6). Bij een pH verlaging zijn steeds minder soorten bacteriën actief. In bovenloop C is geen sprake van een PAK afname.

Op basis van de resultaten van de uitgevoerde experimenten kan niet met zekerheid worden vastgesteld dat PAK verbindingen met de gebruikte mengculture worden verwijderd. Dit ook gezien de nauwkeurigheid van een PAK-analyse (10 - 20%). Er is hooguit sprake van een vermoeden dat bij een pH > 1,5 (exp. 1 en 2) de begeleidende bacteriën een PAK-verwijdering tot stand hebben gebracht. Aanvullende experimenten waarbij langere incubatietijden en hogere pH's worden aangehouden kunnen hier duidelijkheid over geven. Door TNO-MW wordt in het kader van een ander onderzoek uitvoering van deze experimenten dan ook overwogen.

De behaalde uitloogrendementen voor metalen met bovenloop C kunnen worden vergeleken met die van de zure extractie. Hieruit blijkt dat het uitloogrendement van koper en zink bij zure extractie beduidend lager is dan bij microbiële uitloging. Lood wordt in tegenstelling tot bij microbiële uitloging bij uitloging met zoutzuur wel geëxtraheerd.

In tegenstelling tot bij de zure extractie wordt met microbiële uitloging in een aantal gevallen wel de streefwaarde bereikt. In bovenloop A is het koper- en zinkgehalte en in bovenloop C het zink- en arseengehalte na extractie gedaald tot rond de A-waarde. In bovenloop C is het kopergehalte gedaald tot circa 2× de streefwaarde.

5.7 Thermische immobilisatie (smeltproces)

5.7.1 Opzet/uitvoering

Doelstelling van de smeltproeven op laboratoriumschaal is het verkennen van de mogelijkheden van het smeltproces voor extractieslibben.

Belangrijke procesparameters en procesgegevens zijn:

Ovenatmosfeer

Oxyderend of reducerend. Onder oxyderende omstandigheden zullen de metalen in oxydevorm voorkomen en grotendeels opgenomen kunnen worden in de matrix, terwijl veel metalen onder reducerende omstandigheden bij lagere temperatuur vluchtig worden.

Deze oxyderende omstandigheden zijn op laboratoriumschaal het best te realiseren door het organisch deel van het slib onder overmaat zuurstof te verbranden zodat de organische rest < 1% is en het slib vervolgens onder gemiddeld-oxyderende omstandigheden te smelten. Reducerende omstandigheden zijn te bereiken door enige procenten koolstof toe te voegen. Een andere mogelijkheid is het organisch deel onder ondermaat zuurstof te pyrolyseren zodat er een organische rest overblijft.

Insmeltcurve

Deze temperatuurcurve wordt voor het grootste deel bepaald door de insmelteigenschappen, dat wil zeggen de chemische samenstelling en de fysische vorm van het anorganisch residu.

Smelttraject

en het daarmee samenhangend verloop van de viscositeit als functie van de temperatuur. De smelt moet een viscositeitsverloop afhankelijk van de temperatuur hebben, zodanig dat het smelten bij aanvaardbare temperaturen volledig verloopt en dat de smelt in de gewenste vorm gegoten kan worden.

Toeslagstoffen

Ter verbetering van de smelteigenschappen (lagere smelttemperatuur) en om de gewenste samenstelling van het eindproduct te verkrijgen.

Afkoelingstraject

In verband met de vormgeving en de fysische eigenschappen van het produkt. Bij snelle afkoeling ontstaat een glasachtige structuur. Bij langzame afkoeling ontstaan kristallen. De mechanische eigenschappen en de chemische stabiliteit van een gekristalliseerd produkt zijn vaak beter dan die van een verglaasd produkt en derhalve geschikter als constructiemateriaal voor hoogwaardige produkten.

Voorafgaand aan de smeltproeven zijn de volgende werkzaamheden verricht:

1. Chemische analyse van de slibben B en C met röntgenfluorescentie (uitvoering Philips), zowel voor als na het drogen en branden van de slibben;
2. Batchberekeningen om de keuze en dosering van toeslagstoffen te bepalen;
3. Drogen en verbranden (bij 1000 °C) van de slibben;
4. Viscositeitsmetingen aan het gesmolten materiaal (rotatieviscosimeter), om de werkelijke insmelttemperatuur en viscositeit versus T-curve te bepalen.

De smeltexperimenten zijn uitgevoerd door TPD-TNO, afdeling Glas en Keramiek.

In tabel 15 is het proevenprogramma opgenomen. Voor een meer uitgebreide beschrijving van het proevenprogramma wordt verwezen naar bijlage 13, waarin ook het rapport van TPD-TNO integraal is opgenomen. In eerste instantie waren 7 smeltproeven voorzien. In een later stadium is het programma uitgebreid en zijn de proeven 8 tot en met 11 uitgevoerd.

De smeltproeven zijn uitgevoerd met de slibkoeken van slib B en C. De twee slibkoeken zijn bij IMET-TNO gedroogd en uitgebrand tot minder dan 1% organische stof. Bij TPD Glas zijn de twee slibben vervolgens vernalen en goed gemengd met de gewenste toevoegingen (soda en/of kalk).

De smeltproeven betreffen kleinschalige proeven, uitgevoerd op laboratoriumschaal (hoeveelheid circa 100 - 500 gram materiaal).

Tabel 15 Schema van de smeltproeven voor de slibben B en C

Exp. nr.	Toeslagstof	koolstof toevoeging	Slib	Temp. (°C)	Smelttijd (uur)	Atmosfeer	Opmerking
1	kalk	nee	B	1425	2	lucht	
2	kalk/soda	nee	B	1425	2	lucht	
3	kalk	nee	B	1425	2	N ₂ + 2% O ₂	
4	kalk	nee	C	1425	2	lucht	
5	kalk	nee	C	1425	2	N ₂ + 2% O ₂	
6	kalk	nee	C	1425	2	lucht	
7	kalk	ja, 2%	C	1425	2	N ₂ + 2% O ₂	
8	kalk	ja, 6%	C	1425	2	lucht	
9	kalk	nee	B	1425	2	lucht	slib vooraf gepelletiseerd
10	kalk	nee	B	1425	2	lucht	
11	kalk	nee	B	1425	2	lucht	slib vooraf gepelletiseerd en toevoeging Al-oxydepoeder

De smelttemperatuur van 1425 °C is gekozen op basis van de samenstelling en de vereiste viscositeit tijdens het smeltproces. Bij enkele testen is in een lucht-atmosfeer versmolten en bij enkele andere experimenten is een atmosfeer gesynthetiseerd, van 98% stikstof en 2% zuurstof, omdat dergelijke zuurstofgehaltes bij met fossiele brandstof gestookte ovens te verwachten zijn.

Na het smelten is bij de experimenten 1 tot en met 9 het materiaal tot circa 600 °C vrij snel afgekoeld, waardoor een glasachtig produkt is ontstaan. Beneden de 600 °C is het materiaal zeer langzaam tot kamertemperatuur afgekoeld om thermische spanningen weg te nemen. Bij smeltproef 10 en 11 is de smelt zeer langzaam afgekoeld ter verkrijging van kristallen.

De invloed van de toevoeging van reducerende componenten op het verkregen versmolten materiaal is onderzocht door slib C en kalk met koolstof te versmelten (proef 8).

Uit de eerste proevenserie met slib B en C is tijdens het smeltproces een sterke schuimvorming geconstateerd. Schuimvorming treedt op door het niet snel genoeg kunnen ontwijken van gassen. Door het slib vooraf te pelletiseren kan het ontwijken van ingesloten gassen tijdens het insmelten wellicht versneld worden. De invloed van vooraf pelletiseren is onderzocht bij proef 9.

Een alternatief voor het immobiliseren van slib middels verglazen, is het smelten en daarna laten kristalliseren van het materiaal beneden de zogenaamde liquidustemperatuur (beneden deze temperatuur zullen bij langzaam afkoelen uit de smelt, kristallen ontstaan). De liquidustemperatuur van een smelt van slib B met kalktoevoeging is op basis van de samenstelling en temperatuurafhankelijke viscositeit afgeschat en ligt waarschijnlijk tussen 1050 en 1100 °C. Het kristalliseren is onderzocht bij proef

10 en 11. Bij proef 11 is fijn aluminiumoxyde-poeder toegevoegd om extra kristallisatiekernen te vormen.

Aan de verkregen glazen uit de smeltexperimenten zijn de volgende analyses/metingen verricht:

1. Viscositeit als functie van de temperatuur (exp. nr. 1, 2 en 4); uitvoering Philips CFT;
2. Metingen met behulp van elektronenmicroscopie en analyses via EDS van inhomogeniteiten in het glas (exp. nr. 1, 2, 4, 5 en 8);
3. Van de monsters zijn plaatjes gezaagd en gepolijst met een dikte van 2 mm. Van deze plaatjes zijn foto's genomen om de homogeniteit/kwaliteit van het glas te kunnen beoordelen (exp. nr. 1 tot en met 7);
4. Van twee glazen (exp. nr. 3 en 5) is de uitloging van metalen onderzocht door uitvoering van een beschikbaarheidstest (uitvoering IMET-TNO).

Uitloogonderzoek

Om vast te stellen of afspoeling of uitloging van metalen optreedt is een tweetal smelten onderworpen aan een uitloogtest. Uitloging ontstaat bij contact met regen-, grond- of oppervlaktewater. In alle gevallen kan een te hoge uitloging van schadelijke elementen leiden tot ongewenste milieu-effecten.

Er zijn verschillende uitloogtesten ontwikkeld, die de in de praktijk voorkomende situaties zoveel mogelijk benaderen. Voor het huidige onderzoek is gebruik gemaakt van de beschikbaarheidstest. Deze is bedoeld om na te gaan hoeveel van een bepaald element op zeer lange termijn voor uitloging beschikbaar is onder de meest extreme milieucondities. Hiertoe wordt een verkleind monster ($< 0,125$ mm) bij een L/S-verhouding van 50 l/kg in twee stappen uitgelooft bij een constante pH van respectievelijk 7 en 4 (conform NEN-7341).

5.7.2 Resultaten/discussie

De resultaten van de smeltexperimenten zijn door TPD-TNO schriftelijk gerapporteerd. Deze rapportage is opgenomen in bijlage 13. In bijlage 13 zijn ook de resultaten van de uitgevoerde XRF-analyse opgenomen.

Uit tabel 1 van bijlage 13 blijkt dat het SiO_2 -gehalte van de drie slibkoeken circa 60% bedraagt (betrokken op droge stof exclusief L.O.I.). Andere belangrijke mineralen zijn Al_2O_3 (circa 15%), CaO (4 - 12%), Fe_2O_3 (4 - 10%) en K_2O (circa 2%). Dit beeld komt redelijk overeen met dat van de ICP-analyses en van de Röntgenspectra (zie par. 2.2.1 en 2.2.2).

Na drogen en uitstoken (1100 °C gedurende 60 minuten) hebben de slibben B en C nog maar 0,2% en 0,6% gewichtsverlies bij gloeirestbepaling (1100 °C, 60 minuten). De twee slibben B en C verschillen alleen in CaO - en ijzeroxyde-gehalten. Gezien de chemische samenstelling zijn de slibben B en C zonder meer te verglazen. Om het smelten te verbeteren wordt een geringe hoeveelheid kalktoevoeging aanbevolen. Sodatoevoeging is relatief duur en alleen voor één test beproefd maar niet noodzakelijk bevonden.

Schuimvorming

Tijdens het versmelten treedt zeer veel schuimvorming op. Hierdoor kon slechts 100 - 150 gram in plaats van de geplande 250 gram in de gekozen kroezen worden gesmolten. Door de schuimvorming liep de smelt gedeeltelijk over de kroesrand. De schuimvorming wordt veroorzaakt door het zeer fijne materiaal dat tijdens het opwarmen een zeer visceuse massa vormt waaruit luchtinsluitsels, CO_2 afkomstig van de toegevoegde carbonaten en vooral gassen veroorzaakt door redoxreacties (zuurstofgas uit omzetting van Fe_2O_3 in FeO), niet kunnen ontsnappen. Door de temperatuurverhoging wordt het gasvolume steeds groter; dit gas kan nauwelijks ontwijken. Vervanging van CaCO_3 door CaO bij smeltproef 5, leverde geen oplossing voor dit probleem. Dit betekent dat CO_2 slechts (zeer) ten dele de oorzaak was.

De mate van schuimvorming hangt samen met de korrelgrootteverdeling van het in te smelten materiaal. Vandaar de uitvoering van proef 9, waar het slib inclusief de toevoegingen vooraf is gepelletiseerd. Tijdens het insmelten bij proef 9 is geconstateerd dat pas bij 1300°C schuimvorming optreedt. Dit wijst er op dat een deel van het gas dat schuimvorming veroorzaakt pas gevormd wordt nadat alles al helemaal versmolten is. Derhalve zal pelletiseren geen voldoende oplossing zijn om het schuimvormen te verminderen. Waarschijnlijk treedt dus de schuimvorming voor een belangrijk deel op tengevolge van de omzetting van Fe_2O_3 in FeO onder vorming van grote volumina zuurstofgas.

De schuimvorming kon behoorlijk beperkt worden door toevoeging van 2 en 4% koolstof aan het slib (proef 7 en 8). De verklaring hiervoor kan zijn dat het koolstof het Fe_2O_3 vroegtijdig reduceert tot FeO . Het vrijkomende gas (CO , CO_2 , O_2) kan dan nog vrij gemakkelijk ontwijken.

Viscositeit

Uit de viscositeitsmetingen blijkt dat de viscositeit tijdens het smelten ongeveer 10 - 30 Pa.s moet zijn. Het viscositeitsverloop van beide slibben is met name boven 1350°C redelijk vergelijkbaar met dat van natronkalkglas. Het smelten van deze slibsoorten zal derhalve bij ongeveer dezelfde temperatuur als voor natronkalkglas moeten plaatsvinden. Voor de twee slibben geldt ten opzichte van natronkalkglas wel dat de curves iets steiler lopen, waardoor het verschil in temperatuur tussen het working point en de liquidustemperatuur minder groot is. Dit verschil geeft het bereik aan waarbij het glas geschikt is voor verwerking (vormgeving). Beneden de liquidustemperatuur kan na enige tijd niet gewenste kristallisatie optreden. Het verschil dient voor de vormgeving bij voorkeur zo groot mogelijk te zijn. Ten opzichte van natronkalkglas zijn beide slibben dus iets moeilijker verwerkbaar.

Oxyderend smelten

De meeste verkregen glazen van de proeven 1 tot en met 7 blijken zeer homogeen van samenstelling te zijn en bevatten geen kristallen of spots met een sterk afwijkende samenstelling. Alleen bij experiment 4 zijn bolletjes gevonden met afwijkende samenstelling. Deze deeltjes hebben een sterk verhoogd aluminiumoxyde gehalte (tot 35%) en veel minder SiO_2 . Sommige deeltjes kunnen aluminiumoxyderijke kristallen zijn. Verwacht wordt dat uitloging van deze kristallen gering zal zijn. Bij de experimenten 1 tot en met 6 zijn geen metaalafscheidingen gevonden.

Reducerend smelten

Bij toevoeging van koolstof en versmelten in een atmosfeer met 2% zuurstof (proef 7) zijn duidelijke afscheidingen van metalen gevonden. Het koolstof blijkt een dusdanige reducerende werking te hebben, dat zelfs onder een lucht atmosfeer, metaalafscheidingsen ontstaan (proef 8).

Bij proef 8 is op de bodem een dikke schijf metaal ontstaan met een diameter van ongeveer 10 mm en een dikte van 4 mm. Daarnaast zijn aan het oppervlak kleine metaaldruppeltjes van 0,3 tot 2 mm diameter zichtbaar. Het schijfje metaal onderin de smelt is op diverse lokaties met behulp van elektronenmicroscopie in combinatie met EDS geanalyseerd. Het schijfje bevat 80 - 86 gew-% Fe, 0,5 - 10% P, 0 - 4% Cu en 5 - 10% Si. De kleine metallische bolletjes aan het glasoppervlak zijn zeer variabel in samenstelling. IJzer is de belangrijkste component in de meeste afscheidingen. Alle componenten zijn vanuit hun oxydische vormen door koolstof gereduceerd tot metallische componenten of sulfiden.

Uit proef 8 en de analyses blijkt dat door reducerende componenten, al dan niet bewust toe te voegen, een metallische smeltfase kan worden afgescheiden, die grotendeels naar de bodem zakt. In deze metaalsmelt is vaak ijzer, mangaan en fosfor vertegenwoordigd, naast soms silicium en zwavel (sulfide).

Kristallisatie

Uit de twee kristallisatieproeven blijkt dat de massa moeilijk kristalliseert (lage kristallisatiegraad en -snelheid). Na 9 dagen is slechts een klein gedeelte van de smelt gekristalliseerd (alleen langs de randen). De toevoeging van fijn aluminiumoxydepoeider om extra kristallisatiekernen te vormen in de smelt bleek niet erg succesvol. Het aluminiumpoeider kon nauwelijks in de smelt gemengd worden omdat deze deeltjes nauwelijks door de smelt bevochtigd werden.

Uitloging

De glazen van smeltproef 3 (slib B) en proef 5 (slib C) zijn onderworpen aan een beschikbaarheidsproef. Het was de bedoeling om ook het gekristalliseerde produkt van de smeltproeven 10 en 11 te onderwerpen aan een uitloogtest. Omdat de smelt slechts in geringe mate was gekristalliseerd en bovendien was verontreinigd met metaalafzettingen, is geen gekristalliseerd produkt op uitloging van metalen onderzocht. Om dezelfde reden is ook het uitvoeren van fysische tests achterwege gebleven. De resultaten van de beschikbaarheidproeven staan vermeld in tabel 16. De resultaten zijn getoetst aan de normen van het (toekomstige) Bouwstoffenbesluit (zie tabel 4 van bijlage 4) getoetst. Het betreft hierbij de maximale emissie (E_{max}) die mag worden gemeten met een kolomproef volgens NEN 7343. Hierbij moet worden opgemerkt dat in de beschikbaarheidsproef wordt gemeten wat er maximaal kan uitlogen van een element. In de gevallen waarbij de gemeten beschikbaarheid van een element de vermelde E_{max} overschrijdt, bestaat ook in werkelijkheid gevaar voor overschrijding van de toegestane waarde.

Tabel 16 Resultaten beschikbaarheidsproeven

Component	Samenstelling (mg/kg ds)		Beschikbaarheid				Emax
	Slib B	Slib C	Slib B (proef 3)		Slib C (proef 5)		
			mg/kg ds	%	mg/kg ds	%	mg/kg ds
As	20	35	< 0,10	< 0,5	< 0,10	< 0,29	0,88
Ba	-	-	5,3	-	6,3	-	5,55
Cd	225	3	0,03	0,013	0,01	0,33	0,03
Co	-	-	0,11	-	0,12	-	0,42
Cr	153	350	0,26	0,16	0,52	0,15	1,27
Cu	145	430	1,36	0,94	2,50	0,58	0,73
Mo	-	-	< 0,20	-	< 0,20	-	0,29
Ni	36	46	0,49	1,4	0,44	0,96	1,10
Pb	950	1300	< 0,05	< 0,005	1,14	< 0,001	1,93
V	-	-	< 0,2	-	< 0,2	-	1,57
Zn	21000	930	63,03	0,3	16,01	1,7	3,87

Uit de uitloogresultaten blijkt dat uit het glas van proef 3 (slib B) en proef 5 (slib C) de metalen met uitzondering van zink niet of nauwelijks uitlogen. De uitloogpercentages zijn met uitzondering van die van nikkel van glas B en zink van glas C lager dan 1%. 1,4% van het nikkel uit glas B en 1,7% van het zink uit glas C loogt tijdens de beschikbaarheidstest uit. Uit een vergelijking met de Emax-waarden blijkt dat alleen de beschikbaarheid van barium, koper en zink de Emax waarden overschrijden. De overschrijding van barium en koper is gering (max. factor 3,4 overschrijding). De overschrijding van zink is hoger, voor slib B en C respectievelijk factor 16 en 4. Van zink is bekend dat het bij lage pH gemakkelijk uit fijne glasdeeltjes uitloogt.

Vooralsnog kan uit de resultaten van de uitloogtesten worden geconcludeerd dat de verontreinigingen onder extreme omstandigheden met uitzondering van zink niet of slechts in geringe mate beschikbaar komen. Het smelten van extractieslibben leidt tot een produkt dat waarschijnlijk in milieuopzicht zonder meer aanvaardbaar is en geschikt is voor diverse nuttige toepassingen.

6 Evaluatie

6.1 Inleiding

In hoofdstuk 5 zijn de resultaten besproken van de experimenten die zijn uitgevoerd met de geselecteerde technieken. Het experimentele onderzoek kan worden beschouwd als een eerste verkenning van mogelijkheden van verwerking van het residu van extractieve grondreiniging.

In dit hoofdstuk worden de onderzoeksresultaten nader geëvalueerd.

In paragraaf 6.3 worden de verschillende technieken mede op basis van de resultaten van het experimentele onderzoek beoordeeld, met als doel de haalbaarheid van de technieken bij de verwerking van extractieslibben te kunnen inschatten. Voorafgaand aan deze beoordeling worden de resultaten van het experimentele onderzoek in paragraaf 6.2 kort samengevat.

Vervolgens wordt in paragraaf 6.4 een andere beschouwing gegeven van het smeltproces. Tenslotte wordt in paragraaf 6.5 ingegaan op wenselijk geacht vervolgonderzoek naar de verwerking van extractieslibben.

6.2 Resultaten van het experimentele onderzoek

Tabel 17 Samengevatte resultaten experimenteel onderzoek

Techniek	Slib	Onderzochte parameters	Beoogd effect	Resultaat
Biodegradatie	A	afbraak van PAK	concentratie-verlaging PAK	tegenvallend, concentratie-verlaging is nihil
Flotatie-cycloon	A	selectieve afscheiding van PAK houdende deeltjes	concentrerend PAK (volumereductie)	neutraal-tegenvallend, concentratieverlaging maximaal 64% tot ongeveer de WCA-grens
Solvent-extractie	C	- optimale opwerkingsmethode en extractiemiddel voor PAK - invloed van de extractietijd - invloed van meertrapsextractie - opwerking van extractiemiddel	concentratie-verlaging PAK	- end-over-end mengen is optimale extractiemethode - aceton is meest geschikte extractiemiddel - benodigde extractieduur 30 - 50 minuten - rendement meertraps-extractie ca. 70% per stap
Vacuüm-verdamping	A en C	verdamping PAK en Hg bij verschillende temperaturen en verblijftijden?	concentratie-verlaging PAK en Hg	positief, reductie tot beneden de A-waarde (rendement > 99%)
Extractie met zuur	B en C	uitloging metalen na 24 uur beluchten en verschillende extractietijden	uitloging van metalen	neutraal-tegenvallend extr. rendement na 1 uur extractie bij pH 1: Zn 51/60%; Cd 68%; Pb 69/79%; Cu 53%
Microbiële uitloging	A en C	uitloging metalen en afbraak van PAK bij extractieduur van 7 weken	uitloging van metalen en concentratie-verlaging PAK	uitloging metalen positief, in een aantal gevallen reductie tot rond A-waarde extr. rendement Zn 58 - 92%; Pb 0 - 34%; Cu 38 - 89%; As 27/53% PAK-afbraak tegenvallend, afname < 30%
Smeltproces	B en C	- toeslagstoffen - ovenatmosfeer - smelteigenschappen - kristallisatie - uitloging	immobilisatie van metalen	smeltresultaten positief, metalen opgenomen in glasfase, uitloging van metalen te verwaarlozen, resultaat kristallisatieproeven tegenvallend

Uit tabel 17 blijkt dat de resultaten behaald met biodegradatie tegenvallend zijn. Er is geen sprake van een duidelijke afname van de concentratie aan PAK.

De experimenten met solvent-extractie hebben aangetoond dat met dit proces PAK-verbindingen goed zijn te verwijderen uit extractieslib (rendement circa 70% per extractiestap). Om het PAK-gehalte echter te verlagen tot de streefwaarde zijn extractierendementen benodigd van > 99%.

Met vacuümverdamping zijn positieve resultaten behaald. Bij een temperatuur van 350 °C zijn verwijderingsrendementen behaald groter dan 99%. De resterende concentraties aan PAK zijn lager dan de streefwaarde. In slib C is ook het kwikgehalte gedaald tot beneden de streefwaarde.

Met de flotatiecycloon is voor slib A bij één van de drie beproefde recepturen een selectieve scheiding verkregen van PAK (verwijderingsrendement van PAK is 64%). De gevonden eindconcentratie ligt nog wel boven de WCA-grens van 50 mg/kg ds.

De resultaten van de experimenten met zure extractie tonen aan dat de metalen zink, koper, lood en cadmium redelijk tot goed zijn uit te logen (rendementen van 50 - 80%). Ook voor de metalen geldt dat veel hogere rendementen benodigd zijn om de concentraties te verlagen tot de streefwaarde.

De behaalde extractierendementen met microbiële uitloging zijn, met uitzondering van die van lood, gemiddeld hoger dan die van de zure extractie (Cu 70 - 85%; Zn 90%). De langere extractietijd (7 weken ten opzichte van 48 uur) en de lagere pH (0,65 - 0,9 ten opzichte van 1) spelen hierbij een rol. Er is geen sprake van een duidelijke afbraak van PAK. Wel zijn er aanwijzingen voor een afname van PAK (in bovenloop A) bij een pH > 1,5. De geconstateerde afname bedroeg maximaal 37%.

De smeltexperimenten laten zien dat de samenstelling van extractieslib redelijk overeen komt met de gewenste samenstelling om het slib te kunnen smelten. Uit de geproduceerde glazen blijkt dat de metalen volledig zijn opgenomen in de glasstructuur. Uitloging van metalen, met uitzondering van zink, treedt niet of nauwelijks op. Het smeltprodukt is zondermeer aanvaardbaar voor diverse nuttige toepassingen. De kristallisatieproeven waren tegenvallend. Om voldoende kristallisatie te verkrijgen dient de samenstelling te worden gewijzigd.

6.3 Beoordeling van de technieken

Om inzicht te krijgen in de toepasbaarheid van de onderzochte technieken voor de verwerking van extractieslibben, worden de technieken mede op basis van de resultaten van dit onderzoek beoordeeld op een aantal belangrijk geachte criteria. Naast de onderzochte technieken worden voor de volledigheid ook de volgende technieken of methoden meegenomen in de beoordeling:

- natte deeltjesscheidingstechnieken;
- thermische verdamping;
- extractie met complexvormers;
- fysisch/chemische immobilisatie.

De beoordeling vindt plaats op basis van de volgende criteria:

- a. technische haalbaarheid;
- b. milieu-effect (milieuverdienste);
- c. financiële haalbaarheid.

a. Technische haalbaarheid

Aspecten die bij de technische haalbaarheid een rol spelen zijn:

- complexiteit van een de techniek;
- toepasbaarheid/geschiktheid (type verontreiniging);
- de status van een techniek;
- inpasbaarheid.

Een techniek met en hoge complexiteit is in het nadeel ten opzichte van technieken met een minder hoge complexiteit.

Met de toepasbaarheid wordt onder andere bedoeld of de techniek voor één of meerdere typen verontreinigingen geschikt is (bijvoorbeeld organisch, anorganisch, of beide).

Met de status van een techniek wordt bedoeld in welke ontwikkelingsfase de techniek zich bevindt; ontwikkelingsfase, laboratoriumfase, demonstratiefase of op praktijk-schaal bewezen.

De techniek dient bij voorkeur inpasbaar te zijn bij de grondreinigingsbedrijven. Daarnaast dienen de technieken bij voorkeur een grote flexibiliteit te hebben, teneinde optredende variaties in samenstelling van slibben te kunnen opvangen.

b. Milieu-effect (milieuverdienste)

Het milieu-effect van een techniek heeft vooral betrekking op het resultaat dat met de techniek kan worden verkregen. Daarnaast spelen secundaire milieu-effecten (emissies rookgassen en het ontstaan van reststoffen) een rol.

Bij het resultaat dat met een techniek kan worden verkregen kan het volgende onderscheid worden gemaakt:

- reinigingsresultaat in de vorm van concentratieverlaging van de verontreiniging;
- resultaat in de vorm van concentrering van de verontreiniging in een kleinere afvalstroom (volumereductie);
- resultaat in de vorm van het immobiliseren van de verontreinigingen.

Het verlagen van de concentratie aan verontreinigingen kan een positief effect hebben op de stortmogelijkheden (minder streng stortregime). Bij voorkeur wordt het extracatieslib tot beneden de streefwaarde gereinigd. Door verlaging van de concentraties of van de uitloogbaarheid is ook een nuttige toepassing van het slib een mogelijkheid. Nuttig gebruik van reststoffen leidt tot vermindering van gebruik van primaire grondstoffen. Eisen waaraan dan moet worden voldaan zijn onder andere eisen in het (ontwerp) Bouwstoffenbesluit (concentratie-eisen voor organische verontreinigingen en uitloogeisen voor zware metalen). In de tabel 3, 4 en 5 van bijlage 4 wordt een overzicht gegeven van deze normen.

Een volumereductie heeft een positief effect op het stortvolume (lager beslag op schaarse stortruimte).

c. Financiële haalbaarheid

Er wordt onderscheid gemaakt in de investeringskosten, exploitatiekosten en de resterende storkosten of kosten gemoeid met de afvoer van de reststroom. Bij reiniging tot A-waarde of volledige immobilisatie van de verontreinigingen zullen de kosten gemoeid met de afvoer van de reststroom laag zijn (positieve score), terwijl bij een gering effect geen verlaging van storkosten is te verwachten (negatieve score).

De resultaten van deze beoordeling worden gepresenteerd in de vorm van een matrix. De beoordeling van een techniek met betrekking tot de verschillende criteria komt tot uitdrukking door het toekennen van een van de volgende vijf scores:

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

'-'	(negatieve score)	relatief ongunstige beoordeling
'-/0'	(negatief-neutraal)	
'0'	(neutrale score)	↓
'0/+'	(neutraal-positief)	
'+'	(positieve score)	relatief gunstige beoordeling

In een aantal gevallen is het moeilijk om op basis van de beschikbare informatie over een techniek tot een afgewogen oordeel met betrekking tot een bepaald criterium te komen. Met behulp van een '?' achter de score is aangegeven bij welke beoordelingen zich dit voordeed.

Tabel 18 Criteria-analyse van de verschillende technieken voor de verwerking van extractieslibben

Techniek		Biodegra- datie	Solvent- extractie	Flotatie- cycloon	Vacuüm- verdamping	Extractie met zuur	Microbiële uitloging	Therm. immobili- satie	Natte deeltjes scheiding	Extractie met com- plexvormer	Therm. verdamping	Koude immobili- satie
Gericht op		olie/PAK	PAK	PAK	PAK/vl. metalen	metalen	metalen en PAK	organisch en metalen	organisch en metalen	metalen	org.	org. en metalen
Beoogd effect ¹⁾		I	I	II	I	I	I	III	II	I	I	III
Hoofdcriteria	Subcriteria											
Technische haalbaarheid	1. toepasbaarheid	-	-/0	-/0	0	0	0	+	+	0	0	0/+
	2. complexheid	+	-	0	0	0	-/0	0	+	-/0	0	0
	3. status	+	-/0	-	-/0	+	-	0	+	-/0	+	0
	4. inpasbaarheid	0	0	0/+	+	0	0	0/+	0/+	-/0	+	0?
Milieu-effect (milieuverdienste)	5. resultaat	-	0	-/0	+	0	0/+	+	-	-/0	+	-/0
	6. sec. milieu-eff.	+	-	+	0/+	-/0	0	0	+	-/0	0/+	0
Kosten	7. invest.kosten	0	-/0	0?	-/0	0	0	-	0	0?	-/0	0?
	8. expl. kosten	0	-/0	0?	0	-/0	0	-/0	0	-/0?	0	0?
	9. stortkosten restafval	-	0	-/0	+	-/0	0	0	-	-/0	+	0?
Eindbeoordeling		-	-	-/0	0/+	-/0	-	0/+	-/0	-	0/+	-/0?

¹⁾ I = verlaging concentratie

II = concentrering van verontreiniging (volumereductie)

III = immobiliseren van de verontreiniging

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Uit de resultaten van de criteria-analyse volgt dat alleen thermische immobilisatie en thermische verdamping (atmosferisch en onder vacuüm) een positieve totaal score hebben. Een beperking van vacuümverdamping en de atmosferische thermische behandeling is dat deze alleen ingrijpen op organische verontreinigingen. Slibben die ook verontreinigd zijn met zware metalen zijn niet geschikt voor een behandeling met deze techniek.

Voor beide technieken geldt dat in de praktijk waarschijnlijk geen extractieslibben beschikbaar zullen komen, die alleen verontreinigd zijn met organische verontreinigingen zoals PAK. In de huidige praktijk van de grondreiniging wordt grond die alleen verontreinigd is met organische verontreiniging, veelal rechtstreeks onderworpen aan een thermische behandeling. Voor vacuümverdamping geldt bovendien dat deze techniek nog in de ontwikkelings-/demonstratiefase verkeert. Vacuümverdamping zal zich in de praktijk nog moeten bewijzen als een volwaardig alternatief voor de huidige thermische behandeling van grond.

Thermische immobilisatie is de enige techniek die geschikt is voor alle typen extractieslibben en verontreinigingen. Alleen met thermische immobilisatie kunnen extractieslibben in één processtap worden behandeld en worden verwerkt tot een produkt dat in principe niet hoeft te worden gestort maar nuttig kan worden toegepast. De organische verontreinigingen worden samen met de organische stof verbrand. De niet vluchtige metalen worden opgenomen in het silicaatrooster en logen niet of nauwelijks uit. Vluchtige metalen, zoals kwik en cadmium zullen vervluchtigen en in de vlieg-as terecht komen. Het smeltproces kan een glasachtig of kristallijn produkt opleveren, dat nuttig kan worden toegepast.

De verwerking van extractieslib kan worden gecombineerd met de verwerking van andere afvalstoffen zoals verontreinigde baggerspecie, as van verbrand zuiveringsslib en moeilijk reinigbare grond (totale marktomvang circa 2 miljoen ton per jaar). Een belangrijk nadeel van deze techniek zijn de hoge investerings- en exploitatiekosten.

De techniek bevindt zich in Nederland nog in de ontwikkelings-/demonstratiefase. SCG en TU-Delft zijn van plan om in de tweede helft van 1994 een smeltproef met extractieslib op praktijkschaal uit te laten voeren door een Fins bedrijf. Door de Nederlandse Slibverglazings Maatschappij (NSM) wordt op korte termijn een pilotplant installatie gebouwd waarin zowel het verglazingsprocédé - volgens het vortex-principe - alsmede het kristallisatie-procédé kunnen worden gedemonstreerd. De installatie is met name bedoeld voor het verglazen van zuiveringsslib. De inputcapaciteit van de installatie is 1000 kg droge stof per dag.

In het programma POSW-II wordt het smelten van verontreinigde baggerspecie op demonstratieschaal beproefd (uitvoering Heijmans en CSO).

Ecotechniek heeft vergevorderde plannen voor de bouw van een fabriek voor de verwerking van baggerspecie tot kunstgrind. Het betreft hierbij een sinterproces. Volgens Ecotechniek is het ontwikkelingsonderzoek afgerond. Cruciaal voor de uitvoering van de plannen is de aanvoergarantie.

Koude immobilisatietechnieken zijn vanwege het relatief hoge organische-stofgehalte van extractieslibben minder geschikt. Een nadeel van deze technieken is ook dat de verontreiniging minder goed wordt geïmmobiliseerd.

Biodegradatie is alleen geschikt voor minerale olie en laagmoleculaire PAK. De biodegradatietest met extractieslib A laat zien dat als de PAK minder goed beschikbaar is, bijvoorbeeld doordat de PAK als afzonderlijke deeltjes aanwezig is, de PAK niet of nauwelijks biologisch is af te breken. Nadelen van biodegradatie zijn verder de relatief

lange behandelingstijd en de hoge restconcentratie ($> B$ -waarde). Als techniek voor de verwerking van extractieslibben in de praktijk lijkt biodegradatie minder geschikt. Biologische reinigingstechnieken worden in de praktijk al wel toegepast bij grondreiniging. Meestal gaat het hierbij om minerale olie als verontreiniging. Ook hier is de ervaring dat de verontreiniging niet tot A-niveau kan worden teruggebracht (restconcentratie ligt veelal in de buurt van de B-waarde) en dat een relatief lange behandelingstijd vereist is.

Solvent-extractie is een techniek die in Nederland nog in de ontwikkelingsfase verkeert. In het buitenland wordt deze techniek al wel toegepast (onder andere bij grondreiniging). Solvent-extractie van grond (bijvoorbeeld voor reiniging van kleigronden) en van extractieslib verontreinigd met PAK en PCB lijkt technisch haalbaar te zijn. Ontwikkelingsonderzoek naar geschikte processen dient echter nog te worden uitgevoerd. Nadeel van deze techniek is de complexiteit (meerdere processtappen, ingewikkelde procesvoering), de veiligheid (in verband met gebruik van organisch oplosmiddel) en de relatief hoge kosten.

Extractie met zuur wordt in de huidige praktijk van grondreiniging al toegepast. Technisch gezien is het extractierendement te verbeteren door extremere omstandigheden te kiezen ($\text{pH} = 1$) of de extractie in meerdere stappen uit te voeren. Hieraan zijn ook nadelen verbonden, zoals een toename van het zuurverbruik en een afname van de toepassingsmogelijkheden van de behandelde grond.

Voor de verwerking van extractieslibben lijkt zure extractie minder geschikt vanwege de relatief hoge exploitatiekosten (onder andere vanwege het hoge zuurverbruik) en het aantal extractiestappen benodigd om een voldoende hoge concentratieverlaging te behalen.

Extractie met complexvormers lijkt gezien de veelal lage rendementen, het niet flexibel zijn en de geringe capaciteit niet geschikt voor toepassing op verontreinigde extractieslibben.

Microbiële uitloging is een variant van extractie met zuren. Het voordeel van microbiële uitloging is, dat de reinigingsgraad hoger is en bespaard kan worden op het zuurverbruik. Een ander voordeel van deze techniek ten opzichte van zure extractie is dat mogelijk gelijktijdig afbraak van PAK kan worden gerealiseerd. Het huidige onderzoek heeft niet aangetoond dat PAK gelijktijdig worden afgebroken. Wel zijn er aanwijzingen dat bij een pH hoger dan 1,5 de begeleidende bacteriën in staat zijn om PAK af te breken.

In fase 1 van het onderzoek is ten behoeve van de karakterisering van de slibben een aantal hydrocyclonage-experimenten uitgevoerd. Natte deeltjesscheidingstechnieken, waaronder een hydrocycloon, kunnen worden ingezet om de verontreiniging te concentreren in een kleiner volume. Omdat de verontreinigingen in de drie onderzochte slibben niet geconcentreerd zijn in een bepaalde zeeffractie en de slibben relatief veel kleine deeltjes bevatten (circa 80% van de deeltjes $< 20 \mu\text{m}$) zijn met uitzondering van de flotatiecycloon in fase 2 geen natte deeltjesscheidingstechnieken onderzocht.

Natte scheidingstechnieken worden wel toegepast bij de extractieve grondreiniging. In het kader van T-2000 natte deeltjesscheidingstechnieken wordt momenteel onderzoek uitgevoerd dat gericht is op de verdere ontwikkeling van deze technieken bij de verwerking van verontreinigde grond.

De flotatiecycloon is juist ontwikkeld voor flotatie van kleine deeltjes. Uit de experimenten met extractieslib A blijkt dat een selectieve afscheiding van PAK is te realiseren. De haalbare rendementen zijn echter niet hoog ($< 70\%$).

6.4 Nadere beschouwing van het smeltproces

In deze paragraaf zal worden ingegaan op een aantal aspecten van het smeltproces. Met name de keuze van het smeltproces en het eindprodukt zal aan de orde komen. Voorop moet worden gesteld dat de keuze van het eindprodukt nauw samenhangt met de keuze van het type proces.

Het uitgangspunt dat de verontreinigingen geïmmobiliseerd dienen te worden is voor discussie vatbaar, omdat:

- a. de chemische kwaliteit van het eindprodukt bij immobilisatie zodanig kan zijn - door samenstellings- en uitlooeisen - dat het eindprodukt niet in aanmerking komt voor toepassing in gebouwen en/of civiele werken

en

- b. de fysische kwaliteit van het eindprodukt bij automatische keuze voor een glasachtig immobilisaat dusdanig slecht kan zijn dat een aantal relatief hoogwaardige toepassingen van het eindprodukt niet in aanmerking komen.

Indien de beste bovengenoemde kwaliteitseisen voor eindprodukten worden gehanteerd, is een wenselijke route voor het smelten, een technologie waarbij:

- a. de bulk van de verontreiniging wordt uitgezuiverd uit de smelt;
- b. de smelt zodanig wordt afgekoeld dat in plaats van glas (door quenchen met water, dat wil zeggen snel koelen) een kristallijn materiaal ontstaat.

De toegevoegde waarde van een kristallijn materiaal is potentieel aanmerkelijk groter dan van een glasachtig materiaal. In aanmerking komen eindprodukten van de hier beschouwde smeltprocessen:

- ophoogmateriaal;
- toeslagmateriaal in asfaltbeton;
- toeslagmateriaal in cementbeton;
- breuksteen;
- straalgrit;
- halffabrikaten voor minerale vezels of volledig vormgegeven produkten.

Hiervan hebben de drie eerstgenoemde een geringe toegevoegde waarde en is voor produkten uit de laatste categorie een relatief grote investering nodig in zowel onderzoek als in apparatuur in een verwerkingsinstallatie.

De twee overgebleven produkten, breuksteen en straalgrit, zijn beide semi-kristallijne materialen. Voor de realisatie van het bulkprodukt breuksteen (in grote hoeveelheden gebruikt in de civiele techniek in de vorm van 'basalt') is relatief weinig investering in onderzoek en hardware nodig, terwijl de opbrengst van een dergelijk produkt aantrekkelijk is. Door RIVM [14] is onderzoek gedaan naar het uitlooggedrag en de fysische eigenschappen van breuksteen, gemaakt via een smeltproces uit reststoffen. De volgende eigenschappen zijn relevant voor civiele toepassingen:

- dichtheid;
- hardheid;
- temperatuurbestendigheid.

Zowel de chemische (uitloging) als de fysische eigenschappen van deze artificiële breukstenen bleken tenminste even goed te zijn als die van het natuurprodukt.

Het verkrijgen van een dergelijk produkt heeft zowel te maken met de chemische samenstelling, de wijze van smelten als met de behandeling/vormgeving/afkoelsnelheid van de smelt na het verlaten van de smeltoven. In de oven dient een reducerend milieu te worden gehandhaafd. Het geprogrammeerd niet geheel wegbranden van de organische fractie van het slib is een manier om het gewenste reducerende milieu te realiseren. Het milieu mag echter niet te reducerend zijn omdat dan - onder andere door reductie van SiO_2 - smeltproblemen kunnen optreden.

Door het boven beschreven reducerende milieu te realiseren wordt een aantal metalen (ijzer, chroom, nikkel, vanadium) grotendeels als een aparte smeltlaag onderin de oven afgescheiden. Deze fase dient apart (eventueel continu) te worden afgetapt en kan verkocht worden aan de staalindustrie.

Door de wijze van smelten in een proces als boven beschreven kan een aantal zware metalen (arseen, antimoon, zink, lood, cadmium) over de top van de oven via de rookgassen (aan het vlieggas geadsorbeerd) uitgedreven worden. Hierdoor verkrijgt men een 'schoon eindprodukt', maar tevens een hoeveelheid (ruwweg 5 gew.% van het inkomend materiaal) chemisch afval (vlieggas) dat gestort moet worden.

Echter: alle bekende immobilisatieprocessen melden als bijprodukt de zogenaamde smeltgalle die een hoog percentage zware metalen bevat en als chemisch afval gestort moet worden; dit zijn steeds percentages tussen 10% en 25% van het inkomend materiaal.

Een proces zoals hierboven beschreven, waarbij een aantal zware metalen via de rookgassen worden 'uitgedreven' heeft dus het grote voordeel van slechts een kleine hoeveelheid (hoog-geconcentreerd) chemisch afval als bijprodukt; een nadeel is dat een dergelijk proces een grotere investering voor een rookgasreiniging noodzakelijk maakt dan een immobilisatieproces. In een immobilisatieproces wordt meestal de bovenkant van de oven koud gehouden door de energie elektrisch via elektroden aan de smelt te doseren; een zogenaamde 'cold top-proces'. Dit betekent minder rookgassen dan bij deels fossiel verwarmde ovens.

Elektrische ovens zijn (in Nederland) duur in energiegebruik.

Samenvattend kan worden gesteld dat door een goede keuze van zowel type smeltproces als van smeltomstandigheden (en smeltsamenstelling) een kristallijn eindprodukt verkregen kan worden met een relatief hoge toegevoegde waarde, dusdanig 'gereinigd' dat het zonder enige restrictie in gebouwen of in de civiele techniek toegepast kan worden.

Een dergelijk proces heeft als bijkomend, maar economisch zeer belangrijk voordeel dat de hoeveelheid te storten chemisch afval geminimaliseerd kan worden.

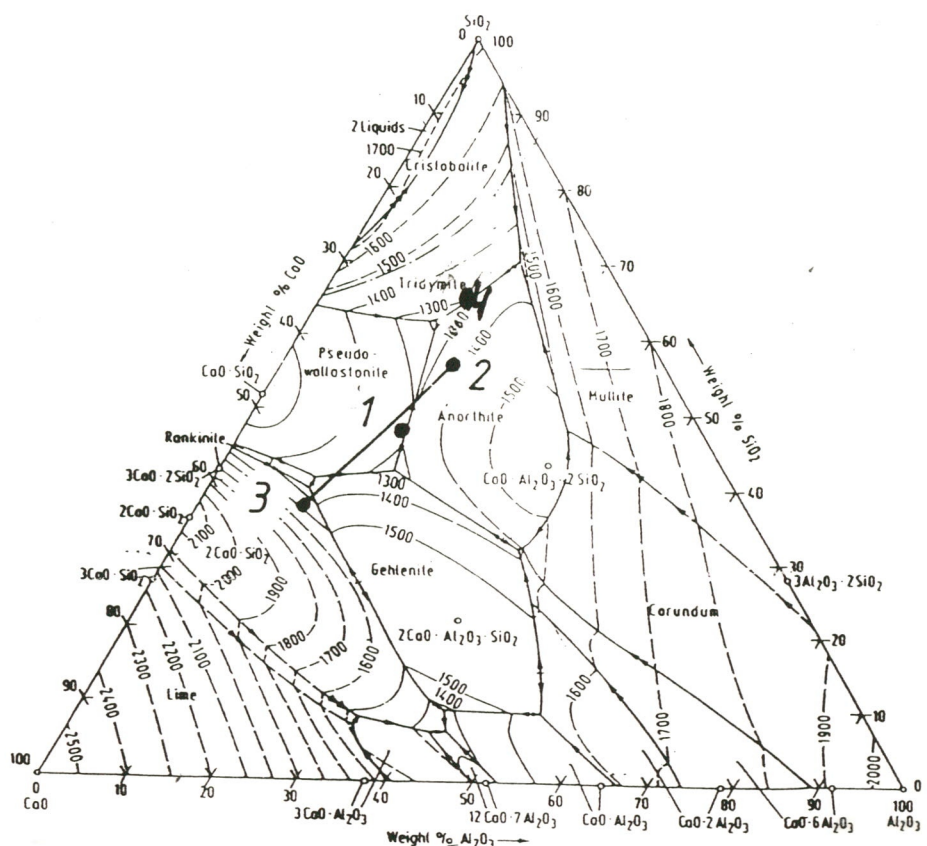
Speciaal de laatste serie smeltexperimenten (zie paragraaf 5.7.1 en 5.7.2) zijn gebaseerd op de wenselijkheid van boven beschreven aanpak. De eerste experimenten laten zien dat de extractieslibben zoals hier gebruikt, goed gesmolten kunnen worden met relatief geringe en goedkope toevoegingen (kalksteen). Het verkregen eindprodukt bevat de metallische verontreinigingen in geïmmobiliseerde staat. Bij de afsluitende series is nagegaan of het uitdrijven van de metalen mogelijk is, of het materiaal in gekristalliseerde vorm verkregen kan worden om eventueel breuksteen te maken en tenslotte of de smelttechnische problemen die ontstaan door schuimvorming, vermindert of vermeden kunnen worden.

Om de metalen uit te drijven is een reducerend milieu tijdens het smelten gecreëerd. Dit heeft inderdaad het gewenste effect; het grootste deel van de respectievelijke metalen wordt afgescheiden uit de smelt en wordt, zoals gemeld, hoofdzakelijk op de bodem teruggevonden. Een klein deel vormt kleine bolletjes van metaal of metaalzouten (sulfiden) die door de bellen in het visceuze glas worden meegesleurd naar het oppervlak. Dit is echter vermoedelijk voor een belangrijk deel een tijds- en schaaleffect en zal in een grote oven veel minder of niet optreden.

De kristallisatieproeven zijn minder voorspoedig verlopen. De kristallisatie treedt op, echter heel langzaam en vooral aan de randen. Kristalliseatiekernen inbrengen werkt niet; het hiervoor bestemde Al-oxyde poeder mengt niet met de smelt en bovendien is het probleem veeleer de inherente kristallisesnelheid die met deze kernen niet wordt verhoogd. De verklaring hiervoor ligt in de samenstelling. Deze geeft een zeer stabiel glas dat weinig neiging heeft te kristalliseren. Hoge gehalten aan SiO_2 en vooral Al_2O_3 samen meer dan 70 gew.-% geven meestal een smelt met weinig neiging tot kristallisatie. Dit geldt waarschijnlijk nog meer door de aanwezigheid van Fe_2O_3 . Nagegaan is in hoeverre de samenstelling verschilt van die van de in de literatuur gemelde succesvolle kristallisatie-experimenten van Anthonissen, Bonn [14]. Uit het Rankindigram, figuur 6, blijkt dat de samenstelling van de daarbij gebruikte smelten (punt 1) en de hier gebruikte samenstelling (punt 4) nogal verschillen en ook dat de twee smelten tot andere fases uitkristalliseren. Indien ongeveer 15% extra calcium-oxyde wordt toegevoegd zal men van punt 4 in punt 1 terecht komen.

Samenvattend kan hier gesteld worden dat, zoals verwacht, de zware metalen verdreven worden naar de bodem en - eventueel - rookgassen bij het aanbrengen van een reducerend milieu. De samenstelling vereist aanpassing om een snelle en redelijk complete kristallisatie mogelijk te maken.

Een hier gesignaleerd technologisch probleem bij het smelten van deze slibben is de schuimvorming. De experimenten die in de laatste fase van deze reeks zijn uitgevoerd om dit probleem op te lossen hebben slechts gedeeltelijk resultaat gehad. Door het aanbrengen van een reducerend milieu brengt men zeker de schuimvorming sterk terug. Ook het pelletiseren dat is toegepast om het ontsnappen van ingesloten lucht te bevorderen helpt gedeeltelijk. Echter: de explosieve reductiereactie van ferri-oxyde tussen 1300 en 1400 °C heeft zelfs bij een gepelletiseerde en van reductiemiddel (koolstof) voorziene batch nog behoorlijke schuimvorming tot gevolg. In een vervolgonderzoek zal moeten worden nagegaan hoe in een industriële installatie voor slibverwerking deze schuimvorming onderdrukt of gematigd moet worden.



Figuur 6 Rankindigram van het $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -systeem met de samenstellingen van:

- 1 = AVI-vliegashet
- 2 = eerste type zuiveringsslib
- 3 = tweede type zuiveringsslib
- 4 = extractieslib B

6.5 Vervolgonderzoek naar de verwerking van extractieslibben

6.5.1 Inleiding

In paragraaf 6.3 zijn de verschillende onderzochte verwerkingstechnieken beoordeeld op hun toepassing voor de verwerking van extractieslib. Uit deze beoordeling volgt dat het verglazen van extractieslib als meest aantrekkelijke techniek kan worden aangemerkt. In deze paragraaf wordt dan ook alleen aandacht besteed aan noodzakelijk geacht vervolgonderzoek voor het verglazen van extractieslibben.

Belangrijke voordelen van verglazen zijn:

- geschikt voor in principe alle typen extractieslibben;
- te combineren met de verwerking van andere bulkafvalstoffen;
- verontreinigingen worden verbrand dan wel geïmmobiliseerd dan wel sterk geconcentreerd;

- smeltprodukt kan nuttig worden toegepast, waardoor geen stortvolume meer vereist is voor extractieslibben en andere bulkafvalstoffen zoals bijvoorbeeld moeilijk reinigbare grond ('near zero-waste optie'; er ontstaat alleen een kleine hoeveelheid WCA-afval in de vorm van vliegash);
- techniek sluit goed aan bij de huidige (thermische) verwerking van grond.

Nadelen van verglazen zijn:

- proces vergt hoge investeringskosten;
- verwerkingskosten zijn relatief hoog;
- de benodigde rookgasbehandelingsinstallatie is omvangrijk;
- proces vereist nauwkeurige processturing;
- proces is alleen interessant op grote schaal (jaarcapaciteit 20 - 50 kton).

Een belangrijk aspect dat nog moet worden genoemd is dat verglazen aansluit op de milieuhygiënische doelmatigheid zoals omschreven in het NMP: Er worden niet of nauwelijks nog afvalstoffen gestort en er is sprake van een nuttige toepassing van de afvalstof (recycling).

Bij de huidige storttarieven is de route van verglazen kostentechnisch nog niet interessant. Maar bij oplopende storttarieven wordt deze optie steeds interessanter. Het omslagpunt ligt bij storkosten in de buurt van 200 tot 250 gulden per ton slib.

Bij een capaciteit van 100 ton slib per dag worden de kosten van het smelten geraamd op 200 - 300 gulden per ton produkt (kosten exclusief voorbewerking (drogen/ontwateren/pelletiseren) en nabewerking (kristalliseren en vormgeven) en geen rekening houdend met een opbrengt van het smeltprodukt). De exploitatiekosten zijn globaal als volgt opgebouwd:

- energie 50 gulden per ton;
- afschrijving + rente 100 gulden per ton;
- arbeid/overhead 50 - 100 gulden per ton.

De waarde van het smeltprodukt is afhankelijk van de toepassing. Bij een laagwaardige toepassing (ophoogmateriaal of vulstof) wordt de opbrengst geschat op 0 - 20 gulden per ton. Voor een meer hoogwaardige toepassing (bijvoorbeeld breuksteen) is een kristallijn produkt noodzakelijk. De opbrengst van een kristallijn produkt wordt geschat op 50 gulden per ton. De vraag hierbij is of deze extra baten opwegen tegen de extra kosten van een kristallisatieproces en een vormgevingsstap.

6.5.2 Onderzoeksaspecten vervolgonderzoek

In het kader van het huidige onderzoek is verglazen op laboratoriumschaal beproefd voor een tweetal extractieslibben. De resultaten hebben aangetoond dat de extractieslibben zoals hier gebruikt, goed gesmolten kunnen worden met relatief geringe en goedkope toevoegingen. Om complete kristallisatie te verkrijgen dient de samenstelling te worden aangepast.

Voorafgaand aan de implementatie van verglazen van extractieslib op praktijkschaal zal onderzoek op pilotplantschaal en eventueel demoschaal noodzakelijk zijn. Een of meerdere smeltruns op een pilot plant zijn essentieel om gegevens te verzamelen voor de engineering (onder andere benodigde rookgasreiniging) en een investerings- en ex-

exploitatiekostenschatting. Daarnaast zijn aanvullende smeltexperimenten op kleinere schaal nodig om een aantal belangrijk geachte aspecten nader te onderzoeken.

Op basis van de bevindingen van de kleinschalige smeltproeven kan worden gesignaleerd dat bij het vervolgonderzoek in ieder geval de volgende onderwerpen aandacht verdienen:

a. Voorbehandeling (drogen en branden)

Installaties om slib te drogen op industriële schaal zijn in voldoende mate op de markt (bijvoorbeeld het Exergy stoomdroogproces). Het branden van het slib dient nog nader uitgezocht te worden. Het branden dient onder dusdanige omstandigheden plaats te vinden dat een 'constant' percentage organisch stof in de vorm van gereduceerde kool achterblijft. Belangrijk is dus:

- a.1 bepaling van de fluctuaties in organische-stofgehalte van de te behandelen extractieslibben;
- a.2 bepaling van de toleranties in het smeltproces voor wat betreft percentage koolstof in de voeding van de smeltoven;
- a.3 keuze brandtechnologie (bijvoorbeeld draaitrommel of wervelbedoven) mede op basis van punt a.2.

b. Smelttechnologie

- b.1 de schuimproblematiek;
- b.2 de warmte-overdracht in het zeer donkere weinig transparante glas;
- b.3 optimalisering kalktoevoeging;
- b.4 aantasting vuurvast materiaal oven en elektroden (voor elektrische verhitting).

Door het aanpassen van het temperatuurprofiel, een adequate koolstoftoevoeging en het bepalen van de bovengrens aan hoeveelheid ferro-oxyde kan de schuimvorming mogelijk verminderd of onderdrukt worden.

Het verkregen glas is zeer donker door de kleurende componenten (vooral ijzer, mangaan). Voor de praktijk betekent dit dat indien men voor met fossiele brandstof gestookte ovens kiest, door de zeer geringe transmissie van dit materiaal alleen lagen niet dikker dan 10 - 20 cm voldoende verwarmd kunnen worden. Oplossingen voor een verbeterde warmte-overdracht zijn het bubbelen of roeren van de smelt of het toepassen van elektroden die in de smelt zelf als warmtebron kunnen fungeren. Om een goede warmte-overdracht te waarborgen zal een gemengde energietoevoer van elektrische en fossiele energie de beste mogelijkheid zijn. Een dergelijke wijze van energietoevoer zal waarschijnlijk ook een deel van het schuimprobleem oplossen omdat de hoogste temperatuur onderin de oven wordt bereikt.

Vanwege de afscheiding van metalen zullen aanvullende eisen aan het vuurvaste materiaal van een oven worden gesteld.

c. Eindprodukt

- c.1 kristallisatie(snelheid en percentage) en vormgeving;
- c.2 uitdrijven van zink.

Kristallisatie en vormgeving van het eindprodukt dienen in een vervolgprogramma grote aandacht te krijgen als à priori gekozen wordt voor breuksteen als eindprodukt. De samenstelling van de smelt dient nog te worden aangepast. Dit kan deels op het laboratorium en deels met smeltproeven op 0,1 - 1 kg schaal worden bestudeerd. De laboratoriumproeven bestaan uit zogenaamde 'schuitjes-proeven' waarmee de kristallisatie-temperatuur en -snelheid kunnen worden bepaald.

Uit de beschikbaarheidsproeven blijkt dat de uitloging van zink groot is. Nagegaan kan worden welke verblijftijd nodig is om het zink in voldoende mate te verwijderen uit de smelt.

d. Overige

- d.1 emissies bij drogen en verbranden en benodigde rookgasreiniging;
- d.2 modelleren smeltproces (bijvoorbeeld TNO-glasovenmodel) om oven te ontwerpen en optimale procescondities af te leiden.

7 **Literatuur**

- [1] L. Feenstra;
Biologische reiniging van de fijne fractie van vervuilde baggerspecie in een beluchtingsbassin; TNO-IMET en WBGN, april 1991, RIZA notanr. 91065.
- [2] Eindrapportage Programma Ontwikkeling Saneringsprocessen Waterbodems; Fase 1, RIZA-rapport, augustus 1992, RIZA notanr. 92036.
- [3] J.J. van der Steen, H.J. Doddema, G. de Jong;
Uitloging van zware metalen uit afvalstromen met behulp van Thiobacilli; IMET-TNO, 1992, Publicatiereeks milieutechnologie nr. 1992/110, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
- [4] H.J. Doddema, W.H. Rulkens, F. van Voorneburg, G.J. Annokké;
Verwijdering van zware metalen uit afvalstromen door middel van bacteriële uitloging met Thiobacillus soorten; TNO rapport, Ref.nr. 87-333, mei 1988.
- [5] E.R. Noordkamp, J.T.C. Grotenhuis;
Solvent Extractie van verontreinigde grond; Interim rapport, Vakgroep Milieutechnologie Landbouwniversiteit Wageningen, juni 1993.
- [6] Maurice Schneiders;
Werking van een opstroomkolom voor het klassificeren van grond, Stageverslag LUW Vakgroep Milieutechnologie, januari 1993.
- [7] H.J. van Veen, J.G.H. Brouwer, W. van Marwijk;
Reiniging van met PAK verontreinigde waterbodems, TNO-rapport, ref.nr. 88-258, januari 1989.
- [8] A.J. Sterkenburg, J.G. van Andel;
Biodegradatie xenobiotica II, Haalbaarheid van biotechnologische zuivering van extractieslib verontreinigd met polycyclische aromatische koolwaterstoffen, RIVM rapportnummer 738517002, 1988.
- [9] F.W.H.M. van Dijck;
De extractie van met zware metalen verontreinigde waterbodems, PBI, 1991, RIZA rapport no. 91068.
- [10] J. Joziase;
Extractie van metalen uit waterbodems, IMET-TNO, 1991, RIZA rapport no. 91071.
- [11] Studie naar alternatieve fysisch-chemische en thermische reinigingstechnieken voor verontreinigde grond; Deelrapport I en II (nr. 738708008 en 736102003), RIVM/TNO-rapporten; november 1989 (I) en mei 1990 (II).

- [12] Immobilisatie van afvalstoffen, Onderzoekprogramma T2000; Coopers & Lybrand CiVi Consultancy en IMET-TNO, Rapportnr. 93.004, april 1993.
- [13] Verwerking van afvalstoffen middels een smeltprocede, PBI-rapport, rapportnr. R89.018, oktober 1989.
- [14] I.H. Anthonissen en A.J. Saraber; Milieuhygiënische toetsing van het PBI-smeltprocédé aan AVI-slak en vliegass, RIVM -rapport nr. 736201013, mei 1992.
- [15] Meerjarenplan Verwijdering Gevaarlijke Afvalstoffen, juni 1993.
- [16] Reiniging van afvalstoffen en grond door middel van een continuwerkende vacuümverdamp(er); TNO-rapport; in voorbereiding; datum uitgave juni 1994.

8 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

Namen en functies van de medewerkers

W.G. van Marwijk (TNO-ME)

J. Joziasse (TNO-ME)

G.J. Grootenboer (TNO-ME)

P.H. Merrelaar (TNO-ME)

J.I.A. Koene (TNO-ME)

J. Goossen (TNO-MW)

R.G.C. Beerkens (TNO-TPD)

O. Zwaneveld Bossema (TNO-TPD)

R. Bonn

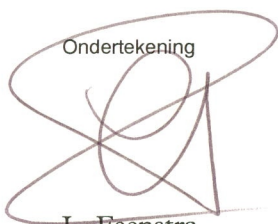
M.F. Pruijn (Heidemij Realisatie)

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

TNO-MW Heidemij Realisatie

TNO TPD R. bonn

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
juni 1992 - mei 1994

Ondertekening

L. Feenstra
onderzoekleider

Goedgekeurd door

naam
werkgroep leider

Bijlage 1 REM/RMA-analyse

1. Inleiding

Rasterelektronenmicroscopie in combinatie met röntgenmicro-analyse (REM/RMA) is een analysetechniek voor onderzoek van zowel de morfologie als de elementsamenstelling van vaste materialen. Hierbij kunnen alle chemische elementen met een atoomnummer van zes (koolstof) en hoger worden gedetecteerd. Voor lichtere elementen ($Z < 11$) bedraagt de bepalingsgrens (in het analysevolume) enkele procenten. Voor zwaardere elementen ($Z > 11$) bedraagt deze gemiddeld 0,1 procent. Het scheidend vermogen of resolutie in de beeldvorming is voor een belangrijk deel afhankelijk van de samenstelling van het te onderzoeken preparaat. Het gemiddelde atoomnummer is bepalend voor de indringdiepte van de elektronenbundel. Een geringe indringdiepte resulteert in principe in een hogere resolutie. Ter verbetering van de elektrische geleidbaarheid wordt vaak eerst een dunne elektrisch geleidende coating op het preparaat aangebracht. Deze coating bestaat meestal uit een koolstoflaagje gevolgd door een laagje goud/palladium.

2. Uitvoering

Van de drie bovenlopen en de drie slibkoeken zijn monsters geprepareerd ten behoeve van REM/RMA analyse.
De REM/RMA-analyse is uitgevoerd door IMW-TNO, afdeling Analytische Chemie.

3. Resultaten

Er zijn zowel overall-opnames als spotopnames gemaakt. Van vijf min of meer overall-opnames zijn foto's gemaakt. Uit de foto's blijkt dat de drie slibben qua morfologie erg op elkaar lijken. Alle drie de slibben bevatten veel kleine deeltjes (orde van grootte enkele micron's).

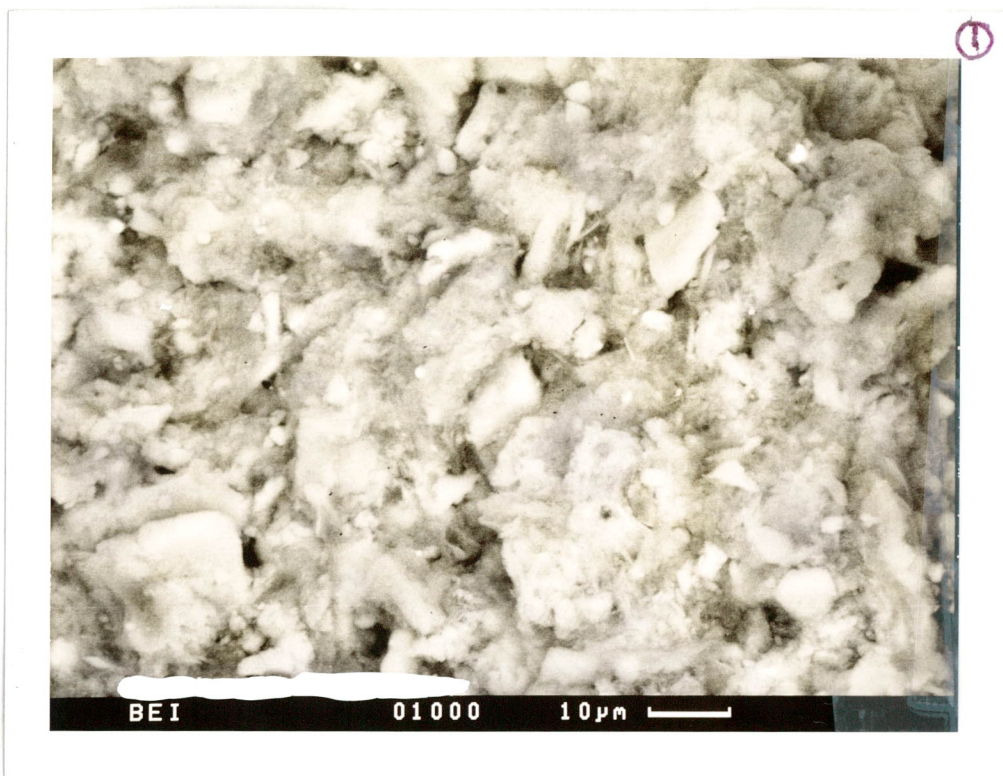


Foto 1 Bovenloop A

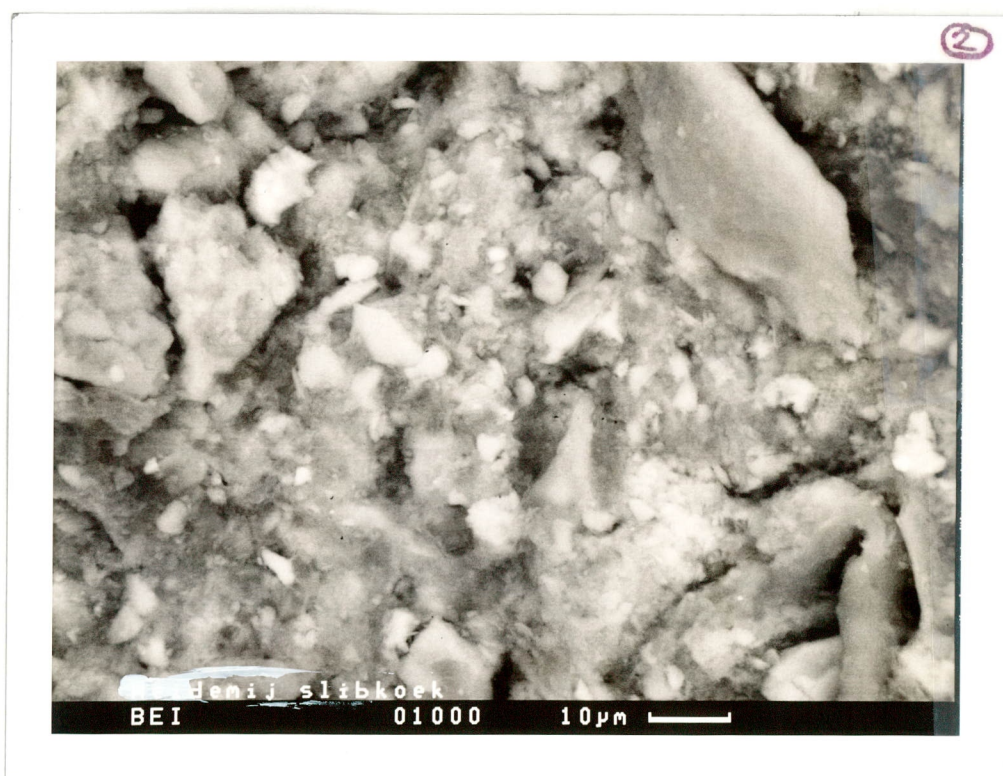


Foto 2 Slibkoek A

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

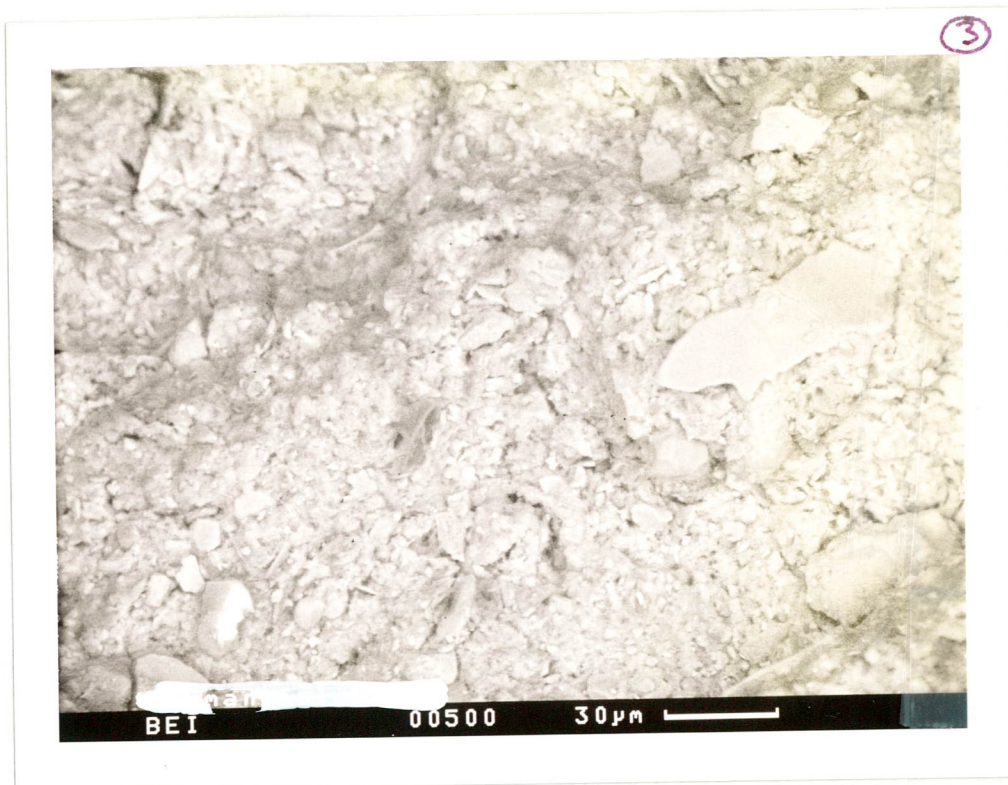


Foto 3 Slibkoek B

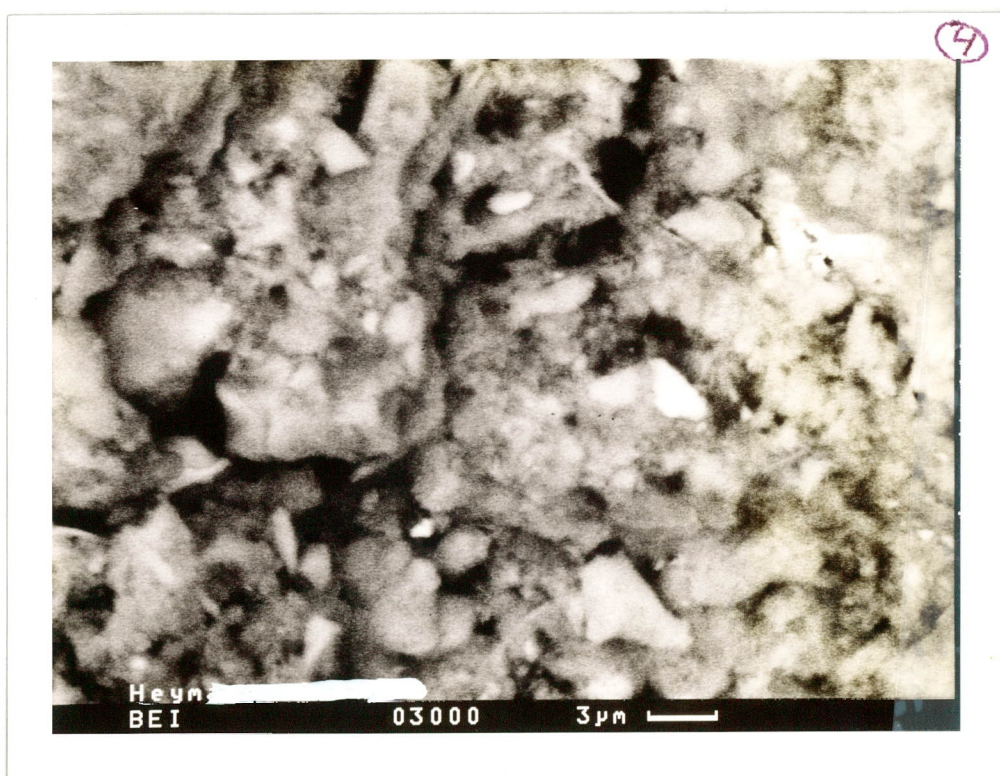


Foto 4 Slibkoek B

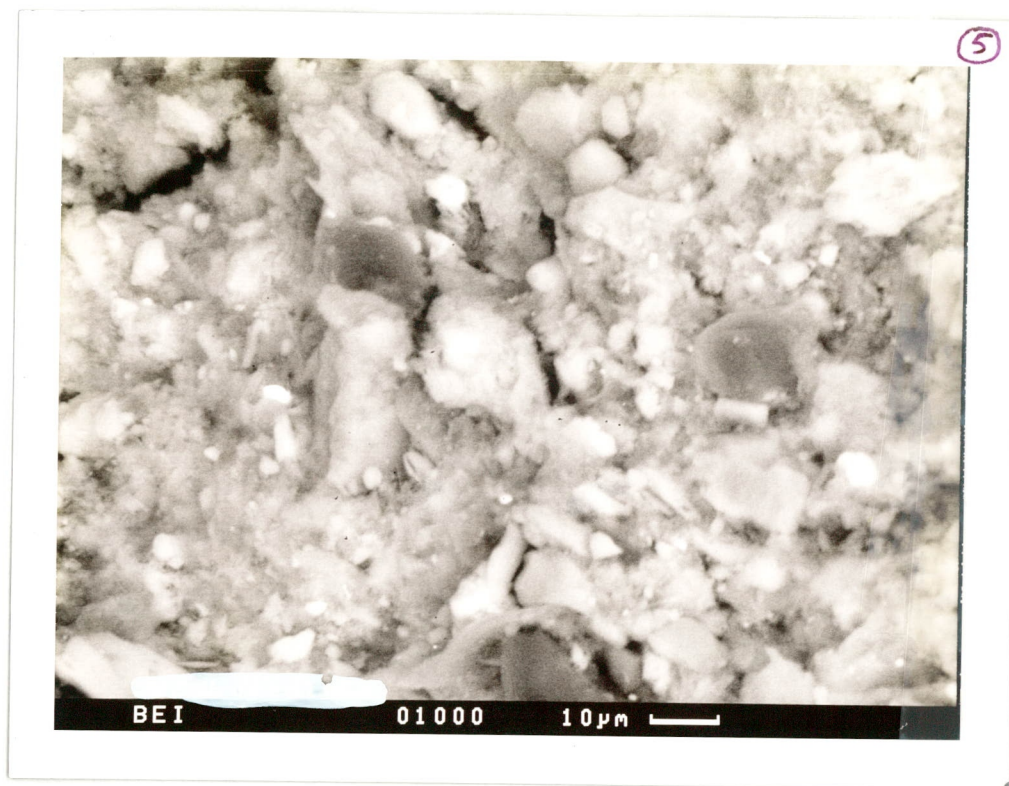


Foto 5 Bovenloop C

In totaal zijn tien opnames gemaakt, drie van bovenloop A, een van slibkoek A, vier van slibkoek B en twee van bovenloop C. Onderstaand zijn de tien printspectra opgenomen. De eerste analyse van een bovenloop of slibkoek betreft een overall-opname. De overigen betreffen zogenaamde spotbeelden.

Commentaar bij de diverse spectra.

Bovenloop A

- totaal drie printspectra, eerste analyse betreft overall-beeld;
- analyse 1, veel Al, Si, Ca en Fe;
- analyse 2, veel S en Ba (BaSO_4 ?);
- analyse 3, veel S en Fe;
- veel Si;
- ook Ca en Fe en S, geen Zn;
- overall gehalte aan verontreinigingen $< 0,1\%$;
- spotbeeld deeltjes $3 \mu\text{m}$; BaSO_4 -piekje, ook Zn;
- spotbeeld; Fe en S;
- spotbeeld; Fe en S.

Slibkoek A

- een overall printspectrum;
- analyse 1, veel Si, Al, S, Ca en Fe;
- spectrum vergeleken met dat van bovenloop; beide spectra zijn vrijwel identiek (al-leen concentraties verschillen).

Onderzoek naar de verwerkmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Slibkoek B

- eerste printspectra betreft overall-opname (zie foto Bei 03000 3 µm);
- analyse 2, 3 en 4 zijn spotbeeldjes;
- overall beeld; zink, ijzer en klei;
- veel kleine deeltjes, schaal enkele µm's;
- analyse 2, veel Fe en Zn;
- analyse 3, veel Zn;
- analyse 3, veel Al en Fe;
- Zink als deeltje ook in fijne vorm aanwezig (egaal verdeelt);
- ook Fe aanwezig (aanwezig als deeltje, ook in fijne vorm);
- ook titaan aanwezig (verf?);
- ook C-deeltjes aanwezig (p.e.?).

Bovenloop C

- totaal twee printspectra, eerste betreft overall-beeld, tweede betreft spotbeeldje;
- analyse 1, veel Al, Si, Ca en Fe;
- analyse 2, veel Ti;
- veel Si en Fe;
- veel kleine deeltjes, waarschijnlijk oxydes.

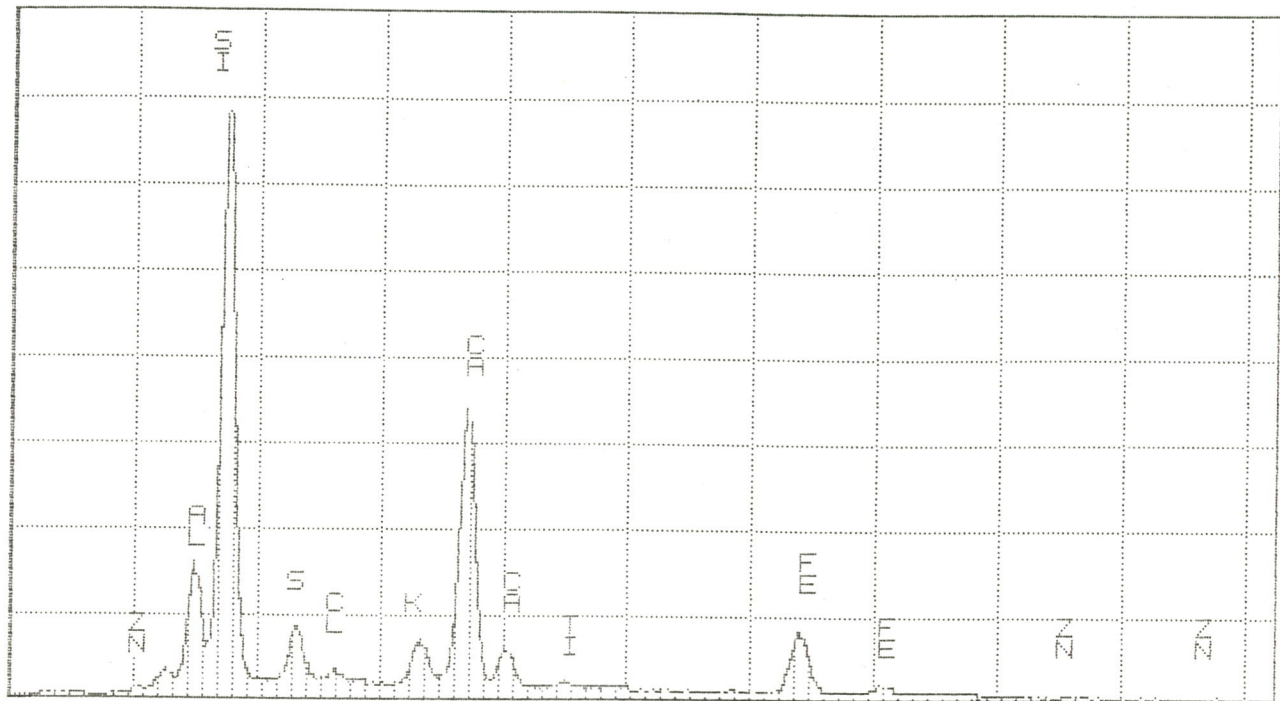
Om een indruk te krijgen van de samenstelling zijn de röntgenspectra van de overall-opnames gekwantificeerd. Onderstaand zijn de resultaten van deze kwantificering vermeld. Bij de berekening is ervan uitgegaan dat naast de gedetecteerde elementen nog veel zuurstof aanwezig is. Daarom zijn de concentraties weergegeven in oxydevorm. De weergegeven concentraties zijn dus in feite relatieve waarden.

Elementoxyde	Gehaltes in gewichts-%			
	Slibkoek B	Bovenloop C	Slibkoek A	Bovenloop A
Na ₂ O	6	1	< 0,5	< 0,5
MgO	2	1	1	2
Al ₂ O ₃	20	9	12	11
SiO ₂	58	24	48	48
SO ₃	1		6	8
Cl	1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
K ₂ O	1	1	2	2
CaO	3	6	18	18
TiO ₂	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1
FeO	4	55	11	9
CuO	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
ZnO	3	1	< 0,5	1
BaO	< 0,5	< 0,5	1	< 0,5

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 10:12

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

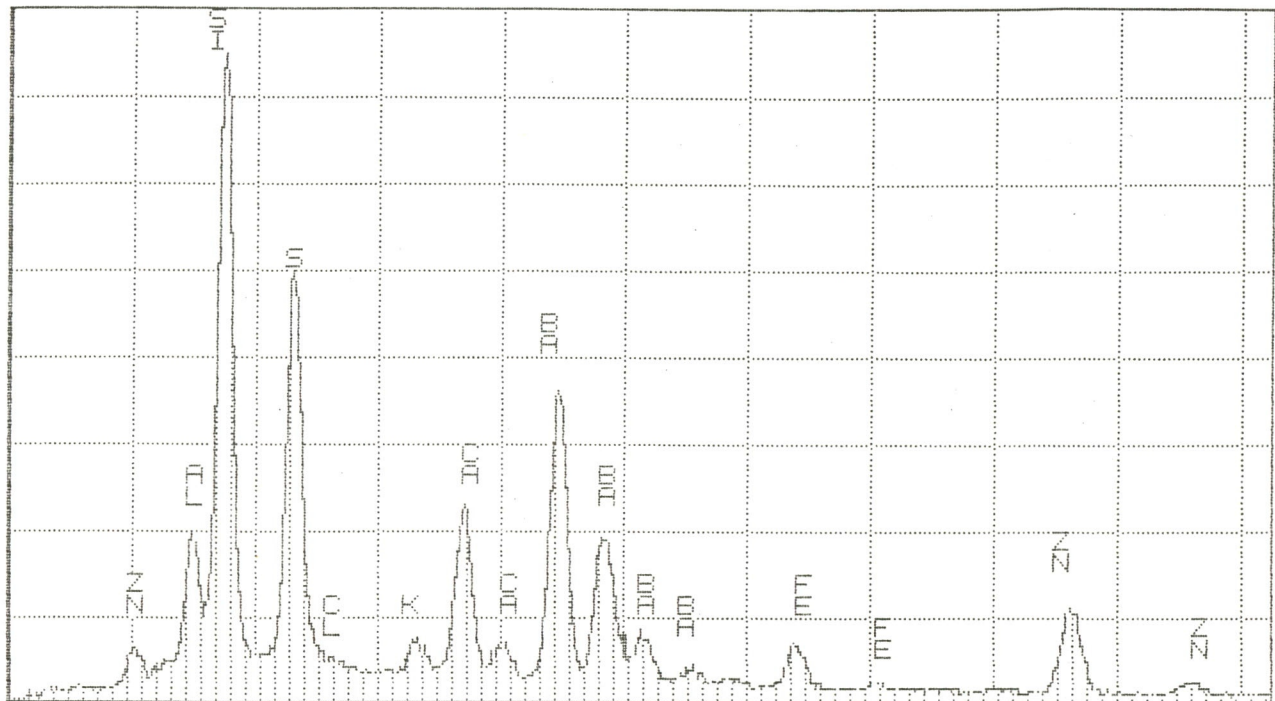
VFS = 4096 10.240

69

MM5339-1,

bovenloop A; analyse 1, 30

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 2048

10.240

39

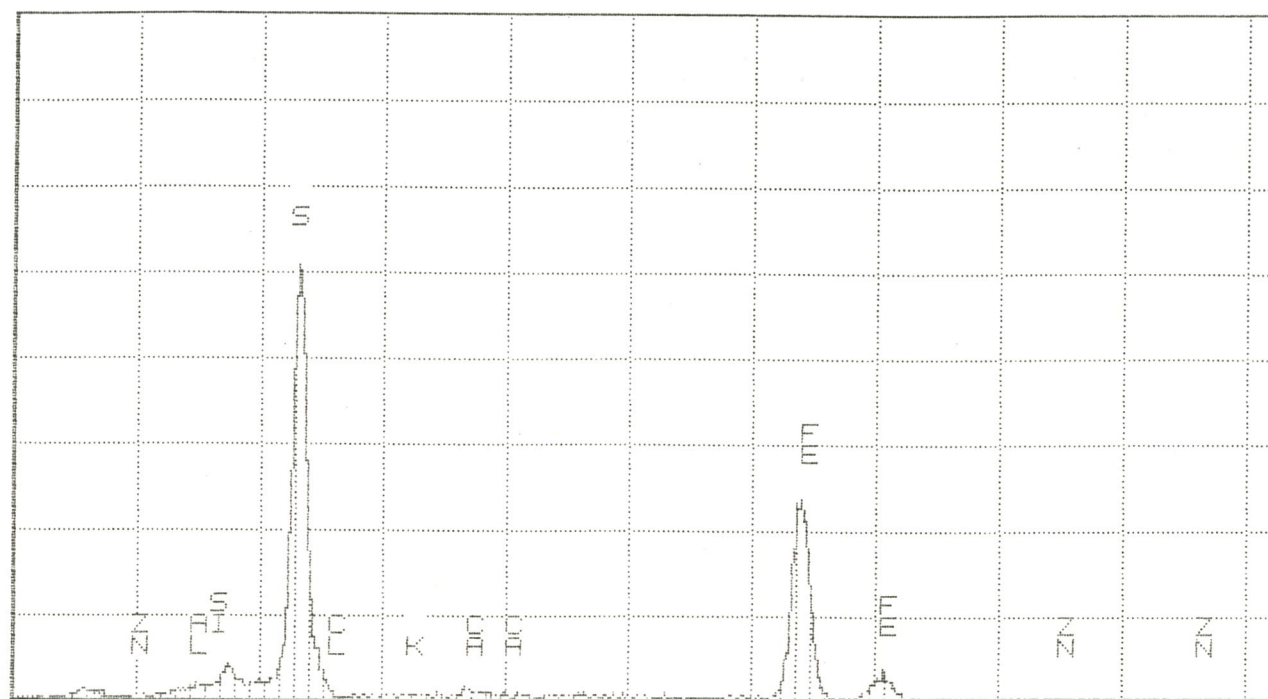
MM5339-1, her

bovenloop A; analyse 2, 30

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 10:14

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 1024 10.240

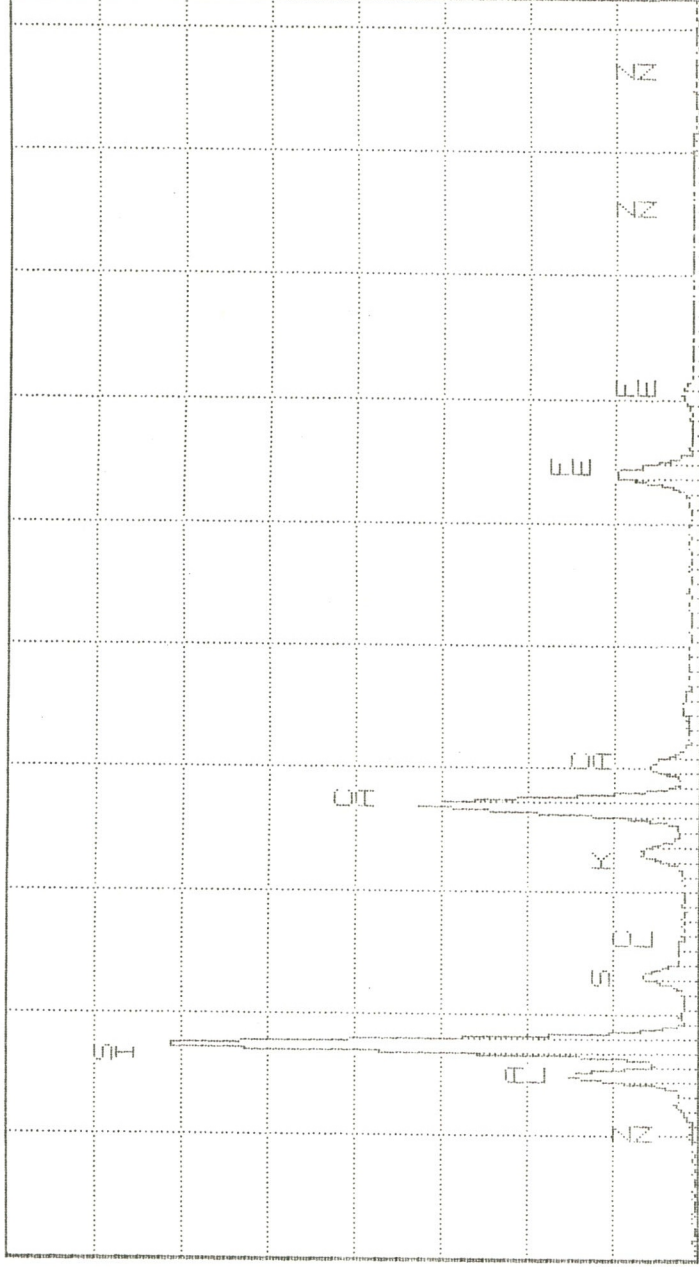
15

MM5339-1, bovenloopA;analyse 3, 30

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 10:15

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

60

MM5339-2,

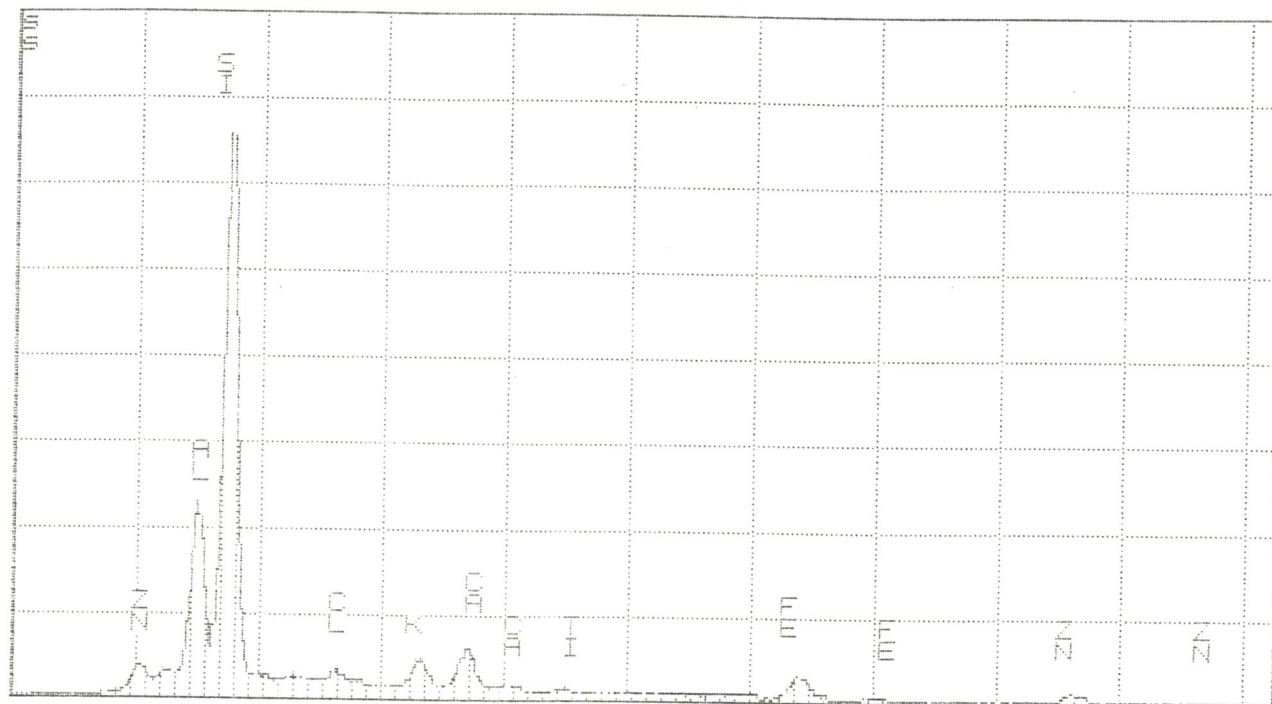
VFS = 2048 10.240

slibkoeK_Aanalyse 1, 30

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 08:45

Cursch: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 4096 10.240

100

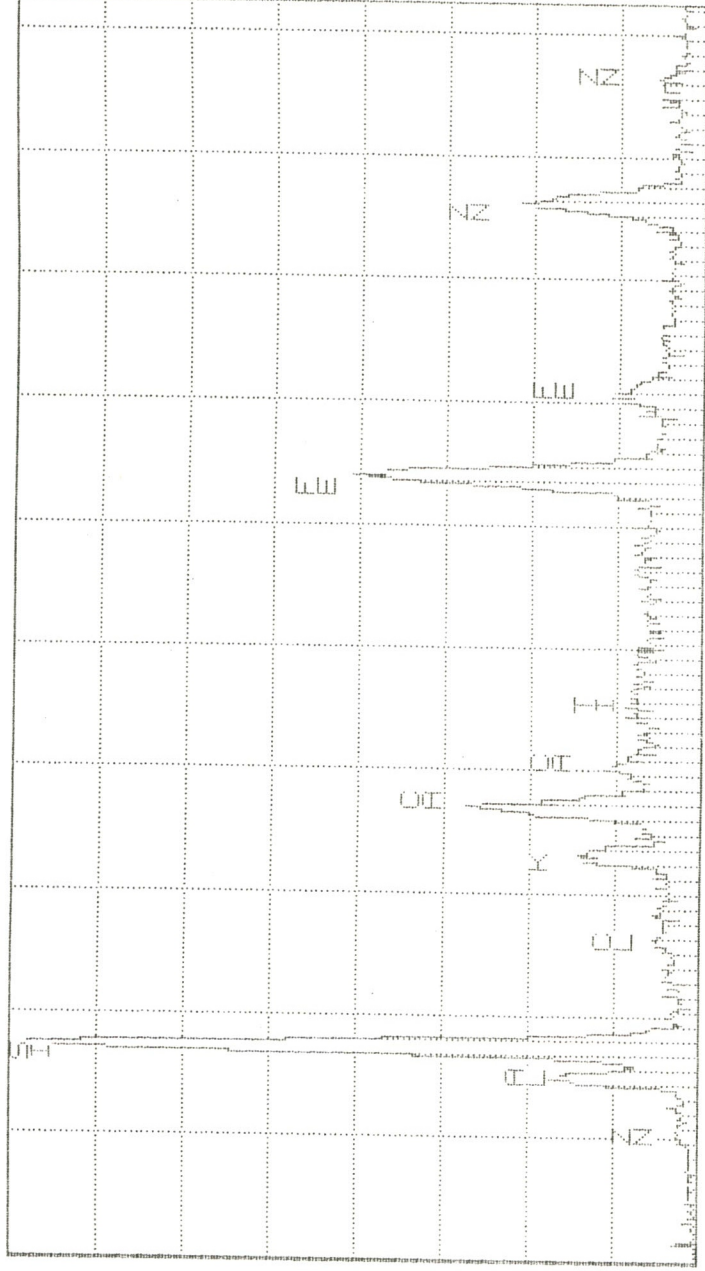
MM5339-4, 1

slibkoek B; anal. 1, 20 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 08:47

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

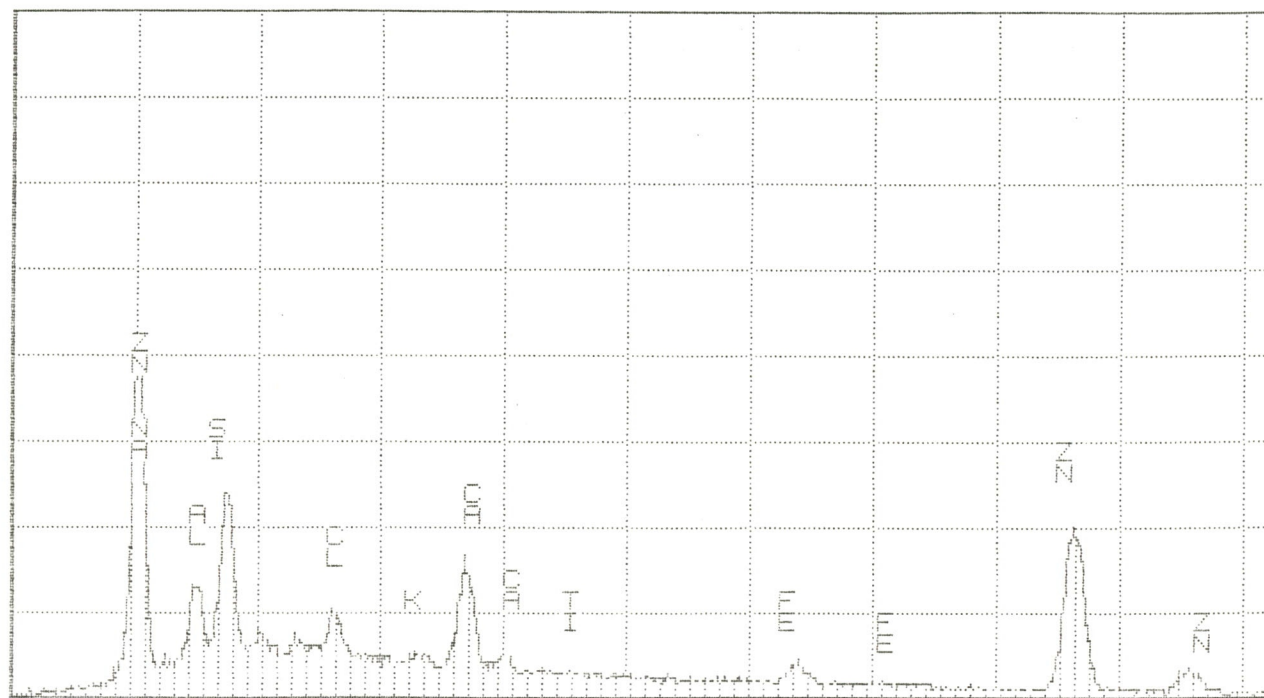
VFS = 256 10.240

66 NM5339-4, 10.240keV s11bkoek B_{anal}. 2, 20 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 09:33

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 1024 10.240

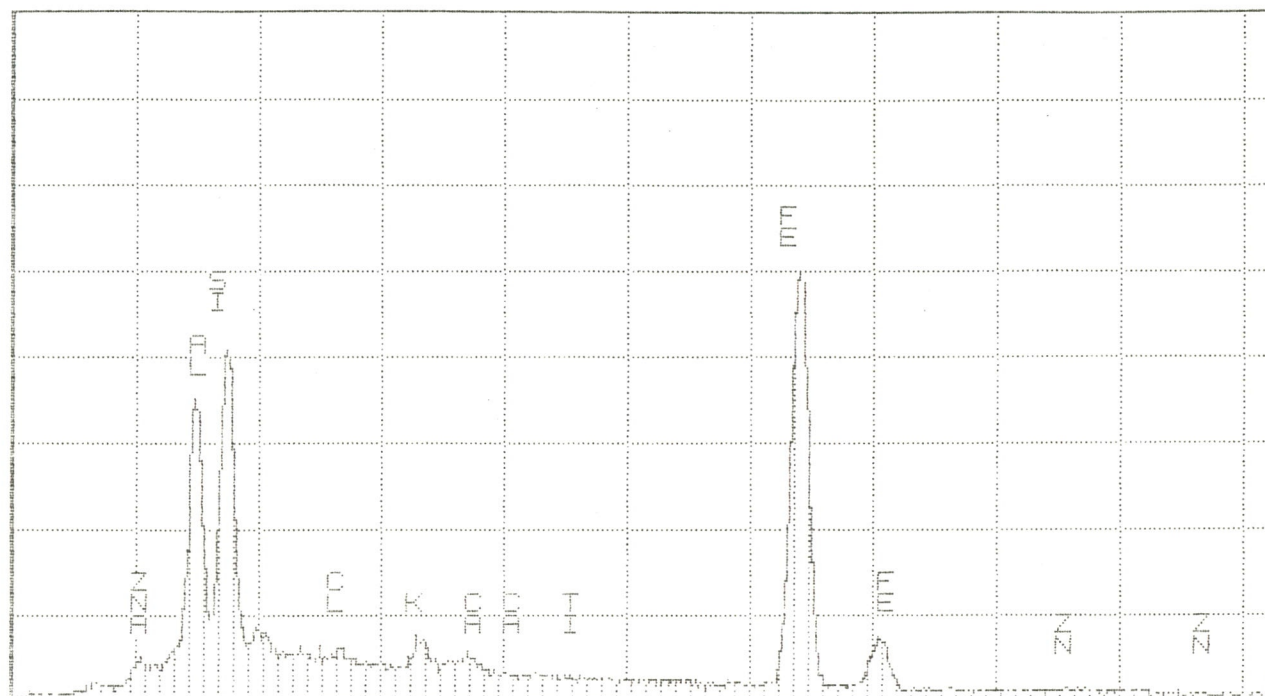
44

MM5339-4, ~~leegens~~ sliokoeKB; anal. 3, 20 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 09:34

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 1024 10.240

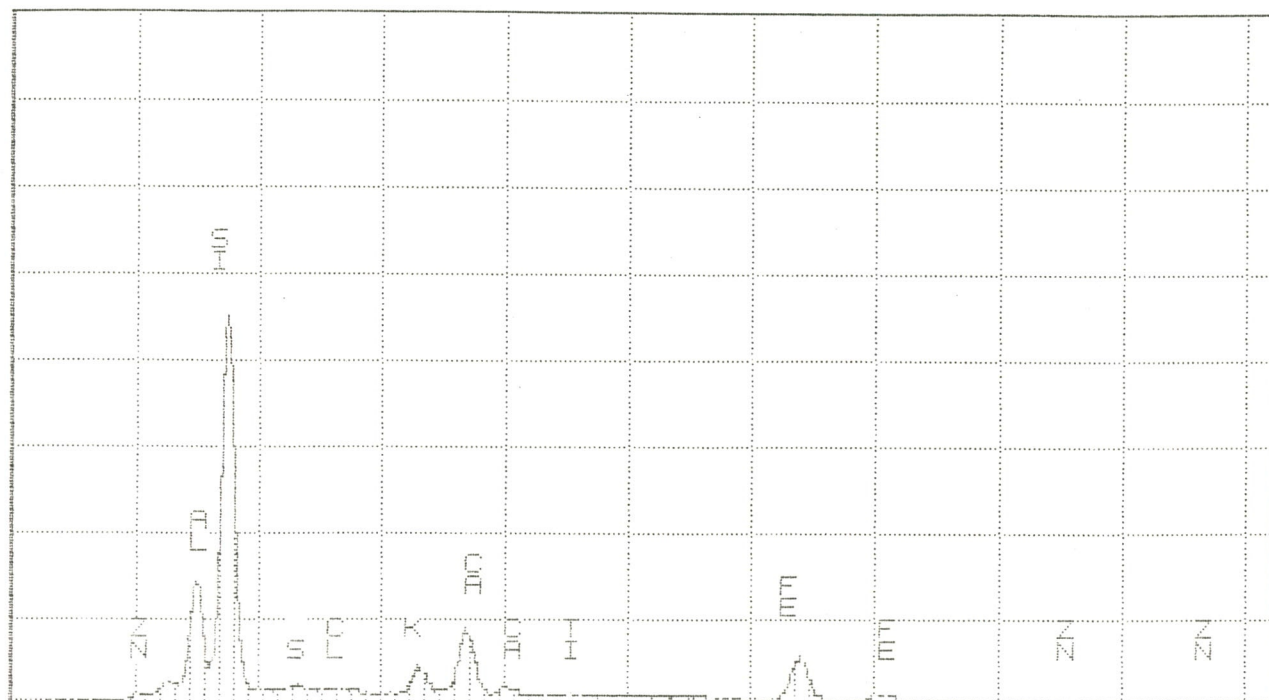
42

MM5339-4, ~~slipkoe~~ B; anal. 4, 20 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 09:36

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

VFS = 4096 10.240

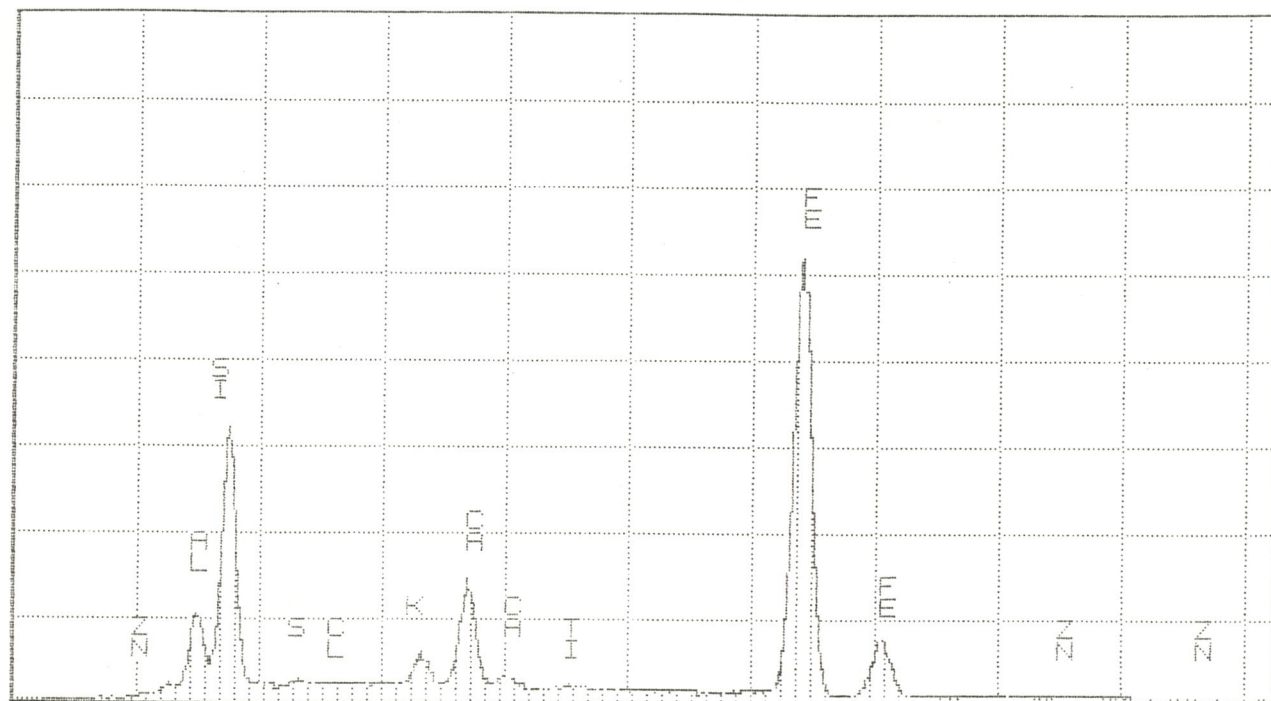
100

MM5339-5, WZ bovenloopanalyse 1, 20 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT

WED 10-MAR-93 09:37

Cursor: 0.000keV = 0



0.000

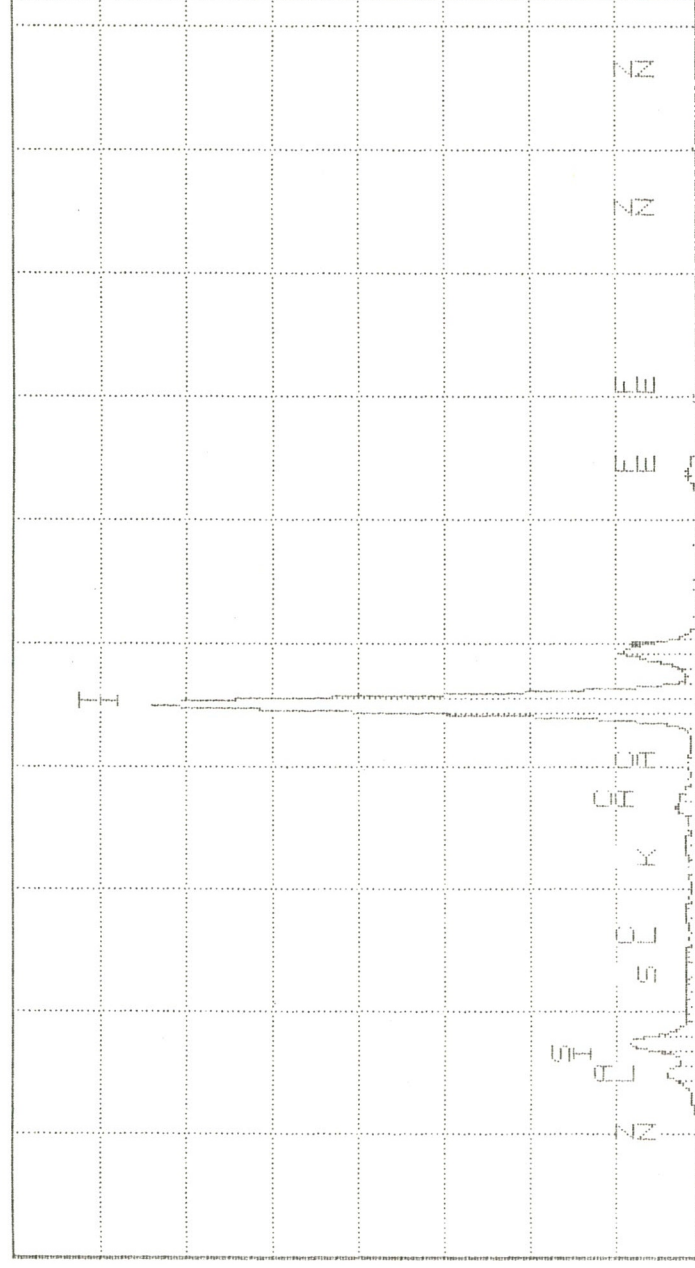
VFS = 4096 10.240

60

MM5339-5, 0 bovenloopanalyse 1, 30 KV

TN-5500 TNO-IMW DELFT
Cursor: 0.000keV = 0

WED 10-MAR-93 09:39



0.000

20

MM5039-5,

bovenloopanalyse 2, 30 KV

VFS = 4096

10.240

Bijlage 2 XRD-analyserapport TU-Delft

De XRD-analyse is uitgevoerd door TU-Delft (Röntgenlaboratorium van Faculteit Mijnbouwkunde & Petroleumwinning) in het kader van een eigen project. Voor dit project heeft TNO monsters van de drie slibkoeken beschikbaar gesteld.

De mineralogische samenstelling van de analysemonsters is kwalitatief bepaald met de röntgendiffractometer. Omdat de XRD-analyse ongevoelig is voor detectie van mineralogische fasen met een concentratie kleiner dan 4 à 5% kunnen mineralogische fasen aanwezig in een lagere concentratie niet worden aangetoond.

Bij het uitwerken van de diffractogrammen zijn in de slibmonsters de volgende fasen gevonden:

Slibkoek A	Slibkoek B	Slibkoek C
&-kwarts calciet feldspaat (albiet/anorthiet *) feldspaat (albiet/anorthiet *) dolomiet *) mica *) chloriet/smectiet/kaolien *)	&-kwarts chloriet/smectiet/kaolien *)	&-kwarts calciet dolomiet feldspaat (albiet/anorthiet *)

) = Vanwege lijnoverlappings en zwakke reflecties zijn voor sommige fasen slechts geringe aanwijzingen in het diffractiediagram aanwezig. Deze mineralen zijn met een '' aangeduid.

Bijlage 3 Resultaten zeefanalyse en scheidingsexperimenten met hydrocyclonen

In tabel 1 zijn de resultaten van de zeefanalyse vermeld. De zeefanalyse is in duplo bepaald. De resultaten zijn de gemiddelden van de duplobepalingen.

Tabel 1 Resultaten zeefanalyse van de drie bovenlopen

Monster:	A bovenloop		
Deeltjesgrootte	Gewicht (g)	Gewicht (%)	Cumulatief (%)
> 63 micron	0,99	4,85	4,85
63 - 20 micron	2,76	13,53	18,38
< 20 micron	16,65	81,62	100,00
	20,4	100,00	
Monster:	B bovenloop		
Deeltjesgrootte	Gewicht (g)	Gewicht (%)	Cumulatief (%)
> 63 micron	0,09	2,09	2,09
63 - 20 micron	0,71	16,51	18,60
< 20 micron	3,5	81,40	100,00
	4,3	100,00	
Monster:	C bovenloop		
Deeltjesgrootte	Gewicht (g)	Gewicht (%)	Cumulatief (%)
> 63 micron	1,55	7,03	7,03
63 - 20 micron	4,5	20,42	27,45
< 20 micron	15,99	72,55	100,00
	22,04	100,00	

Tabel 2 tot en met 7 Resultaten hydrocycloonexperimenten.

Tabel 2 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib A

Extractieslib	:	A		
Type cycloon	:	Mozley 5"		
Invoerdruk	:	1,6 bar		
Vortex finder	:	40 mm		
Apex	:	10 mm		
Aantal body extensies	:	geen		
Scheidingsdiameter	:	19 µm		
E ds 11,1% (9,8% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	10,1	55,5	9,1	
Org. stofgeh. (% van ds)	15,7	3,7	17,5	
zeefanalyse				
< 20 µm	83	23	90	
20 - 53 µm	15	63	8	
> 53 µm	2	14	2	
PAK (mg/kg ds)				
6 Borneff				
16 EPA				
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu				
Pb				
Zn				
Cd				
Hg				

E ds = massa droge stof in onderloop/massa droge stof in invoer * 100%.

E x = massa verontreiniging in onderloop/massa verontreiniging in invoer * 100%.

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 3 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib A

Extractieslib	:	A		
Type cycloon	:	Mozley 2"		
Invoerdruk	:	1,1 bar		
Vortex finder	:	14,3 mm		
Apex	:	3,2 mm		
Aantal body extensies	:	geen		
Scheidingsdiameter	:	10 µm		
E ds 17,9% (15,7% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	9,6	49,3	8,4	
Org. stofgeh. (% van ds)	16,4	5,3	18,4	
zeefanalyse				
< 20 µm	86	46	94	
20 - 53 µm	11	52	4	
> 53 µm	3	2	2	
PAK				
6 Borneff	73	-	100	-
16 EPA	125	-	180	-
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu	125	80 ¹⁾	130	11
Pb	570	390 ¹⁾	600	12
Zn	760	480 ¹⁾	800	11
Cd				
Hg				

¹⁾ Berekend.

Tabel 4 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib B

Extractieslib	: B			
Type cycloon	: Mozley 5"			
Invoerdruk	: 1,1 bar			
Vortex finder	: 40 mm			
Apex	: 10 mm			
Aantal body extensies	: geen			
Scheidingsdiameter	: 19 µm			
E ds 2,4% (1,6% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	3,0	8,1	3,0	
Org. stofgeh. (% van ds)				
zeefanalyse				
< 20 µm	88	23		
20 - 53 µm	10	65		
> 53 µm	2	12		
PAK (mg/kg ds)				
6 Borneff				
16 EPA				
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu				
Pb				
Zn				
Cd				
Hg				

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 5 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib B

Extractieslib	:	B		
Type cycloon	:	Mozley 2"		
Invoerdruk	:	1,1 bar		
Vortex finder	:	14,3 mm		
Apex	:	1,5 mm		
Aantal body extensies	:	geen		
Scheidingsdiameter	:	10 µm		
E ds 7,4% (4,4% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	3,0	6,8	2,9	
Org. stofgeh. (% van ds)				
zeefanalyse				
< 20 µm	88	47		
20 - 53 µm	10	44		
> 53 µm	2	9		
PAK (mg/kg ds)				
6 Borneff				
16 EPA				
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu				-
Pb	< 330	-	< 340	-
Zn	4330	-	4960	3
Cd	166	73 ¹⁾	171	
Hg				

¹⁾ Berekend.

Tabel 6 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib C

Extractieslib	: C			
Type cycloon	: Mozley 5"			
Invoerdruk	: 1,3 bar			
Vortex finder	: 40 mm			
Apex	: 10 mm			
Aantal body extensies	: geen			
Scheidingsdiameter	: 19 µm			
E ds 14,6% (13,3% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	7,3	51,6	6,6	
Org. stofgeh. (% van ds)	25,7	12,7	26,3	
zeefanalyse				
< 20 µm	76	17		
20 - 53 µm	19	60		
> 53 µm	5	23		
PAK (mg/kg ds)				
6 Borneff				
16 EPA				
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu				
Pb				
Zn				
Cd				
Hg				

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 7 Resultaten hydrocycloonexperimenten extractieslib C

Extractieslib	: C			
Type cycloon	: Mozley 2"			
Invoerdruk	: 1,1 bar			
Vortex finder	: 14,3 mm			
Apex	: 3,2 mm			
Aantal body extensies	: geen			
Scheidingsdiameter	: 10 µm			
E ds 27,5% (24,9% indien gecorrigeerd voor dead flux)				
	Invoer	Onderloop	Bovenloop	E x (%)
Droge stofgeh. (w/w%)	7,7	47,8	5,9	
Org. stofgeh. (% van ds)	23,3	14,9	24,4	
zeefanalyse				
< 20 µm	76	27	93	
20 - 53 µm	19	52	6	
> 53 µm	5	21	1	
PAK (mg/kg ds)				
6 Borneff	480	390 ¹⁾	505	23
16 EPA	775	665 ¹⁾	810	24
Zware metalen (mg/kg ds)				
Cu	390	150 ¹⁾	470	11
Pb	1285	430 ¹⁾	1600	9
Zn	1035	260 ¹⁾	1315	7
Cd				
Hg	9	6 ¹⁾	10	18

¹⁾ Berekend.

Bijlage 4 Analyseresultaten uitgangsmonsters extractieslib**TABEL 1 ANALYSERESULTATEN UITGANGSMONSTERS EXTRACTIESLIB**

Concentraties in mg per kg droge stof, tenzij anders vermeld

	Extr. slib A		Extr. slib B		Extr. slib C	
	boven- loop	slib- koek	boven- loop	slib- koek	boven- loop	slib- koek
Droge stof (% m/m)	21.6	41.0	3.72	38.9	9.69	50.4
Gloeiverlies (%)	16.7	19.2	21.4	26.6	25.2	19.4
Koolzure kalk (%)	12.8		< 0.1		7.2	
Lutum (< 2 µm) (%)	32.5		29.4		30.8	
Kationenwaarde (m.e./100 g)	49.1		42.1		38.4	
pH	7.1		4.7		6.8	
Zuurverbruik voor pH-verlaging naar 1 (ml 1 N HCl/g ds)	7.6		0.9		2.6	
Cyanide	< 5	5	< 50	17	< 10	6
Arseen	13	13	5	20	25	35
Cadmium	2	1	140	225	2	3
Chroom	40	44	31	165	50	350
Koper	100	105	38	145	305	430
Nikkel	32	27	11	36	32	46
Lood	480	550	190	950	1100	1300
Zink	570	630	2950	21000	690	930
Kwik	0.8	1.2	1.2	6.0	7.0	8.0
EOX (als Cl)	0.5	1	0.4	3	0.5	1
Minerale olie	1200		< 1000		3700	
PAK's:						
Naftaleen	< 0.6	< 3	< 0.08	< 0.5	< 5	< 3
Acenafteleen	< 1	< 5	< 0.08	< 0.6	< 4	< 25
Acenaftheen	< 0.2	< 7	< 0.08	< 0.7	< 15	< 10
Fluoreen	1.4	3.3	0.20	0.5	1.2	2.9
Fenanthreen	6.4	17	0.15	2.8	7.7	24
Anthraceen	2.2	5.2	0.03	0.7	2.7	8.1
Fluorantheen	15	39	0.45	7.1	37	130
Pyreen	12	30	0.35	6.6	66	220
Benzo(a)anthraceen	6.4	14	0.15	2.1	18	57
Chryseen	8.0	19	0.20	3.0	25	82
Benzo(b)fluorantheen	8.9	20	0.30	< 3	31	110
Benzo(k)fluorantheen	2.9	8.3	0.10	1.3	12	41
Benzo(a)pyreen	6.7	19	0.20	3.1	51	180
Dibenzo(a,h)anthraceen	< 4	< 7	< 0.2	< 2	< 35	< 150
Benzo(g,h,i)peryleen	5.5	15	0.25	3.3	47	150
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	4.3	12	0.15	2.4	30	95
Totaal 6 Borneff	44	110	1.5	17	210	700
Totaal 10 Leidraad	58	150	1.7	26	230	760
Totaal 16 EPA	80	200	2.6	33	330	1100
% laagmol. PAK (%)	31	32	32	34	15	15
% middenmol. PAK (%)	48	46	42	39	46	46
% hoogmol. PAK (%)	21	23	23	27	39	39

Tabel 2 A-, B- en C-waarden Leidraad Bodembescherming en WCA-grenswaarden (mg/kg)

Component	Referentiewaarde (standaardbodem)	B-waarde	C-waarde	WCA-grenswaarde
cyanide	1	10	100	50
(totaal vrij)	5	50	500	50
(totaal complex)				
arseen	20	30	50	50
cadmium	0,8	5	20	50
chroom	100	250	800	5000
				(Cr III)
koper	36	100	500	5000
nikkel	35	100	500	5000
lood	85	150	600	5000
zink	140	500	3000	20000
kwik	0,3	2	10	50
EOX	0,1	8	80	5000
minerale olie	50	1000	5000	50.000
PAK (10 leidraad)	1	20	200	50

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 3 Streefwaarden bodemkwaliteit Bouwstoffenbesluit

type bouw materiaal:	BODEM
type norm:	samenstelling
niveau:	streefwaarde
eenheid:	mg/kg
1. METALEN	
Cr (Chroom)	50 + 2Lu
Co (Cobalt)	20
Ni (Nikkel)	10 + Lu
Cu (Koper)	15 + 0.6(Lu + Hu)
Zn (Zink)	50 + 1.5(2Lu + Hu)
As (Arseen)	15 + 0.4(Lu + Hu)
Mo (Molybdeen)	10
Cd (Cadmium)	0.4 + 0.007(Lu + 3Hu)
Sb (Antimoon)	--
Se (Seleen)	2
Sn (Tin)	20
Ba (Barium)	200
Hg (Kwik)	0.2 + 0.0017(2Lu + Hu)
Pb (Lood)	50 + Lu + Hu
V (Vanadium)	--
2. ANORGANISCHE VERBINDINGEN	
F tot.	175 + 13Lu
CN -tot.vrij (Cyanide)	1
CN -tot.complex	5
S (totaal sulfiden)	2
Br (Bromide)	20
CL (Chloride)	(200) zie tekst *
SO ₄ (sulfaat)	(150) zie tekst *

* produktnorm.

Lu = Lutumgehalte in % ; Hu = Humusgehalte in %.

type bouw materiaal:	BODEM
type norm:	samenstelling
niveau:	streefwaarde
eenheid:	mg/kg
3. AROMATISCHE VERBINDINGEN	
Benzeen	0.05
Ethylbenzeen	0.05
Tolueen	0.05
Xylenen	0.05
Fenolen	0.05
Aromaten (totaal)	--
4. PAK's	
Naftaleen	0.01
Fenantreen	0.1
Antraceen	0.1
Fluoranteen	0.1
Chryseen	0.01
Benzo (a) antraceen	1
Benzo (a) pyreen	0.1
Benzo (k) fluoranteen	1
Indeno (1,2,3cd) pyreen	1
Benzo (ghi) peryleen	1
PAK's (totaal 10 PAK's)	1
5. OVERIGE ORGANISCHE STOFFEN	
PCB's totaal	0.01
EOCL totaal	0.1
Organochloorhoudende bestrijdingsmid.(tot)	0.01
Niet-chloorhoudende bestrijdingsmid.(tot)	0.01
Minerale olie	50

Tabel 4 Vergelijking van de normen uit het oBB met de maximaal toelaatbare emissies voor niet-vormgegeven bouwmaterialen voor $h = 0,7$ m in mg/kg

UITLOGING KOLOM- PROEF	normen oBB niet-vormgegeven bouwmaterialen in mg/kg			maximaal toelaatbare emissies voor niet-vormgegeven bouwmaterialen in mg/kg	
	U1	U2	S1	cat. 1	cat. 2
stof					
As	0.30	3.0	375	0.88	7.0
Ba	4.0	40	7500	(3.1) 5.5	(27) 58
Cd	0.010	0.10	10	0.032	0.066
Co	0.20	2.0	250	0.42	2.5
Cr	1.0	10	1250	1.3	12
Cu	0.35	4.0	375	0.72	3.5
Hg	0.005	0.050	5	0.018	0.076
Mo	0.050	0.50	125	0.28	0.91
Ni	0.35	4.0	250	1.1	3.7
Pb	0.80	8.0	1250	1.9	8.7
Sb	0.030	0.30	50	0.045	0.43
Se	0.020	0.20	50	0.044	0.10
Sn	0.20	2.0	250	0.27	2.4
V	0.70	7.0	1250	(0.9) 1.6	(14) 32
Zn	1.4	14	1250	3.8	15
Br	0.20	2.0	500	2.9	4.1
Cl	600	5000	5000	(240) 600	8800
CN-complex	0.050	0.50	125	0.067	0.38
CN-free	0.010	0.10	25	0.013	0.076
F	5.0	50	4500	(7.3) 13	(52) 100
SO ₄	750	10000	25000	(576) 750	22000

() Values without adjustment by VROM/V&W.

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 5 Vergelijking van de normen uit het oBB met de maximaal toelaatbare emissies voor vormgegeven bouwmaterialen voor $h = 0,3 \text{ m}$, $pD_e > 10 \text{ in mg/m}^2$

UITLOGING DIFUSSIE- PROEF	normen oBB vormgegeven bouwmaterialen in mg/m^2			maximaal toelaatbare emissies voor vormgegeven bouwmaterialen in mg/m^2	
	U1	U2	S1	cat. 1 A	cat. 2 & cat. 1 B
stof					
As	25	125	750	41	140
Ba	350	1750	15000	(290) 600	(950) 2000
Cd	0.70	3.5	20	1.1	3.8
Co	15	75	500	29	95
Cr	90	450	2500	140	480
Cu	30	150	750	51	170
Hg	0.30	1.5	10	0.4	1.4
Mo	4.0	20	250	14	48
Ni	30	150	500	50	170
Pb	75	375	2500	120	400
Sb	2.5	13	100	3.7	12
Se	1.8	9.0	100	1.4	4.8
Sn	20	100	500	29	95
V	60	300	2500	(97) 230	(320) 760
Zn	125	625	2500	200	670
Br	20	100	1000	29	95
Cl	2250	11250		18000	54000
CN-complex	4.5	23	250	7.1	24
CN-free	0.90	4.5	50	1.4	4.8
F	440	2200	9000	(710) 1300	(2400) 4400
SO ₄	15000	45000	40000	27000	80000

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Bijlage 5 Verdeling van verontreinigingen over de zeeffracties van de bovenlopen

Tabel 1 Verontreinigingsgehaltenes in de bovenloop en in de zee fracties van de bovenloop A

	bovenloop		fracties					
	concentratie (mg/kg ds)	berekend uit fracties	concentraties (mg/kg ds)			massa-verdeling in (%)		
			< 20 um	20-63 um	> 63 um	< 20 um	20-63 um	> 63 um
d.s.-gehalte (% m/m)	21.6		42.8	36.7	17.5	82	13	5
gloeiverlies (%)	16.7		14.3	44.1	45.5			
Cyanide	< 5		-	-	-			
Arseen	13		-	-	-			
Cadmium	2		-	-	-			
Chroom	40		-	-	-			
Koper	100	111.6	120	55	120	88	6	5
Nikkel	32		-	-	-			
Lood	480	544.0	600	250	390	90	6	4
Zink	570	630.4	710	240	340	92	5	3
Kwik	0.8	1.0	1.1	0.5	1	89	6	5
EOX (als Cl)	0.5		-	-	-			
Minerale olie	1200		-	-	-			
PAK's:								
Naftaleen	< 0.6	< 14.4	< 1	< 8	< 25	6	7	87
Acenafthyleen	< 1	< 2.7	< 2	< 4	< 11	61	19	20
Acenaftheen	< 0.2	< 20.3	< 1	< 15	< 35	4	10	86
Fluoreen	1.4	2.1	1.1	3.6	15	43	22	35
Fenanthreen	6.4	10.0	4.5	18	79	37	23	40
Anthraceen	2.2	3.2	1.5	5.3	25	39	22	39
Fluorantheen	15	21.0	12	36	130	47	22	31
Pyreen	12	14.0	8.2	24	83	48	22	30
Benzo(a)anthraceen	6.4	8.8	5.2	15	52	48	22	29
Chryseen	8	10.4	6.3	17	61	50	21	29
Benzo(b)fluorantheen	8.9	9.0	6.1	15	41	56	22	23
Benzo(k)fluorantheen	2.9	4.1	2.7	6.9	20	54	22	24
Benzo(a)pyreen	6.7	9.2	6.3	15	41	56	21	22
Dibenzo(a,h)anthraceen	< 4	5.8	< 4	< 10	< 25	56	22	21
Benzo(g,h,i)peryleen	5.5	6.1	4.7	9.2	21	63	20	17
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	4.3	6.1	4.6	9.1	22	62	20	18
Totaal 6 Borneff	44	55.4	36	91	280	53	21	25
Totaal 10 Leidraad	58	78.8	48	130	450	50	21	29
Totaal 16 EPA	80	100.8	63	170	540	51	22	27

Tabel 2 Verontreinigingsgehaltenes in de bovenloop en in de zeeffracties van bovenloop B

	bovenloop		fracties					
	concentratie (mg/kg ds)	berekend uit fracties	concentratie (mg/kg ds)			massa-verdeling in (%)		
			< 20 um	20-63 um	> 63 um	< 20 um	20-63 um	> 63 um
d.s.-gehalte (% m/m)	3.72		38.9	41.4	16.4	81	17	2
gloeiverlies (%)	20.4		23.8	14.9	44.5			
Cyanide	< 50	17.2	18	13	22	85	13	3
Arseen	5		-	-	-			
Cadmium	140	33.5	33	31	77	80	16	5
Chroom	31		-	-	-			
Koper	38		-	-	-			
Nikkel	11		-	-	-			
Lood	190	818.0	850	650	950	84	14	2
Zink	2950	3086.5	3300	2050	3250	87	11	2
Kwik	1.2	5.4	6	2.7	2.7	90	9	1
EOX (als Cl)	0.4		-	-	-			
Minerale olie	< 1000		-	-	-			
PAK's:								
Naftaleen	< 0.08							
Acenaftyleen	< 0.08							
Acenaftheen	< 0.08							
Fluoreen	0.20							
Fenanthreen	0.15							
Anthraceen	0.03							
Fluorantheen	0.45							
Pyreen	0.35							
Benzo(a)anthraceen	0.15							
Chryseen	0.20							
Benzo(b)fluorantheen	0.30							
Benzo(k)fluorantheen	0.10							
Benzo(a)pyreen	0.20							
Dibenzo(a,h)anthraceen	< 0.20							
Benzo(g,h,i)peryleen	0.25							
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	0.15							
Totaal 6 Borneff	1.5							
Totaal 10 Leidraad	1.7							
Totaal 16 EPA	2.6							

Tabel 3 Verontreinigingsgehaltenes in de bovenloop en in de zeeffracties van bovenloop C

	bovenloop		fracties					
	concentratie (mg/kg ds)	berekend uit fracties	concentratie (mg/kg ds)			massa-verdeling in (%)		
			< 20 um	20-63 um	> 63 um	< 20 um	20-63 um	> 63 um
d.s.-gehalte (% m/m)	9.69		55.4	48.8	34.5	73	20	7
gloeiverlies (%)	25.2							
Cyanide	< 10	7.5	8	< 5	10	77	13	9
Arseen	25	40.9	50	17	14	89	8	2
Cadmium	2		-	-	-			
Chroom	50		-	-	-			
Koper	305	353.1	415	165	245	86	9	5
Nikkel	32		-	-	-			
Lood	1100	1301.0	1500	750	800	84	12	4
Zink	690	864.0	1050	365	350	89	8	3
Kwik	7	8.6	11	2.2	2.5	93	5	2
EOX (als Cl)	0.5		-	-	-			
Minerale olie	3700		-	-	-			
PAK's:								
Naftaleen	< 5	14.0	< 10	< 9	< 7	52	13	35
Acenaftyleen	< 4	16.8	< 10	< 30	< 50	43	36	21
Acenaftheen	< 15	10.4	< 7	< 9	< 50	49	17	34
Fluoreen	1.2	2.1	1.9	1.1	6.4	67	11	22
Fenanthreen	7.7	17.7	11	26	64	45	29	25
Anthraceen	2.7	4.7	2.8	7.8	16	43	33	24
Fluorantheen	37	70.7	41	120	240	42	34	24
Pyreen	66	128.2	77	220	400	44	34	22
Benzo(a)anthraceen	18	52.7	31	91	170	43	35	23
Chryseen	25	60.0	39	98	170	47	33	20
Benzo(b)fluorantheen	31	63.4	50	89	130	58	28	14
Benzo(k)fluorantheen	12	30.4	22	42	85	53	28	20
Benzo(a)pyreen	51	117.5	96	160	220	60	27	13
Dibenzo(a,h)anthraceen	< 35	70.8	< 60	< 100	< 100	62	28	10
Benzo(g,h,i)peryleen	47	106.0	97	120	160	67	23	11
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	30	77.0	67	95	130	64	25	12
Totaal 6 Borneff	210	466.0	370	640	970	58	27	15
Totaal 10 Leidraad	230	544.3	410	770	1300	55	28	17
Totaal 16 EPA	330	740.2	540	1100	1800	53	30	17

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Bijlage 6 Verdeling van verontreinigingen over de vaste stof en vloeistof van de bovenlopen

TABEL 1 CONCENTRATIES EN VERDELING VAN DE VERONTREINIGINGEN OVER VASTE STOF EN VLOEISTOF VAN DE BOVENLOPEN

	Bovenloop A		massa-verdeling		Bovenloop B		massa-verdeling		Bovenloop C		massa-verdeling	
	concentraties		%		concentraties		%		concentraties		%	
	totaal	filtraat	filtraat	koek	totaal	filtraat	filtraat	koek	totaal	filtraat	vloeistof	koek
	(mg/kg ds)	(ug/l)			(mg/kg ds)	(ug/l)			(mg/kg ds)	(ug/l)		
Droge stof (% m/m)	21.6				3.72				9.69			
Geleid.vermogen (uS/cm)		3350				54700				4900		
Cyanide	< 5				< 50				< 10			
Arseen	13	24	0.85	99.15	5	1	0.54	99.46	25	3.5	0.14	99.86
Cadmium	2	3	0.69	99.31	140	4.1	0.08	99.92	2	11	5.68	94.32
Chroom	40	4.5	0.05	99.95	31	8	0.69	99.31	50	14	0.29	99.71
Koper	100	22	0.10	99.90	38	22	1.56	98.44	305	39	0.13	99.87
Nikkel	32		0.00	100.00	11		0.00	100.00	32		0.00	100.00
Lood	480	4	0.00	100.00	190	180	2.55	97.45	1100	19	0.02	99.98
Zink	570	< 20	0.02	99.98	2950	83000	75.63	24.37	690	200	0.30	99.70
Kwik	0.8		0.00	100.00	1.2		0.00	100.00	7.0		0.00	100.00
EOX (als Cl)	0.5				0.4				0.5			
Minerale olie	1200	< 150			< 1000	< 150			3700	< 150		
PAK's:												
Naftaleen	< 0.6	< 0.2	0.15	99.85	< 0.08	< 0.2	6.72	93.28	< 5	< 0.2	0.04	99.96
Acenafthyleen	< 1				< 0.08				< 4			
Acenaftheen	< 0.2				< 0.08				< 15			
Fluoreen	1.4				0.20				1.2			
Fenanthreen	6.4				0.15				7.7			
Anthraceen	2.2				0.03				2.7			
Fluorantheen	15				0.45				37			
Pyreen	12				0.35				66			
Benzo(a)anthraceen	6.4				0.15				18			
Chryseen	8.0				0.20				25			
Benzo(b)fluorantheen	8.9				0.30				31			
Benzo(k)fluorantheen	2.9				0.10				12			
Benzo(a)pyreen	6.7				0.20				51			
Dibenzo(a,h)anthraceen	< 4				< 0.2				< 35			
Benzo(g,h,i)peryleen	5.5				0.25				47			
Indeno(1,2,3-c,d)pyreen	4.3				0.15				30			
Totaal 6 Borneff	44				1.5				210			
Totaal 10 Leidraad	58				1.7				230			
Totaal 16 EPA	80				2.6				330			

TABEL 1 CONCENTRATIES EN VERDELING VAN DE VERONTREINIGINGEN OVER VASTE STOF EN VLOEISTOF VAN DE BOVENLOPEN

	Bovenloop A		Bovenloop B		Bovenloop C	
	concentraties	massa-verdeling %	concentraties	massa-verdeling %	concentraties	massa-verdeling %
Oplosmiddelen:						
Benzeen	< 0.2		< 0.2		< 0.2	
Tolueen	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Ethylbenzeen	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Meta- Paraxyleen	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Orthoxyleen	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Heptaan	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Octaan	< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Dichloormethaan	< 2		< 2		< 2	
Chloroform	< 1		< 1		< 1	
Tetrachloorkoolstof	< 1		< 1		< 1	
Trichloorkoolstof	< 1		< 1		< 1	
Tetrachlooretheen	< 1		< 1		< 1	
1,1,1-Trichloorethaan	< 1		< 1		< 1	
1,1,2-Trichloorethaan	< 1		< 1		< 1	
1,1-Dichloorethaan	< 5		< 5		< 5	
1,2-Dichloorethaan	< 2		< 2		< 2	
cis-1,2-Dichlooretheen	< 5		< 5		< 5	

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Bijlage 7 Resultaten biodegradatie-experimenten

Resultaten Biodegradatietest bovenloop A

proefnummer: BR 301
 monster: Bovenloop A
 specificatie: met entmateriaal
 reactor: vat (6 ltr)

Behandelingsduur (dagen)	0	14	14(duplo)	28	84	84(duplo)	112
PAK's -----							
naftaleen	< 0.60	< 0.50	< 6.0	< 0.20	< 0.10	< 2.0	< 1.70
acenaftylen	< 0.40	< 3.00	< 5.0	< 0.60	< 0.50	< 5.0	< 0.02
acenaften	< 0.30	< 2.00	8.1	< 0.60	< 0.20	6.6	4.80
fluoreen	2.50	1.10	1.7	0.80	0.25	1.4	2.80
fenantreen	13.00	4.80	8.6	6.20	1.30	8.8	13.90
antraceen	2.30	1.40	2.9	1.30	0.30	2.9	1.80
fluoranteen	32.00	13.00	24.0	18.00	3.30	27.0	33.00
subtotaal laag (mg/kg ds)	49.80	20.30	45.30	26.30	5.15	46.70	56.30
afbraak laagmoleculair (%)	0.00	59.24	9.04	47.19	89.66	6.22	0.00
pyreen	25.00	10.00	21.0	15.00	2.40	21.0	24.40
benzo(a)antraceen	12.00	6.50	11.0	9.10	1.60	12.0	13.00
chryseen	16.00	7.30	13.0	11.00	1.80	14.0	12.20
benzo(b)fluoranteen	16.00	8.10	15.0	14.00	2.50	19.0	14.80
benzo(k)fluoranteen	7.00	4.50	6.3	6.10	1.30	6.7	5.20
subtotaal middel (mg/kg ds)	76.00	36.40	66.30	55.20	9.6	72.70	69.60
afbraak middelmoleculair (%)	0.00	52.11	12.76	27.37	87.37	4.34	8.42
benzo(a)pyreen	16.00	8.90	14.0	14.00	2.80	19.0	12.20
dibenzo(a,h)antraceen	< 15.00	< 5.00	< 9.0	< 15.00	< 1.00	< 15.0	8.30
benzo(ghi)peryleen	15.00	5.40	9.3	14.00	1.80	12.0	7.80
indeno(1,2,3-cd)pyreen	15.00	5.00	10.0	13.00	1.60	14.0	8.70
subtotaal hoog (mg/kg ds)	46.00	19.30	33.30	41.00	6.20	45.00	28.70
afbraak hoogmoleculair (%)	0.00	58.04	27.61	10.87	86.52	2.17	37.61
som 16 EPA (mg/kg ds) 1)	171.8	76.0	144.9	122.5	21.0	164.4	154.6
afbraak(%)	0.00	55.76	15.66	28.70	87.81	4.31	10.01
drogestof %	20.3	15.9	19.3	21.1	18.7	19.5	18.4
gloeiverlies %	19.0	19.0	21.0	19.0	18.0	22.0	16.8

1) exclusief de analyseresultaten beneden de bepalingsgrens

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Bijlage 8 Resultaten vacuümverdamping-experimenten

Tabel 1 Resultaten Vacuumdestillatie experimenten met slibkoek A

	Beginmonster	exp. 1 T = 250 °C tijd = 10 °	exp. 2 T = 250 °C tijd = 45 °	exp. 3 T = 350 ° tijd = 10 °
PAK				
naftaleen	0.60	< 0.20	< 0.10	< 0.05
acenaftyleen	< 3.00	< 1.00	< 1.00	< 0.10
acenaftteen	< 2.00	< 2.00	< 0.30	< 0.20
fluoreen	2.00	0.25	0.10	0.01
fenantreen	12.00	0.60	0.25	0.05
antraceen	2.90	0.08	0.03	< 0.01
fluoranteen	28.00	2.40	1.10	0.15
subtotaal laag (mg/kg ds)	45.50	3.33	1.48	0.21
verwijderingsrendement (%)	0.00	92.68	96.75	99.54
pyreen	21.00	1.20	1.00	0.08
benzo(a)antraceen	14.00	0.60	0.25	0.04
chryseen	15.00	1.90	0.80	0.09
benzo(b)fluoranteen	17.00	2.90	1.50	0.15
benzo(k)fluoranteen	7.20	0.80	0.35	0.03
subtotaal middel (mg/kg ds)	74.20	7.40	3.90	0.4
verwijderingsrendement (%)	0.00	90.03	94.74	99.47
benzo(a)pyreen	21.00	0.80	0.40	0.07
dibenzo(a,h)antraceen	< 10.00	< 2.00	< 1.00	< 0.10
benzo(ghi)peryleen	12.00	2.00	1.00	0.10
indeno(1,2,3-cd)pyreen	13.00	2.80	1.30	0.10
subtotaal hoog (mg/kg ds)	46.00	5.60	2.70	0.27
verwijderingsrendement (%)	0.00	87.83	94.13	99.41
som 16 EPA (mg/kg ds) 1)	165.7	16.3	8.1	0.9
10 Leidraad (mg/kg ds)	125.7	12.2	5.6	0.7
verwijderingsrendement (%)	0.00	90.14	95.12	99.47
drogestof %	38.4	100.0	100.0	100.0
gloeiverlies %	19.0	16.0	16.0	15.0

1) Exclusief de analyseresultaten beneden de bepalingsgrens

Tabel 2 Resultaten Vacuumdestillatie experimenten met slibkoek C

	Beginmonster	exp. 4 T = 250 °C tijd = 10 °	exp. 5 T = 250 °C tijd = 45 °	exp. 6 T = 350 °C tijd = 10 °
PAK				
naftaleen	5.40	< 0.20	< 0.05	< 0.05
acenaftyleen	< 20.00	< 3.00	< 0.50	< 0.05
acenaftteen	< 1.00	< 0.20	< 0.05	< 0.05
fluoreen	2.90	< 0.03	< 0.01	< 0.01
fenantreen	28.00	0.40	0.08	< 0.01
antraceen	6.10	0.08	< 0.01	< 0.01
fluoranteen	130.00	1.00	0.20	< 0.01
subtotaal laag (mg/kg ds)	172.40	1.51	0.29	0.00
verwijderingsrendement (%)	0.00	99.12	99.83	100.00
pyreen	260.00	0.80	0.15	< 0.01
benzo(a)antraceen	91.00	0.80	0.06	< 0.01
chryseen	110.00	1.80	0.15	< 0.01
benzo(b)fluoranteen	84.00	2.80	0.15	< 0.01
benzo(k)fluoranteen	36.00	1.10	0.05	< 0.01
subtotaal middel (mg/kg ds)	581.00	7.30	0.56	0.0
verwijderingsrendement (%)	0.00	98.74	99.90	100.00
benzo(a)pyreen	140.00	2.50	0.09	< 0.01
dibenzo(a,h)antraceen	< 70.00	< 7.00	< 0.30	< 0.01
benzo(ghi)perylene	120.00	12.00	0.30	< 0.01
indeno(1,2,3-cd)pyreen	88.00	8.50	0.30	< 0.01
subtotaal hoog (mg/kg ds)	348.00	23.00	0.69	0.00
verwijderingsrendement (%)	0.00	93.39	99.80	100.00
som 16 EPA (mg/kg ds) 1)	1101	31.8	1.5	< 0.3
som 10 Leidraad (mg/kg ds)	755	28.30	1.29	< 0.14
verwijderingsrendement (%)	0.00	97.11	99.86	99.97
kwik (mg/kg ds)	6.5	2.0	-	< 0.1
verwijderingsrendement (%)		69		> 98.5
drogestof %	58.0	100.0	100.0	100.0
gloeiverlies %	23.0	23.0	23.0	20.0

1) Exclusief de analyseresultaten beneden de bepalingsgrens

Bijlage 9 Resultaten solvent-extractie-experimenten LUW*Tabel 1 Concentratie van de EPA PAK in extractieslib C, bepaald met verschillende opwerkingsmethoden en extractiemiddelen*

Opwerkingsmethode	Extractiemiddel	Vorbewerking grond	Concentratie 16 EPA PAK (g/kg ds)
Soxhlet (7 uur)	aceton methanol	gedroogd 60 °C	0,80 0,64
Ultrasoon trillen (20 min) en end-over-end mengen (1 uur)	aceton methanol	gedroogd 60 °C	0,89 0,40
Voorlopige praktijkrichtlijn bodem (2x 10 min. end-over-end mengen)	aceton/petroleumether		0,64
Aangepaste methode van RIVM (6x 30 sec. op reageerbuischudder)	aceton/hexaan		0,53

Tabel 2 Invloed van extractiemethode op rendement

Extractiemethode	Extractiemiddel	Vorbewerking	Concentratie 16 EPA PAK g/kg ds
Ultrasoon trillen (20 min.) en end-over-end mengen	aceton	geen	1,06
Ultrasoon trillen (50 min.)	aceton	geen	0,96
End-over-end mengen (50 min.)	aceton	geen	1,10

Tabel 3 Resultaten meertrapsextractie

Stap	Concentratie PAK in het extractieslib (g/kg d.s.)
Beginconcentratie	1,06 +/- 0,5%
1x extraheren	0,32 +/- 0,5%
2x extraheren	0,09 +/- 0,8%

Bijlage 10 Rapportage onderzoek flotatiecycloon (Heidemij realisatie)

Overzichtstabel resultaten experimenten flotatiecycloon

Flotatie-cycloon	Verblijftijd (sec.)		Receptuur	Massaverdeling (%) ¹⁾	Concentratie PAK mg/kg ds ²⁾	Rendement (%) ³⁾
Proef I	12,2		A	5,9	invoer 150 onderloop 130	0
Proef III	6		B	5,2	overloop 130 invoer 170 onderloop 120	29
Flotatie-centrifuge	Toerental rpm	G/L-verh. l/l	Receptuur	Massaverdeling (%) ¹⁾	Concentratie PAK mg/kg ds ²⁾	Rendement (%) ³⁾
Proef IIA	778	74,8	A	7,5	invoer 180 onderloop 180	0
Proef IIB	874	66,5	A	8,3	invoer 180 onderloop 170	6
Proef IIC	1122	53,6	A	7,1	invoer 180 onderloop 220	0
Proef IV	906	75,1	C	9,9	invoer 170 onderloop 61	64

¹⁾ % van de massastroom aanwezig in de bovenloop.

²⁾ Totaal 10 VROM PAK.

³⁾ % afname van verontreinigingsgehalte in slib.

2 Rapportage Heidemij realisatie “Onderzoek naar de mogelijkheden van toepassing van de flotatiecycloon voor PAK-houdend slib”

TNO-IMET
te Apeldoorn

**Onderzoek naar de mogelijkheden
van toepassing van de flotatiecycloon
voor PAK-houdend slib**

2 december 1993
264/1767

Heidemij Realisatie BV
Milieu
Sluisweg 71
Postbus 660
5140 AR Waalwijk
Telefoon: 04160-44044
Fax: 04160-44080

Niets in dit rapport mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt
in welke vorm dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van
Heidemij Realisatie BV, Milieu te Waalwijk.

Inhoud

1	Inleiding	4
1.1	Principes flotatie	4
1.2	Flotatie in een centrifugaal krachtenveld	5
1.3	Opzet onderzoek	8
2	Uitvoering	9
2.1	Flotatiecycloon	9
2.2	Flotatiecentrifuge	10
2.3	Testprogramma	10
3	Resultaten	11
3.1	Proef I	11
3.2	Proef II	12
3.3	Proef II	14
3.4	Proef IV	14
3.5	Interpretatie	15
4	Conclusies	16

Bijlagen: analysecertificaten.

1 Inleiding

TNO-Apeldoorn voert een onderzoek uit naar de verwerkbaarheid van het slib dat vrijkomt bij de natte reiniging van grond. Een aantal technieken wordt beproefd, één daarvan is de flotatiecycloon. Dit gedeelte van het onderzoek is uitbesteed aan de afdeling Onderzoek en Ontwikkeling van Heidemij Realisatie. In deze korte rapportage worden de resultaten van het onderzoek gepresenteerd. Eerst wordt in de paragrafen 1.1 en 1.2 ingegaan op de principes van flotatie en de werking van flotatie in een centrifugaal krachtenveld. Aan de hand hiervan worden de onderzoeksdoelstellingen en de onderzoeksopzet beschreven in paragraaf 1.3.

De uitvoeringsmethode wordt beschreven in hoofdstuk 2 en in hoofdstuk 3 worden de resultaten gepresenteerd en toegelicht.

Uiteindelijk worden in het afsluitende hoofdstuk 4 de conclusies getrokken met betrekking tot de toepassing van de flotatiecycloon.

1.1 Principes flotatie

Flotatie of schuimscheiding is een scheidingstechniek waarbij gebruik wordt gemaakt van een verschil in oppervlaktelading van afzonderlijke deeltjes. Het is dus een deeltjesscheidingstechniek. Verontreinigde deeltjes worden in de waterfase uit de bulkmatrix afgescheiden. Een voorwaarde voor de toepassing van flotatie voor het verwijderen van verontreinigingen is dat de verontreiniging als deeltje gekarakteriseerd moet zijn.

Het verschil in oppervlaktelading, dat aanwezig is tussen een verontreinigd deeltje en een zand- of kleideeltje, wordt benut door een oppervlakte-actieve stof aan het oppervlak van de verontreiniging te laten hechten. De oppervlakte-actieve stof bevat naast een polaire kop een a-polaire staart waardoor het verontreinigde deeltje door hechting aan de oppervlakte-actieve stof hydrofoob wordt. Op dat moment bestaat een slurry uit hydrofobe verontreinigde deeltjes en een niet-hydrofobe bulkmatrix. Dit verschil in fysieke eigenschappen wordt vervolgens benut door de toevoeging van luchtbellens aan de slurry. De hydrofobe deeltjes hechten zich aan de luchtbellens en worden afgevoerd. De bulkmatrix hecht zich niet of nauwelijks aan de luchtbellens en wordt dus op deze wijze gereinigd. Het verschijnsel dat de verontreinigde deeltjes wel meegaan met de luchtbellens en de rest niet, wordt selectiviteit genoemd.

Belangrijke parameters bij flotatie zijn:

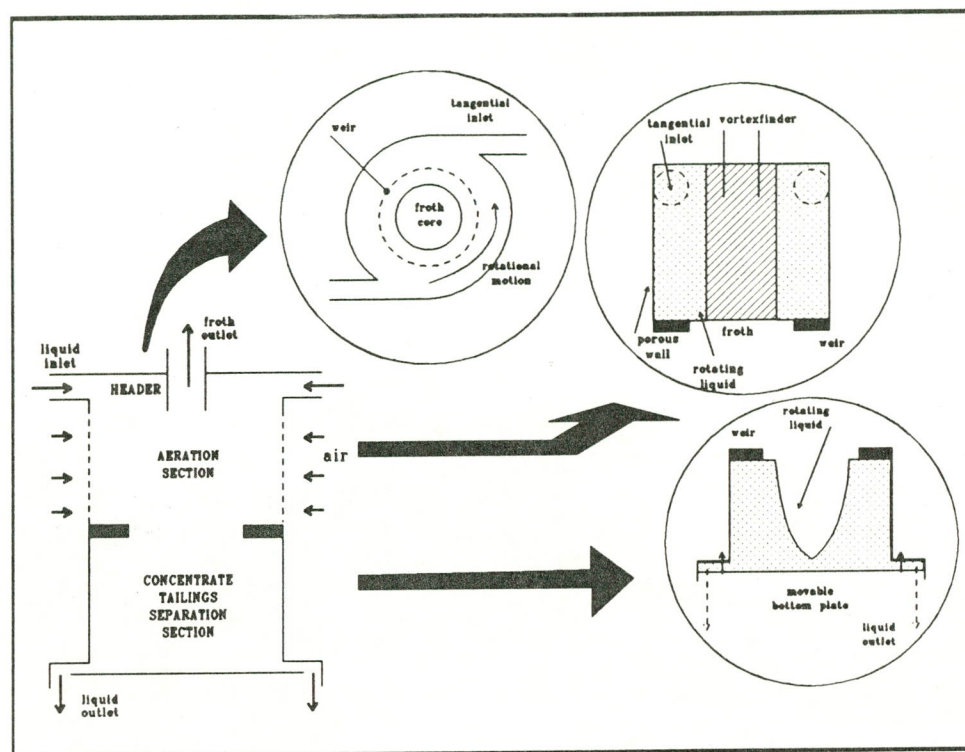
- reagentia,
- dichtheid slurry,
- gewicht van de te floteren deeltjes,
- grootte luchtbellens,
- contact luchtbellens/deeltjes,
- verblijftijd.

De uitvoering van flotatie bij natte grondreinigingsprocessen bestaat uit een aantal gemengde reactoren of cellen waarbij lucht via de roerder in de slurry wordt gebracht. De af te scheiden deeltjes gaan met de luchtbelletjes mee naar de bovenkant van de cel waar een schuimlaag ontstaat die afgeroomd wordt.

Heidemij Realisatie past flotatie reeds geruime tijd toe in de grondreiniging en de ervaring is dat deeltjes onder de $50\text{ }\mu\text{m}$ nauwelijks selectief te floteren zijn. Omdat er in Nederlandse gronden vaak redelijk grote gehalten aan materiaal kleiner dan $50\text{ }\mu\text{m}$ voorkomen, lijkt het relevant om te onderzoeken of het mogelijk is de minimaal te floteren diameter te verlagen. Een belangrijke beperking voor de flotatie van dit soort fijne deeltjes is de mate van contact tussen de luchtbel en het te floteren deeltje. Factoren hierin zijn de snelheid van de bel ten opzichte van het deeltje en de botsingskans tussen de bel en het deeltje.

1.2 Flotatie in een centrifugaal krachtenveld

Door het flotatieproces uit te voeren in een centrifugaal krachtenveld is het mogelijk ook deeltjes kleiner dan $50\text{ }\mu\text{m}$ selectief af te scheiden. Voor de uitvoering van dit soort flotaties is een flotatiecycloon ontworpen. Een flotatiecycloon bestaat uit een cilindervormige poreuze wand. Op deze wand staat perslucht zodat de lucht door de wand heen de cycloon in gaat. De cycloon wordt net als een gewone hydrocycloon tangentieel gevoed met de te verwerken slurry zodat een cilindervormige film ontstaat. De fijne luchtbelletjes bewegen door deze film naar het midden van de cycloon, waar op deze wijze een schuimlaag gevormd wordt. Door middel van een overloopsysteem verlaat de vloeistof de cycloon aan de onderkant met de niet geflooteerde deeltjes. De afgescheiden deeltjes verlaten de cycloon met het gevormde schuim aan de bovenkant. Veel onderzoek aan flotatie in een centrifugaal krachtenveld is uitgevoerd door dr ir H.Tils. Uit zijn proefschrift komt de volgende afbeelding die schematisch aangeeft hoe een flotatiecycloon werkt.



Schematic representation of the flotation cyclone used in this study. The header (top view), aeration section (section) and concentrate-tailings separation section (section) are shown in more detail.

Figuur 1.
Schematisch overzicht flotatiecycloon.

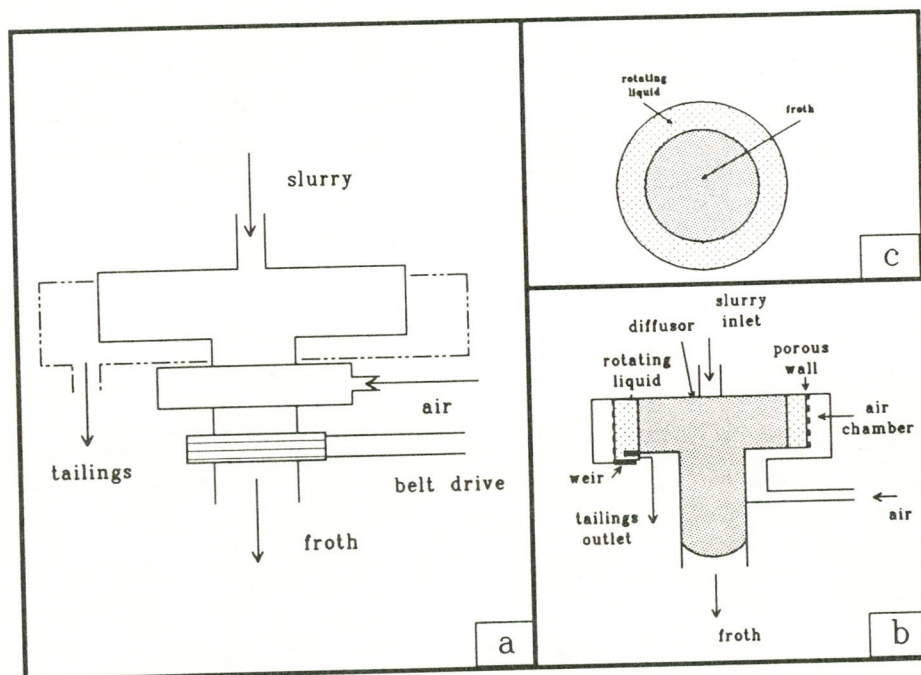
Flotatie in een centrifugaal krachtenveld heeft een aantal andere eigenschappen dan de hiervoor besproken flotatie. De verschillen tussen centrifugaalflotatie en gewone of "1g-flotatie" worden hier kort behandeld.

Bij flotatie in een centrifugaal krachtenveld bewegen de luchtbelletjes in dezelfde richting als de vloeistof. Bovendien zijn de luchtbelletjes door de poreuze wand kleiner dan de luchtbelletjes bij 1g-flotatie. De hoeveelheid lucht die door de slurry wordt geblazen is ook vele malen groter dan onder 1g-condities. Samenvattend kan gesteld worden dat het contact tussen de belletjes en de af te scheiden deeltjes beter is waardoor de invangkans van af te scheiden deeltjes groter is dan bij gewone flotatie.

Naast de parameters die voor 1g-flotatie gebruikt worden, gelden voor flotatie in een centrifugaal nog twee belangrijke parameters:

- de centrifugale versnelling,
- de verhouding tussen de hoeveelheid gas en de hoeveelheid vloeistof.

Een belangrijke factor bij het onderzoek naar flotatie in een centrifugaal krachtenveld is de centrifugale kracht. Deze kracht is van grote invloed op het scheidende gedrag. In een flotatiecycloon wordt de centrifugale kracht bepaald door de diameter van de cilinder en de snelheid van de slurry. Dat wil zeggen dat bij een bepaalde cilinderdiameter de centrifugale kracht alleen nog maar gevarieerd kan worden door de snelheid te variëren. De filmdikte is nauwelijks variabel, daarom is de snelheid direct gerelateerd aan het debiet. Aangezien het debiet evenredig is met de capaciteit van de cycloon is het niet voor de hand liggend om de scheidingsprestatie te optimaliseren door de capaciteit aan te passen. Daarom is een flotatiecentrifuge ontworpen. Met deze centrifuge kan uitgezocht worden onder welke omstandigheden de scheidingsprestatie optimaal is, waarna deze omstandigheden gebruikt kunnen worden bij het ontwerp voor een flotatiecycloon. De volgende afbeelding laat het principe van de centrifuge zien.



Schematic drawing of the flotation centrifuge used in this study. A general view (a) section (b) and top view (c) are shown.

Figuur 2.
Schematische weergave flotatie-centrifuge.

1.3 Opzet onderzoek

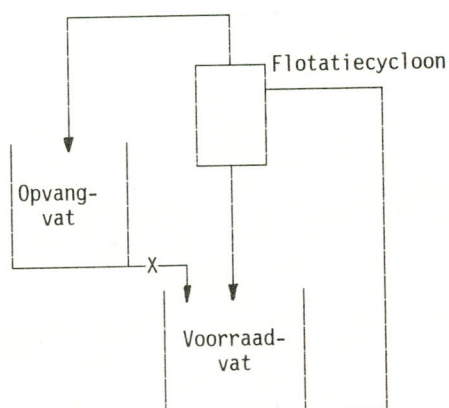
Bij standaardflotatie gaat doorgaans veel energie zitten in het optimaliseren van de flotatieparameters. Niet alleen dient de juiste combinatie detergenten (reagentia) gevonden te worden, ook de goede pH en de noodzakelijke verblijftijd zijn belangrijke factoren die van doorslaggevend belang kunnen zijn bij het reinigen van verontreinigde grond. Bij flotatie in een centrifugaal krachtenveld is het aantal parameters groter. Naast de parameters die samenhangen met de flotatie, zijn ook de specifieke centrifugale parameters van belang, zoals de versnelling en de gas/vloeistofverhouding.

Het doel van het project is na te gaan wat de verwerkingsmogelijkheden zijn voor extractieslibben. Dit onderdeel van het project beproeft de flotatiecyclus als mogelijke verwerkingstechniek voor de fijne fractie die ontstaat bij natte grondreiniging. Om dit doel te bereiken is een slibmonster genomen waarvan de flotatieparameters al bekend waren. Het slib is namelijk afkomstig uit een grond waarvan het zand na afscheiding van het slib succesvol geflooteerd is. De flotatieparameters van de zandflotatie kunnen dus gebruikt worden voor de flotatie van de slibfractie. Op deze wijze is het dus mogelijk alle aandacht te richten op het optimaliseren van de centrifugale parameters. Het uitgangspunt voor dit onderzoek is dus om na te gaan of slib waarvan bekend is dat de verontreiniging selectief uit grond is af te scheiden ook selectief te behandelen is.

2 Uitvoering

2.1 Flotatiecycloon

De proeven zijn uitgevoerd met een opstelling waarin de flotatiecycloon met een pomp continu gevoed kan worden uit een geroerd voorraadvat. De onderloop van de flotatiecycloon met de niet geflooteerde deeltjes stroomt terug in het vat, de bovenloop met daarin het schuim en de afgescheiden deeltjes wordt naar een opvangvat geleid. Vanuit dit opvangvat kan de slurry weer terugstromen naar het voorraadvat, maar deze terugstroom kan ook afgesloten worden met een kraan. Een versimpelde weergave van de opstelling staat in figuur 3.



Figuur 3.
Opstelling voor het testen van de flotatiecycloon.

Bij de uitvoering van een proef wordt eerst het slib aangemaakt met de juiste chemicaliën, op de juiste pH, op de gewenste dichtheid. Vervolgens wordt de slurry over de flotatiecycloon geleid. De cycloon wordt ingeregeld en de uitgaande stromen worden gemeten. Tijdens het inregelen stroomt de bovenloop terug in het voorraadvat. Als alles ingeregeld is, wordt de kraan van het opvangvat naar het voorraadvat gesloten waarmee de proef begint. Door nu in de tijd de onderloop en de bovenloop te bemonsteren kan het concentratieverloop en daarmee de scheidingsefficiëntie vastgesteld worden. Als de verontreiniging selectief naar het schuim wordt afgescheiden zal de concentratie in het vat afnemen. De proef eindigt als het voorraadvat leeg is. De verblijftijd van het slib in de cycloon wordt als procesparameter gebruikt. Dit is een andere tijd als de tijd die een proef duurt, immers, het slib verblijft een aanzienlijk gedeelte van de tijd in het voorraadvat en is slechts even in de cycloon. Per aangemaakte hoeveelheid slib kan dus maar één set parameters getest worden.

2.2 Flotatiecentrifuge

De opstelling die gebruikt is voor de centrifugetesten ziet er in grote lijnen hetzelfde uit als de opstelling voor de flotatiecycloon. De proefopzet is anders en iets uitgebreider. Bij de centrifuge stromen de bovenloop en de benedenloop altijd terug naar het voorraadvat. Als de centrifuge ingeregeld is, worden boven- en onderloop gelijktijdig en even lang bemonsterd. De concentratie in het voorraadvat verandert hierdoor niet. Op deze wijze kan met één startmonster een groter aantal proeven worden uitgevoerd. Na een monstername kunnen de instellingen namelijk gewijzigd worden en kan weer een nieuwe proef uitgevoerd worden.

2.3 Testprogramma

Door eerder door Heidemij Realisatie uitgevoerd onderzoek bestaat reeds een beeld onder welke specifieke centrifugale parameters de flotatiecycloon de beste resultaten geeft. Omdat ook de flotatiereceptuur voor dit PAK-houdende slib al bekend is, werd besloten om gelijk te starten met een flotatiecycloonproef. Omdat deze proef (proef I) geen goed resultaat te zien gaf (de exacte resultaten staan in paragraaf 3), werd vervolgens met dezelfde receptuur gepoogd het proces te optimaliseren met de flotatiecentrifuge. Toen ook deze serie proeven (proef II) geen goede resultaten gaven is besloten om af te wijken van de bekende receptuur en andere zepen te gebruiken. Op één dag zijn toen zowel proeven met de flotatiecycloon (proef III) als met de flotatiecentrifuge (proef IV) uitgevoerd. Er werden op deze wijze twee nieuwe recepturen getest, waarvan er één resultaat gaf. De in deze rapportage opgenomen proeven zijn niet alle uitgevoerde proeven. Er zijn meerdere proeven uitgevoerd, waarbij op basis van de droge-stofmetingen een massabalans werd opgesteld. Samen met de visuele waarnemingen werd dan besloten of het zinvol was de monsters te analyseren. Alleen de proeven waarvan de monsters daadwerkelijk geanalyseerd zijn, zijn in deze rapportage opgenomen.

3 Resultaten

De proeven worden elk apart behandeld in de volgende 4 paragrafen. In de laatste paragraaf worden de resultaten geïnterpreteerd.

De gemeten PAK-concentraties worden telkens vermeld als zijnde het totaal van de 10 door VROM geselecteerde Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen. In de bijlagen zijn de bijbehorende certificaten opgenomen. Voordat de monsters naar het laboratorium gestuurd werden, zijn ze eerst verder ingedikt. Hierdoor neemt de betrouwbaarheid van de analyse toe. De door het laboratorium gerapporteerde droge-stof-waarden zijn door ons omgerekend naar de in de tabellen vermelde proceswaarden. Voor de proeven zijn telkens dezelfde startmonsters gebruikt. De ingaande concentraties zijn wel telkens geanalyseerd en laten een bepaalde variatie zien, namelijk tussen de 150 en 180 mg/kg d.s. Deze spreiding is normaal bij dit soort monsters.

3.1 Proef I

De instellingen van de cycloon alsmede de gemeten waarden bij proef I staan in de volgende tabel.

	Debiten l/min	Droge stof % d.s.	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	90,7	5,9		150
Onderloop	85,4	6,1	94,2	130
Overloop	5,3	5,3	5,9	130
Verblijftijd	12,2 sec.			
Rendement	0 %			

Het is duidelijk dat geen selectieve scheiding heeft plaatsgevonden. Het verschil in concentratie tussen de ingaande stroom, 150 mg/kg d.s. en de beide uitgaande stromen, 130 mg/kg d.s., berust waarschijnlijk op een gebruikelijke spreiding in de meetresultaten.

3.2 Proef II

Van de proeven die met de centrifuge zijn uitgevoerd, zijn er 3 geanalyseerd. De instellingen van de centrifuge alsmede de gemeten waarden bij proef II staan in de volgende tabellen.

IIA			
Toerental 778 rpm (68g), gas/vloeistofverhouding 74.8 l/l			
	Debieten l/min	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	0,69		180
Onderloop	0,64	92,5	180
Overloop	0,05	7,5	---
Rendement 0%			

IIB			
Toerental 874 rpm (85g), gas/vloeistofverhouding 66.5 l/l			
	Debieten l/min	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	0,77		180
Onderloop	0,71	91,7	170
Overloop	0,06	8,3	---
Rendement 6%			

IIC			
Toerental 1122 rpm (141g), gas/vloeistofverh. 53.6 l/l			
	Debieten l/min	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	1,17		180
Onderloop	1,09	92,9	220
Overloop	0,08	7,1	---
Rendement 0%			

Het is duidelijk dat ook hier geen selectieve scheiding naar de bovenloop heeft plaatsgevonden. Het concentratieverloop bij de proeven IIA en IIB is niet significant. Proef IIC laat zelfs een concentratieverhoging zien. Een mogelijke oorzaak hiervan is een optredende dichtheidsscheiding door de hoge centrifugale kracht.

3.3 Proef III

De instellingen van de cycloon alsmede de gemeten waarden bij proef III staan in de volgende tabel.

	Debieten l/min	Droge stof % d.s.	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	96,9	5,0		170
Onderloop	91,9	5,1	94,8	120
Overloop	5,0	3,0	5,2	---
Verblijftijd 6 sec.				
Rendement 29%				

De scheiding is selectief geweest, alhoewel de afname niet enorm is te noemen. Blijkbaar heeft de hier gebruikte receptuur meer effect dan de receptuur die bij de vorige twee proeven toegepast is.

3.4 Proef IV

Er is met de centrifuge één proef ter analyse aangeboden.
De gemeten waarden bij proef IV staan in de volgende tabel.

IV				
Toerental 906 rpm (92g), gas/vloeistofverhouding 75.1 l/l verblijftijd 46 sec				
?	Debiet l/min	Droge stof % d.s.	Verdeling %	Concentratie mg/kg d.s. PAK
In	0,81	0,2		170
Onderloop	0,73	0,22	90,1	61
Overloop	0,08	0,15	9,9	---
Rendement 64%				

Door 10% van het slib af te scheiden is de concentratie verlaagd van 170 naar 61 mg/kg d.s. Deze afname is te danken aan de gewijzigde receptuur.

3.5 Interpretatie

Bij de start van het onderzoek werd de aanname gemaakt dat de receptuur die uit de grondreinigingspraktijk bekend is voor deze PAK-flotatie ook gebruikt kan worden voor de fijne fractie. Deze aanname is onjuist gebleken. Wellicht ligt de oorzaak in de karakterisatie van het bulkmateriaal. Aangenomen mag worden dat een groot gedeelte van de PAK-deeltjes in de fijne fractie dezelfde oppervlakte-eigenschappen heeft als de PAK-deeltjes in de grovere zandfractie. Het bulkmateriaal in de fijne fractie heeft echter een aanzienlijk andere samenstelling dan het bulkmateriaal in de grovere zandfractie. Gaat het in de zandfractie voornamelijk om kwartsmineralen, in de fijne fractie komen vooral kleimineralen voor. Deze kleimineralen hebben een ander floterend gedrag dan kwartsmineralen. Uit de resultaten van de proeven I en II blijkt dat met de startreceptuur de PAK-houdende deeltjes even efficiënt floteren als de kleimineralen.

Bij de proeven III en IV zijn detergenten gebruikt waarvan verwacht wordt dat die minder effectief zijn voor kleimineralen. Met name de receptuur die bij proef IV is gebruikt, laat een goede scheidingsefficiëncy zien. De gevonden eindconcentratie ligt bijna onder de grens van 50 mg/kg d.s. die gebruikt wordt voor de klassering van slib als chemisch afval. Met enige optimalisatie is het mogelijk deze grens te halen.

4 Conclusies

Het is niet mogelijk om receptuur, die gebruikt wordt om de zandfractie te behandelen, toe te passen op centrifugale flotatie van de fijne fractie.

Met een gewijzigde receptuur wordt er selectieve scheiding verkregen voor het geteste slib. Het verwijderingsrendement van PAK is 64%, terwijl 10 % van het materiaal wordt afgescheiden.

Met flotatie in een centrifugaal krachtenveld is het mogelijk de PAK-concentratie van dit slib behoorlijk te verlagen, waardoor de verontreiniging sterker geconcentreerd wordt. Het overblijvende slib zal volgens verwachting echter niet tot onder de streefwaarde van 1 mg/kg d.s. gereinigd kunnen worden. Behandeling tot onder de grens die geldt volgens de Wet Chemische Afvalstoffen (WCA) is wel mogelijk. Voor dit slib zal na optimalisatie van het flotatieproces de verwachte laagste eindconcentratie tussen de 20 en 50 mg/kg d.s. PAK liggen.

02/12/1993

264/1767/PM/avd

ANALYSE
CERTIFICATEN

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Middenweg 15
4782 PM MOERDIJK

Moerdijk, 28-09-1993

Rapportnummer : R93/5913
Projekt/lokatie : TNO-slib

Monsteromschrijving:

slib

- 1 TNO-IN
 - 2 TNO-UF
 - 3 TNO-OF
- } Proef I*

Aangeleverd : 27-09-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

	1.	2.	3.
Monsterkode EnviroLab	5913-001	5913-002	5913-003
droge stof gehalte procent %	24.9	24.2	13.4

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Middenweg 15
4782 PM MOERDIJK

Moerdijk, 28-09-1993

Rapportnummer : R93/5913
Projekt/lokatie : TNO-slib

Monsteromschrijving:

slib

- 1 TNO-IN
- 2 TNO-UF
- 3 TNO-OF

} Proef I

Aangeleverd : 27-09-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

		1.	2.	3.
Monsterkode	EnviroLab	5913-001	5913-002	5913-003
naftaleen	mg/kg ds	<0.05	0.41	0.38
acenaftyleen	mg/kg ds	<0.05	0.59	<0.05
acenaften	mg/kg ds	7.0	6.2	5.9
fluoreen	mg/kg ds	2.3	2.1	1.8
fenanthreen	mg/kg ds	8.6	7.8	2.7
anthraceen	mg/kg ds	5.3	4.8	3.5
fluorantheen	mg/kg ds	69	70	60
pyreen	mg/kg ds	15	17	13
benzo(a)anthraceen	mg/kg ds	14	5.5	11
chryseen	mg/kg ds	12	11	12
benzo(b)fluoranth.	mg/kg ds	12	13	12
benzo(k)fluoranth.	mg/kg ds	5.6	5.1	4.6
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	14	1.2	9.5
dibenz(ah)anthrac.	mg/kg ds	2.1	2.0	1.9
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	10	9.1	9.2
ind(123-cd)pyreen	mg/kg ds	14	14	14
tot. 7 pak's WCA	mg/kg ds	140	120	120
tot. 10 pak's VROM	mg/kg ds	150	130	130
tot. 16 pak's EPA	mg/kg ds	190	170	160

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Middenweg 15
4782 PM MOERDIJK

Moerdijk, 12-10-1993

Rapportnummer : R93/6188
Projekt/lokatie : TNO-slib

Monsteromschrijving:

slib

- 1 C-TNO-IN
- 2 C-TNO-UF1
- 3 C-TNO-UF2
- 4 C-TNO-UF3

} Proef II

Aangeleverd : 11-10-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

	1.	2.	3.	4.
Monsterkode EnviroLab	6188-001	6188-002	6188-003	6188-004
droge stof gehalte procent %	9.0	8.6	8.3	9.7

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Middenweg 15
4782 PM MOERDIJK

Moerdijk, 12-10-1993

Rapportnummer : R93/6188
Projekt/lokatie : TNO-slib

Monsteromschrijving:

slib

- 1 C-TNO-IN
- 2 C-TNO-UF1
- 3 C-TNO-UF2
- 4 C-TNO-UF3

Proef II

Aangeleverd : 11-10-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

		1.	2.	3.	4.
Monsterkode	EnviroLab	6188-001	6188-002	6188-003	6188-004
naftaleen	mg/kg ds	<0.05	0.51	0.64	0.47
acenaftyleen	mg/kg ds	<0.05	<0.05	<0.05	1.2
acenaften	mg/kg ds	4.8	5.1	4.9	6.2
fluoreen	mg/kg ds	1.3	1.3	1.3	1.6
fenanthreen	mg/kg ds	7.7	7.7	7.2	11
anthraceen	mg/kg ds	3.9	3.8	3.6	4.7
fluorantheen	mg/kg ds	100	110	100	130
pyreen	mg/kg ds	28	29	28	38
benzo(a)anthraceen	mg/kg ds	13	14	13	17
chryseen	mg/kg ds	11	11	9.7	13
benzo(b)fluoranth.	mg/kg ds	14	16	13	20
benzo(k)fluoranth.	mg/kg ds	4.7	5.4	4.9	6.1
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	10	11	9.1	12
dibenz(ah)anthrac.	mg/kg ds	1.9	1.8	1.3	2.2
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	9.3	10	7.8	11
ind(123-cd)pyreen	mg/kg ds	11	13	11	16
tot. 7 pak's WCA	mg/kg ds	160	170	160	200
tot. 10 pak's VROM	mg/kg ds	180	180	170	220
tot. 16 pak's EPA	mg/kg ds	230	240	220	290

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Postbus 660
5140 AR WAALWIJK

Moerdijk, 04-11-1993

Rapportnummer : R93/6631
Projekt/lokatie : Flotatie Cycloon T.N.O.

Monsteromschrijving:

slib

- 1 F-IN
2 F-UF
3 CEN-UF
- Handwritten notes: Proef III, Proef IV, Proef V*

Aangeleverd : 02-11-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

	1.	2.	3.
Monsterkode EnviroLab	6631-001	6631-002	6631-003
droge stof gehalte procent %	20.0	19.1	3.7

Analyserapport

Heidemij Realisatie b.v.
dhr. A. Krijnen
Postbus 660
5140 AR WAALWIJK

Moerdijk, 04-11-1993

Rapportnummer : R93/6631
 Projekt/lokatie : Flotatie Cycloon T.N.O.

Monsteromschrijving:

slib

- 1 F-IN
2 F-UF
3 CEN-

Aangeleverd : 02-11-1993 10.00 u

Analyseresultaten:

		1.	2.	3.
Monsterkode	EnviroLab	6631-001	6631-002	6631-003
naftaleen	mg/kg ds	<0.05	0.66	<0.05
acenaftyleen	mg/kg ds	<0.05	1.6	<0.05
acenafteen	mg/kg ds	5.7	4.7	2.7
fluoreen	mg/kg ds	1.3	1.0	0.66
fenanthreen	mg/kg ds	5.3	5.8	4.2
anthraceen	mg/kg ds	4.4	3.7	2.2
fluorantheen	mg/kg ds	100	73	12
pyreen	mg/kg ds	31	22	22
benzo(a)anthraceen	mg/kg ds	14	9.1	9.7
chryseen	mg/kg ds	13	8.6	9.2
benzo(b)fluoranth.	mg/kg ds	15	9.4	12
benzo(k)fluoranth.	mg/kg ds	5.3	3.4	3.3
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	12	7.6	8.8
dibenz(ah)anthrac.	mg/kg ds	1.7	0.96	1.4
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	7.4	5.4	5.6
ind(123-cd)pyreen	mg/kg ds	5.0	5.8	5.6
tot. 7 pak's WCA	mg/kg ds	160	110	54
tot. 10 pak's VROM	mg/kg ds	170	120	61
tot. 16 pak's EPA	mg/kg ds	220	160	99

Bijlage 11 Resultaten experimenten extractie met zuur

Tabel 1 Analyseresultaten extractie bovenloop B

Bovenloop B	ds-gehalte bovenloop (%)	susp. solids bovenloop (g/l)	gloeirest (%)	pH	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
uitgangsmonster (gefiltr.)	2,9	5,2	84,0	4,8	21,9	729	2550
na beluchten	3,0		84,2	4,8	22,9	719	2522
na 0 min. extractie					3,7	170	1220
na 10 min. extractie					8,6	183	1360
na 30 min. extractie					7,5	178	1290
na 60 min. extractie		5,2			6,9	153	1240
na 48 uur extractie	2,9	4,5	75,2		5,6	65	629

Tabel 2 Analyseresultaten extractie bovenloop C

	ds-gehalte bovenloop	susp. solids bovenloop (g/l)	gloeirest (%)	pH	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
uitgangsmonster (gefiltr.)	7,0	6,3	74,8	7,3	422	5,0	1490	1110
na beluchten	7,0		74,9	7,3	409	5,3	1470	1090
na 0 min. extractie					216	5,0	505	482
na 10 min. extractie					201	5,7	516	419
na 30 min. extractie					198	5,2	490	420
na 60 min. extractie		6,9			197	7,3	459	441
na 48 uur extractie	9,7	7,7	70,6		166	7,5	422	431

Tabel 3 Berekende extractierendementen bovenloop B en C

Bovenloop B	Cd (%)	Cu (%)	Hg (%)	Pb (%)	Zn (%)
na beluchten	0	-	-	1	1
na 0 min. extractie	83	-	-	77	52
na 10 min. extractie	61	-	-	75	47
na 30 min. extractie	66	-	-	76	49
na 60 min. extractie	68	-	-	79	51
na 48 uur extractie	74	-	-	91	75
Bovenloop C	Cd (%)	Cu (%)	Hg (%)	Pb (%)	Zn (%)
na beluchten	-	3	0	1	2
na 0 min. extractie	-	49	0	66	57
na 10 min. extractie	-	52	0	65	62
na 30 min. extractie	-	53	0	67	62
na 60 min. extractie	-	53	0	69	60
na 48 uur extractie	-	61	0	72	61

Bijlage 12 Resultaten experimenten microbiële uitloging

Opzet van de experimenten

In totaal zijn er zes experimenten (1 tot en met 6) uitgevoerd, vier met de bovenloop van extractieslib A (bij twee verschillende ds-gehaltes 5 en 20% ds) en twee met de bovenloop van extractieslib C.

De mengcultuur is een geïnfecteerde reïncultuur van thiobacillus ferrooxidans. Het medium waarop de mengcultuur wordt aangehouden bestaat uit kraanwater waarin zich 45,4 mmol NH_4^+ en 3,7 mmol H_3PO_4 bevindt. Hieraan wordt zwavelzuur toegevoegd om de gewenste start pH in te stellen.

Om er zeker van te zijn dat de bacteriën zullen aanslaan en om voldoende biomassa te krijgen is een voorweek ingezet. Dit gebeurt in een 500 ml erlenmeyer (werkvolume 100 ml), waaraan 50 ml slib en 50 ml medium wordt toegevoegd. Verder wordt 0,5% (m/v) zwavelbloem toegevoegd, alsmede 10% (v/v) entmateriaal. Dit wordt op pH 4 gebracht met zwavelzuur en gedurende 1 week in een schudbak geplaatst bij 30 °C en 170 rpm. De erlenmeyer wordt licht-dicht gemaakt door deze in aluminiumfolie te pakken.

De zes experimenten zijn uitgevoerd in erlenmeyers van 1 l inhoud. In de erlenmeyers wordt naast de bovenloop zwavelbloem, entmateriaal en zwavelzuur toegevoegd. De zwavelbloem betreft de gereduceerde zwavelbron en het zwavelzuur wordt gebruikt om de pH op 4 te stellen. In tabel 1 is de proefopzet gegeven.

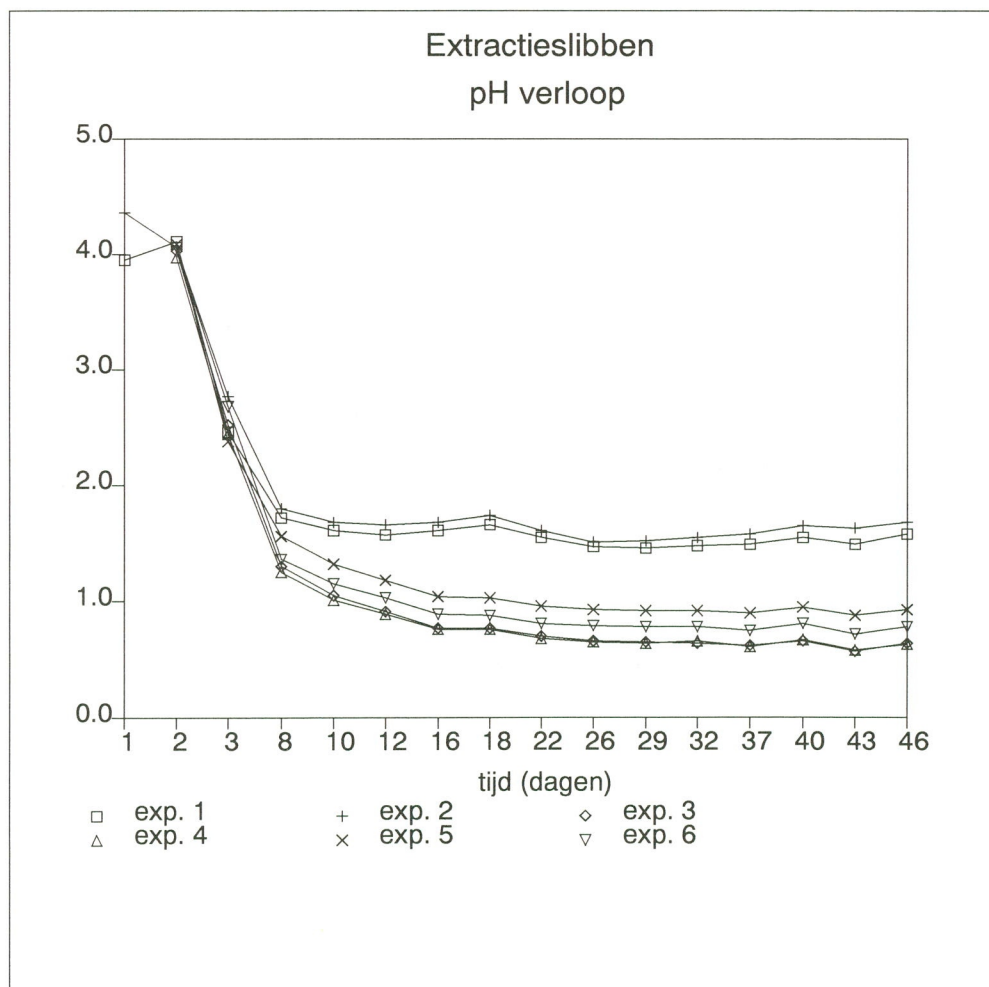
Tabel 1 Proefopzet microbiële uitloging

Exp. nr.	Toevoegingen				
	Slib	Zwavelbloem	Entmateriaal	Zwavelzuur	Leidingwater
1	200 ml A (20% ds)	0,5% (1 g)	10% (v/v) (20 ml)	tot pH 4	-
2	idem als 1				
3	50 ml A (20% ds)	0,5% (1 g)	10% (v/v) (20 ml)	tot pH 4	150 ml
4	idem als 3				
5	100 ml C (10% ds)	0,5% (0,5 g)	10% (v/v) (10 ml)	tot pH 4	-
6	idem als 5				

De erlenmeyers worden vervolgens afgesloten van licht met behulp van aluminiumfolie, en in een schudbak geplaatst bij 30 °C en 170 rpm. Bij de aanvang van de proeven en verder tweemaal per week zijn de volgende parameters gemeten: pH, potentiaal van de slurries en gewicht van de erlenmeyers. Na afloop zijn de begin- en eindmonsters gefiltreerd (0,45 µm) en zijn de filterkoekmonsters geanalyseerd op de belangrijkste zware metalen en op 16 EPA-PAK.

Van de experimenten 3 tot en met 6 was slechts een beperkte hoeveelheid droge stof aanwezig in het gefiltreerde monster. Hierdoor was niet mogelijk om van deze monsters naast de analyse van PAK en van metalen een droge stofbepaling uit te voeren. Om deze reden zijn de metaal- en PAK concentraties uitgedrukt in mg/kg suspensie niet in mg/kg ds. Van de beginmonsters is wel het droge stofgehalte bepaald. Door effecten zoals het vormen van neerslagen (CaSO_4 of het in oplossing gaan (CaCO_3) kan het droge stofgehalte van de behandelde monsters enigszins afwijken van dat van de beginmonsters.

Resultaten



Figuur 1 pH-verloop experimenten

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

Tabel 2 Resultaten analyses ¹⁾

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6
Bovenloop	A	A	A	A	C	C
ds-gehalte (%)	20	20	5	5	10	10
Adaptatietijd (dagen)	10	10	20	20	16	16
pH	1,6	1,6	0,65	0,65	0,9	0,8
ds-gehalte koek (%)	55,2	49,6	-	-	-	-
Koper						
- beginconcentratie	58	58	58	58	278	278
- eindconcentratie	24	34	16	14	45	42
- rendement (%)	58	42	72	76	84	85
Lood						
- beginconcentratie	263	263	263	263	960	960
- eindconcentratie	182	248	230	200	850	800
- rendement (%)	31	6	13	24	11	17
Zink						
- beginconcentratie	337	337	337	337	736	736
- eindconcentratie	91	134	42	36	45	50
- rendement (%)	73	60	88	89	94	93
Arseen						
- beginconcentratie					19	19
- eindconcentratie					11	7
- rendement (%)					43	64
Kwik						
- beginconcentratie					6,1	6,1
- eindconcentratie					6,5	5,0
- rendement (%)					0	18
PAK (16 EPA)						
- beginconcentratie	68	68	68	68	371	371
- eindconcentratie	49	43	62	52	360	330
- rendement (%)	29	37	9	24	3	11

¹⁾ Concentraties in mg/kg suspensie en rendement op basis van verwijderde hoeveelheid metaal (en PAK).

Bijlage 13 Resultaten smeltexperimenten

1 Bepaling totaal chemische samenstelling (XRF-analyse)

Voor de bepaling van de chemische samenstelling zijn de slibkoeken van de drie extractieslibben met behulp van X-Ray fluorescentiespectrometrie (XRF) geanalyseerd. Ten behoeve van de smeltexperimenten zijn de slibkoeken B en C ook na het drogen en gloeien geanalyseerd.

Via het soft-ware pakket Uni-Quant is van de monsters een semi-kwantitatieve analyse gemaakt. Na het vaststellen van de aanwezige elementen zijn de drie slibkoeken kwantitatief geanalyseerd ten opzichte van een ijklijnsysteem voor geologische materialen. De volgende elementen zijn daarbij bepaald:

Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr, Sb, Ba.

De elementen zijn berekend als oxyde en de analyse is genormaliseerd naar 100% (inclusief gloeiverlies L.O.I.). Het is met XRF-analyse niet mogelijk de waardigheid van de aanwezige elementen te bepalen. Voor de berekening naar oxyden zijn derhalve de 'normale' waardigheden van de elementen gebruikt.

In tabel 1 zijn de resultaten opgenomen van de XRF-analyse (uitvoering Philips CFT).

Tabel 1 Analyseresultaten XRF

Bepaling	Gew% van de droge stof (excl. org. stof)				
	Slib A	Slib B		Slib C	
		Voor gloeien	Na gloeien	Voor gloeien	Na gloeien
droge stof (gew% van het totaal)	49,4	39,9	100	49,9	100
L.O.I. 1000 °C	34,8	30,0	0,10	30,6	0,47
oxyde					
Na ₂ O	0,77	1,7	2,9	1,15	1,1
MgO	1,96	1,16	1,14	1,92	1,84
Al ₂ O ₃	12,6	14,9	15,26	14,7	14,7
SiO ₂	60,3	64,4	64,6	58,1	58,7
P ₂ O ₅	0,41	0,77	0,8	0,78	0,77
K ₂ O	2,25	2,23	2,29	2,48	2,27
CaO	12,3	4,4	4,57	9,5	8,1
TiO ₂	0,63	0,66	0,68	0,65	0,65
MnO	0,09	0,16	0,15	0,17	0,18
Fe ₂ O ₃	6,3	4,14	5,65	9,9	10,6
SrO	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04
ZrO ₂	0,015	0,04	0,05	< 0,014	0,03
Sb ₂ O ₃	< 0,015	< 0,01	< 0,01	< 0,014	< 0,01
BaO	0,08	0,11	0,12	0,10	0,11
overige elementen (met Uni-Quant analyse)					
SO ₃	2,15	1,0	< 0,05	1,44	0,1
Cl	< 0,08	0,7	-	< 0,07	-
Cr ₂ O ₃	< 0,08	< 0,07	0,06	0,13	0,13
CuO	< 0,08	< 0,07	-	0,08	-
ZnO	0,12	3,2	1,6	0,17	0,07
PbO	0,09	0,13	-	0,15	-
overige elementen	< 0,08	< 0,07	-	< 0,05	-

Onderzoek naar de verwerkingsmogelijkheden van slibben afkomstig van fysisch-chemische grondreiniging

2 Rapportage TPD-TNO glas en keramiek

TNO-rapport

TPD-GL-RPT-93-168
2 december 1993

Immobilisatie van afvalslib door
verglazing
TNO-IMET project, fase 1

Opdrachtnummer:
352.041

Aan:
TNO Milieu en Energie
IMET
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Auteurs:
Dr.ir. R.G.C. Beerkens

Inhoudsopgave

1	Inleiding en doelstelling	2
2	Verglazing van voorbehandeld afvalslib + toevoegingen	3
3	Eigenschappen van verkregen verglazingen	6
4	Discussie	10
5	Aandachtspunten voor verglazing op grote schaal	11
6	Conclusies	12
7	Literatuur	13

1 Inleiding en doelstelling

Afvalslib wordt normaliter ontwaterd en gedroogd en bevat daarna nog organische en anorganische afvalmaterialen. Na de droging kan een verbranding van het organisch materiaal plaatsvinden bij temperaturen boven 1000 °C. Het residu blijft een bijna volledig anorganische massa van allerlei oxyden.

Deze massa kan naast totaal milieu-onschadelijke, ook enkele milieubelastende componenten bevatten zoals: zware metalen, fluoriden, chloriden en zwavelverbindingen. Daarom dient bij deponie van dit afvalmateriaal een groot aantal voorzorgsmaatregelen genomen te worden om uitlogingen of wegspoeling via het grondwater te voorkomen. Een van de meest afdoende oplossingen is het immobiliseren van de milieuschadelijke componenten van het voorbehandelde slib (gedroogd, en uitgebrand) door verglazing. Indien een stabiel, homogeen glas wordt verkregen dan kan uitloging zeer sterk beperkt worden. Dit kan middels gestandaardiseerde uitloogtesten gecontroleerd worden. Van belang bij het verglazen is:

1. De glassmelt moet een viscositeitsverloop afhankelijk van de temperatuur hebben zodanig dat het smelten bij aanvaardbare temperaturen volledig verloopt en dat de smelt, afhankelijk van eventuele toepassingen in gewenste vormen gegoten kan worden. Bijvoorbeeld in glasblokjes, glasfritten, glasgranules.
2. Het verglazen moet zo volledig mogelijk zijn, indien uitscheidingen van niet geoxydeerde metalen optreden dan zal dit op den duur leiden tot een sterke uitloging van deze metalen en een verzwakking van de glasstructuur. Ook de vorming van kristallen die relatief snel kunnen oplossen dient vermeden te worden.
3. Eventueel het toevoegen van bepaalde componenten om het verglazen te kunnen verbeteren. Bij voorkeur worden goedkope grondstoffen zoals kalk, dolomiet of zand toegevoegd.
4. Het glas moet zo mogelijk optisch homogeen zijn, afhankelijk van de toepassing. Dit is minder van belang indien het verkregen glas als afval wordt gedeponeerd.
5. Tijdens het verglazen in groot-technische installaties moeten de vrijkomende afgassen gereinigd worden omdat in het afvalmateriaal meerdere relatief vluchtige zware metalen, chloriden, fluoriden en zwavelverbindingen kunnen voorkomen.

In deze studie is in opdracht van IMET de mogelijkheid tot verglazen van een tweetal slibsoorten, na droging en verbranding van het organische materiaal, onderzocht. Tevens is middels analyses onderzocht in hoeverre de procedure tot de gewenste produkteisen heeft geleid zoals genoemd in punten 1 t/m 4.

Doel is het ontwerpen en testen van een procedure om afvalslib op een veilige methode te kunnen immobiliseren via verglazing, het immobiliseren in een stabiele keramische matrix of een combinatie van beiden, om te komen tot een inert materiaal.

TABEL 1. Opsomming van smeltproeven voor verglazing afvalslibben B en C									
Experiment	no.	toevoeging 1	toevoeging 2	slib	temperatuur	smelttijd	atmosfeer	analyse 1	SEM/EDS
	1	67 gr. kalk	geen	250 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	viscos. 50 gr	electronen micr. wel
	2	37.5 gr. kalk	37.5 gr. soda	250 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	visc. 50 gr.	wel
	3	67 gr. kalk	geen	250 gr. B	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	visc. 50 gr.	niet
	4	27 gram kalk	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	lucht	visc. 50 gr.	wel
	5	27 gram kalk	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	geen meting	niet
	6	15.1 gram CaO	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	lucht	geen meting	niet
	7	27 gram kalk	5.6 gram kool	250 gr. C	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	geen meting	niet
Andere analyses:									
bodemglas: kristallen/metaaldeeltjes via SEM/EDS analyseren: TNO									
microscopie van dunne glasplaatjes: TNO									
gewichtsverlies tijdens smelten is niet te meten door schuimvorming en overlopen van kroes									
* veel schuimvorming, daardoor kan maar 100 gram mengsel versmolten worden in deze kroezen (600 ml inhoud)									
proef 6 is extra uitgevoerd om na te gaan of schuimvorming te verminderen is									
proef 7 is extra uitgevoerd om na te gaan of reducerend gemeng wel metaalafscheidings geeft									

Tabel 2 Kwantitatieve analyses van twee voorgedroogde en uitgebrande afvalslibben

Gehalten in gewichtsprocenten en gegeven als oxyden		
Component	Slib B	Slib C
Na ₂ O	2.9	1.1
MgO	1.14	1.84
Al ₂ O ₃	15.26	14.74
SiO ₂	64.6	58.7
P ₂ O ₅	0.80	0.77
K ₂ O	2.29	2.27
CaO	4.57	8.07
TiO ₂	0.68	0.65
MnO	0.15	0.18
Fe ₂ O ₃	5.65	10.56
SrO	0.33	0.04
ZrO ₂	0.05	0.03
Sb ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01
BaO	0.12	0.11
Via semikwantitatieve analyse:		
SO ₃	< 0.05	0.1
Cr ₂ O ₃	0.06	0.13
ZnO	1.6	0.07

geen chloriden meer naar uitstoken

Het verkregen slib B (na drogen en uitstoken) heeft bij 1100°C na een uur nog maar ongeveer 0.2 % gewichtsverlies, slib C gaf 0.6 % gewichtsverlies.

De twee slibsoorten verschillen vooral in CaO en ijzeroxyde-gehaltes. Dit materiaal is zonder meer te verglazen gezien de chemische samenstelling. Om het smelten te verbeteren wordt een geringe hoeveelheid kalktoevoeging aanbevolen. Sodatoevoeging is relatief duur en alleen voor 1 test beproefd maar niet noodzakelijk bevonden.

Smeltproeven:

Ongeveer 250 gram van het voorbehandelde slib (B of C) en de in tabel 1 genoemde toevoegingen zijn goed gemengd in nauwkeurige verhoudingen.

Ongeveer 100 gram van het mengsel is in een aluminiumoxyde kroes (zuiverheid > 99.5 % Al₂O₃) gebracht. De kroes in een gasgespoelde ruimte gebracht die in een oven is opgesteld om het materiaal in de kroes onder een bepaalde atmosfeer te kunnen versmelten.

De smelttemperatuur is op 1425 °C ingesteld (deze temperatuur is gekozen op basis van de samenstelling en de vereiste viscositeit tijdens het smeltproces). Gedurende twee uur is kroes met inhoud in gegeven ovenatmosfeer bij 1425 °C gehouden om het smelten volledig te laten verlopen.

Bij enkele testen is in een lucht atmosfeer versmolten en bij enkele andere experimenten is een atmosfeer gesynthetiseerd van 98 % stikstof en 2 % zuurstof, omdat dergelijke zuurstofgehalten bij fossiel gestookte ovens te verwachten zijn. Het geringere zuurstofgehalte kan eventueel de reductie van enkele oxyden bevorderen, dit is echter niet wenselijk voor de verglazing.

Na het smelten is het materiaal beneden 600 °C zeer langzaam tot kamertemperatuur afgekoeld (16 uur lang) om thermische spanningen weg te nemen, dit wordt annealing genoemd.

Waarnemingen:

Tijdens het versmelten treedt zeer veel schuimvorming op. Dit beperkt de hoeveelheid materiaal die ingesmolten kon worden met deze gekozen kroezen. Door de schuimvorming liep de smelt gedeeltelijk over de kroesrand.

Deze intensieve schuimvorming wordt veroorzaakt door het zeer fijne materiaal dat tijdens het opwarmen een zeer visceuse massa vormt waarin luchtinsluitels, CO₂ afkomstig van de toegevoegde carbonaten en vooral gassen vrijkomend door redoxreacties (zuurstofgas uit omzetting Fe₂O₃ in FeO) niet kunnen ontsnappen. Tussen 1000 en 1300 °C kan bij slib B per 100 gram smelt 100 tot 250 ml O₂ gas (bij deze temperaturen) ontstaan, bij slib C zelfs 100 tot 500 ml gas door de omzetting van Fe₂O₃ in 2 FeO en 1/2 O₂ gas. De viscositeit van de smelt is hoger dan 500-1000 dPas en dus nog behoorlijk viskeus.

Door de temperatuurverhoging wordt het gasvolume steeds groter maar kan nauwelijks ontwijken. Dit gasvolume in de vorm van een groot aantal kleine bellen drukt de smelt uit de kroes. Ook vervanging van CaCO₃ door CaO bij smeltproef 5, leverde geen oplossing voor dit probleem. Dit indiceert dat het vrijkomende CO₂ bij carbonaatontleding niet de hoofdoorzaak zal zijn van de schuimvorming tijdens het versmelten. Het verschuiven van redoxevenwichten bij temperatuurverhoging en het daarbij vrijkomende zuurstof kan een belangrijke rol spelen in deze schuimproblematiek.

Schuimvorming en reboil door zuurstofvorming of vorming van andere gassen zal ook later voor de praktijk een zeer belangrijk nader te onderzoeken aspect zijn. De mate van schuimvorming hangt samen met de korrelgrootten van het in te smelten materiaal en waarschijnlijk de redoxtoestand van het glas en de gehalten aan vooral ijzeroxyden. Pelletiseren van het slib inclusief de toevoegingen, kan de schuimvorming wellicht iets onderdrukken. Het versmelten van pellets zal in de volgende fase worden beproefd.

3 Eigenschappen van verkregen verglazingen

Het verkregen glas is zeer donker door de kleurende componenten (vooral ijzer, mangaan), dit betekent dat men door een plaatje van meer dan 2 mm dikte nauwelijks lichttransmissie kan waarnemen. Ook dit is voor de praktijk een zeer belangrijk aspect. Indien voor fossiel gestookte ovens wordt gekozen dan kan men alleen lagen niet dikker dan 10 - 20 cm voldoende verwarmen met de straling van de vlammen in de oven door de zeer geringe transmissie van dit materiaal. Oplossingen voor een verbeterde warmte-overdracht kunnen zijn:

- het bubbelen of roeren van de smelt om de warmte tot grotere diepten in het bad te kunnen brengen;
- het toepassen van elektroden die in de smelt zelf als "warmtebron" kunnen fungeren.

Dit aspect is belangrijk voor toekomstig praktijkgericht onderzoek aan deze slibsoorten.

Aan de verkregen glazen uit de smeltexperimenten genoemd in tabel 1 zijn de volgende analyses/metingen verricht:

1. Viscositeit als functie van de temperatuur bij experimenten 1, 2 en 4 uitgevoerd door Philips CFT;
2. Metingen met behulp van elektronenmicroscopie en analyses via EDS van inhomogeniteiten in het glas (vooral in de onderlagen);
3. Van de monsters zijn plaatjes uitgezaagd en gepolijst met een dikte van 2 mm. Van deze plaatjes zijn foto's genomen.

Viscositeit:

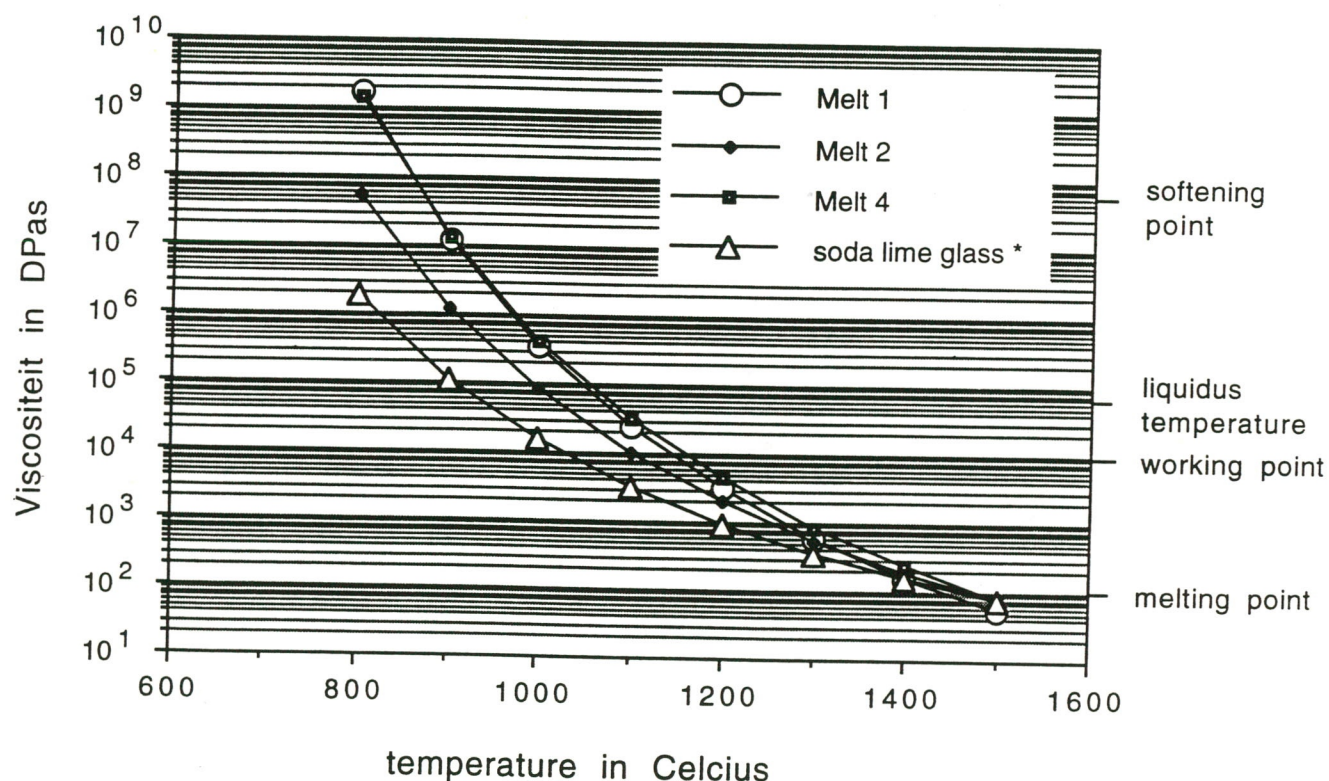
Tijdens het smelten moet de viscositeit ongeveer 10-30 Pas zijn. Op basis van de chemische samenstelling zijn vrij grove schattingen gedaan [lit. 1] van de viscositeit als functie van de temperatuur. De slibben B en C inclusief toevoegingen, zullen bij deze smelttemperatuur wellicht binnen het gewenste viscositeitsbereik liggen.

Figuur 3 geeft de door CFT gemeten viscositeit weer van het glas uit experimenten 1, 2 en 4 en in deze figuur is ook het viscositeitsverloop van gangbaar natronkalkglas aangegeven (glas voor produktie van vlakglas of verpakkingsglas).

De viscositeit van de smelt met soda toevoeging (slib B met soda + kalk, smelt 2) heeft de van de ingesmolten slibsoorten de laagste viscositeit, dit komt natuurlijk door het hogere alkaligehalte in het glas. Boven 1350 °C komen de waarden voor de viscositeiten dicht bij elkaar en is het verschil met natronkalkglas (71.7 gew.-% SiO₂, 6.7 % CaO, 4.2 % MgO, 14.9 % Na₂O en 1.2 % Al₂O₃) gering. Derhalve zal het smelten met deze toevoegingen (kalk en/of soda) aan deze slibsoorten bij ongeveer dezelfde temperatuur als voor natronkalkglas moeten plaatsvinden.

Het verschil in temperatuur tussen het working point en liquidustemperatuur geeft het bereik aan waarbij het glas geschikt is voor verwerking (vormgeving), beneden de liqui

dustemperatuur kan na enige tijd niet gewenste kristallisatie optreden. Het verschil tussen het working point en de liquidustemperatuur dient bij voorkeur zo groot mogelijk te zijn. Ten opzichte van natronkalkglas (voor bijvoorbeeld vlakglas of flesseglass) neemt dit verschil voor deze slibben + additieven iets af. Het glas verkregen uit het insmelten van slib B en C met toevoegingen is steiler dan natronkalkglas en dus bij lagere temperaturen moeilijker verwerkbaar.



Tabel 3 Gemeten viscositeiten voor glassmelten uit afvalslib B en C (inclusief toevoegingen)

Inhomogeniteiten:

Met behulp van SEM/EDS zijn een groot aantal analyses uitgevoerd aan het verkregen glas op kleine inhomogeniteiten. Met behulp van de elektronenmicroscop (SEM) zijn er foto's genomen van delen uit het glas. Deze foto's zijn in bijlage 1 gegeven.

Tabel 4 geeft de resultaten weer van de samenstelling van het glas en de "deeltjes of spots" die op de foto's herkenbaar zijn. In deze tabel zijn de analyses m.b.v. EDS omgerekend naar de oxidische samenstelling.

Bij experiment 1 blijkt het glas zeer homogeen in samenstelling, er zijn geen kristallen of spots gevonden met een sterk van het bulkmateriaal afwijkende samenstelling, ook geen metaaluitscheidingen zijn aangetroffen.

Hetzelfde geldt voor het experiment 2, t.o.v. experiment 1 is er door de toevoeging van soda en minder toevoeging van kalk een verschil in natriumoxyde en calciumoxyde gehalte gemeten conform de verwachtingen.

Alleen bij experiment 4: slib C met kalk toevoeging gesmolten in lucht atmosfeer, zijn deeltjes, vooral bolletjes gevonden met afwijkende samenstelling. Deze deeltjes hebben een sterk verhoogd aluminiumoxyde gehalte en veel minder SiO_2 . Aluminiumoxyde-gehalten tot bijna 35 % zijn gemeten. Deze deeltjes kunnen glasvormige bolletjes in het bulkglas zijn (aluminiumoxyde rijk glas zal een zeer hoge oppervlaktetension hebben t.o.v. het bulkglas en daarom tot een bol samentrekken: streven naar een zo gering mogelijk oppervlak). Sommige deeltjes kunnen aluminiumoxyderijke kristallen zijn. Verwacht wordt dat uitloging van deze aluminium-silicaachtige kristallen gering zal zijn.

Bij experiment 5 zijn nauwelijks aluminiumoxyde rijke spots gevonden.

Er zijn in bij de smelten 1 t/m 6 geen metaalafscheidingen gevonden. Bij toevoeging van koolstof (enkele procenten) en versmelten in een atmosfeer met 2 % zuurstof, zijn zeer duidelijke afscheidingen van metalen gevonden. Kogelvormige metaaldeeltjes van meerdere mm doorsnede zijn na afkoelen in het glas aangetroffen. In een glas met 4 % kooltoevoeging aan het slib is zelfs een bijna 10 mm diameter en 3 mm dikke schijf gevonden. Op het glasoppervlak van dit materiaal zijn bovendien inhomogeniteiten en ook kleinere metaaldeeltjes van < 1 mm doorsnede gevonden.

Bovendien is het verschil in glaskleur, inhomogeniteiten bij vergelijking van de proeven uitgevoerd in de verschillende ovenatmosferen (lucht of 2 % zuurstof) nihil.

[illegible]

4 Discussie

De twee slibsoorten B en C zijn met geringe kalktoevoegingen te verglazen tot een vrij homogeen produkt zonder metaaluitscheidingen en zonder vorming van gemakkelijk oplosbare kristallen.

Bij grotere hoeveelheden organische verontreinigingen kan het materiaal echter deels gereduceerd worden zoals analyse na smeltproef 7 aangeeft, dit betekent dan de mogelijke afscheiding van metaaldeeltjes die vrij gemakkelijk kunnen uitlogen en oplossen in zure omgeving.

Uitloogproeven zullen moeten aantonen in hoeverre de verglazing tot voldoende immobilisatie heeft geleid. Het smelten zal ongeveer bij temperaturen gangbaar voor het smelten van natronkalkglas ($> 1400^{\circ}\text{C}$) moeten plaatsvinden.

Het glas uit de slibsoorten B en C verkregen is steiler dan natronkalkglas en derhalve iets moeilijker verwerkbaar.

In dit onderzoek is verdamping van zware metalen niet verder onderzocht. Gezien de zeer geringe gehalten aan deze componenten in deze slibsoorten is dit hier minder relevant. Bij slibmateriaal met hogere gehalten aan lood, cadmium, kwik, zink, nikkel etc, is het van belang ook aan verdamping aandacht te besteden en de rookgassen afdoende te reinigen.

Het verkregen glas is door de hoge concentraties aan kleurende componenten zeer donker en niet geschikt voor toepassing in bijvoorbeeld verpakkingsglas. Toepassingen waarbij de kleur en optische homogeniteit niet van groot belang zijn (glaswol, glaspellets of glasfritte voor in bouw- of asfaltstoffen) zijn wellicht mogelijk.

Het smelten van deze slibsoorten met de toegepaste korrelgrootte levert praktisch enkele bezwaren op door de zeer intensieve schuimvorming. Nader onderzoek om schuimvorming te verlagen is noodzakelijk. Voorbehandeling door pelletisering of andere toevoegingen zijn misschien mogelijkheden om het schuimprobleem te verminderen.

5 Aandachtspunten voor verglazing op grote schaal

De belangrijkste aandachtspunten voor verglazing in technische installaties lijken momenteel:

- de schuimvormingsproblematiek, die misschien door voorbehandelingen of korrelvergroving kan worden verminderd. Nader onderzoek verdient de invloed van het ijzergehalte en de redoxtoestand op gasontwikkeling, deze kunnen via elektrochemische meetmethoden direct onderzocht worden in de smelt;
- de warmte-overdracht in het zeer donkere weinig transparante glas. De voor smelten benodigde warmte zal op de gewenste temperatuurniveaus vooral door warmtestraling worden getransporteerd. Bij fossiel gestookte ovens zal men extra maatregelen moeten nemen om de stralingswarmte in het smelt-goed te kunnen krijgen: bijvoorbeeld door roeren (via inblazen van bellen) of electrisch boosten (opwekken van warmte direct in de smelt middels elektroden);
- de mogelijke toepassingen van het verglaasde materiaal en de gewenste viscositeit om de vormen te kunnen maken. Afhankelijk van de toepassing en de daaruit voortvloeiende eisen van glaseigenschappen kan voor andere toevoegingen aan het slib worden gekozen.
- Opstellen van eisenpakket waaraan de groottechnische installatie zal moeten voldoen met het oog op: warmte-overdracht, smeltkwaliteit, verdamping en rookgasbehandeling, reacties met vuurvast materiaal, wijze van invoer en gewenste voorbehandelingen. TPD-Glas beschikt over zeer nauwkeurige modellen om warmte-overdracht en het smeltproces in kaart te brengen en daarmee te optimaliseren.
- Het vermijden van grote hoeveelheden organisch materiaal in het slib om afscheiding van metalen (reductie van loodoxyden, ijzeroxden en zinkoxyden) te voorkomen,

6 Conclusies

Het verglazen van de twee onderzochte slibsoorten is technisch geen probleem. Het verkregen glas vertoont geen uitscheidingen van metalen of oplosbare kristallen. Afhankelijk van de toepassing van het glas zijn er diverse mogelijkheden voor toevoegingen aan het slib.

Smelttechnisch dient er aandacht besteed te worden aan de vermindering van schuimvorming en de warmte-overdracht gezien de zeer donkere kleur van het verkregen materiaal.

Metingen van samenstelling inhomogeniteiten, viscositeitsverloop als functie van de temperatuur, kleur van het glas en toekomstige uitloogtesten [lit. 2] zijn van belang voor de volledige karakterisering van het verkregen eindprodukt.

Het is van groot belang voor het verkrijgen van een volledige immobilisatie om het gehalte organisch materiaal in het slib vóór verglazing beneden een bepaald niveau te brengen. In het geval dat men juist wel metalen wil afscheiden en slak en metaal wil scheiden in de smeltoven dan is het toevoegen van organisch materiaal (kool) een mogelijkheid.

Eindhoven, december 1993

Technisch Fysische Dienst TNO - TU Delft



Dr.ir. R.G.C. Beerkens

7 **Literatuur**

1. Scholze H.; Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Aufl. Berlin (et. al.) Springer 1988
2. Kipka A., Luckscheiter B., Lutze W.; "Melting of Fly Ashes and Product Properties" Glastech. Ber. 66 (1993) nr. 9 pp. 215-220, zie bijlage 2

Bijlage 2: Artikel lit. ref. 2

Melting of fly ashes and product properties

Annette Kipka

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (Germany)

Berthold Luckscheiter and Werner Lutze

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Karlsruhe (Germany)

Combustion of municipal waste yields fly ashes. The ashes contain hazardous metals in a soluble form. Recycling or disposal of such residues requires separation of the hazardous metals or vitrification of ashes. The glass product must be chemically durable enough to prevent significant leaching of the hazardous metals. The vitrification process requires knowledge of the viscosity and the crystallization properties of the melt and of the electrical resistivity if the melt is directly heated. These properties were investigated in dependence of the temperature and the chemical melt composition and the results are presented graphically so that melt properties can be predicted for certain melt composition ranges. The chemical durability was measured using various test methods (Soxhlet, ISO 719, „Swiss Test“). The chemical durability was also tested as a function of temperature, pH value, glass surface area to solution volume ratio and the content of organics (citric acid, humic acid) in the solution. First results are presented.

Einschmelzen von Flugaschen und Produkteigenschaften

Bei der Müllverbrennung entstehen Flugaschen, in denen Schwermetalle enthalten sind, die die Umwelt belasten können. Um diese Rückstände wiederverwerten oder deponieren zu können, ist eine Nachbehandlung erforderlich, z. B. durch Abtrennung der Schwermetalle oder durch Verglasung der Aschen. Im Falle der Verglasung muß das entstehende Glasprodukt chemisch so beständig sein, daß eine nennenswerte Auslaugung der Schwermetalle ausgeschlossen werden kann. Ferner ergeben sich aus verfahrenstechnischen Gründen Anforderungen an den Viskositätsverlauf, die Kristallisationseigenschaften und bei Direktbeheizung auch an den spezifischen elektrischen Widerstand der Schmelze. Diese Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der Schmelzen untersucht und grafisch so dargestellt, daß Voraussagen für bestimmte Zusammensetzungsbereiche möglich werden. Die chemische Beständigkeit der Gläser wurde nach gebräuchlichen Tests (Soxhlet, ISO 719, „Schweizer Test“) untersucht und beurteilt. Außerdem wurde die Korrosionsbeständigkeit der Gläser in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert, Verhältnis zwischen Glasoberfläche und Lösungsvolumen und Gehalt an organischen Substanzen in der Lösung (Zitronensäure, Huminstoffe) untersucht. Dazu werden erste Ergebnisse mitgeteilt.

1. Introduction

Certain fly ashes constitute hazardous waste because they contain large amounts of toxic heavy elements, e. g. lead, chromium, copper, zinc and sometimes cadmium and mercury. These ashes are produced by municipal waste incinerators. The quantities are considerable: $8.5 \cdot 10^6$ t of municipal waste were burnt in 1990 in the old states of the Federal Republic of Germany. There are 40 to 70 kg of fly ashes including residues from off-gas treatment produced per ton of waste [1], roughly 500 t in total. The heavy metal concentration is about 30 g/kg [2]. They occur mostly as water-soluble chlorides, fluorides and sulphur compounds. Therefore, it is important to pretreat the ashes prior to disposal or recycling. There are two possibilities for conditioning fly ashes:

- a) immobilization of the heavy metals by sintering or melting and
- b) separation of the heavy metals.

Various treatment processes are under development and have been summarized recently [3 and 4]. The final product depends on the type of fly ash treatment. Glass products containing hazardous metals are considered in the framework of this communication. For the time being, only one „real“ vitrification process for fly ashes has been described in the literature: the SOLUR glass melting process, developed by the companies Sorg and Lurgi [3]. The feed is melted in a direct-heated ceramic-lined melter. Various wastes such as fly ashes, slags and sludges can be fed into the melter and additives such as sand, bottle glass and phonolite can be added to adjust the glass composition, if necessary. The melting temperature is 1400°C. The toxic elements are immobilized in the structure of the glass. In this way, glasses are produced in the form of chunks, pellets or granulate and therefore, constitute reusable materials.

There are similarities between the vitrification of hazardous and radioactive wastes. In either case, multi-component mixtures with variable compositions have to be melted into a glass and their melting behaviour and

Received January 4, revised manuscript April 16, 1993.

Table 1. Compositions of glasses (in wt%) melted from fly ashes. R1 = reference glass, r = range

component	R1	r	component	R1	r
SiO ₂	41	35 to 50	P ₂ O ₅	0.5	0 to 5
CaO	23	10 to 30	S	0.5	0 to 0.5
Al ₂ O ₃	15	10 to 30	Cl	0.5	0 to 0.5
FeO _x ¹⁾	5	2 to 8	F	0.3	0 to 4
MgO	3	1 to 5	PbO	0.5	Σ 1 to 4
Na ₂ O	5	1 to 7	Cr ₂ O ₃	0.5	
K ₂ O	2	1 to 6	CuO	0.6	
TiO ₂	1.5	0 to 2	ZnO	1	

¹⁾ Added as Fe₂O₃.

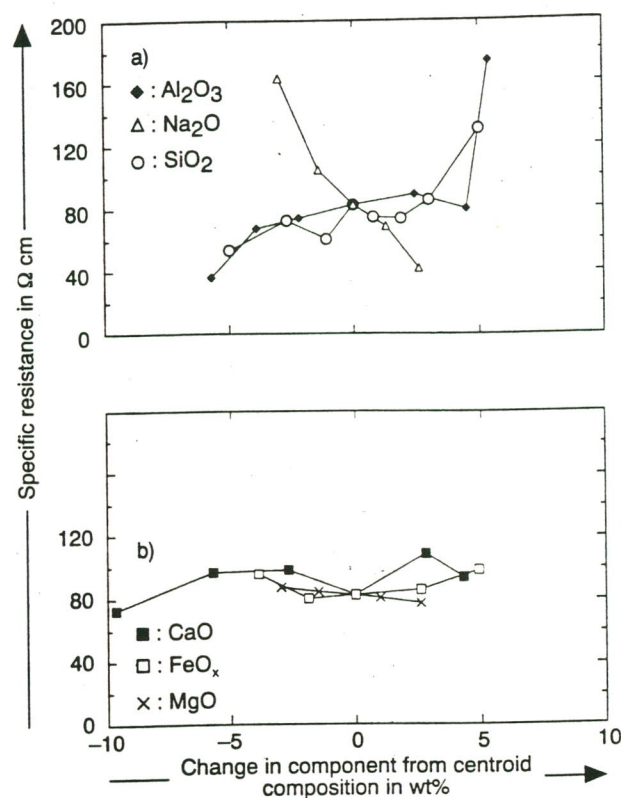
the properties of the final product are impossible to predict. Respective data must be measured in the laboratory. Their interpretation must provide the necessary understanding to guarantee reliable melter operation and optimum product quality.

A reference glass (R1) and variants thereof were melted in the laboratory according to compositions provided by the Sorg company (table 1). In the authors' experiments pure chemicals were used for melting the glasses at 1300 °C. The melts were quenched and X-ray amorphous glasses were obtained. Real fly ashes were also vitrified, but not investigated in detail. The melting behaviour was different. Foaming was observed, but the quenched glasses were also free of crystalline products. Various experiments were performed with the glasses made from chemicals, in close relation to previous experiments with radioactive waste glasses [5 and 6]. The results are reported in sections 2. to 5.

The chemical composition of the toxic wastes can vary over a wide range. Compositions of glasses obtained from vitrification of fly ashes are given in table 1. R1 is the reference composition; r is the range (all values are in wt%). The compositions of the variants of R1 fall into the listed composition ranges. Some in fact exceed these ranges. The total amount of fluorine, chlorine and sulphur in the fly ash exceeds the solubility of these elements in the glass. The excess of sulphur forms a separate phase – the gall – which contains chlorine, fluorine and other elements. This phase is not considered in this work. The quantities of chlorine, fluorine and sulphur given in table 1 are dissolved in the glass.

2. Electrical resistivity

In the case of fly ash vitrification in a melter, direct electrical heating must be used to transfer sufficient amounts of energy into the melt. In this case, a cold cap can be maintained on top of the melt at all times. This reduces vaporization losses and promotes the dissolution of the hazardous metals in the melt. There are upper and lower limits for the specific resistance to safely operate the melter. Since the specific resistance is determined by the waste composition, the influence of the critical waste constituents on resistivity must be known. The respective measurements were performed and the results

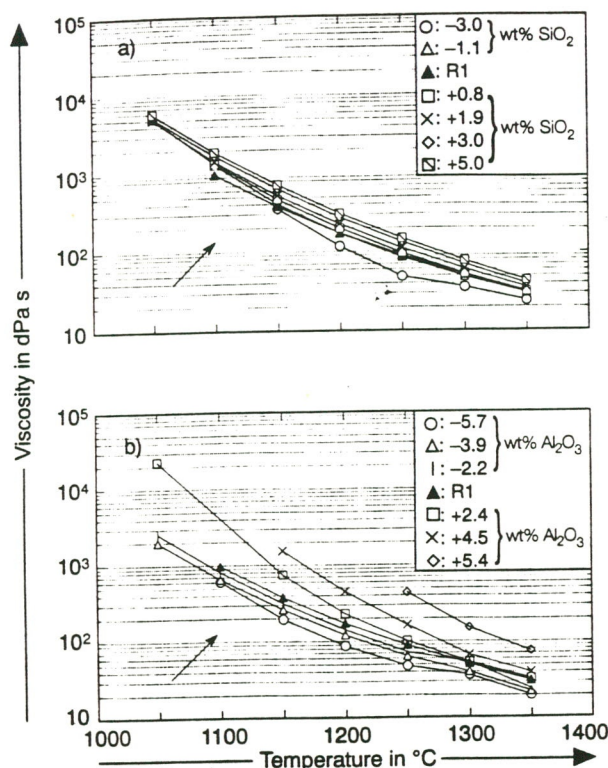


Figures 1a and b. Specific electrical resistance of glass R1 as a function of glass composition at 1150 °C; a) variation of SiO₂, Al₂O₃, Na₂O concentration; b) variation of CaO, MgO, FeO_x concentration.

are shown in figures 1a and b. In these experiments the glass composition R1 (table 1 and the zero point in figures 1a and b) was varied and the specific electrical resistivity measured at 1150 °C. The six major glass constituents were varied, one at a time, by adding or deleting respective amounts thereof. As expected, Na₂O has the largest effect on the resistivity. A variation of about ±2 wt% results in a resistivity change of about ±50 %. Changes in concentration of some ±3 % alter the resistivity by a factor of 2. Variations in the concentration of alkaline earth and iron oxides of over ±3 wt% show less effect than ±2 wt% Na₂O. Variations in the concentration of constituents always lead to changes of the concentration of the highly conductive sodium. However, this alone cannot explain the effect of MgO, CaO, etc. on resistivity. Also, a relationship between viscosity and resistivity is not evident. If the concentrations of Al₂O₃ and SiO₂ are increased by 5 wt%, the resistivity increases strongly; in the case of Al₂O₃, this is a result of crystallization (see section 4.). Diagrams such as in figures 1a and b can be used to estimate the effect of unknown concentration changes.

3. Viscosity of glass melts

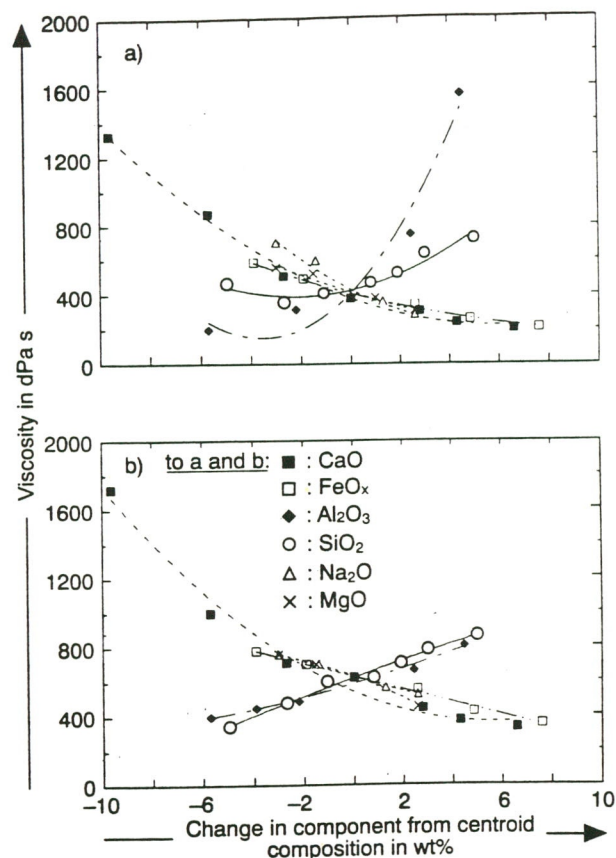
The safe operation of a melter requires keeping the viscosity within certain limits. There are critical compositions of the melt which lead to its partial or complete crystallization. These compositions can be detected in



Figures 2a and b. Viscosity of glass R1 as a function of temperature for a series of melts with increasing concentrations of a) SiO₂ and b) Al₂O₃. The arrow shows the direction of the increasing SiO₂ and Al₂O₃ content, respectively.

the laboratory by systematic variations of the glass composition and measurements of viscosities as a function of temperature. Respective measurements were performed for radioactive waste glasses by Chick et al. [7]. Figures 2a and b show the dependence of viscosity on temperature for a series of melts with different SiO₂ concentrations (figure 2a) and the effect of increasing Al₂O₃ contents (figure 2b), respectively. Figures 3a and b show viscosities as a function of variations of the concentration of six constituents of glass R1 at 1150 and 1350 °C, respectively.

Viscosities were measured at temperature intervals of 50 K. The lowest temperature for each curve was the one at which the viscosity could still be measured with the viscometer. At 50 K below that, the melt crystallized during the measurement. The effect of the six constituents on viscosity varies from element to element. As expected, an addition of network formers such as SiO₂ and Al₂O₃ increases the viscosity of the melt. Additions of Na₂O decrease the viscosity. A decrease in viscosity is also observed with increasing concentrations of MgO, CaO and FeO_x and is in agreement with investigations on other glasses [8]. The strong increase of viscosity at high Al₂O₃ content at 1150 °C (figure 3a) indicates the beginning of crystallization. The increase of the viscosity at low SiO₂ concentrations is also a result of crystallization. The data points for each constituent in figures 3a and b, as well as those for other temperatures between 1150 and 1350 °C, can be fitted by second order poly-



Figures 3a and b. Viscosity of glass R1 as a function of the component change in the glass composition at different temperatures, a) 1150 °C, b) 1350 °C.

nomials. The calculated curves are also shown in figures 3a and b. Viscosities can be calculated for similar glass compositions with sufficient confidence, as long as they lie in the ± 3 wt% range of compositions at 1150 °C (figure 3a) and ± 5 wt% at 1350 °C (figure 3b), respectively. Predictions can be supported by investigating the crystallization behaviour of the glass melts.

4. Crystallization

Glass melts with the respective boundary compositions (figures 3a and b) crystallized within minutes during the viscosity measurement. Crystallization led to a sudden steep increase in the viscosity and the instrument had to be turned off immediately to avoid damage. To study crystallization, the respective melts were kept at high temperatures from 1 to 24 h to increase crystal yields. These temperatures include that at which the melt solidified in the viscometer as well as temperatures 100 to 150 K below. The crystallized products were investigated by X-ray powder diffraction. The following phases were identified whose crystallization temperatures ranged from 1010 to 1110 °C: gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), wollastonite (CaSiO₃), compositions with pyroxen structure (augite (Ca,Fe,Mg)₂Si₂O₆, diopside CaMgSi₂O₆, fassaite (Ca,Mg,Fe,Al) (Si,Al)₂O₆). In the glass with the highest Al₂O₃ concentration anorthite (Ca(Al₂Si₂O₈)) was observed at 1250 °C.

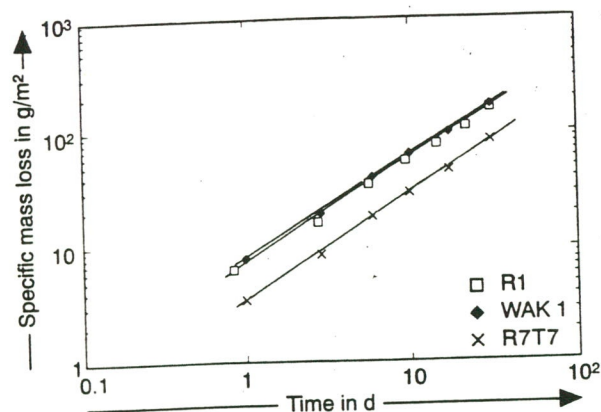


Figure 4. Normalized mass loss of glass R1 as a function of time at a high flow rate (0.5 l/h) in a Soxhlet test at 100 °C.

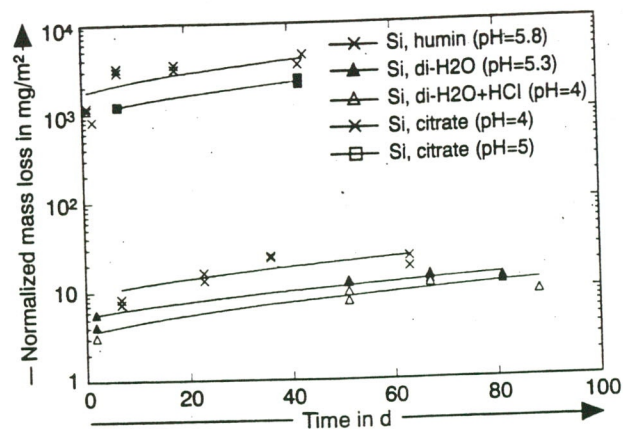
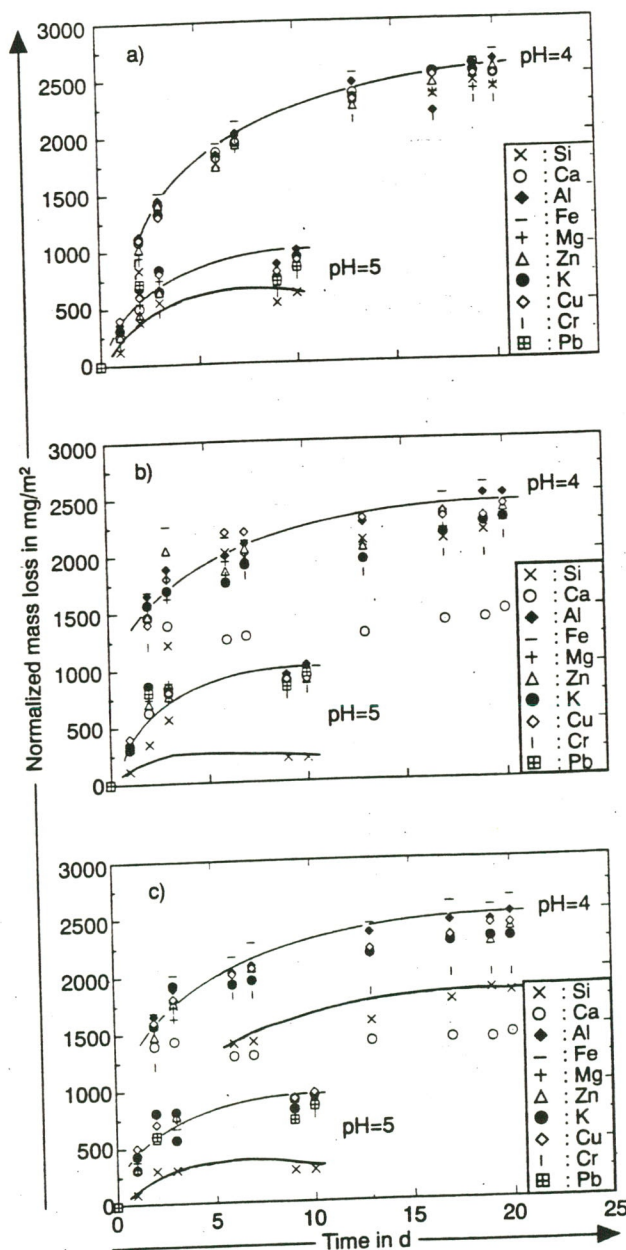


Figure 6. Normalized mass loss of glass R1 as a function of time for different leachants at 30 °C.



The observed liquidus temperatures for the just mentioned crystalline phases are considerably lower than those observed in the quaternary phase diagram $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9]. Nevertheless, this phase diagram describes the crystallization behaviour of the waste glass R1 qualitatively. The investigations have not yet been completed and further results will be published. The objective of the authors' concurrent experiments is to improve the basis for predicting melt properties for different types of waste by combining the results from viscosity, crystallization and phase diagram studies.

5. Chemical durability

The objective of fly ash vitrification is the immobilization of hazardous constituents. In the case of disposal or recycling of the vitrified material, chemical corrosion and remobilization of toxic heavy metals cannot be excluded. Frequently, the chemical durability of hazardous waste products is evaluated with the help of the so-called "Swiss Test" [10]. The reference glass R1 meets the requirements of this test. A classification of glass R1 in terms of its chemical durability was performed with the help of the standard DIN ISO 719 [11] test. According to this test, glass R1 falls into the water resistance class 2.

In addition to this test, other tests were performed with the reference glass R1 which have been used previously for the characterization of the chemical durability of glasses containing high-level radioactive waste. Recycling of vitrified fly ashes requires the knowledge of their chemical durability under various environmental conditions. The authors of this communication currently perform corrosion studies under the following conditions: temperature (30 to 90 °C), pH value of leachant (4 to 13), water flow rate (0.5 to 0.005 l/h and static), humic acid (≤ 150 mg/l), citric acid, EDTA content, S/V

Figures 5a to c. Normalized mass loss of glass R1 as a function of time in citrate buffer solution at pH = 4 and pH = 5; a) at 30 °C, b) at 60 °C, c) at 90 °C. The pH value increased finally to pH ≥ 6 when the buffer capacity was exhausted.

Table 2. Compositions and corrosion rates of silicate glasses containing radioactive waste (glasses WAK1, R7T7) and hazardous waste (vitrified fly ash R1)

glasses	constituent in wt%												corrosion rate (Soxhlet test) in g/(m ² d)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	others	
WAK1	51	15	6	—	1.9	4.5	2.6	3	1	—	—	15 ¹⁾	5.6
R7T7	45.5	14	9.9	—	—	4	4.9	2	—	—	0.3	19.4 ¹⁾	2.8
R1	41	—	4.9	2	3	23.5	14.6	—	1.5	4.9	1.0	3.9 ²⁾	5.6

¹⁾ Fission products, actinoids and corrosion products added to a premelted glass.

²⁾ Heavy metal oxides (ZnO, CuO, Cr₂O₃, PbO) and sulphur, fluorine, chlorine are part of the fly ash.

ratio (glass surface area, S , to solution volume, V , ratio; $10 \text{ m}^{-1} \leq S/V \leq 5000 \text{ m}^{-1}$), colloid formation of heavy metals, effect of glass composition. First results for some of the parameters investigated are shown in figures 4, 5a to c, and 6.

Figure 4 is a lg-lg plot and shows the corrosion of the glass at 100 °C in a Soxhlet test, i. e., at a very high flow rate. A monolithic sample weighing 0.5 g was used and the flow rate was 0.5 l/h. The specific mass loss of glass R1 is shown as a function of time. The results are compared with those obtained for two typical silicate glasses containing radioactive waste. The glass composition of the radioactive waste glasses WAK1 and R7T7 is given in table 2. The corrosion rate is constant for all glasses and is of the same order of magnitude: R1 = 5.6 g/(m² d), WAK1 = 5.6 g/(m² d), R7T7 = 2.8 g/(m² d). The glasses dissolve congruently and there is no time dependence of the corrosion rate. The slope of the curves is one.

Figures 5a to c show some results on the corrosion of vitrified fly ash in a closed system in the presence of citrate. Enhanced corrosion of silicate glasses by certain organic compounds is due to complexation of silicon and other cations [12]. Factors of enhancement of 2 to 700 in the presence of citrate have been reported [13 and 14], depending on experimental conditions and glass composition. The factor of enhancement is the ratio of glass corrosion in citric acid to that in water under otherwise identical conditions. At low ligand concentrations ($0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) under natural water conditions, complexation is negligible [15]. The increasing use of citric acid in industry and households may lead, however, to locally higher concentrations. Therefore, the effect of citric acid on vitrified ashes should be studied.

Figures 5a to c show the corrosion of glass R1 at pH = 4 and pH = 5 at different temperatures in the presence of citrate ions. The experiments were performed in a closed system. Glass powder was used. The grain size fraction was 100 to 200 µm and the leachant was a citrate buffer of pH = 4 and pH = 5, respectively. The normalized mass loss was measured for 10 glass constituents, including the toxic heavy metals zinc, copper,

chromium, lead as a function of time. Element concentrations in solution were measured by ICP AES. Normalization was achieved by dividing concentrations by the content of the respective element in the glass and multiplying by V/S . In this case, congruent dissolution of the glass is indicated when all data points form one curve. Preferential leaching means that there are data above this curve, retardation or secondary phase formation that there are data below.

Figure 5a shows congruent release of 10 constituents, including heavy metals, at 30 °C and pH = 4. At pH = 5, less silicon is released into solution compared with other elements. This deviation of the data for silicon increases with temperature (figures 5b and c) becoming evident at pH = 4 and pH = 5. The pH value does not remain constant throughout the test, but increases to about pH = 6 in both cases. The buffer capacity becomes exhausted as a result of the increasing release of alkali from the glass.

SEM/EDX micrographs show that a silicon-rich surface layer forms whose thickness increases with time. The layer retains other elements and this explains the decreasing slope of the curves in figures 5a to c. Calcium was found to form calcium citrate at 60 and 90 °C and respective crystals were detected.

Glass dissolution is slower at pH = 5 than at pH = 4. This is similar to what was reported by Mogensen [16]. He found a significantly stronger attack on glass fibers by a citrate buffer at pH = 4 versus pH = 5. Corrosion of the fly ash glasses is strongly enhanced in the presence of citrate (56 mmol/l at pH = 4 and 96 mmol/l at pH = 5). Factors of enhancement ranged from 10 to 85.

Figure 6 shows the corrosion of glass R1 under various test conditions in a closed system at 30 °C. As in figures 5a to c, normalized mass losses are plotted as a function of time. Comparing the curves shows that the rates of corrosion decrease to low values, independent of the test conditions applied (di-H₂O = deionized water, humin = addition of humic acid, di-H₂O + HCl = acidified water). Only in the presence of citrate was

substantial corrosion of the vitrified fly ash glass observed. This effect is well-known and is due to complexation of silicon. The constant glass corrosion rate at high flow rates and the decrease of the rate in a closed system indicate that the concentration of silicic acid in solution and perhaps other dissolved glass constituents affect the corrosion mechanism. These findings have been investigated in detail for radioactive waste glasses [5, 17 and 18] and similar experiments are under way for vitrified hazardous wastes.

6. References

- [1] Reimann, D. O.: Reststoffe aus thermischen Abfallverwertungsanlagen. Müll Abfall (1991) Beih. 29: Reststoffe aus der Rauchgasreinigung, p. 12–16.
- [2] Klein, H.: Plasmatechnik der Krupp Mak. Müll Abfall (1991) Beih. 29: Reststoffe aus der Rauchgasreinigung, p. 119–121.
- [3] Piper, H.; Zschocher, H.; Meyer-Schwinning, G. et al.: SOLUR-Glasschmelzverfahren. Müll Abfall (1991) Beih. 29: Reststoffe aus der Rauchgasreinigung, p. 116–118.
- [4] VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI-Gesellschaft Energietechnik (eds.): Handbuch zum Seminar „Emissionsminimierung und Reststoffentsorgung“. Düsseldorf 1989.
- [5] Lutze, W.; Ewing, R. C. (eds.): Radioactive waste forms for the future. Amsterdam (et al.): North-Holland 1988.
- [6] Lutze, W.: Verglasung von toxischen, insbesondere hochradioaktiven Abfällen. Rhein.-Westf. Tech. Hochschule Aachen, Habil.-Schr. 1992.
- [7] Chick, L. A.; Lokken, R. O.; Strachan, D. M. et al.: Development of a West Valley nuclear waste glass by empirical modeling. J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) no. 2, p. 114–118.
- [8] Ross, W. A.; Mendel, J.: Development and characterization of solidified forms for high-level wastes. Ann. rep. 1978. Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA (USA). Rep. PNL-3060. 1979.
- [9] Muan, A.; Osborn, E. F.: Phase equilibria among oxides in steel making. Reading, MA: Addison-Wesley 1965. p. 115.
- [10] Technical regulation draft (Aug. 1988): Technische Verordnung über Abfälle. Eidgenössisches Department des Innern (Switzerland).
- [11] German standard DIN ISO 719 (Dec. 1989): Glas; Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C, Prüfverfahren und Klasseneinteilung. Berlin: DIN 1989.
- [12] Scholze, H.: Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Aufl. Berlin (et al.): Springer 1988. p. 313.
- [13] Bacon, F. R.; Raggon, F. C.: Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solution. J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) no. 4, p. 199–205.
- [14] Bennett, P. C. et al.: The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25 °C. Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988) p. 1521–1530.
- [15] Öhman, L. O. et al.: Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. Pt. 28. Formation of soluble silicic acid-ligand complexes as studied by potentiometric and solubility measurements. Acta Chim. Scand. 45 (1991) p. 335–341.
- [16] Mogensen, G.: The durability of mineral fibers in various buffer solutions. Riv. Stn. Sper. Vetro 14 (1984) no. 5, p. 135–138.
- [17] Grambow, B.: Ein physikalisch-chemisches Modell für den Mechanismus der Glaskorrosion – unter besonderer Berücksichtigung simulierter radioaktiver Abfallgläser. Freie Univ. Berlin, Diss. 1984.
- [18] Werme, L. et al.: Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions. J. Mater. Res. 5 (1990) no. 5, p. 1130–1146.

93R0753

TNO-rapport

TPD-GL-RPT-94-036
7 maart 1994

Appendix rapport: Immobilisatie van
afvalslib door verglazing: TNO-IMET
projekt fase 1,
2 december 1993, TPD-GL-RPT-93-168

Opdrachtnummer:
352.041

Aan:
TNO Milieu en Energie (IMET)
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Auteurs:
Dr.ir. R.G.C. Beerkens

Inhoudsopgave

Aanvullende onderwerpen van fase 1 onderzoek:

- a. Metaalafscheidingen bij reducerend smelten
- b. Effect pelletiseren op insmeltgedrag
- c. Kristallisatieproef

a. Reducerend smelten

De invloed van de toevoeging van reducerende componenten op het verkregen versmolten afvalmateriaal is onderzocht door een slib C en kalk met koolstof te versmelten.

Een portie van 177 gram slibsoort C is met 19 gram kalk en 11 gram koolstof vermengd. Dit gemeng is gedurende twee uren ingesmolten bij 1425 °C in een elektrische oven onder lucht.

Het koolstof blijkt een dusdanig reducerende werking te hebben, zelfs onder een lucht atmosfeer, dat er metaalafscheidings zijn ontstaan:

Op de bodem is een dikke schijf metaal ontstaan met een diameter van ongeveer 10 mm en een dikte van 4 mm.

Daarnaast zijn aan het oppervlak kleine metaaldruppeltjes van 0.3 tot 2 mm diameter zichtbaar.

Het schijfje metaal onderin de smelt is op diverse lokaties met behulp van elektronenmicroscopie in combinatie met EDS geanalyseerd.

De samenstelling blijkt ongeveer de volgende te zijn:

Fe	80-86 gewichts-%
P (fosfor)	0.5-10 %
Cu	0-4 %
Si	5-10 %
Cr	0.2-1.2 %

De kleine metallische bolletjes gevonden aan het glasoppervlak bevatten in gew.-%:

	bolletje 1	bolletje 2	bolletje 3
Si	< 3.5	4	< 0.5
Fe	12-22	75	> 95 %
P	< 1	4-12	0
Cr	8	< 1	< 0.3
Cu	3	1-2	< 1.2
Mg	< 1	< 1	0
Al	0.5-3	nihil	0
S	30-40	1.5-6	< 0.3
Ti	< 1	< 1	< 0.3
Mn	20-30	< 6	nihil
Ca	7	0.2-2.5	< 0.5

De bolletjes aan het oppervlak zijn zeer variabel in samenstelling.

Ijzer is de belangrijkste component in de meeste afscheidingen. In het schijfje op de bodem is ook behoorlijk veel fosfor en silicium aangetoond. Al deze componenten zijn vanuit hun oxidische vormen door koolstof gereduceerd tot metallische componenten of

sulfiden.

De bolletjes aan het oppervlak bevatten meestal veel ijzer maar soms ook veel zwavel (in combinatie met mangaan en ijzer, wellicht als sulfiden) en mangaan.

Bolletje 2 lijkt qua samenstelling op het schijfje dat op de bodem werd aangetroffen.

Uit de proef en de analyses blijkt dat door reducerende componenten, al dan niet bewust toe te voegen, een metallische smeltfase kan worden afgescheiden, die grotendeels naar de bodem zakt. In deze metaalsmelt is vaak ijzer, mangaan en fosfor vertegenwoordigd, naast soms silicium en zwavel (sulfide).

Bij geringere koolstoftoevoegingen aan het slib blijken ook metallische afscheidingen te ontstaan. Het lijkt er op dat de hoeveelheid metaalafscheiding wel toeneemt met de hoeveelheid toegevoegd koolstof.

b. Pelletiseren

Uit voorgaande proeven met slib B en C is tijdens het smeltproces een sterke schuimvorming geconstateerd.

Het schuim kan veroorzaakt worden doordat:

- a. gassen die tussen het poeder zijn ingesloten, uitzetten en door de hoog viskeuze massa niet snel kunnen ontwijken bij opwarming;
- b. Er veel gassen vrijkomen doordat bepaalde componenten chemische reacties ondergaan, bij opwarming waardoor plotseling zeer veel ontledingsgassen ontstaan, bijvoorbeeld door:



Door het slib vooraf te pelletiseren kan het ontwijken van ingesloten gassen zoals onder a genoemd, tijdens het insmelten wellicht versneld worden.

Om dit na te gaan is een hoeveelheid van slibsoort B met kalk bevochtigd en gepelletiseerd.

Daarvoor is 500 gram slib B gemengd met 134 gram kalk en is ongeveer 250 gram water toegevoegd. Het geheel is op een roterende schotel gebracht, waardoor natte ronde pellets zijn ontstaan 5 tot 25 mm in diameter.

De pellets zijn gedurende 16 uur bij 90 ° C gedroogd in een stoof.

Ongeveer 200 gram van het gepelletiseerd materiaal is daarna in een keramische kroes gebracht. De gevulde kroes is in een lucht atmosfeer opgewarmd tot uiteindelijk 1425 °C.

Tijdens het insmelten is het volgende waargenomen:

Tot 1000 °C: nauwelijks volumeveranderingen;

Bij 1100 °C: massa in kroes zakt iets in;

Bij 1200 °C: pellets versmelten en het volume van de smelt zakt verder in;

Bij 1300 °C: er ontstaat schuim tot 2/3 van de kroeshoogte;
Bij 1400 °C: schuim tot aan de kroesrand;
Bij 1425 °C: schuim zakt weer in.

Dit gedrag wijst er sterk op dat het gas gevormd wordt, pas nadat alles al helemaal versmolten is. Derhalve zal pelletiseren geen oplossing zijn om het schuimvormen te verminderen. Waarschijnlijk treedt schuimvorming inderdaad op ten gevolge van de omzetting van Fe_2O_3 in FeO onder vorming van grote volumina zuurstofgas. Dit treedt namelijk in natronkalkglazen ook veelal op in dit temperatuurgebied.

De schuimvorming kon wel behoorlijk beperkt worden door toevoeging van 2 en 4 % koolstof aan het slib. De verklaring hiervoor kan zijn:

Het koolstof zal het Fe_2O_3 al vroegtijdig, voordat een hoog viskeuse smelt ontstaat kunnen reduceren tot FeO . Het hierbij vrijkomende gas (CO , CO_2 , O_2) kan dan nog vrij gemakkelijk ontwijken.

c. Kristallisatie

Een ander alternatief voor het immobiliseren van anorganische afvalmaterialen middels verglazing, is het smelten en daarna laten kristalliseren van het materiaal beneden de zogenaamde liquidustemperatuur (beneden deze temperatuur zullen bij langzaam afkoelen uit de smelt, kristallen ontstaan). De liquidustemperatuur van een smelt van slib B met kalktoevoeging wordt op basis van de samenstelling en temperatuurafhankelijke viscositeit [methode uit het boek van Scholze H.: "Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften" Zweite Auflage 1977, Springer Verlag blz. 122-141] afgeschat en ligt waarschijnlijk tussen 1050 en 1100 °C.

Langzaam afkoelen van een smelt (na 2 uur bij 1425 °C) van slib B met kalk (op 250 gram slib B, 67 gram kalktoevoeging), in totaal ongeveer 200 gram, gedurende ongeveer 72 uren vanaf 1080 tot 900 °C, leverde alleen bij de kroeswand een laagjes van ongeveer 4-5 mm kristallisatie op.

In een daarop volgend experiment is de smelt is op de volgende wijze bereid:

een massa van

134 gram slib B (gebrand en voorgedroogd)
36 gram kalk
en 344 gram pellets van de voorgaande proef

zijn gemengd en bij 1425 °C, 2 uur lang ingesmolten. Daarna is de smelt afgekoeld tot 1020 °C. Na 16 uren is de smelt op 1000 °C gebracht en 48 uur op deze temperatuur gehouden.

Daarna is de al deels gekristalliseerde massa nogmaals ongeveer 48 uren op 950 °C, 48 uren op 900 en 48 uren op 850 °C gehouden en daarna afgekoeld.

De toevoeging van fijn aluminiumoxide-poeder om extra kristallisatiekernen te vormen in de smelt bleek niet erg succesvol. Het aluminiumoxide-poeder kon nauwelijks in de

smelt gemengd worden omdat deze deeltjes nauwelijks door de smelt bevochtigd werden. Uiteindelijk kon een massa met naar schatting 50 % kristallen worden bereid met deze procedure.

Het afgekoelde en thermisch ontspannen, deels gekristalliseerde materiaal, ongeveer 75 gram is beschikbaar gesteld aan IMET.

Conclusies aanvullend onderzoek:

Door toevoeging van enkele procenten koolstof en waarschijnlijk andere sterk reducerende componenten kunnen metaalafscheidings uit de smelt worden gevormd. Het metaal bevat meestal veel ijzer, silicium, fosfor en mangaan.

Pelletiseren heeft nauwelijks effect op het verminderen van schuimvorming tijdens het versmelten van de gegeven afvalslibben. Pelletiseren kan wel voordelen bieden met betrekking tot transport en verminderde verstuiwing van stofdeeltjes.

In de smelt kunnen, door langzaam af te koelen vanaf 1050 tot 850 °C gedurende meerdere dagen, kristallen worden gevormd. Dit proces verloopt echter zeer langzaam. Minimaal vier tot zes etmalen zijn waarschijnlijk nodig om de massa voor meer dan 50 % om te zetten in gekristalliseerd materiaal. De verklaring hiervoor ligt in de samenstelling. Deze geeft een zeer stabiel glas dat weinig neiging heeft te kristalliseren. Hoge gehalten aan SiO_2 en vooral Al_2O_3 , samen meer dan 70 gew.-% geven meestal een smelt met weinig neiging tot kristallisatie. Dit geldt waarschijnlijk nog meer door de aanwezigheid van Fe_2O_3 . De kristallisatie kan bevorderd worden door toevoegingen van: meer kalk of magnesiumoxide. De vorming van kristallen uit gesmolten materiaal middels aanpassingen op de samenstelling of de afkoel-procedure en karakterisatie van deze kristallen is een interessant punt voor nader onderzoek.

Glascomponent Eigenschap	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	PbO	BaO
Dichtheid	-	o	+	o	o	o	+	+	++	++
Uitzettingscoëfficiënt	-	-	o	++	++	++	+	+	+	+
Viscositeit	++	-	+	--	--	--	o	-	-	-
Duurzaamheid	+	o	++	-	-	-	++	+	+	o
Kristallisatieneging	-	-	--	o	o/+	o/-	++	+	o	o
Smeltbaarheid	--	+	-	++	++	++	o	o	o	o

++ Eigenschap neemt sterk toe.

+

o

-

--

Eigenschap neemt sterk af.

Relatieve functies glascomponenten

Eindhoven, maart 1994

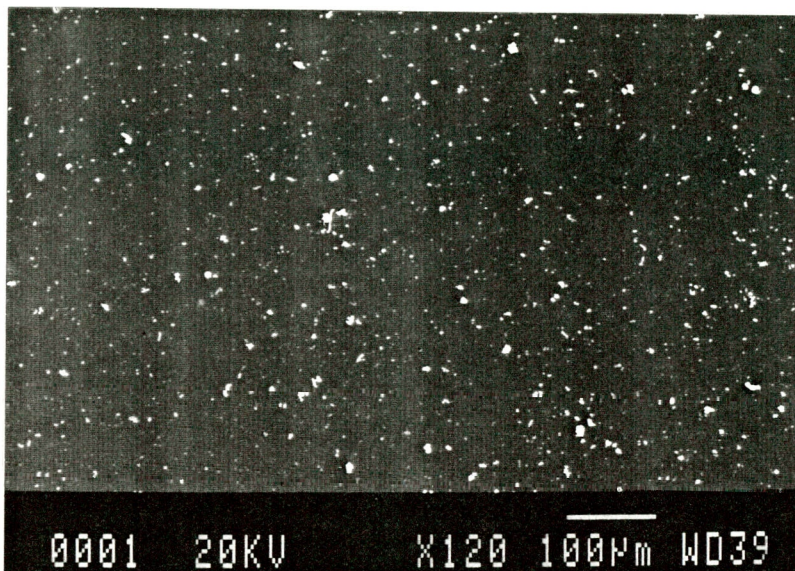
TNO Technisch Fysische Dienst - TU Delft

Dr.ir. R.G.C. Beerkens

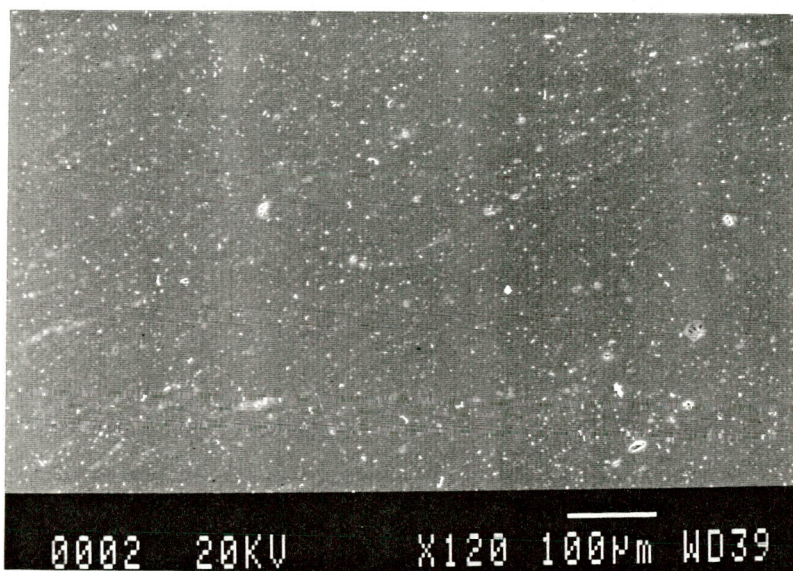
Tabel 1 Opsomming van smeltproeven voor verglazing afvalslibben B en C.

TABEL 1. Opsomming van smeltproeven voor verglazing afvalslibben B en C								
Experiment								
no.	toevoeging 1	toevoeging 2	slib	temperatuur	smelttijd	atmosfeer	analyse 1	SEM/EDS electronen micr.
1	67 gr. kalk	geen	250 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	viscos. 50 gr	wel
2	37.5 gr. kalk	37.5 gr. soda	250 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	visc. 50 gr.	wel
3	67 gr. kalk	geen	250 gr. B	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	visc. 50 gr.	niet
4	27 gram kalk	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	lucht	visc. 50 gr.	wel
5	27 gram kalk	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	geen meting	niet
6	15.1 gram CaO	geen	250 gr. C	1425 C	2 uur	lucht	geen meting	niet
7	27 gram kalk	5.6 gram kool	250 gr. C	1425 C	2 uur	N2 + 2 % O2	geen meting	niet
a	19 gram kalk	11 gram kool	177 gr. C	1425 C	2 uur	lucht	geen meting	wel, op metalen
b	134 gram kalk	250 gr. water	500 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	geen meting	niet
* componenten gemengd en gepelletiseerd: 4-25 mm, 200 gram gedroogde pellets zijn ingesmolten								
c	36 gram kalk	344 gram pellets	134 gr. B	1425 C	2 uur	lucht	geen meting	niet
*na smelten langzaam afgekoeld < 1020 C								
Andere analyses:								
bodenglas: kristallen/metaaldeeltjes via SEM/EDS analyseren: TNO								
microscopie van dunne glasplaatjes: TNO								
gewichtsverlies tijdens smelten is niet te meten door schuimvorming en overlopen van kroes								
* veel schuimvorming, daardoor kan maar 100 gram mengsel versmolten worden in deze kroezen (600 ml inhoud)								
proef 6 is extra uitgevoerd om na te gaan of schuimvorming te verminderen is								
proef 7 is extra uitgevoerd om na te gaan of reducerend mengsel wel metaalaafscheidingen geeft								
bij proef 7 en a zijn veel metaaldeeltjes gevonden in het glas. De schuimvorming is minder dan zonder koolstof toevoeging								
bij proef b is geen verminderde schuimvorming geconstateerd, tijdens het versmelten								
bij proef c is een zeer langzame afkoeling tussen 1020 en 850 C nodig om een gedeeltelijke kristallisatie te verkrijgen								

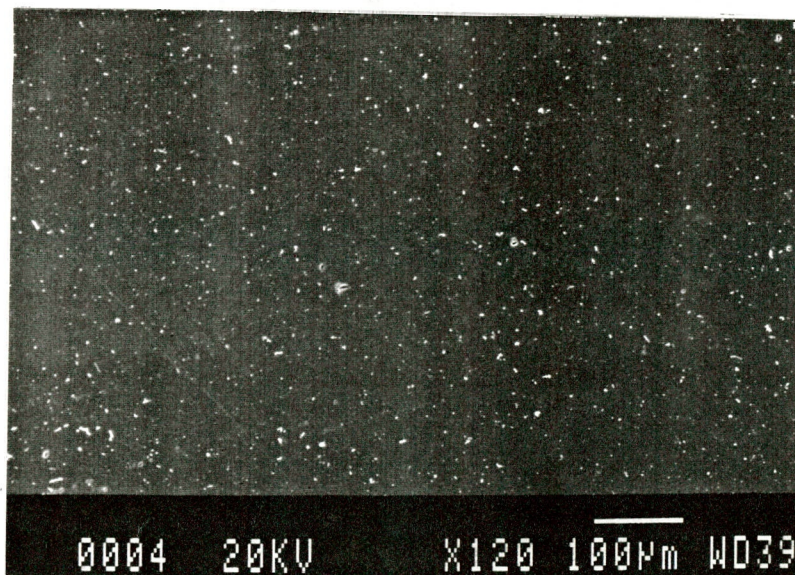
Bijlage 1a. SEM-microscopische opnamen met puntjes waaraan EDS metingen (analysen van chemische elementen) hebben plaatsgevonden, resultaten vermeld in tabel 4.



SEM opname
Vergroting 120 x
Glassmelt 1:
21,14 % kalk
78,86 % slib B
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer



SEM opname
Vergroting 120 x
Glassmelt 2:
11,54 % kalk
11,54 % soda
76,92 % slib B
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer



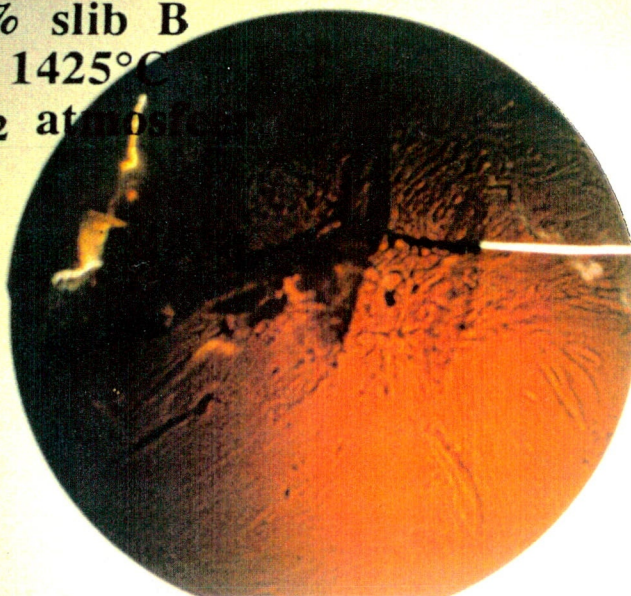
SEM opname
Vergroting 120 x
Glassmelt 4:
9,75 % kalk
90,75 % slib C
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer

Glassmelt 1
21,14% kalk
78,86% slib B
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer



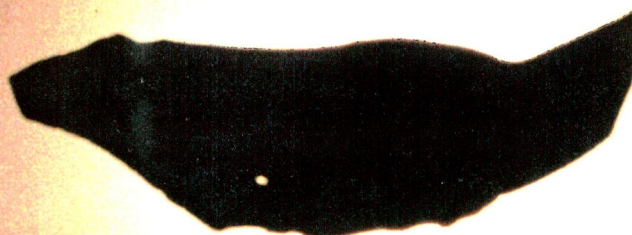
Glassmelt 1
21,14 % kalk
78,86 % slib B
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer
2 mm glasdikte

Glassmelt 3
21,14% kalk
78,86% slib B
2 uur 1425°C
2% O₂ atmosfeer



Glassmelt 3
21,14 % kalk
78,86 % slib B
2 uur 1425°C
2% O₂ atmosfeer
2 mm glasdikte

Glassmelt 4
9,75% kalk
90,75% slib C
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer



Glassmelt 1
9,75% kalk
90,75% slib B
2 uur 1425°C
lucht atmosfeer
2 mm glasdikte